Ecole Nationale Supérieure des Mines
SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 2010 EMSE 0566

THÈSE

présentée par

Jean-Marc AUGER

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et génie des matériaux

Etude de la frittabilité de composites céramique-métal (alumine-acier inoxydable 316L) – Application à la conception et à l'élaboration de pièces multimatériaux multifonctionnelles architecturées

soutenue à Saint-Étienne, le 25 février 2010

Membres du jury

Président :	Jean-Marc CHAIX	Directeur de recherche, Grenoble INP, Grenoble
Rapporteurs :	Jacques BESSON	Directeur de recherche, ENSM, Paris
	Sylvain DUBOIS	Professeur, Université de Poitiers, Poitiers
Examinateurs :	Thierry CHARTIER	Directeur de recherche, ENSCI, Limoges
	Florence DORE	Ingénieur de recherche, CETIM, Saint-Étienne
Directeurs de thèse :	Patrice GOEURIOT	Maître de recherche, ENSM, Saint-Étienne
	François VALDIVIESO	Maître assistant, ENSM, Saint-Étienne

Spécialités doctorales :	**Responsables :**
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
MECANIQUE ET INGENIERIE	A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
GENIE DES PROCEDES	G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
SCIENCES DE LA TERRE	B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
MATHEMATIQUES APPLIQUEES	E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
INFORMATIQUE	O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
GENIE INDUSTRIEL	P. BURLAT Professeur – Centre G2I
MICROELECTRONIQUE	Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	DF
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSE	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	MR	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	DF
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1ère catégorie
PR 2	Professeur 2ème catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Dernière mise à jour le : 5 février 2010

Discere scilicet, quasi semper victurus ; vivere quasi cras moriturus.
Isidore de Séville

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les encadrants qui m'ont accueilli au cours de cette thèse, Patrice Goeuriot et François Valdivieso pour la grande liberté qu'ils m'ont laissé au cours de ce travail, ainsi que pour la confiance qu'il m'ont accordée, en dépit de points de vue parfois divergents.

Mes remerciements vont également aux personnes m'ayant assisté dans les aspects plus technologiques et industriels de cette étude, à savoir Sébastien Saunier et le véritable génie du bricolage qu'est Bernard Séon.

Je remercie les membres du jury Jacques Besson, Sylvain Dubois, Thierry Chartier, et Florence Doré, ainsi que son président Jean-Marc Chaix pour avoir accepté de juger ces travaux et apporté leurs éclairages personnels.

J'aimerais également remercier ces chercheurs de l'Ecole des Mines, qui, bien que n'étant pas officiellement encadrants, ont quasiment tenu ce rôle, et sans qui l'aspect mécanique / simulation de ce travail n'aurait pu être mené à bien : Frank Montheillet et Christophe Desrayaud.

Enfin, et puisque la qualité d'un travail dépend bien souvent de son environnement, je souhaiterais spécialement remercier les membres et ex-membres du laboratoire de céramiques de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, qui ont réussi à créer une ambiance si particulière et presque familiale : David Souriou, dont la passion pour les bons mots remet du sourire dans la pire des journées; Daniel Zymelka, qui oblige ses collègues de bureau à réviser leur grammaire française; Elodie Chabas, reine de l'organisation rationelle; Baroudi Bendjeriou-Sedjerari – tremblez, il aura bientôt son permis moto; Dominique Goeuriot, toujours discrète et attentionnée; Hassan Baalbaki, et ses multiples problèmes de voiture; Naïma Hilli, qui joue les marieuses; Bernadette Degache, qui nous protège des pièges de l'administration; Mounia Adjour, et ses soucis de programmation; Nadège Cornet, la mère poule du laboratoire; Christophe Meunier, et ses visites répétées chez la coiffeuse; Anne-Cécile Bravo, qui partage ma passion pour le chocolat; Moussa Sylla, dit l'Exorciste; Olivier Kim Hak et ses conseils avisés ("après la soutenance, tu ne parles plus qu'aux personnes ayant un doctorat"); et finalement Wajdi Dandach, le petit dernier arrivé dans notre bureau.

Table des matières

Remerciements....3

Introduction....11

Symboles et notations....15

Chapitre I : Bibliographie, matériaux et techniques utilisés....17

I.1. Bibliographie....19

I.1.a. Frittage et métallurgie des poudres : généralités....19

I.1.b. Spécificités du frittage des aciers....21

I.1.c. Mécanismes de renfort dans les composites à matrice fragile dispersés....22

I.1.d. Problématiques liées au frittage d'architectures en couches....23

I.1.e. Méthodes utilisées pour limiter les défauts lors du frittage d'architectures multimatériaux....24

I.1.f. Déliantage des ajouts organiques : cas du PVA, du PEG et de l'Acrawax....26

I.1.g. Effet de l'atmosphère sur le frittage de l'alumine....27

I.1.h. Effet de la présence de carbone sur le frittage de l'alumine....28

I.1.i. Effet de la présence d'oxyde de chrome sur le frittage de l'alumine....28

I.2. Matériaux de l'étude....30

I.2.a. Poudre d'acier inoxydable 316L HC (Höganäs)....30

I.2.b. Poudre d'alumine....33

I.3. Techniques expérimentales....36

I.3.a. Préparation d'échantillon par métallurgie des poudres....36

I.3.a.i. Mélange des poudres....36
I.3.a.ii. Mise en forme par compaction uniaxiale des échantillons....36
I.3.a.iii. Déliantage sous atmosphère contrôlée....37
I.3.a.iv. Frittage en four tubulaire....38
I.3.a.v. Dilatométrie....39
I.3.b. Préparation des échantillons frittés pour analyse....40
I.3.b.i. Enrobage des échantillons....40
I.3.b.ii. Polissage des échantillons....40
I.3.b.iii. Attaque chimique du 316L....41
I.3.b.iv. Attaque thermique de l'alumine....41
I.3.c. Techniques d'analyse....42
I.3.c.i. Porosimétrie....42
I.3.c.ii. Granulométrie laser....44
I.3.c.iii. Microscopie optique....45
I.3.c.iv. Microscopie électronique à balayage (MEB)....46
I.3.c.v. Mesure de dureté par indentation....47
I.3.c.vi. Essais de compression uniaxiale....47
I.3.c.vii. Mesure de modules élastiques par propagation d'ultrasons....48

Chapitre II : Étude du frittage de composites simples alumine / acier....51

II.1. Frittage de composites à matrice d'acier inoxydable et inclusions sphériques d'alumine....53

II.1.a. Premiers essais : analyse qualitative de la compaction....53
II.1.b. Modélisation de la compaction....55
II.1.c. Frittage des composites à inclusions....59
II.1.d. Interfaces métal / céramique....60

II.2. Frittage de composites dispersés acier inoxydable / alumine.....61

II.2.a. État initial des échantillons.....61

II.2.b. Densité des composites consolidés.....62

II.2.c. Phénoménologie en montée de température.....65

II.2.d. Microstructures de l'acier 316L dans les composites.....65

II.2.e. Corrélation entre atmosphère de déliantage et taux de carbone résiduel.....69

II.2.f. Taux de carbone et vitesse de frittage.....72

II.2.g. Interprétation en termes de mécanisme de frittage.....76

II.2.h. Autres observations expérimentales.....83

Chapitre III : Propriétés mécaniques des composites simples et architecturés : simulation et mesure.....95

III.1. Modélisation de lois de comportement de composites simples.....97

III.1.a. Modélisation de l'effet de la porosité.....97

III.1.b. Composites simples à matrice céramique et dispersion métallique : modèles d'homogénéisation analytiques.....98

III.1.b.i. Hypothèse de type Reuss.....99

III.1.b.ii. Hypothèse de type pseudo-Voigt.....99

III.1.b.iii. Hypothèse de type pseudo-Iso-W.....100

III.1.b.iv. Hypothèses de type Eshelby.....101

III.1.b.v. Comparaison des différents modèles.....102

III.2. Comparaison avec l'expérience.....106

III.3. Composites simples à matrice céramique et dispersion métallique : modèles partiellement descriptifs analytiques.....112

III.4. Simulation par éléments finis d'architectures en couches.....115

III.4.a. Détails du modèle.....115

III.4.b. Enseignements généraux tirés du modèle....121

III.4.b.i. Composite architecturé modélisé....121

III.4.b.ii. Résultats du modèle....122

Chapitre IV : Réalisation de composites architecturés par métallurgie des poudres : caractéristiques, problématiques et comparaison des propriétés mécaniques avec une simulation par éléments finis....129

IV.1. Élaboration de matériaux composites acier inoxydable/alumine architecturés....131

IV.1.a. Protocole d'élaboration....131

IV.1.b. Paramètres d'élaboration étudiés....132

IV.1.b.i. Réalisation des interfaces entre couches....132

IV.1.b.ii. Formulation des poudres céramiques....136

IV.1.b.iii. Atmosphère de déliantage....139

IV.1.b.iv. Présence et nature des couches intermédiaires; effet d'une architecture symétrique....141

IV.1.b.v. Diamètre des échantillons....144

IV.2. Essais de choc....148

IV.2.a. Protocole utilisé....148

IV.2.b. Effet sur les composites simples....149

IV.2.c. Phénoménologie de l'endommagement par choc des composites architecturés....150

IV.2.d. Interprétation des observations expérimentales, comparaison avec la simulation par éléments finis....152

IV.2.e. Influence de l'architecture d'un composite sur sa résistance au choc....153

Conclusion....161

Références bibliographiques....165

Annexes....171

Introduction

Des différentes classes de matériaux utilisées couramment, les céramiques et les métaux comptent parmi les plus anciennes. Ces deux types de matériaux présentent des propriétés assez distinctes qui les destinent à des applications a priori très éloignées. En effet, les métaux sont caractérisés par leur ductilité, leur ténacité, leur conductivité électrique et leur relativement basse température de fusion, alors que les céramiques sont plus fragiles, isolantes, mais résistent mieux à l'abrasion et aux hautes températures. Ainsi, les métaux pourront être utilisés dans des domaines où ils vont par exemple absorber l'énergie d'un choc en se déformant (comme les carrosseries automobiles), alors que les céramiques seront par exemple utiles dans des applications où l'usure est prépondérante (comme les prothèses dentaires, outils de coupe, matrices de tréfilage...).

Cependant, certaines utilisations nécessitent de combiner des propriétés apparemment incompatibles, trop différentes pour pouvoir être réunies dans un seul matériau. De nombreux procédés sont utilisés pour réaliser ces combinaisons de propriétés, et on peut dénombrer trois principes fondamentaux qui les sous-tendent :

- l'ajout d'une couche de surface ayant des propriétés différant sensiblement du cœur du matériau; il s'agit soit de recouvrir la surface dont les caractéristiques doivent varier à l'aide d'un composé plus adapté (cas d'une peinture pour la résistance à la corrosion), soit de modifier localement les propriétés du matériau, le plus souvent par diffusion d'éléments étrangers (nitruration des aciers par exemple). C'est le domaine des traitements de surfaces.

- l'assemblage de deux matériaux distincts par le biais d'une colle, d'une soudure ou d'un brasage. Un troisième composé ayant des affinités avec les deux matériaux de base est ainsi ajouté afin d'assurer la cohésion de l'ensemble. La problématique concernée est celle de l'assemblage.

- l'intégration des deux matériaux dans la pièce au moment de sa fabrication. Contrairement aux cas précédents, qui nécessitent la préparation des différents constituants puis une étape d'assemblage, cette approche a pour but d'éliminer au maximum toute étape intermédiaire superflue. Un exemple typique d'utilisation de ces procédés est la réalisation de matériaux composites.

La métallurgie des poudres, et plus particulièrement le frittage simultané de plusieurs matériaux (cofrittage), relève de ce dernier type de procédé, ce qui pourrait en faire une solution économiquement intéressante pour la réalisation de pièces nécessitant des propriétés apparemment antagonistes. Le travail de cette thèse porte ainsi sur la réalisation et la caractérisation de multimatériaux métal / céramique obtenus par cofrittage dans le cadre d'une application de type blindage. Le choix du métal et de la céramique comme matériaux de base se justifie par les propriétés recherchées, qui sont principalement la ductilité (pour absorber les chocs) et la résistance à l'abrasion (tenue au perçage). Ces choix entraînent un certain nombre de difficultés, en raison de la forte disparité de comportement lors du frittage (notamment

la température de celui-ci) entre les métaux (frittage classiquement à 1200°C pour les aciers) et les céramiques (frittage à 1400°C au moins pour l'alumine).

Intuitivement, il est possible de distinguer deux types de matériaux composites :

- d'une part les composites qualifiés de simples ou de monolithiques, qui correspondent à un mélange plus ou moins homogène (exemple de composites présentant un faible gradient de composition) à l'échelle macroscopique de leurs constituants

- d'autre part les matériaux composites architecturés, dont les interfaces sont visibles à l'échelle macroscopique

La différenciation entre ces deux catégories n'est cependant pas évidente, notamment en raison du fait que la distinction entre composites monolithiques et architecturés dépend de l'échelle considérée; ainsi, un composite contenant des billes millimétriques dans une matrice pourra être considéré comme monolithique à l'échelle du mètre, mais devra être traité comme architecturé à l'échelle du millimètre. Cette difficulté rejoint la problématique de l'homogénéisation des lois de comportements en mécanique, laquelle n'a pas de réponse tranchée à offrir.

De manière générale, on considèrera que si il est possible de définir un comportement homogénéisé du matériau à l'échelle de l'étude (ce qui correspond à remplacer le composite par un matériau homogène aux propriétés équivalentes), alors le composite peut être qualifié de monolithique. Dans le cas contraire, il est architecturé et son étude (notamment du point de vue mécanique) nécessite de prendre en compte la géométrie de ses interphases.

Dans la présente étude, l'objectif est la réalisation de matériaux composites pour des applications de type blindage, d'où la nécessité de disposer à la fois d'une grande résistance au perçage (résultats uniquement mentionnés en Annexe 1 p175), et d'une importante résistance au choc. Pour ce faire, une combinaison entre acier inoxydable 316L et alumine sera utilisée, dans la cadre d'un matériau doublement composite, présentant une architecture en couches successives, et chaque couche étant un composite monolithique. Ce choix a été fait de manière à combiner les avantages de l'architecture ("la bonne propriété au bon endroit") et ceux de composites monolithes (meilleure affinité physico-chimique entre les couches permettant une liaison renforcée).

L'approche du problème sera de type analytique, dans le sens où les composites monolithiques élémentaires seront étudiés dans un premier temps séparément, tant du point de vue de la physico-chimie de l'élaboration que de celui des propriétés mécaniques et physiques du matériau fritté. A partir de ces données de base, l'étude des architectures sera menée selon deux axes : d'une part, la réalisation expérimentale de composites architecturés par frittage, qui a pour but de mettre en évidence (et de surmonter) les difficultés liées au cofrittage; d'autre part, la prédiction des propriétés mécaniques (principalement la résistance à l'impact) d'une architecture par simulation de type éléments finis, dans le double objectif de disposer d'un modèle permettant le choix d'une architecture optimisée, et d'une compréhension accrue de l'origine de l'endommagement de tels matériaux. Enfin, les deux voies

précédentes convergent dans la comparaison des propriétés de résistance au choc de différents composites réalisés expérimentalement avec celles issues des simulations afin de valider ou non ces dernières.

Ce mémoire regroupe ces différentes problématiques de la façon suivante :

Le premier chapitre abordera la problématique générale des matériaux composites obtenus par frittage, ainsi que les difficultés scientifiques et technologiques liées à ce type de procédé, par l'intermédiaire d'une étude bibliographique. Il contient également une description des diverses techniques expérimentales et d'analyse utilisées lors des essais menés dans la présente étude.

Le second chapitre traite de la réalisation par frittage de composites acier inoxydable / alumine monolithiques, que ceux-ci soient de type dispersé ou présentent des inclusions macroscopiques sphériques et non réactives. Ces composites sont les briques élémentaires constituant les architectures en couches, ce qui fait de leurs caractéristiques de frittage des éléments importants dans la réalisation de ces dernières. Les points plus précisément abordés sont la densité des composites, leur microstructure, la réactivité complexe présente lors de ce type de cofrittage, ainsi que l'effet de divers paramètres plus secondaires (broyage des poudres ou application d'une contrainte lors du frittage par exemple).

Le troisième chapitre s'intéresse dans un premier temps aux propriétés mécaniques des composites monolithiques, et présente diverses approches permettant de caractériser ces dernières, à la fois expérimentalement, par différents essais mécaniques, et par des développements plus théoriques (homogénéisation de loi de comportement). Le but est ici d'obtenir un modèle de comportement des composites monolithiques, afin de pouvoir l'utiliser lors d'une simulation par éléments finis. Dans une deuxième partie, la simulation d'un choc sur un composite architecturé est développée, permettant des constatations d'ordre général sur la réponse mécanique à un tel impact (champs de contraintes par exemple).

Le dernier chapitre développe les modalités d'une réalisation pratique de composites architecturés en couches, mettant notamment en évidence certains facteurs limitants liés aux différentes étapes du procédé de frittage. Certaines architectures ayant été obtenues expérimentalement, elles ont été soumises à des essais de choc successifs, et les résultats comparés à la simulation précédemment développée, ceci afin de déterminer la possibilité ou non de prévoir à priori la qualité d'une architecture par simulation.

Symboles et notations

ϵ	Déformation globale d'un composite simple
ϵ_M	Déformation de la fraction métallique d'un composite simple
ϵ_{Me}	Déformation élastique de la fraction métallique d'un composite simple
ϵ_{Mp}	Déformation plastique de la fraction métallique d'un composite simple
ϵ_C	Déformation de la fraction céramique d'un composite simple
σ	Contrainte globale dans un composite simple
σ_M	Contrainte dans la fraction métallique d'un composite simple
σ_C	Contrainte dans la fraction céramique d'un composite simple
F_M	Fraction volumique de métal d'un composite simple
F_C	Fraction volumique de métal d'un composite simple
E_M	Module d'Young du métal
E_C	Module d'Young de la céramique
σ_e	Limite d'élasticité du métal
n	Exposant d'écrouissage du métal
k	Coefficient d'écrouissage du métal
η_M	Energie élastique stockée dans le métal
η_C	Energie élastique stockée dans la céramique
σ_I	Contrainte dans l'inclusion (modèle d'Eshelby), céramique ou métallique
σ_∞	Contrainte dans la matrice à l'infini d'une inclusion (modèle d'Eshelby)
K_I	Module de compressibilité de l'inclusion (Eshelby)
K_m	Module de compressibilité de la matrice (Eshelby)
μ_I	Module de cisaillement de l'inclusion (Eshelby)
μ_m	Module de cisaillement de la matrice (Eshelby)
K_M	Module de compressibilité de l'acier

K_C	Module de compressibilité de la céramique
μ_M	Module de cisaillement de l'acier
μ_C	Module de cisaillement de la céramique
ξ_M	Energie dissipée et stockée dans le métal (élastique et plastique)
ξ_C	Energie stockée dans la céramique (purement élastique)
W_{Mp}	Travail de déformation plastique dans le métal
W_{Me}	Travail de déformation élastique dans le métal

Chapitre I : Bibliographie, matériaux et techniques utilisés

I.1. Bibliographie

Le but de cette partie est de réunir des données bibliographiques utiles concernant la problématique du frittage de matériaux composites. Pour cela, quelques caractéristiques générales du frittage des matériaux utilisés dans l'étude (métal) seront présentées. Puis un état de l'art sur les difficultés dues aux frittage de composites architecturés sera exposé, qui conduira à la présentation des méthodes actuellement utilisées pour limiter ces effets néfastes. Enfin, l'influence de divers paramètres sur le frittage de l'alumine (comme le taux de carbone, l'atmosphère de frittage, et la présence d'oxyde de chrome) sera présentée, ces derniers étant liés aux conditions expérimentales utilisées dans la suite de l'étude.

I.1.a. Frittage et métallurgie des poudres : généralités

Le frittage peut être décrit "comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur" . Il consiste donc à obtenir un matériau solide à partir de poudres par un traitement thermique adapté. Le moteur global du frittage est la diminution de l'énergie de surface de l'ensemble des grains. Cette minimisation de l'énergie peut se faire selon deux modes (voir Figure 1, extraite de (Bernache-Assolant & Bonnet 2005)), ce qui génère des contraintes comprises entre 0,05 et 60 MPa dans le matériau, selon les dimensions des porosités ((Randall M. German 1996)) :

- d'une part, la disparition simple des interfaces gaz-solide, ce qui conduit à une diminution du nombre de grains et à leur grossissement. Cet effet est connu sous le nom de mûrissement d'Ostwald.

- d'autre part, le remplacement des interfaces solide-gaz par des interfaces solide-solide (ce qui correspond à une soudure entre les grains, ce type d'interface étant moins coûteux en énergie – voir Tableau 1). Il s'agit de ce phénomène qui est le frittage proprement dit. Il convient de noter que le frittage ainsi défini ne conduit pas forcément à une densification du matériau.

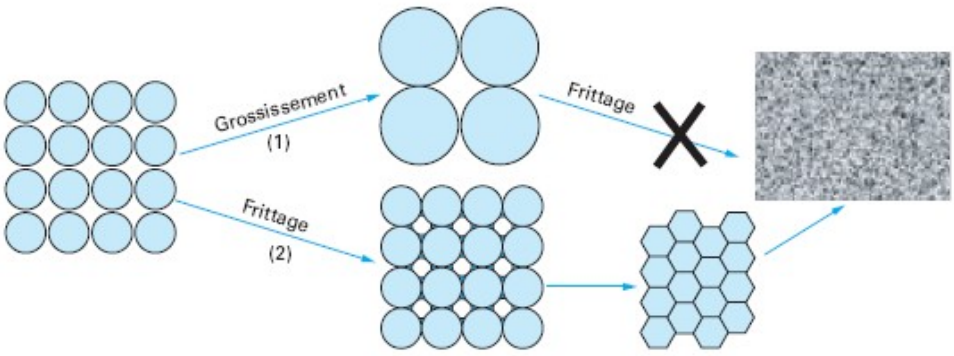


Figure 1 : Voies d'évolution possibles pour une poudre soumise à un traitement thermique

Type d'interface	Énergie de surface typique ($J.m^{-2}$)
Liquide / gaz	0,1 - 1
Liquide / liquide	0,01 - 1
Liquide / solide	0,1 - 1
Solide / gaz	0,1 - 1
Solide / solide (joint de grain)	0,01 - 1

Tableau 1 : Énergies superficielles typiques de différentes interfaces

Trois types de frittage peuvent être définis en fonction du mécanisme mis en jeu : le frittage en phase solide (dans lequel les constituants du matériau restent à l'état solide), le frittage en phase liquide (qui passe par la fusion de certains constituants des poudres utilisées afin de faciliter le réarrangement des grains), et la vitrification (cas où la phase liquide comble à elle seule toutes les porosités du matériau).

La mesure de l'évolution du matériau lors du frittage est souvent résumée par le taux de densification, qui est le rapport de la densité de l'échantillon (ou de sa masse volumique) par rapport à la densité théorique (ou la masse volumique théorique) du matériau (lorsque celui-ci ne contient pas de porosité). Le taux de densification, qui sera aussi appelé densité relative ou densité, est noté ϱ.

L'ensemble du procédé permettant d'obtenir des pièces plus ou moins massives à partir de poudres est appelé métallurgie des poudres, et regroupe les étapes indiquées sur la Figure 2. Dans le cadre de cette étude, une attention particulière a été portée à l'étape de frittage, ainsi qu'aux propriétés finales des pièces obtenues.

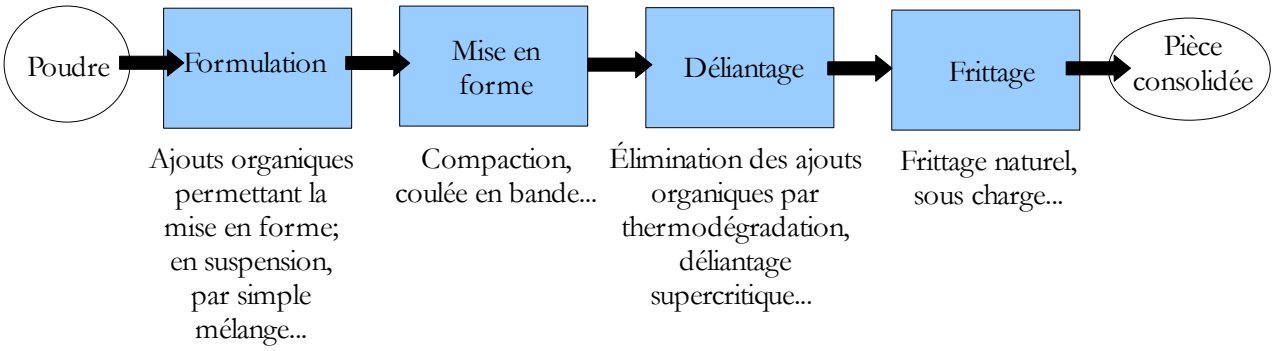


Figure 2 : Schéma des grandes étapes du procédé de métallurgie des poudres

I.1.b. Spécificités du frittage des aciers

L'application du procédé de métallurgie des poudres aux métaux nécessite plusieurs aménagements, notamment en raison des propriétés mécaniques (ductilité, écrouissage) et thermique (relativement basse température de fusion) différant souvent fortement (à quelques exceptions près, comme le tungstène par exemple) de celles des céramiques traitées par ce type de méthode d'élaboration. Ainsi, une atmosphère non oxydante est nécessaire pour le frittage de la plupart des matériaux métallique, afin d'éviter un endommagement de ces derniers. Les avantages découlant de cette technique pour la mise en forme des métaux par rapport aux méthodes classiques (telles le coulage, forgeage...) sont variés et concernent tant l'aspect économique, par diminution de l'énergie et de la matière nécessaires (températures nécessaires plus basses et mise en forme directement aux cotes), que les propriétés finales (affinement de la microstructure).

Mise en forme par compaction

La compaction des poudres d'acier est traitée différemment de celle des céramiques, principalement en raison de la ductilité des métaux. L'ajout de liants n'est donc pas nécessaire, la déformation plastique assurant la cohésion de la pièce à vert pour peu que la pression de mise en forme soit suffisante. Pour la plupart des aciers, une pression comprise entre 600 et 800 MPa est utilisée (Velasco et al. 1997). Des ajouts de lubrifiants sont souvent utilisés pour limiter les frottements avec la matrice.

Le frittage des aciers, du fait d'une température de fusion plus basse que celles des céramiques, s'effectue à des températures assez réduites. Une atmosphère non oxydante est nécessaire pour éviter toute dégradation de l'acier (oxydation), et la présence de dihydrogène est un élément favorable au frittage, par élimination de la couche d'oxyde superficielle présente sur le métal (Simchi et al. 2006). On distingue principalement deux voies pour la réalisation du frittage des alliages d'acier (S.S. Panda et al. 2006b), chacune ayant ses spécificités :

Frittage en phase solide

Cette méthode est réalisée à des températures inférieures au solidus. Elle conduit souvent à des taux relativement élevés de porosité (par exemple 15% pour un acier inoxydable 316L -(Jain et al. 2004)), ce qui est plutôt néfaste vis-a-vis des propriétés de résistance à la corrosion (Shankar et al. 2004).

Frittage supersolidus

La température de frittage est située entre le solidus et le liquidus de l'alliage, ce qui autorise la formation d'une phase liquide. Celle-ci permet d'atteindre des densité supérieures par réarrangement des grains dans le stade initial du frittage (S.S. Panda et al. 2006a) et amélioration de la diffusion des espèces par la suite (Balaji & A. Upadhyaya 2007). La température étant plus élevée dans ce cas, il en résulte une consommation accrue d'énergie lors du procédé. La formation de liquide a également un effet sur la microstructure, augmentant la taille des grains (et donc diminuant en conséquence les propriétés

mécaniques de l'alliage) (Padmavathi et al. 2007) (Balaji et al. 2007). Il a également été signalé que la quantité de liquide formée lors d'un frittage supersolidus a une grande influence sur la stabilité dimensionnelle des échantillons (Blaine et al. 2005).

Un phénomène de fragilisation par l'hydrogène peut se produire dans les aciers en contact avec ce gaz, ce qui est le cas lors d'un frittage sous atmosphère d'argon hydrogéné. Cependant, la littérature (Louthan et al. 1972) montre des durées d'exposition minimales de 15 jours avant qu'un effet soit décelable, ce qui permet de s'assurer que les propriétés mécaniques d'un acier obtenu par métallurgie des poudres ne sont pas altérées par un frittage en atmosphère hydrogénée.

I.1.c. Mécanismes de renfort dans les composites à matrice fragile dispersés

L'une des principales raisons de la réalisation de matériaux composites à partir d'une matrice fragile comme une céramique, est l'augmentation de la ténacité, qui a à la fois une importance pour les propriétés purement mécaniques et pour la résistance au choc thermique ((Aldridge & Julie A. Yeomans 2001), (Dorlot et al. 1986)). Ceci peut être réalisé de manière générale selon deux stratégies (Reynaud 2002) : la diminution de la taille de défaut critique ou l'augmentation de la résistance à la propagation des fissures, l'ajout d'une phase ductile à une matrice fragile étant une application de cette dernière. La littérature concernant les composites fer-alumine montre que si les propriétés élastiques d'un matériau composite sont liées aux fractions des différentes phases présentes, les propriétés concernant la rupture dépendent de la répartition géométrique de ces phases (Seleman et al. 2002). Il est ainsi possible de distinguer différents mécanismes de renfort en fonction de la taille des inclusions ductiles considérées :

- le mécanisme de *pontage* se produit lorsqu'une fissure se propage au milieu d'une particule métallique (J.A. Yeomans 2008). Pour ce faire, la particule métallique doit attirer la fissure lors de sa formation, ce qui est réalisé lorsque l'inclusion possède un module d'Young inférieur à celui de la matrice qui l'entoure, et être cohésive avec la matrice (pour éviter un arrachement lors de la fissuration). Dans ces conditions, l'inclusion métallique crée un pont entre les bords de la fissure, dont l'ouverture nécessite alors davantage d'énergie (absorbée par la déformation plastique du métal). La particule métallique devant se déformer plastiquement pour obtenir un effet de pontage maximal, le paramètre critique est la cohésion particule/matrice (Guichard et al. 1997), qui peut être obtenue par liaison chimique (réactivité aux interfaces) ou blocage stérique (formes contournées des particules permettant un ancrage dans la matrice). Ce type de phénomène est notamment observé dans le cas de composites alumine / nickel (L. Chang et al. 1993). Le mécanisme de pontage est particulièrement efficace dans le cas de la percolation de la phase métallique (Ji & J. A Yeomans 2002).

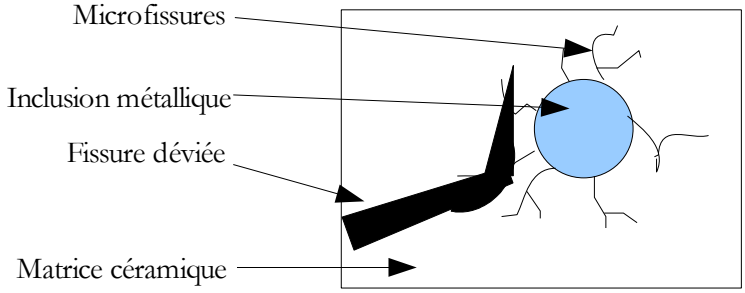


Figure 3 : Illustration de la déviation de fissures par microfissuration

- le *contournement des inclusions métalliques* par les fissures (déviation) est un mécanisme d'augmentation de l'énergie nécessaire à la fissuration par allongement de celle-ci (W. H. Tuan et al. 1995). Il est obtenu dans les composites céramiques à dispersion métallique pour des inclusions de tailles importantes, dont la différence de dilatation thermique avec la matrice provoque l'apparition de microfissures constituant des chemins préférentiels de fissuration (voir Figure 3). Ce mécanisme est présent dans les composites fer / alumine, mais tend à disparaître pour des particules céramiques submicroniques.

Il convient de remarquer que ces phénomènes de renfort sont assez schématiques, et limités aux cas simples de composites ne présentant pas de réactivité chimique. Ainsi, dans le cas du couple nickel / alumine, les interphases sont réactives (formation de spinelles), et les propriétés de ténacité obtenues dépendent de l'atmosphère de frittage utilisée (W. H. Tuan et al. 1997).

I.1.d. Problématiques liées au frittage d'architectures en couches

Le frittage d'une architecture en couches de natures différentes est un sujet assez étudié, à la fois de manière théorique (par l'intermédiaire de matériaux modèles) et en vue d'applications spécifiques. En raison du fort développement des applications en microélectronique (doublement du marché pour les condensateurs multicouches entre 1995 et 2000 par exemple (Cai et al. 2001)), la majorité de la littérature se concentre sur des applications de type couches minces, et sur des propriétés finales de type électriques (permittivité par exemple).

Les défauts générés par le frittage d'une architecture en couches (voir Figure 4) peuvent être classés en différentes catégories (Young-Jin et al. 2005):

- les délaminations, qui correspondent à la formation d'une fissure à l'interface. Elles se formeraient lors de l'existence d'une incompatibilité des températures de début de frittage. Certaines publications (Kanters et al. 2001) mentionnent une corrélation entre la formation de délaminations et la diminution de la taille de grains dans le cas de matériaux céramiques.

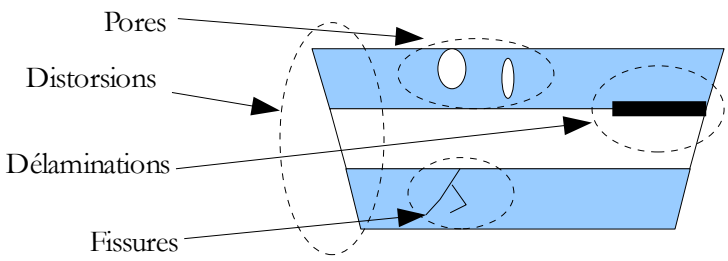


Figure 4 : Types de défauts rencontrés dans une architecture en couches

- les distorsions, qui modifient la géométrie globale de la pièce frittée. Cet effet serait principalement lié à une incompatibilité des retraits lors des stades avancés du frittage (quand les deux matériaux frittent simultanément), et plus précisément à un différentiel de vitesse de retrait dans le plan des couches (Hsu & Jean 2005), lequel peut s'inverser au cours du frittage, générant une courbure dans un sens puis dans l'autre. Il convient de noter que les gradients de densité présents dans une pièce monomatériau conduisent à des distorsions similaires (Schoenberg et al. 2006), pouvant même aboutir à de la fissuration et de la

délamination. De la même manière, des gradients thermiques liés à une montée en température rapide conduisent également à des distorsions (Padmavathi et al. 2006). L'interaction entre deux matériaux lors d'un cofrittage modifie donc le comportement individuel de chacun (ce qui est visible par les déformations observées), mais peut également avoir une influence plus discrète sur le frittage : même sans distorsion, le frittage d'un bicouche ne suit pas la moyenne du frittage de ses constituants (Simchi et al. 2006).

- les fissures, similaires aux délaminations mais se produisant à l'intérieur des couches. Elles se produisent après le début du frittage, dans le cas d'une incompatibilité des retraits. D'après la littérature (Zeng & L. Wu 2004), la fissuration des couches fragiles du matériau est indépendant des propriétés de la couche ductile tant qu'il existe une liaison entre les deux. L'étude par éléments finis citée montre que, dans ces conditions, l'influence de différents paramètres de l'architecture utilisée peut être prévue : la résistance à la propagation d'une fissure diminue avec la longueur initiale de celle-ci, le ratio hauteur de couche métallique / hauteur de la céramique conduit à une fissuration simple en cas de valeur basse, et à des fissures multiples pour des valeurs élevées, dans le cas de valeurs importantes, la résistance à la fissuration augmente avec le module d'Young; enfin, le rapport largeur sur hauteur de la pièce conduit à une fissuration simple pour des valeurs élevées, multiple dans le cas contraire.

- les pores emprisonnés dans les zones en tension lors du frittage du matériau

Ces effets sont liés à plusieurs phénomènes, comme l'incompatibilité chimique (réactivité néfaste entre les matériaux constituant les couches), l'incompatibilité au frittage (les retraits différentiels entre couches sont importants), et l'incompatibilité des dilatations thermiques.

I.1.e. Méthodes utilisées pour limiter les défauts lors du frittage d'architectures multimatériaux

La littérature (C. Huang & Jean 2008) met cependant en garde contre l'idée que la connaissance séparée des matériaux constitutifs soit suffisante pour éliminer les différents types de défauts, et précise qu'une optimisation et une compatibilité des matériaux considérés sont nécessaires lors de l'application des techniques détaillées ci-après.

- utilisation d'une *phase liquide commune* aux couches (dans le cas de la microélectronique, il s'agit le plus souvent d'un verre, mais un frittage de type supersolidus peut être appliqué aux alliages métalliques pour un effet similaire). Ceci permet de rapprocher les températures de début de frittage des matériaux considérés, et donc de limiter fortement la délamination des couches, même en cas de distorsion de la pièce. Cette méthode permet de plus d'abaisser la température de frittage (Mohanram et al. 2005). Une variante (Jantunen et al. 2000) consiste à utiliser la dévitrification du verre afin de contrôler plus finement les propriétés finales du matériau (augmentation de la viscosité lors du frittage, d'où une limitation des distorsions).

- une *modification des architectures* utilisées : alors qu'un bi-couche de matériaux aux retraits distincts conduit à une distorsion de la pièce (courbure), une structure de type sandwich peut limiter fortement cet effet, en opposant aux contraintes générant la déformation des contraintes symétriques et opposées (Young-Jin et al. 2005). Dans le cas d'un bicouche, les modèles de frittage visqueux trouvés dans la littérature (Garino et al. 2003) suggèrent que l'épaisseur de la couche présentant le plus de retrait contrôle la courbure finale du produit (augmentation de la courbure totale avec l'épaisseur de cette couche). Cependant, d'autres études (Jean et al. 2005),(Hsu & Jean 2005) montrent plutôt une une augmentation des distorsions lors de l'utilisation de couches plus minces. Dans le cas d'une incohérence de dilatation thermique entre deux couches constituant le composite, l'utilisation de couches intermédiaires permet de limiter les faiblesses mécaniques aux interfaces (Vives & Cot 1994).

- adaptation des retraits pour chaque phase par choix d'un cycle thermique judicieux, ou d'une atmosphère particulière (Jae Suk et al. 2004).

La *mise en contrainte du composite* lors du frittage est une voie permettant un contrôle de la forme et une limitation des défauts des pièces. Ceci peut être réalisé à l'aide de différentes techniques :

- limitation des distorsions par frottements. En imposant un frottement dans une direction précise, il est possible d'y limiter le retrait. Un exemple de réalisation pratique dans le cas de couches minces frittées à basse température consiste à appliquer des bandes d'alumines coulées en surface de la pièce; l'alumine ne frittant pas aux températures considérées va alors servir de frein au retrait dans le plan des couches (Tzeng & Jean 2002),(Y. Lin & Jean 2002) .

- utilisation de la presse à chaud pour imposer une anisotropie des retraits dans une direction souhaitée. Il est ainsi possible de supprimer tout retrait dans un plan (Mohanram et al. 2006). De plus, l'utilisation de cette technique conduit à des densités plus élevées, et peut avoir un effet sur la répartition spatiale et la forme des grains métalliques. Il est ainsi possible d'observer un piégage des particules métallique dans les grains céramiques (Konopka et al. 2006). Il convient de noter que le pressage à chaud conduit à des hétérogénéités dans la composition de l'atmosphère de frittage à l'intérieur même du matériau, ce qui peut conduire à une réactivité chimique différente. Ainsi, (Sun & Julie Yeomans 1996) montrent que dans le cas d'un composite nickel/alumine, le pressage à chaud conduit à la formation de spinelle au coeur des échantillons, ce qui se manifeste macroscopiquement par un gradient de coloration dans la masse.

- l'utilisation d'un substrat pour imposer une anisotropie de retrait. Dans ce cas, un substrat ne présentant pas de retrait (ou dont le retrait se manifeste à plus haute température) est couplé au matériau dont le retrait doit être contrôlé. Lors du frittage, l'adhérence du matériau sur son substrat génère des contraintes de traction dans le plan des couches. Une anisotropie est ainsi générée, qui conduit à un retrait exclusivement selon la normale aux couches (J. Chang & Jean 2006). Ce type de méthode, assimilable sur le principe à un frittage sous contraintes, est principalement utilisé dans le cadre d'applications de type couches minces, fréquentes en microélectronique. Il convient de noter qu'une cohésion assez importante (supérieure à la contrainte de frittage) entre le substrat et la couche en cours de frittage est nécessaire pour maintenir le matériau sous contraintes, ce qui est le plus souvent réalisé par l'ajout d'une phase liquide (un

verre par exemple) dont la viscosité évite un glissement de la couche par rapport au substrat (et donc une délamination) (Jean & C. Chang 1997).

I.1.f. Déliantage des ajouts organiques : cas du PVA, du PEG et de l'Acrawax

L'étape de déliantage consiste à extraire d'échantillons à vert, par différentes techniques telles la décomposition thermique, les ajouts organiques qui ont servi à faciliter la préparation et la mise en forme de ceux-ci. Un contrôle insuffisant de cette étape peut conduire à de la fissuration et une diminution des propriétés mécaniques, en présence de résidus carbonés liés à un déliantage trop rapide. Les défauts générés lors du déliantage sont liés à deux phénomènes principaux : la formation et l'expansion de gaz (fissures) et la formation de liquide et de bulles (altération de la densité locale). Les études de l'aspect physico-chimique du déliantage par décomposition thermique sont assez rares; les résultats présentés dans cette section proviennent de la thèse de El-Morabit (El-Morabit & Millet 1995) pour le PVA et le PEG, et (Kuen-Shyang & Kuang-Hung 1992) pour le déliantage de l'Acrawax. Techniquement, la phase de déliantage peut être décomposée en trois parties : tout d'abord un préchauffage (entre 20 et 100°C), permettant un dégagement d'eau et de solvants résiduels; puis le déliantage proprement dit (de 100 à 600°C), qui voit la dégradation des produits organiques; enfin, l'élimination des produits de la pyrolyse et des composés minéraux (600 à 1000°C).

PVA et PEG

Sous air, le déliantage du PVA se décompose selon les étapes suivantes :

120°C-190°C : élimination de l'humidité résiduelle

210°C : élimination des groupements latéraux par formation d'eau, dégradation des chaînes carbonées

335°C-415°C : formation de CO_2 par oxydation des composés intermédiaires formés précédemment

425°C-450°C : oxydation des résidus carbonés

Le déliantage du PEG sous air présente les stades indiqués ci-après :

60°C-100°C : fusion du matériau

140°C-330°C : dégradation du PEG – formation d'eau et d'oxyde d'éthylène

330°C-380°C : combustion des hydrocarbures résiduels

La littérature fait mention d'un effet d'interaction lors du déliantage d'un mélange PVA-PEG, qui conduit à une décomposition moins brutale (et donc moins dommageable pour l'échantillon) que pour ces ajouts pris séparément.

Acrawax

Les études concernant le déliantage de l'Acrawax ont réuni plusieurs données concernant ce lubrifiant pour poudres métalliques. Le déliantage est plus facile sous air que sous atmosphère moins réductrice (N_2, N_2-H_2, N_2-H_2O). Dans tous les cas, la perte de masse s'effectue principalement entre 300 et 500°C (avec un maximum autour de 400°C), mais se poursuit de manière plus réduite jusqu'à 1000°C. Il convient de noter qu'une atmosphère totalement non oxydante (absence d'oxygène et gaz sec) conduit à des résidus de suie en surface des échantillons, ce qui tend à prouver que le déliantage ne peut pas être total dans ces conditions. Li et al. mentionnent une porosité plus régulière suite à un déliantage sous hydrogène par rapport au vide (Y. Li et al. 2003). Hwang et al. insistent sur l'importance des effets capillaires sur le transport des ajouts organiques à l'état liquide lors du déliantage, conduisant à une répartition peu homogène du carbone (Hwang & Tsou 1992).

Tous ces éléments montrent à la fois l'importance du contrôle du déliantage pour obtenir des pièces saines, et la difficulté à le réaliser en raison de la diversité des paramètres mis en jeu.

I.1.g. Effet de l'atmosphère sur le frittage de l'alumine

L'influence de l'atmosphère de frittage sur la densification a été étudiée dans plusieurs mélange gazeux, tels que l'hydrogène, l'azote hydrogéné, l'air, le mélange CO/CO_2. La littérature (Coble 1962) mentionne deux types d'effets possibles de l'atmosphère sur le frittage de l'alumine, l'un étant une action sur la vitesse de densification, l'autre une limitation sur la densité finale. Dans le premier cas, le mécanisme est basé sur une modification de la structure de l'alumine (formation de défauts, lacunes, qui modifient les propriétés de diffusion), alors que dans le second, la densification est limitée par la diffusion des gaz piégés dans la porosité fermée.

Selon Miranzo et al. (Miranzo et al. 1990), la densité obtenue sous air est supérieure à celle résultant d'une atmosphère CO/CO_2 (passage d'une densité relative de 99 à 85% pour un frittage de 4 heures à 1650°C).

Le frittage de l'alumine dans un vide très poussé ($7x10^{-8}$ Pa) peut conduire à des gradients de densité entre la surface et le coeur du matériau. La pression partielle d'oxygène plus faible à coeur permettant la décomposition de l'alumine en composés volatils (Al_2O), la densité y est donc plus faible (Maca et al. 2001).

I.1.h. Effet de la présence de carbone sur le frittage de l'alumine

La littérature montre que la solubilité du carbone dans l'alumine monocristalline est nulle (Wolf & Grabke 1985); le carbone ajouté lors du frittage de l'alumine est donc concentré dans les défauts que constituent les joints de grains et les pores. Cette propriété a été utilisée pour la réalisation de céramiques poreuses, en mélangeant carbone et poudre céramique, puis en menant le procédé de métallurgie des poudres de manière classique sous atmosphère non oxydante. Il est ainsi possible d'obtenir un composite carbone / céramique, lequel est ensuite soumis à un traitement en atmosphère oxydante à haute température, ce qui permet le passage du carbone sous forme gazeuse (CO_2) et laisse un taux important de porosité dans le matériau (30% pour l'alumine par exemple - (Jayaseelan et al. 2004)).

Le carbone présent dans une alumine suite à un frittage en presse à chaud peut se présenter sous deux formes distinctes, des particules sphériques et une couche uniforme sur les grains céramiques (Roman et al. 2006). La répartition du carbone obtenue en utilisant d'autres méthodes d'introduction ne semble pas avoir été étudiée. Un indice de la présence de carbone dans l'alumine est une teinte grise à noire du matériau (Hernandez et al. 2003); cependant, une telle couleur de l'alumine peut également avoir pour origine un défaut de stoechiométrie provenant d'un traitement thermique dans une atmosphère fortement réductrice (H_2 à haute température) (Braaten et al. 2000).

L'élimination du carbone par traitement thermique semble très difficile, voire impossible, un traitement thermique de 10 heures à 1500°C n'étant pas suffisant pour obtenir un nettoyage complet de l'alumine suite à un frittage en presse à chaud (matrice de graphite) (Hernandez et al. 2003).

Une seule étude semble aborder l'effet direct du carbone pendant la densification de l'alumine lors d'un frittage en presse à chaud. (Hernandez et al. 2003) mentionnent un effet inhibant sur la densification qui est interprété par la plus faible diffusivité de CO (gaz en équilibre avec le carbone) par rapport à l'air, générant une pression néfaste à la densification à l'intérieur des pores du matériau.

I.1.i. Effet de la présence d'oxyde de chrome sur le frittage de l'alumine

La nature de la phase métallique (acier inoxydable) utilisée pour la réalisation des matériaux composites de l'étude, en raison de son taux de chrome de 17%, pousse à s'interroger sur l'interaction entre oxyde de chrome et alumine au cours du frittage.

Historiquement, la problématique du frittage de l'alumine en présence d'oxyde de chrome a été abordée principalement pour son intérêt vis-a-vis de la production de briques réfractaires. En effet, Cr_2O_3 forme une solution solide avec l'alumine, et conduit à un matériau aux propriétés mécaniques (dureté, ténacité, résistance au choc thermique) et une résistance à la corrosion par les sels fondus accrues.

L'effet principal de l'oxyde de chrome sur l'alumine est une diminution de la densification de cette dernière lors du frittage, ce phénomène étant d'autant plus considérable que la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère de frittage est importante (des différences de plus de 30% de densité relatives sont mentionnées par (Fujita et al. 2007)). Les hypothèses sur l'origine de cet effet varient selon la température de frittage considérée :

- A haute température (1600°C et plus), la bibliographie évoque deux mécanismes distincts. D'une part, une évaporation des oxydes de chrome (CrO_2 et CrO_3) est possible (Fujita et al. 2007) , ce qui conduit à la formation de porosité. La littérature (Rahaman 2003) signale une pression partielle de dioxygène nécessaire à l'existence de l'oxyde Cr_2O_3 à 1600°C inférieure à 10^{-7} Pa (10^{-12} atm). D'autre part, les changements apportés au niveau chimique peuvent modifier le mécanisme de frittage, notamment en passant à un mécanisme d'évaporation-condensation non densifiant (Randall M. German 1996).

Certaines études (Riu et al. 2000) mentionnent que cet effet inhibiteur de la densification s'accompagne de changements microstructuraux. Il y est notamment question d'une augmentation de la taille de grains moyenne, observée dès ajout de 2% molaires d'oxyde de chrome, ainsi que la présence de grains de très grande taille (30 microns) : la distribution de taille de grains devient bimodale. La taille moyenne augmente avec le taux de Cr_2O_3, mais les cas de grossissement de grains anormaux ont alors tendance à diminuer, jusqu'à disparaître totalement lorsque le taux atteint 10% molaires. Les grains de grande taille présentent deux zones; l'une, en surface, est riche en chrome, dont la présence favorise et accélère la croissance du grain (effet de déformation diffusionnelle pour la cohérence, explicité dans (K. Lee et al. 1987)), tandis que le cœur d'alumine constitue le substrat de départ de cette croissance.

Du point de vue de la microstructure de l'alumine, la littérature ne semble cependant pas concordante, puisque certains articles montrent un effet inhibiteur de l'oxyde de chrome sur la croissance des grains (Manor 1997), et ce, même pour de faibles quantités (taille de grains divisée par 3 pour 0,5% de Cr_2O_3), alors que d'autres mettent en évidence une croissance importante des grains en présence d'oxyde de chrome (Hirata et al. 2000),(Cho et al. 1990), ou montrent l'absence de lien entre taille de grains et ajout d'oxyde de chrome (Tomaszewski 1982), voire une relation non linéaire avec le taux d'oxyde de chrome (Cahoon & Christensen 1956).

- Pour des températures de frittage plus basses (1300 à 1500°C), la thèse de (Beaudet 1997) signale des effets inhibants importants du dopage en chrome sur la densification de l'alumine, ce phénomène étant d'autant plus prononcé que la concentration en chrome augmente et la température de traitement thermique diminue. Ceci est observable même pour des concentrations faibles (0,1% de chrome en masse) en dopant. Une répartition homogène amplifie cette inhibition. Le mécanisme proposé est de type stérique, et repose sur la formation en surface des grains d'alumine d'une couche d'oxyde de chrome dont le frittage est impossible à des températures aussi faibles. Il en résulte un retard du début de la densification (pouvant atteindre plus de 100°C), celle-ci ne pouvant avoir lieu que lorsque le chrome a suffisamment diffusé dans les grains d'alumine.

I.2. Matériaux de l'étude

I.2.a. Poudre d'acier inoxydable 316L HC (Höganäs)

L'acier 316L HC est un alliage d'acier inoxydable couramment utilisé, qui a l'avantage d'être très facilement disponible sous forme de poudre. Du point de vue des propriétés mécaniques, une caractéristique notable (Redmond & Miska 1982) est qu'à l'état non écroui, il ne présente pas de limite d'élasticité (toute déformation est plastique - voir Figure 5). Cet alliage présente un écrouissage très important lors de la déformation (dû au maclage des grains (Zou et al. 2008), voire à la formation de martensite en cas fortes déformations (Szymanska et al. 2004),(W. Lee & C. Lin 2001)), ce qui explique son choix pour une application de type blindage. Il fait montre, de plus, d'une remarquable résistance à la corrosion, en particulier en présence d'ions chlorures, ainsi qu'au fluage (Gill et al. 1989).

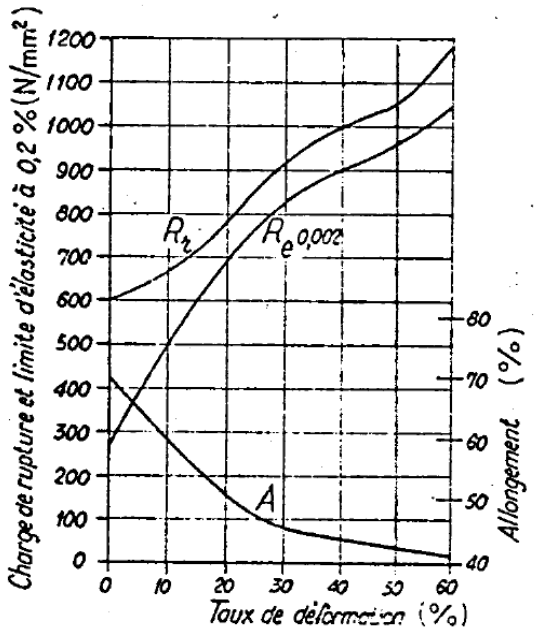


Figure 5 : Limite d'élasticité de l'acier 316L en fonction de la déformation après un premier écrouissage

Le 316L HC est un acier inoxydable austénitique. La comparaison entre la composition théorique donnée par le fabricant et la composition de la poudre utilisée est donnée dans le Tableau 2. Elle permet de déduire (d'après le diagramme de Schaeffler – voir Figure 6 extraite de (Haure 2003)) que cet alliage présente une phase austénitique (cubique faces centrées) majoritaire, et quelques pour cents massiques de phase ferritique (cubique centré), ce qui a été confirmé par diffractométrie des rayons X.

Élément	Fraction massique théorique fournie par le fabricant (%)	Analyse de la composition réelle (%)
Fe	66,8	66,3
Cr	17,3	17,03
Ni	12,6	13,45
Mo	2,3	2,31
Si	0,8	0,82
Mn	0,1	0,08
C	0,023	?

Tableau 2 : Composition de l'alliage 316L HC utilisé

La littérature ((Balaji et al. 2007), (Lacombe et al. 1990) par exemple) n'est pas concordante sur le point de fusion de cet alliage mais donne globalement des valeurs autour de 1380°C (de 1370 à 1405°C). Deux analyses thermiques différentielles distinctes (pour confirmation) sous argon ont permis d'évaluer expérimentalement le point de début de fusion de cet alliage à 1439°C (voir Annexe 2 p176), la différence avec la littérature s'expliquant

peut-être par une différence de composition (le 316L étant une classe d'alliage) ou de conditions de réalisation de l'ATD (en particulier l'atmosphère).

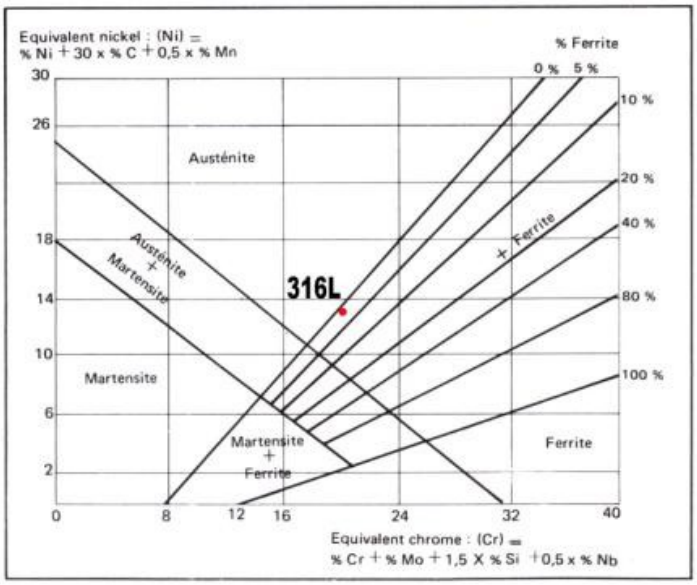


Figure 6 : Emplacement de l'alliage 316L HC sur le diagramme de Schaeffler

L'observation en contraste de phase au MEB de granules d'acier ne révèle pas d'hétérogénéité forte de la composition chimique du matériau de base (voir Figure 7).

Les traitements thermiques peuvent provoquer la précipitation de carbures dans l'acier 316L (Vander Voort 1991). Les données concernant les carbures de type $M_{23}C_6$ montrent une cinétique de précipitation maximale autour de 815°C (formation en quelques minutes), qui diminue pour atteindre un temps de formation de l'ordre de l'heure au-dessus de 930°C et en dessous de 620°C.

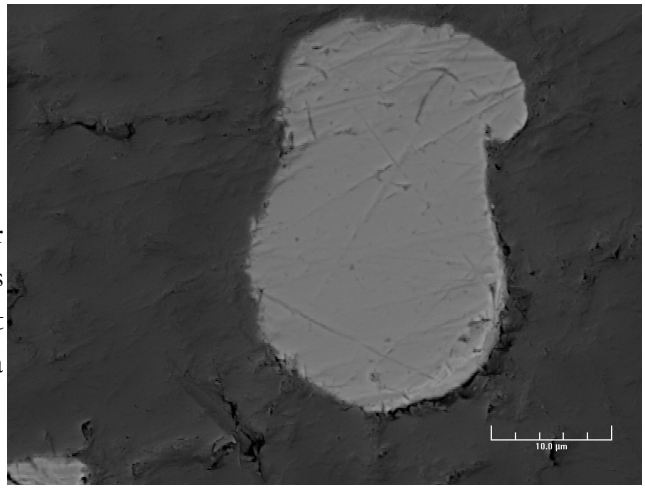


Figure 7 : Granule métallique de 316L - MEB - contraste de phase

Les différentes constantes mécaniques de l'acier 316L massif sont réunies dans le Tableau 3. Les données concernant la limite élastique proviennent de la littérature et s'appliquent à un matériau déjà écroui de manière naturelle suite à sa manipulation.

Module élastique	200 GPa	Coefficient d'écrouissage (Ludwik)	0,68
Limite d'élasticité	250 MPa	Coefficient de Ludwik	850 MPa
Coefficient de Poisson	0,3	Masse volumique	7,8 $g.cm^{-3}$

Tableau 3 : Constantes mécaniques de l'alliage 316L HC massif

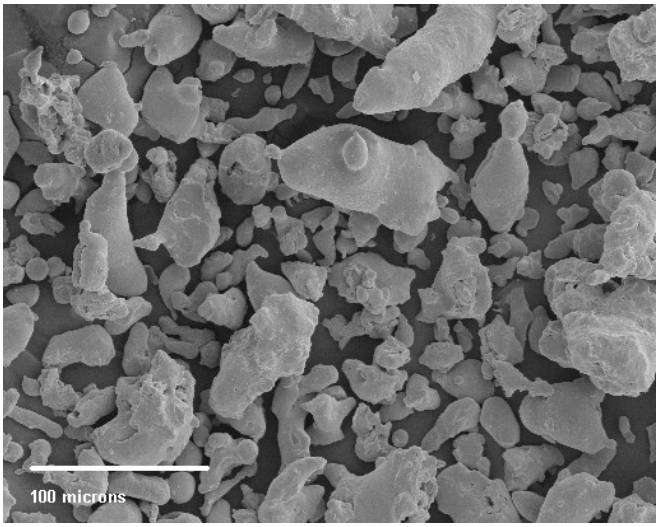


Figure 8 : Granules d'acier 316L HC - MEB

La poudre d'acier 316L HC utilisée est obtenue par atomisation à l'eau. Comme visible sur la Figure 8, les granules obtenues présentent un aspect contourné, bien différent des sphères obtenues par atomisation des poudres céramiques. Des ajouts de 1% en masse d'Acrawax (1,2-bis(octadecanamido)éthane – $C_{38}H_{76}N_2O_2$, soit 77% en masse de carbone), servent de lubrifiant pour la compaction de la poudre.

La distribution de taille de granule (voir Figure 9) a été mesurée par granulométrie laser en voie liquide, ce qui a également permis de déterminer la taille de granule moyenne à 71 µm.

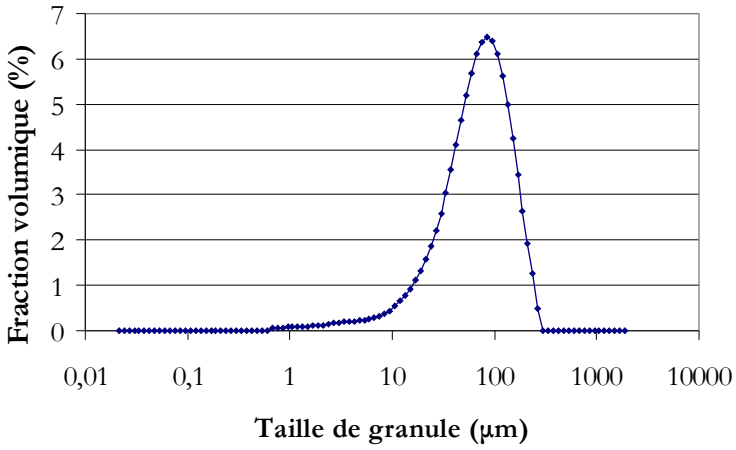


Figure 9 : Distribution en volume de taille de granules de la poudre d'acier 316L HC

I.2.b. Poudre d'alumine

Le choix du matériau céramique pour les composites s'est porté sur l'alumine pour plusieurs raisons. D'une part, elle présente une grande dureté, ce qui constitue un avantage pour une application de type blindage. D'autre part, elle est utilisée depuis de nombreuses années comme matériau modèle, en particulier en ce qui concerne le frittage; ses propriétés sont donc assez bien connues, ce qui permet de dissocier, lors des différentes expériences, les effets liés à l'alumine de ceux résultant d'une éventuelle interaction métal / céramique.

L'optique de l'étude étant celle d'un frittage simultané de la céramique et du métal, l'impératif d'existence d'un domaine commun de frittage pour les deux poudres a constitué un paramètre important dans le choix de la céramique. Le point de fusion de l'acier inoxydable 316HC étant situé autour de 1400°C, le choix s'est porté sur une alumine alpha fine (ce qui permet un frittage à basse température) et pure (matériau modèle). Comme pour la majorité des céramiques, l'alumine frittée est un matériau fragile à température ambiante (rupture dans le domaine élastique, sans déformation plastique possible). Les caractéristiques mécaniques de l'alumine pure et massive sont résumées dans le Tableau 4.

Module élastique	380 GPa
Coefficient de Poisson	0,231

Tableau 4 : Caractéristiques mécaniques de l'alumine massive SM8

Analyse chimique (ppm)	Na	10
	K	30
	Fe	3,0
	Si	18
	Ca	3,6
Masse volumique ($g.cm^3$)		3,987

Tableau 5 : Caractéristiques chimiques de l'alumine SM8

La poudre utilisée est l'alumine alpha ultra pure SM8 de Baikowski Chimie, obtenue par atomisation, qui présente une taille de cristallites de 400 nm, et dont les autres caractéristiques sont résumées dans le Tableau 5. La répartition de taille des granules a été mesurée par granulométrie laser en phase liquide (la voie sèche montrant une dispersion bimodale, et donc des agglomérats de granules), ainsi que leur diamètre moyen : 50 µm (voir Figure 10).

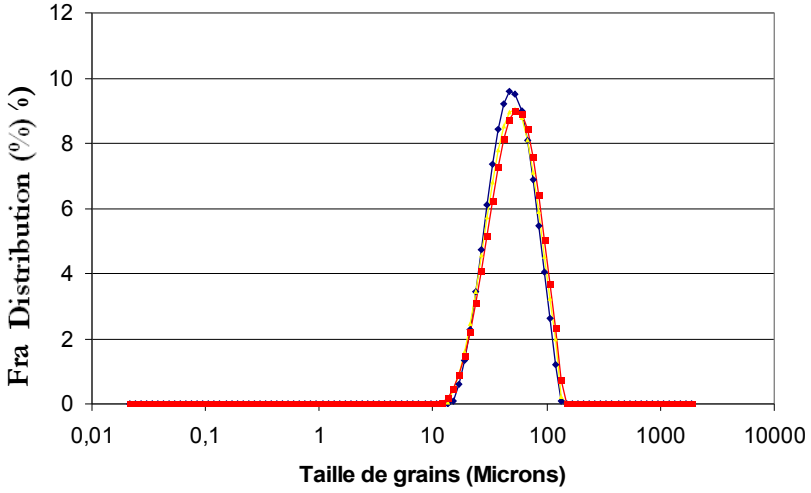


Figure 10 : Répartition de taille de granules (volumique) pour la poudre atomisée SM8 (granulométrie laser en phase liquide)

Deux ajouts organiques ont été adjoints à la poudre atomisée (un liant et un plastifiant), de manière à faciliter la compaction, le liant assurant une meilleure cohésion des grains céramiques et le plastifiant permettant une déformation plus aisée de ce dernier (ce qui limite la fissuration à vert et permet d'atteindre des densités plus élevées (El-Morabit & Millet 1995)).

- *Plastifiant* : le PEG (Polyéthylène glycol) 4000, dont la structure est donnée ci-dessous; le chiffre indiqué est la masse molaire du polymère (4000g.mol^{-1} dans notre cas), qui évolue donc avec le degré de polymérisation.

$$+CH_2-CH_2-O+_n$$

Ces données permettent d'estimer aisément le taux massique de carbone de ces molécules à 54%.

- *Liant* : le PVA (alcool polyvinylique), qui présente deux structures distinctes selon s'il est partiellement ou totalement hydrolysé (voir Figure 12 et Figure 11).

Dans sa forme totalement hydrolysée, le taux massique de carbone du PVA est aussi de 54%.

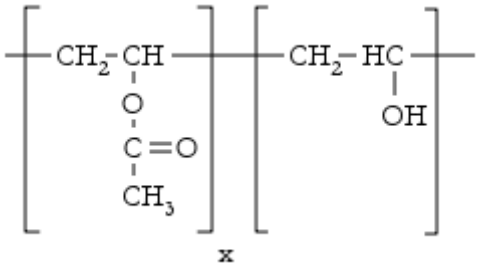


Figure 11 : Structure du PVA partiellement hydrolysé

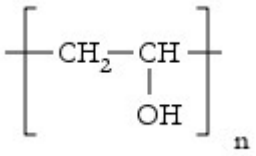


Figure 12 : Structure de PVA totalement hydrolysé

Les différentes dénominations utilisées pour les poudres, selon la nature et la quantité d'ajouts organiques, sont regroupées dans le Tableau 6 :

Notation	Fraction d'ajouts (%masse granules)	Fraction PEG dans ajouts	Fraction PVA dans ajouts
SM8	4%	1/3	2/3
SM8-2	2%	1/3	2/3
SM8-Inv	4%	2/3	1/3
SM8-2Inv	2%	2/3	1/3

Tableau 6 : Nomenclature des poudres d'alumine utilisées en fonction des ajouts organiques

I.3. Techniques expérimentales

I.3.a. Préparation d'échantillon par métallurgie des poudres

I.3.a.i. Mélange des poudres

Lors de la réalisation de composites de type dispersé, il est nécessaire de disposer initialement d'un mélange homogène des deux poudres utilisées. La quantification d'une telle dispersion étant difficile, seul un contrôle visuel (donc principalement par l'homogénéité de la coloration du mélange) a pu être mené. Des essais sur différentes techniques, comme le mélange par agitation manuelle, mécanique (mélangeur Turbula) ou par cobroyage dans un broyeur planétaire ont permis de déterminer le protocole suivant :

- les poudres sont mélangées de manière à obtenir la fraction volumique d'acier voulue dans le composite.

La masse de poudre d'acier dans le mélange vaut : $m_{316L} = \frac{M}{1 + \frac{\rho_{SM8}}{\rho_{316L}} \cdot \frac{(1+\chi_{SM8})}{(1+\chi_{316L})} \cdot \left(\frac{1-\chi}{\chi}\right)}$ avec M masse totale du mélange, ρ_{SM8}, ρ_{316L} les masses volumiques des deux matériaux, χ_{SM8}, χ_{316L} les fractions massiques d'ajouts dans la poudre et χ la fraction volumique d'acier voulue.

- le mélange, divisé par unités de 50 g, est placé pendant 5 minutes à vitesse minimale dans un broyeur planétaire (avec 250g de billes d'acier). Ceci évite un broyage effectif important des poudres (confirmé par granulométrie laser – voir Annexe 3 p177) tout en permettant un mélange apparemment optimal.

I.3.a.ii. Mise en forme par compaction uniaxiale des échantillons

Deux types de presses ont été utilisées selon le diamètre des échantillons, en raison des limites concernant la pression applicable avec chacun des appareils :

- dans le cas d'échantillons de diamètre inférieur ou égal à 12 mm, une presse INSTRON 5584 pilotée en pression est utilisée. L'intérêt de cette presse réside dans son pilotage informatisé permettant à la fois un contrôle précis et la reproductibilité de la montée en pression, mesurée au niveau du poinçon supérieur. Le cycle utilisé pour la mise en forme est indiqué sur la Figure 13.

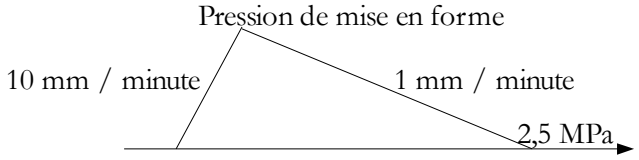


Figure 13 : Cycle de compaction utilisé

- pour les échantillons de diamètre supérieur à 12 mm (les matrices utilisées sont typiquement de 20 mm), seule une presse hydraulique manuelle permet la mise en forme en raison de la force plus importante qu'elle peut développer. L'inconvénient majeur de cet appareillage est le manque de précision, principalement sur deux plans; d'une part, en raison de la nature manuelle de la manipulation, le pression est augmentée par à-coups irréguliers; d'autre part, la lecture de la force se faisant sur un cadran à aiguille, l'imprécision sur la force appliquées est élevée (± 3 bar mesurés sur la machine, ce qui correspond à une erreur de ± 45 MPa pour un échantillon de 20 mm de diamètre).

Les matrices utilisées sont de forme cylindrique et présentent les trois diamètres suivants : 8 mm (utilisé pour les échantillons de dilatométrie exclusivement), 12 mm et 20 mm. Elles sont munies de poinçons en acier et de contre-poinçons de petite épaisseur afin de limiter les frottements avec la matrice. Le corps de chaque matrice est en acier à outil, renforcé par frettage d'un cylindre creux en carbure cémenté, ce qui permet une utilisation jusqu'à des pressions de l'ordre du Gigapascal. Des disques de caoutchouc ont été placés entre la partie évasée du poinçon inférieur et la matrice, afin d'obtenir une compression en double effet, plus favorable à l'homogénéité en densité des échantillons (voir Figure 14). Cependant, des essais sur des bi-couches constitués d'alumine SM8 et d'acier 316L, compressés respectivement dans un ordre et dans l'autre, montrent l'existence d'une asymétrie en dépit de ces précautions. Toutes les matrices présentent un profil en cône facilitant l'éjection des comprimés.

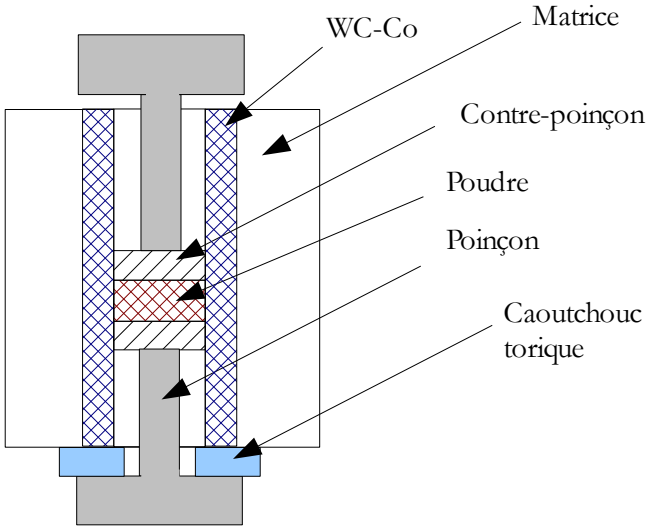


Figure 14 : Schéma du montage utilisé pour la mise en forme par compaction uniaxiale

I.3.a.iii. Déliantage sous atmosphère contrôlée

Les ajouts organiques présents dans les poudres ne servent qu'à faciliter l'étape de compaction et obtenir des échantillons sains (cohésifs et sans fissure). Leur présence au cours du frittage pouvant conduire à l'endommagement des comprimés, il est nécessaire de les extraire de manière contrôlée. Cette extraction est réalisée par une montée lente en température (pour éviter toute vaporisation violente des ajouts), puis un palier suivi d'une descente plus rapide jusqu'à l'ambiante. Deux cycles de déliantage ont été utilisés au cours de cette étude :

- le premier consiste en une montée en 8h30 (0,75°C/minute) jusqu'à 400°C, un palier de 1 heure et une descente à 7,5°C/minute, le tout réalisé sous air. A cette température, l'acier inoxydable 316L est encore non réactif vis-a-vis de l'oxygène présent dans l'air, ce qui assure sa conservation. Ce cycle a été réalisé dans un four à mouffle Thermolyne 6000.

- le second, opéré sous atmosphère d'argon hydrogéné à 10% (Ar/H_2 10%) présente les mêmes caractéristiques de temps (d'où une montée à 1,1°C/minute), avec un palier de 1 heure à 600°C et une descente à 6°C/minute. Plusieurs essais ont montré que de telles variations des vitesses de montée en température sont négligeables vis-a-vis du déliantage en regard des autres sources d'erreur (comme la présence d'oxygène résiduel par exemple). En raison des propriétés réductrices de cette atmosphère, il est possible d'éviter toute oxydation de l'acier, mais les mécanismes de décomposition des ajouts organiques sont alors différents (une pyrolyse au lieu d'une oxydation). Un four tubulaire vertical Pyrox (décrit dans le paragraphe suivant) a permis la réalisation de ces conditions.

I.3.a.iv. Frittage en four tubulaire

L'un des matériaux étudiés étant l'acier inoxydable 316L HC, une atmosphère non oxydante est nécessaire pour tout cycle thermique dépassant 400°C, ce qui est le cas lors du frittage. L'utilisation d'un four tubulaire vertical, couplé à une atmosphère d'argon hydrogéné à 10% (réductrice), permet de réaliser le frittage sans endommagement de l'acier, en dépit de la présence résiduelle d'oxygène adsorbé sur les parois du four. Les échantillons sont placés sur un support à mi-hauteur du four et recouverts d'une cloche d'alumine percée (ce qui induit un confinement, donc une meilleure homogénéité thermique, tout en permettant un renouvellement local de l'atmosphère), la mesure de température étant assurée par un thermocouple gainé placé sous la cloche (voir Figure 15). La précision de régulation de la température dans ces conditions est de l'ordre de 5°C. Le protocole utilisé pour la préparation du frittage est le suivant :

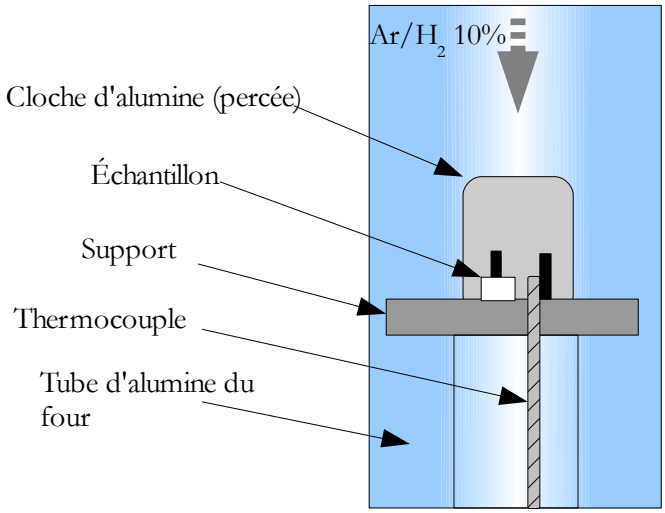


Figure 15 : Schéma du montage utilisé pour le frittage

- diminution de la pression de gaz dans l'enceinte par pompage jusqu'à atteindre 10^{-6}Bar, ce qui permet un dégazage du four et de l'échantillon, et plus particulièrement de leur oxygène adsorbé.

- introduction d'argon hydrogéné pour revenir à pression atmosphérique, puis maintien d'un balayage de gaz constant et faible (celui-ci n'a cependant pas pu être mesuré).

- cycle thermique; dans le cas d'un déliantage sous argon hydrogéné, frittage et déliantage sont réunis dans un même cycle (voir Figure 16). Dans le cas d'un déliantage sous air, le cycle indiqué est tronqué. Il convient de noter que la vitesse de refroidissement de 6°C/minute ne peut être maintenue en dessous de 1000°C, du fait de l'isolation du four utilisé.

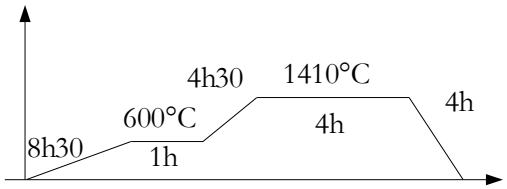


Figure 16: Cycle complet déliantage + frittage (argon hydrogéné 10%)

I.3.a.v. Dilatométrie

Contrairement au frittage en four qui ne permet une analyse du frittage qu'à posteriori, notamment par la mesure de la densité relative du matériau, la dilatométrie autorise un suivi du processus par une mesure continue du retrait de l'échantillon. Ceci est réalisé en appliquant une pression sur l'échantillon (par l'intermédiaire d'une masse) lors du cycle thermique à l'aide d'un palpeur d'alumine dont on mesure le déplacement. La mesure obtenue est donc le retrait linéaire vertical, ce qui ne permet de remonter à la densification qu'au prix d'une hypothèse sur l'isotropie de retrait du matériau.

Deux cycles thermiques ont été utilisés, consistant en une montée à 5°C/minute jusqu'à 1410°C, puis d'un palier de 4 heures à cette température (resp. aucun palier) et enfin une descente de 20°C/minute jusqu'à la température ambiante. L'atmosphère utilisée pour le balayage est la même que celle appliquée dans le cas d'un frittage, soit l'argon hydrogéné à 10%. La fréquence d'acquisition est d'un point toutes les 7 secondes. La précision sur la mesure de déplacement du palpeur est de 0,1 µm, ce qui est très faible en comparaison de l'effet des autres paramètres (comme le flux de gaz et la régulation de température) sur la mesure. Étant donnée la distance physique entre l'échantillon et le thermocouple permettant le suivi de la température (voir Figure 17), et en dépit d'un étalonnage du dilatomètre par le point de fusion du silicium, la concordance entre les températures enregistrées dans le four et le dilatomètre n'a pas pu être confirmée.

L'appareil utilisé est un dilatomètre SETARAM 92-16-18.

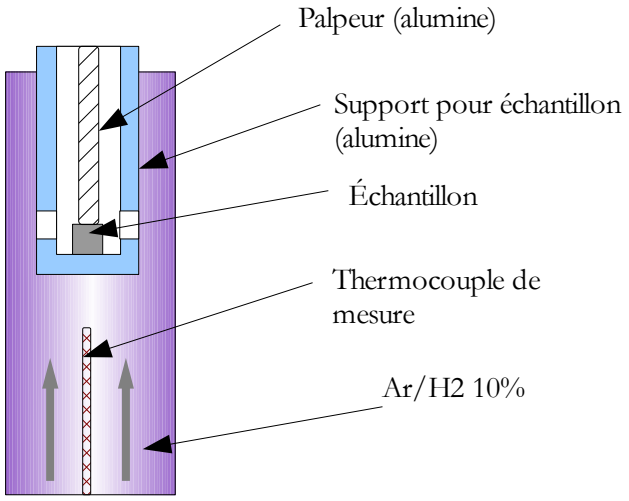


Figure 17 : Schéma de principe de la mesure dilatométrique

I.3.b. Préparation des échantillons frittés pour analyse

I.3.b.i. Enrobage des échantillons

La plupart des techniques d'observation ultérieures (microscopie optique ou électronique, essais de dureté...) nécessitant une surface la plus plane possible, il a été nécessaire de déterminer un protocole d'enrobage des échantillons dans une résine polymère afin de permettre un polissage optimal. Trois techniques distinctes ont été comparées :

- l'enrobage à chaud, qui consiste à faire fondre des granulés de résine autour de l'échantillon, l'ensemble étant placé dans un cylindre creux assurant la mise en forme et subissant une pression (290 bars) afin d'éviter d'obtenir une résine poreuse. Il s'agit d'une méthode simple et rapide (10 minutes).

- l'enrobage à froid, qui ressemble au précédent, et dont la différence réside dans le fait de polymériser la résine (alors à l'état liquide et à température ambiante) autour de l'échantillon plutôt que de la liquéfier en la chauffant. La polymérisation de la résine étant un phénomène assez long, la durée est plus importante que dans le cas de l'enrobage sous vide.

- l'enrobage sous vide. Dans ce cas, l'échantillon à enrober est avant tout placé dans une enceinte sous vide permettant de le dégazer. La résine qui va polymériser est alors versée sur l'échantillon (toujours sous vide), puis le vide est cassé, ce qui provoque l'infiltration de la résine encore liquide dans les porosités du matériau. La durée nécessaire à la polymérisation complète est de l'ordre de 12 heures.

Le choix s'est finalement porté sur la dernière méthode pour enrober les échantillons composites frittés et à vert, car elle limite au maximum la présence de porosités dans la résine et comble celles de l'échantillon. Il est ainsi possible de procéder au polissage sans accumulation de débris dans des creux de la surface, ce qui améliore son état final (moins de rayures). La résine utilisée est constituée de la résine epoxy et du durcisseur Epothin de Buehler.

I.3.b.ii. Polissage des échantillons

Un protocole de polissage standard des céramiques a été utilisé pour les différents matériaux testés, y compris pour les échantillons constitués de métal pur, ceci afin de faciliter les comparaisons par la suite. Les différentes étapes de ce protocole sont les suivantes :

- Rodage à l'aide d'un disque diamanté à 40 µm

- Toiles et solutions diamantées de 30 µm, 15 µm, 9 µm et 6 µm

- Feutre et solution diamantée de 1 µm

Entre chacune de ces étapes, l'échantillon est rincé dans l'eau et l'éthanol, et passé dans un bain à ultrasons afin de désagglomérer tous les résidus de polissage. Le résultat final est une surface lisse ("poli miroir") présentant quelques rayures visibles seulement au microscope optique (le plus souvent dues dans le cas des composites à des particules de céramique arrachées par le polissage et ayant rayé les zones métalliques). Pour une observation plus fine des microstructures, particulièrement lors de l'utilisation de la technique de microscopie optique nommée contraste interférentiel, un polissage à la silice colloïdale sur un feutre en vibration (appareil Vibromet de Buehler) a été mené avec des durées allant de 1 à 24 heures.

I.3.b.iii. Attaque chimique du 316L

L'observation de la microstructure de la phase acier du composite peut nécessiter la révélation des joints de grains par une attaque chimique, en particulier si le matériau est bien homogène en composition. Le réactif utilisé est l'eau régale glycérinée dont le mélange est le suivant : 2 volumes d'acide chlorhydrique (HCl – concentration 12 mol.L^{-1}), 1 volume d'acide nitrique (HNO_3 – concentration 14 mol.L^{-1}) et 3 volumes de glycérine (glycérol – formule $C_3H_8O_3$). Cette attaque devant être réalisée à chaud, l'échantillon est maintenu 2 minutes dans l'eau bouillante avant l'étalement de la solution à sa surface. Après 10 secondes, la solution est rincée à l'eau froide, la surface de l'échantillon ayant pris une teinte plus sombre (noircissement des joints de grains).

I.3.b.iv.Attaque thermique de l'alumine

L'alumine étant quasiment inerte du point de vue chimique, une attaque chimique pour en révéler la microstructure nécessite l'usage de réactifs dangereux tels que l'acide fluorhydrique. Une alternative, connue sous le nom d'attaque thermique ou gravage thermique, consiste à exposer la surface polie du matériau à une température 50°C inférieure à sa température de frittage pendant 30 minutes, ce qui permet de creuser les joints de grains (minimisation de l'énergie de surface), tout en s'assurant que la structure n'évolue pas durant le traitement (car le matériau est stable aux températures inférieures à celle de frittage). Les vitesses de montée et descente en température avant et après ce palier sont les plus rapides possibles pour minimiser la durée de la préparation (ce qui conduit au cycle thermique présenté sur la Figure 18). En pratique, il est nécessaire d'enrober et de polir l'échantillon, avant de le désenrober pour le soumettre à l'attaque thermique. Il convient de noter que toute étude de la structure de l'acier doit impérativement être réalisée *avant* cette étape, la microstructure du métal étant particulièrement sensible à des températures aussi élevées. Cette étape a été réalisée dans un four tubulaire vertical Pyrox.

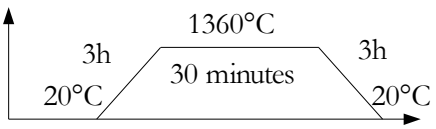


Figure 18 : Cycle d'attaque thermique pour un frittage à 1410°C

I.3.c. Techniques d'analyse

I.3.c.i. Porosimétrie

La densité relative d'un échantillon est un critère de suivi important de l'évolution des matériaux lors des procédés de métallurgie des poudres. De plus, elle a en général un impact sur les propriétés mécaniques résultantes, comme le module d'Young apparent et la ténacité.

Détermination de la porosité par mesure de masse et de volume

Dans le cadre de cette méthode, on suppose la *masse volumique du matériau massif connue*. La mesure de la masse de l'échantillon permet alors de déterminer le volume réellement occupé par la matière. Le volume de pores peut alors être déduit d'une mesure de volume global de l'échantillon par différence. Les avantages de cette technique sont une grande simplicité et rapidité de réalisation.

Incertitudes :

La mesure de la masse du matériau poreux est effectuée sur une balance , dont la précision est de 10^{-4} g.

La mesure de volume est évidemment plus problématique dans le cas général (géométries complexes par exemple). Cependant, dans le cadre de cette étude, les échantillons sont de forme cylindrique, ce qui autorise une estimation du volume par mesure des cotes. Celle-ci a été réalisée à l'aide d'un pied à coulisse, ce qui conduit à une précision de 10^{-2} mm

L'incertitude sur le volume de l'échantillon est ainsi obtenue, après calcul au premier ordre, par :

$$\frac{\Delta V}{V} = \Delta l \cdot \left(\frac{1}{h} + \frac{2}{d} \right)$$

avec V, h et d respectivement les volume, hauteur et diamètre de l'échantillon, et Δl l'incertitude sur la mesure de longueur.

Ces éléments permettent d'obtenir l'incertitude (au premier ordre) sur la masse volumique de l'échantillon :

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = \frac{\frac{\Delta m}{m} + \Delta l \left(\frac{1}{h} + \frac{2}{d} \right)}{1 - \Delta l \left(\frac{1}{h} + \frac{2}{d} \right)}$$

avec μ et m respectivement la masse volumique et la masse de l'échantillon, ce qui correspondrait pour un échantillon de dilatométrie (les plus petits étudiés), à une valeur maximale de 0,5%.

Cette méthode a donc été retenue pour la plupart des cas de mesure de la porosité, y compris à vert, à l'exception des géométries complexes d'échantillons.

Détermination de la porosité par triple pesée

Cette méthode repose sur trois mesures de masses dans des conditions distinctes. Elle présente le double avantage de ne pas nécessiter de mesure de volume (difficiles à réaliser dans le cas d'un géométrie d'échantillon quelconque) et de donner accès aux valeurs de porosités ouvertes et fermées (contrairement à la méthode précédente qui ne donne que la porosité totale). Il est cependant nécessaire de connaître le *masse volumique du matériau massif* afin de réaliser ces calculs. La méthode impliquant l'immersion de l'échantillon dans un liquide, elle ne peut s'appliquer à un matériau à vert. En pratique, les masses mesurées sont : la masse sèche, la masse de l'échantillon imprégné de liquide (masse humide) et la masse de l'échantillon imprégné de liquide et immergé dans ce liquide (masse immergée), ce qui conduit aux équations suivantes :

$m_S = V_S \cdot \mu_S$
$m_H = V_S \cdot \mu_S + V_O \cdot \mu_L$
$m_I = V_S \cdot \mu_S - (V_F + V_S) \cdot \mu_L$

avec V_S, V_O, V_M les volumes respectifs de matière, porosité ouverte et porosité fermée, μ_S, μ_L les masses volumiques du matériau et du liquide utilisé.

Le système se résout alors de la façon suivante :

$$V_S = \frac{m_S}{\mu_S}$$
$$V_O = \frac{m_H - m_S}{\mu_L}$$
$$V_F = \frac{m_S - m_I}{\mu_L} - \frac{m_S}{\mu_S}$$

Incertitudes :

De par les expressions des volumes obtenues, il est difficile de déterminer une incertitude fixe. En effet, dans le cas d'une porosité fermée faible par exemple, l'imprécision de la mesure de masse reste la même, ce qui conduit à une erreur proportionnellement plus grande sur le volume de porosité calculé.

De plus, la réalisation pratique des pesées étant particulièrement longue et délicate (notamment à cause de l'étape d'imprégnation, réalisée sous pression réduite), cette méthode n'a été retenue que dans le cas d'échantillons de géométries complexes, dont les cotes ne sont pas mesurables. Le liquide utilisé pour la mesure est l'éthanol pur (masse volumique : 0,7823 $g.cm^{-3}$), en raison de sa faible viscosité.

Des essais de reproductibilité des deux méthodes de mesure ont été menés, et ont montré une dispersion des résultats en densité relative de ±1%, mais pouvant parfois être plus large. La raison derrière ces écarts est très probablement liée à l'hypothèse inhérente aux deux méthodes exposées précédemment : la masse volumique théorique du matériau massif est parfaitement connue. Ceci peut agir de deux façon; d'une part, aucune méthode ne permet d'être sûr de l'homogénéité des mélanges de poudres utilisés dans la réalisation de composites dispersés; d'autre part, des réactions chimiques peuvent se produire lors du cycle thermique; ces deux phénomènes conduisant à une erreur dans l'estimation de la masse volumique massive.

I.3.c.ii. Granulométrie laser

La technique de granulométrie laser a été utilisée pour déterminer la distribution de taille de particules des différentes poudres utilisées. Elle repose sur le principe de la diffraction d'un faisceau laser lorsqu'il rencontre une particule, l'angle de diffraction étant d'autant plus grand que la particule est petite (voir Figure 19). Deux modèles existent pour analyser la diffraction : celui de Mie, le plus complexe, qui prend en compte une particule sphérique et les effets d'absorption, diffraction, réfraction, rétro-diffusion, réflexion et transmission de la lumière; et celui de Fraunhofer, plus simple, qui ne considère la particule que comme un disque à l'origine d'un phénomène de diffraction. Dans les deux cas, le diamètre mesuré est celui de la sphère équivalente en volume, ce qui ne donne pas d'information sur la forme des grains mesurés. La distribution obtenue est volumique (fraction du volume de poudre constituée par une taille de grains). Le modèle utilisé est celui de Fraunhofer, des essais ayant montré que la théorie de Mie (censée être plus précise pour une taille de granule inférieure à 100 µm) n'apporte pas un gain significatif sur la mesure dans le cas des poudres testées.

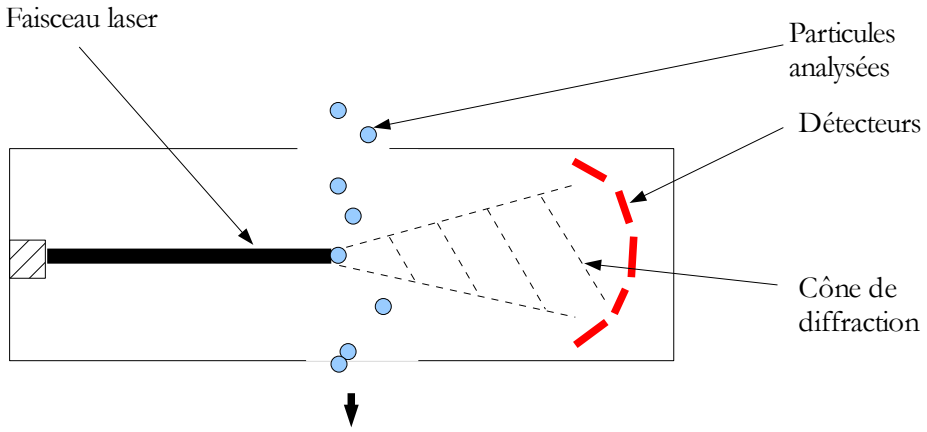


Figure 19 : Schéma de principe de la granulométrie laser (voie sèche)

La granulométrie laser offre deux méthodes pour analyser les particules : la voie sèche qui consiste à faire tomber par gravité la poudre devant le faisceau, et la voie liquide qui passe par la réalisation d'une suspension des particules. Le choix de l'une ou l'autre méthode est lié à l'état d'agglomération de la poudre. Dans le cas d'une absence d'agglomérats, l'utilisation de la voie sèche est possible; dans le cas contraire, il est nécessaire de passer en voie liquide, ce qui permet de séparer les particules lors de la mesure (voir Figure 20). Cette dernière méthode a donc été choisie pour sa précision, car les grains métalliques des poudres atomisées présentent des formes tordues, d'où une forte tendance à l'agglomération.

L'appareil utilisé pour les mesures est le Mastersizer 2000 produit par Malvern Instruments. Il permet des mesures entre 0,02 µm et 2000 µm avec une précision de l'ordre de 1% sur la fraction volumique.

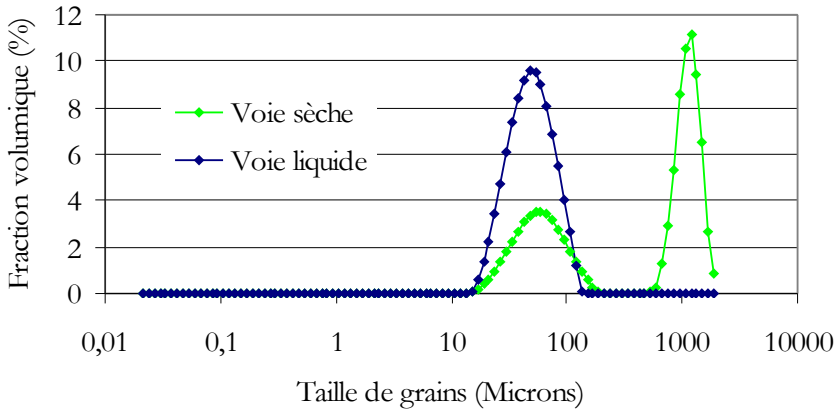


Figure 20 : Granulométrie laser : effet de la voie liquide (alumine)

I.3.c.iii. Microscopie optique

Les observations en microscopie optique n'ont pas nécessité de préparation plus importante que celle déjà mentionnée. Plusieurs méthodes optiques ont été utilisées sur les différents échantillons, en fonction des besoins, mais toutes partagent une limite de résolution maximale de l'ordre de 2 µm liée à la longueur d'onde de la lumière visible :

- loupe binoculaire : autorise une vue globale du matériau, tout en conservant une certaine profondeur de champ, ce qui n'est pas le cas des autres techniques de microscopie optique. Cette technique est donc particulièrement adaptée à l'observation de surfaces non polies ou transparentes (ce qui permet de voir les structures situées dessous).

- microscope en lumière ordinaire (incidence normale) : permet d'avoir une vue d'ensemble sur le matériau tout en conservant les couleurs réelles.

- microscope et éclairage en incidence rasante : met en évidence les irrégularités de la surface, ce qui peut par exemple révéler des zones de duretés différentes n'ayant pas réagi de la même manière lors du polissage.

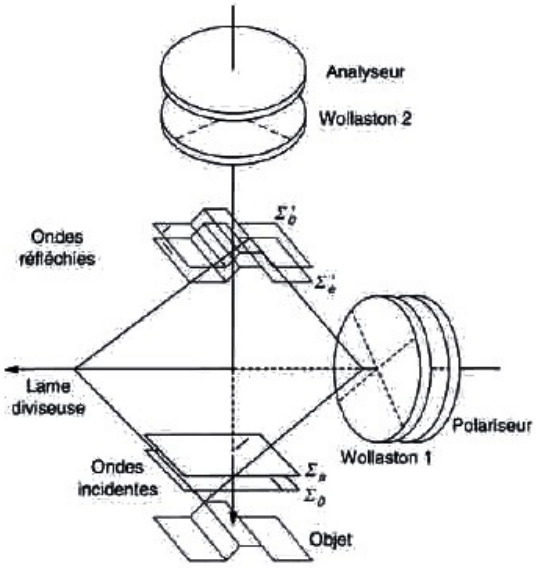


Figure 21 : Schéma de principe du contraste interférentiel différentiel (extrait de (Arnold 1993))

- microscope en contraste interférentiel différentiel : permet d'observer de manière particulièrement précise les interfaces et les reliefs du matériau. La technique consiste à dédoubler un faisceau de lumière polarisée, puis à faire interférer les deux ondes ainsi produites après réflexion sur l'échantillon (voir Figure 21). Les zones où les propriétés optiques varient fortement

sont alors mises en évidence par une luminosité accrue (Arnold 1993). Cette technique ne permet pas de visualiser les couleurs d'origine des échantillons.

I.3.c.iv. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB permet plusieurs types d'observations : l'imagerie standard, obtenue par les électrons secondaires, donne un aperçu de la morphologie de la surface de l'échantillon; le contraste de phase (électrons rétrodiffusés) permet d'accéder à la masse atomique moyenne donc de différentier grossièrement les compositions chimiques de zones distinctes (sous forme de différences de luminosité); enfin la microsonde EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) permet à la fois une analyse chimique qualitative locale et la cartographie (répartition spatiale) des éléments à la surface de l'échantillon.

En raison de la nature isolante des céramiques, une préparation supplémentaire a été nécessaire pour les échantillons composites ou purement céramiques. En effet, le faisceau d'électrons génère localement une accumulation de charges électriques sur la surface de l'échantillon (phénomène de charge), qui en retour perturbe le faisceau. Deux types de métallisation ont donc été utilisés pour rendre la surface conductrice :

- dépôt par pulvérisation cathodique d'un alliage or / palladium.

- dépôt par évaporation sous vide d'une couche fine de carbone, ce matériau ayant l'avantage de ne pas trop perturber les mesures de composition chimique par EDS.

Microanalyse WD*S* (Wavelength Dispersive Spectroscopy)

Cette technique d'analyse élémentaire couplée à un MEB permet, contrairement à l'analyse plus classique de type EDS, une quantification des différents éléments présents dans les matériaux. Son seuil de détection est également plus faible (environ 50 ppm), ce qui en fait un outil performant pour l'analyse des gradients de composition chimique dans un échantillon. Elle repose sur la comparaison entre les photons X émis par l'échantillon sous le faisceau d'électrons, et une référence de composition donnée. Le paramètre mesuré pour les photons est dans ce cas la longueur d'onde, qui est obtenue par diffraction sur un cristal analyseur. Le précision de la mesure est d'environ 50 ppm et cette technique ne fonctionne que pour les éléments plus lourds que le bore.

Comme toutes les méthodes utilisant un faisceau d'électrons, la microsonde WDS génère des phénomènes de charge sur les échantillons isolants, ce qui impose une préparation spécifique. Les échantillons sont donc enrobés à chaud dans une résine conductrice au carbone (Konductomet de Buehler), et doivent aussi subir un bref flash au carbone, ceci afin d'obtenir une conduction en surface sans pour autant perturber la mesure par un dépôt trop épais. En raison de cette préparation, toute quantification du carbone est impossible sur des échantillons isolants.

I.3.c.v. Mesure de dureté par indentation

Le principe général de ces mesures est de déterminer la dureté d'un matériau par la trace laissée par un pénétrateur (de forme variable selon la méthode), lorsqu'on l'applique avec une certaine force contre la surface de l'échantillon testé. De nombreuses méthodes d'essai sont utilisées (François 1996) (Felder 2005) (François 1984) (Brinell, Vickers, Rockwell...), chacune ayant sa propre échelle de dureté correspondante. Il convient cependant de noter que toutes ces techniques nécessitent des conditions proches : une surface plane et polie, d'autant plus que le matériau testé est dur (ce qui conduit à une empreinte plus petite, donc moins visible); une surface d'échantillon perpendiculaire au pénétrateur; une dureté homogène sur la zone testée.

Microdureté Vickers

Les mesures de microdureté sont réalisées par pénétration d'une pyramide de diamant à base carrée dont l'angle entre les faces est de 136°. Le diamant permet de tester les matériaux les plus durs sans déformation notable de la pyramide, ce qui autorise la mesure sur les céramiques par exemple. Les avantages de cette échelle de dureté sont une valeur constante de dureté quelque soit la charge, et sa validité pour tout matériau. Dans la pratique, une force donnée est appliquée sur le pénétrateur (d'autant plus grande que le matériau est dur) pendant une durée de 5 secondes (afin de limiter les effets de déformation transitoires), puis les diagonales de l'empreinte carrée obtenue sont mesurées. La dureté Vickers est donnée par la formule suivante, qui correspond au rapport entre la force appliquée et la surface de l'empreinte (à une constante près) :

$$HV = 0{,}102 \cdot \frac{2 \cdot F \cdot \sin\left(\frac{136°}{2}\right)}{d^2} = 1{,}8544 \cdot 0{,}102 \cdot \frac{F}{d^2}$$

avec d la diagonale de l'empreinte en mm et F la force appliquée en N.

En raison de la difficulté à obtenir des condition optimales pour la mesure de dureté, les résultats proposés sont issus de moyennes effectuées sur 20 points distincts, en éliminant les deux valeurs les plus extrêmes.

Toutes les étapes de la mesure de dureté sont regroupées en un seul appareil et réalisées sur un microduromètre Matsuzawa MXT70.

I.3.c.vi. Essais de compression uniaxiale

De nombreux types d'essais mécaniques permettent d'obtenir les propriétés des matériaux. Dans cette étude, le choix s'est porté sur la compression uniaxiale pour plusieurs raisons : d'une part, la forme cylindrique des échantillons obtenus par métallurgie des poudres est bien adaptée à ce type d'essai, ce qui permet d'éviter l'ajout d'une étape d'usinage à la préparation des éprouvettes; de plus, ce type d'essai se rapproche du test d'impact utilisé pour caractériser la résistance mécanique de composites multicouches.

Les éprouvettes de compression sont obtenues à partir d'échantillons cylindriques selon le protocole suivant :

- polissage des faces circulaires à l'aide d'un plateau diamanté de grain 40 µm, pour limiter au maximum les frottements lors de l'essai et assurer le parallélisme des faces

- l'échantillon est enroulé dans environ 4 épaisseurs de Téflon, ce qui permet de diminuer encore davantage les frottements, ce qui est confirmé par la forme quasi cylindrique des éprouvettes après essai

- l'éprouvette est mise en place avec une précharge de 1kN, afin de débuter l'essai sans réarrangement des tas

Traitement des courbes

Les données obtenues après l'essai sont la force appliquée et le déplacement enregistré. Connaissant la section initiale de l'éprouvette, la force peut facilement être convertie en contrainte, alors que l'obtention de la déformation du matériau nécessite premièrement de prendre en compte l'élasticité de la machine, puis l'écrasement du Téflon. La déformation est alors obtenue par le rapport entre le déplacement corrigé et la hauteur initiale d'échantillon.

Les valeurs typiques de déformation appliquées lors des essais sont de 10%, avec une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}=0{,}1\ s^{-1}$. La machine utilisée est une presse Schenck.

I.3.c.vii. Mesure de modules élastiques par propagation d'ultrasons

La simulation par éléments finis d'un matériau nécessite la connaissance de ses différentes constantes mécaniques, particulièrement en élasticité. Or, la vitesse de propagation des ondes sonores dans un solide est liée à ces propriétés. Il est ainsi possible de déterminer ces constantes mécaniques par une mesure du temps mis par une onde sonore pour traverser un échantillon, et ce, de manière non destructive. Le choix des ondes ultrasonores (100 kHz – 10 MHz) pour cette mesure est lié au fait que ces ondes ne se propagent pratiquement pas dans l'air, ce qui permet d'éviter les interactions avec le milieu environnant les échantillons. Il est possible de distinguer deux types d'ondes (Wanin 2001) qui ensemble donnent accès aux constantes mécaniques :

- les ondes longitudinales (mouvement des atomes dans le même sens que la direction de propagation), aussi appelées ondes de compression. Leur vitesse de propagation vaut :

$V_L=\sqrt{\frac{E\cdot(1-\sigma)}{\rho\cdot(1+\sigma)\cdot(1-2\cdot\sigma)}}$ avec E, σ et ρ les module d'Young, de Poisson et densité apparents (liés à l'échantillon poreux, non au matériau massif le constituant)

- les ondes transverses (déplacement des atomes normal à la direction de propagation), aussi nommées ondes de cisaillement.

$V_T = \sqrt{\frac{E}{\rho \cdot (1+\sigma)}}$ avec E, σ et ρ les module d'Young, de Poisson et la densité apparents

Connaissant ρ, ce système de deux équations permet d'extraire les valeurs apparentes des modules d'Young et de Poisson.

En pratique, deux émetteurs (qui servent aussi de capteurs) ultrasonores de type longitudinal et transverse sont utilisés successivement sur des échantillons cylindriques aux surfaces polies et parallèles (de manière à obtenir une réflexion normale des ondes et à limiter leur dispersion). La hauteur des échantillons étant connue, il est possible de déterminer la vitesse de propagation des ondes par une mesure du temps leur étant nécessaire pour effectuer un aller-retour dans l'échantillon (obtenue à l'aide d'un oscilloscope).

Chapitre II : Étude du frittage de composites simples alumine / acier

II.1. Frittage de composites à matrice d'acier inoxydable et inclusions sphériques d'alumine

Dans cette partie seront étudiés les effet de l'adjonction d'inclusions sphériques *déjà frittées* (et chimiquement inertes) sur la compaction et le frittage d'une matrice d'acier 316L. Pour ce faire, des matériaux modèles constitués d'une matrice métallique et d'une inclusion céramique unique ont été élaborés, et l'effet de la présence d'inclusions multiples structurées ou disposées aléatoirement a été étudié à la fois expérimentalement et par simulation numérique. Ceci a permis la mise en évidence de divers phénomènes de gradient de densité autour de l'inclusion. Enfin, une courte étude microstructurale des interfaces métal / céramique dans ces composites a été menée, afin de suivre leur cohésion.

II.1.a. Premiers essais : analyse qualitative de la compaction

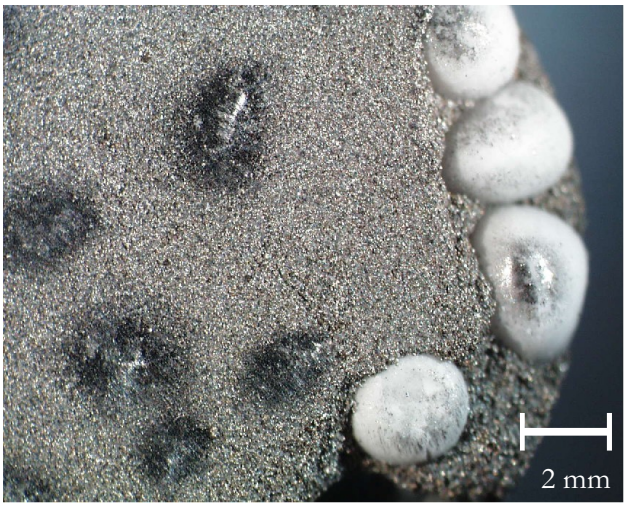
Des essais préliminaires ont été menés, consistant en la réalisation d'un mélange entre poudre d'acier inoxydable 316L et 30% en volume de billes sphériques d'alumine frittées. Après compaction, les échantillons présentent un aspect très hétérogène (voir les photographies prises à la loupe binoculaire du Tableau 7). Les caractéristiques observées sont les suivantes :

- les billes céramiques présentes dans les angles des échantillons ne sont pas recouvertes de métal compacté. Ce phénomène est probablement lié à un effet de voute de la particule céramique, qui empêche la compaction de la poudre métallique située entre elle et les poinçons (Tableau 7-1).

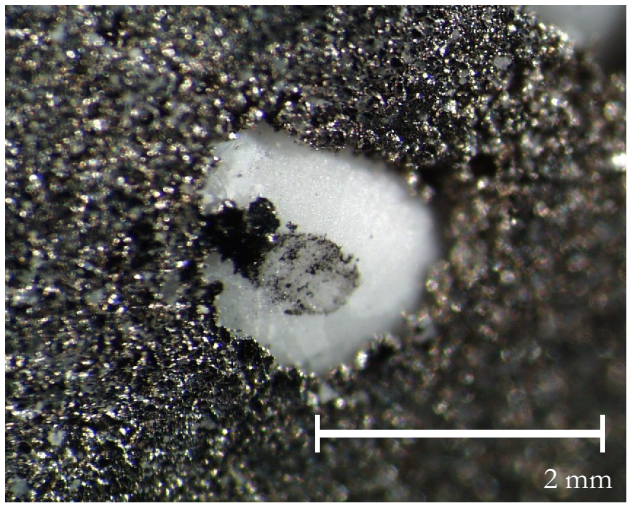
- les sphères proches de la surface de l'échantillon entrainent une déformation importante du métal en surface, qui paraît beaucoup plus dense que dans les zones avoisinantes (Tableau 7-4). Ces points marquent des pression locales très importantes lors de la compaction, pouvant aller jusqu'à laisser des traces permanentes dans les poinçons utilisés.

- les inclusions recouvertes par une fine couche de métal avant compression (Tableau 7-2) ne sont pas recouvertes après celle-ci de métal dense. Il s'agit là encore vraisemblablement d'un effet de voute de la particule qui limite la compaction locale de la poudre, qui est alors perdue lors de l'éjection.

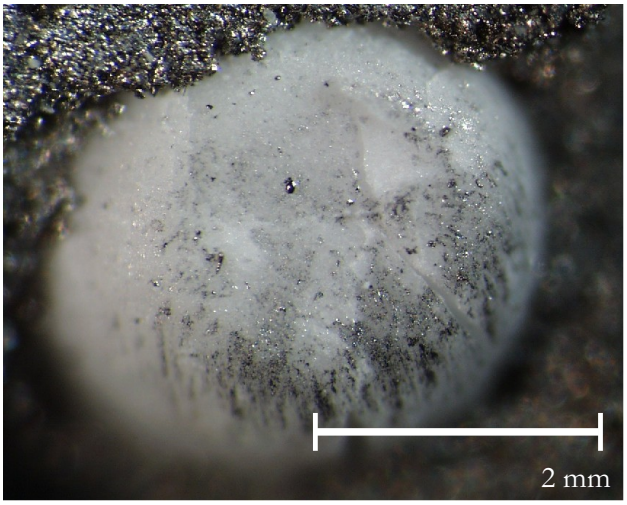
- les billes céramique directement en contact avec les poinçons subissent apparemment de hautes pression, pouvant conduire à leur écrasement partiel (Tableau 7-3) ou même à leur éclatement (Tableau 7-5), la présence de cavités dans les sphères céramique facilitant ce type de dommage. Ce type de phénomène est également visible quand deux particules sont en contact sur une même ligne verticale de l'échantillon.



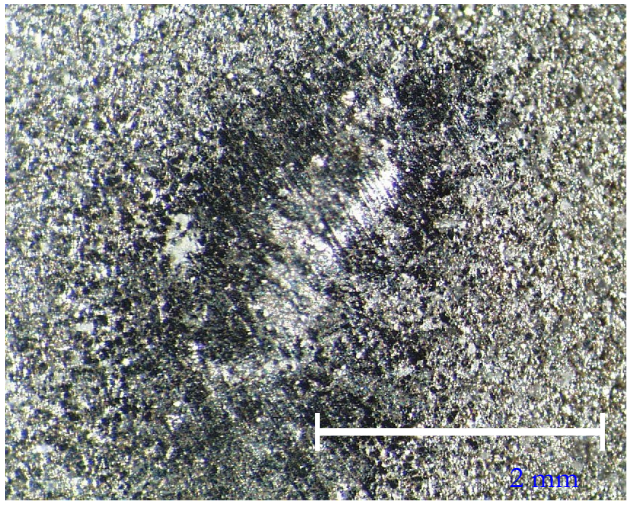
1 - Vue globale de la surface supérieure



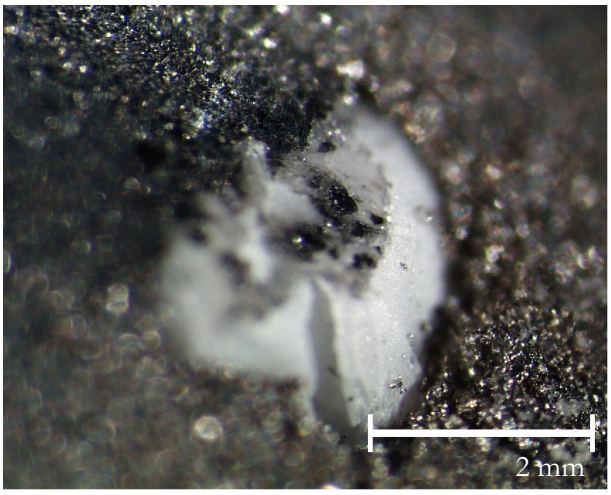
2 - Enchâssement des inclusions dans la matrice



3 - Écrasement de la surface des sphères d'alumine



4 - Zone d'acier écroui en surface d'une sphère céramique sous-jacente



5 - Rupture des sphères d'alumine

Tableau 7 : Aspect de surface d'échantillons à vert d'acier 316L avec des inclusions d'alumine (30% vol.)

II.1.b. Modélisation de la compaction

La modélisation de la compaction par éléments finis présentée dans cette partie a été développée par Yann Leguennec du Laboratoire Sols Solides Structures Risques du groupe Grenoble INP, et est détaillée plus précisément dans le manuscrit de sa thèse. Les différents paramètres mécaniques utilisés sont ceux d'une matrice d'alliage à base de fer et d'inclusions de carbure de tungstène (voir Tableau 8), l'objectif étant une compréhension des mécanismes généraux conduisant aux observations expérimentales précédentes, sans quantification précise de ces derniers. La géométrie de la pièce est un cylindre de 8 mm de diamètre au moins pour 10 mm de haut, avec des inclusions sphériques de 2 mm de diamètre.

% masse	**Alliage à base fer**	**Carbure de tungstène**
Fe	90,6 %	6,5 %
WC	6,8 %	91,4 %
C	0,6 %	0,1 %
PEG (plastifiant)	2 %	2 %

Tableau 8 : Composition massique des poudres utilisées dans le modèle de compaction

La simulation numérique des champs de contraintes et de densité dans les composites à vert a mis en évidence les éléments suivants :

- la présence d'une bille céramique proche d'un angle de la pièce génère une densité à vert plus faible dans ce dernier (voir Figure 22). Ceci correspond bien aux observations expérimentales, qui montrent que la densité en de tels points n'est pas suffisante pour assurer la cohésion de la poudre. Cet effet est amplifié par les plus faibles densités obtenues dans les angles inférieurs de la pièce par rapport à la partie supérieure.

- l'empilement de billes sur une même ligne coaxiale avec l'axe de révolution conduit à une densification accrue en colonne, alors que le matériau situé entre deux telles colonnes est moins dense (voir Figure 23). Il s'agit d'un effet de voute difficile à constater expérimentalement, mais qui montre que les zones où les billes sont empilées verticalement supportent les contraintes appliquées à tout l'échantillon.

- la présence de billes proches de la surface entraîne, de manière similaire, une localisation des contraintes (voir Figure 24). Celle-ci est d'autant plus intense que les billes sont peu nombreuses (700 MPa pour une bille, 650 MPa pour trois, avec une pression de mise en forme globale de 600 MPa).

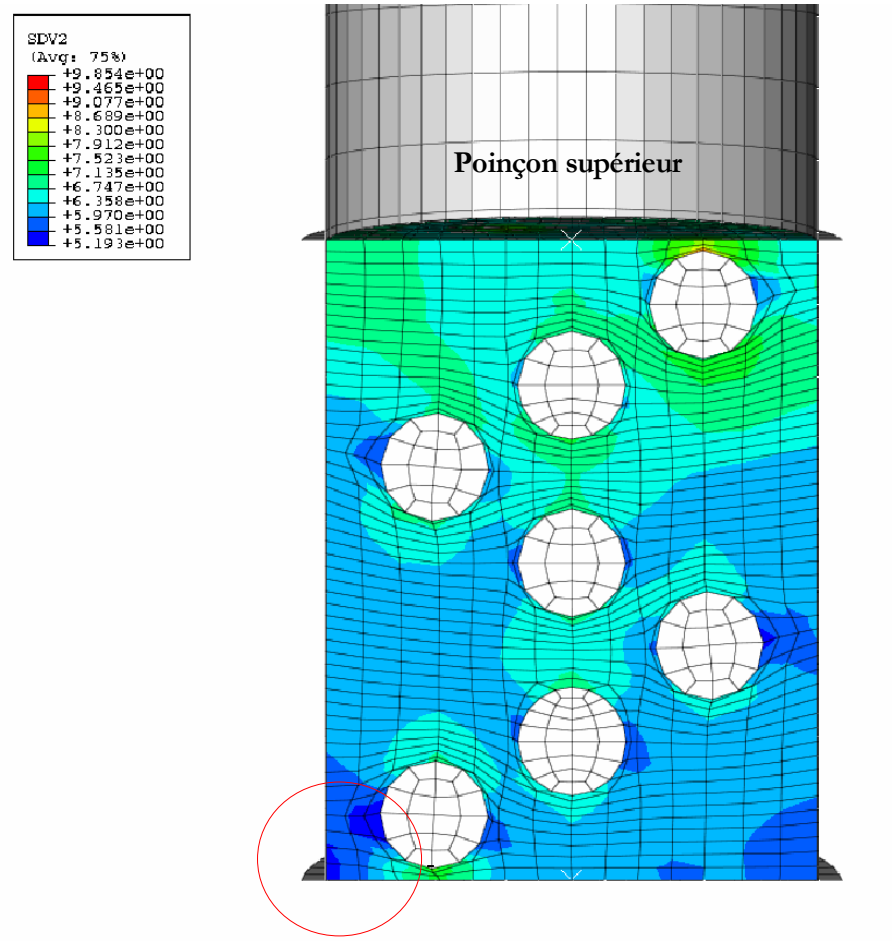


Figure 22 : Diminution locale de la densité lors de la présence d'une bille céramique dans un angle de la pièce (- 15% de densité relative par rapport aux zones voisines) - compaction uniaxiale simple - matrice sans frottement (desité en g/ cm³)

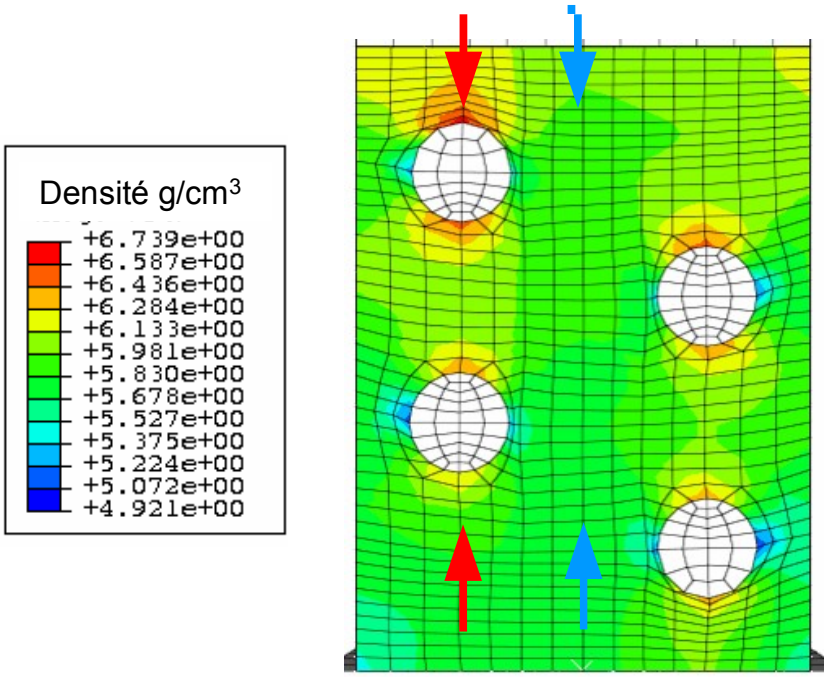


Figure 23 : Effet de densification en colonnes lors de la présence de billes superposées (flèches bleues : colonne moins dense – flèches rouges : densité accrue)

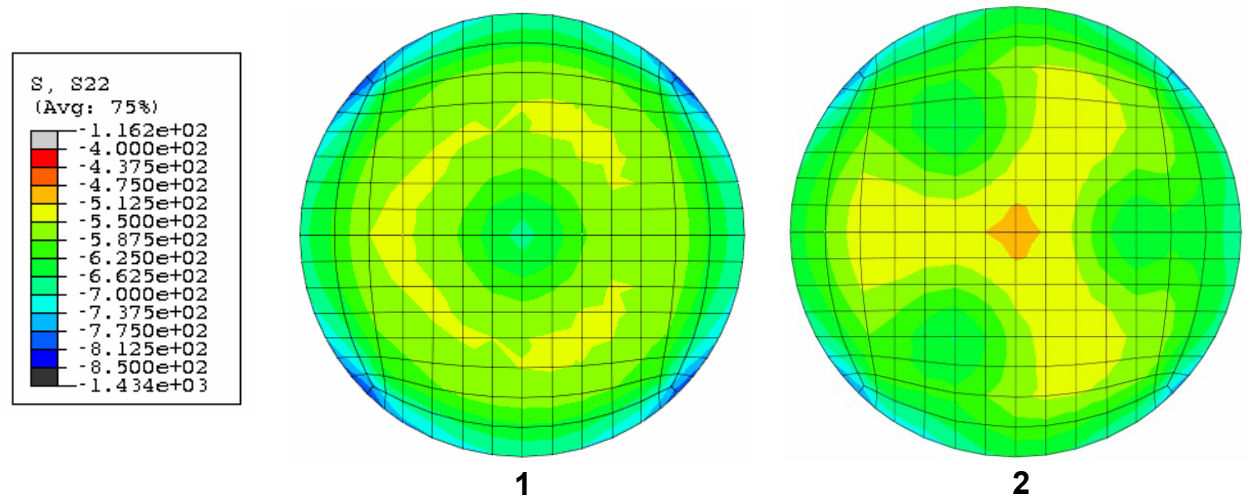


Figure 24 : Localisation des contraintes de compression en présence de billes proches de la surface (valeurs indiquées en MPa)

(1: une bille – 2 : 3 billes)

- un matériau modèle ne contenant qu'une bille et compressé sans frottement a mis en évidence la zone de la matrice perturbée par la présence de l'inclusion (voir Figure 25). Il a été ainsi démontré que le gradient de densité présent après compaction autour d'une inclusion ne dépend pas de la pression de mise en forme (190 et 600 MPa), et s'opère différemment selon les axes : augmentation de la densité dans la direction axiale, diminution selon la direction radiale. La taille de la zone de la matrice affectée par la bille est donc de l'ordre du rayon de l'inclusion axialement et du demi rayon de l'inclusion radialement (voir Tableau 9).

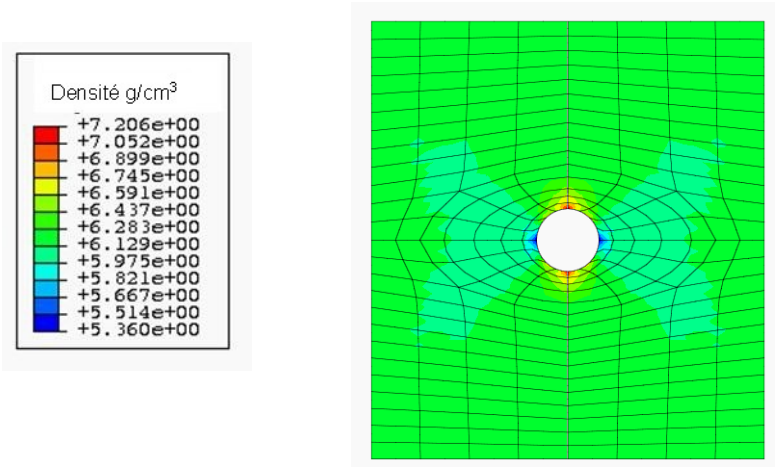
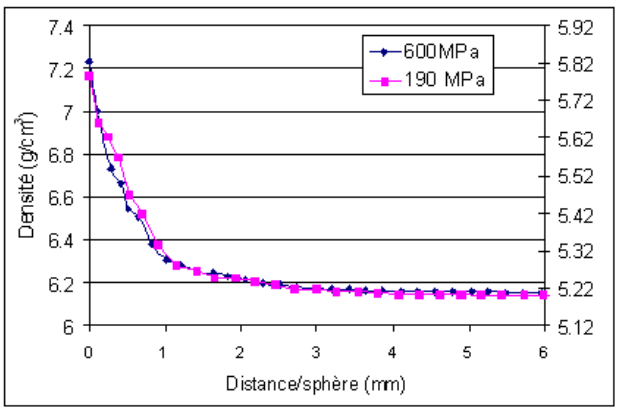
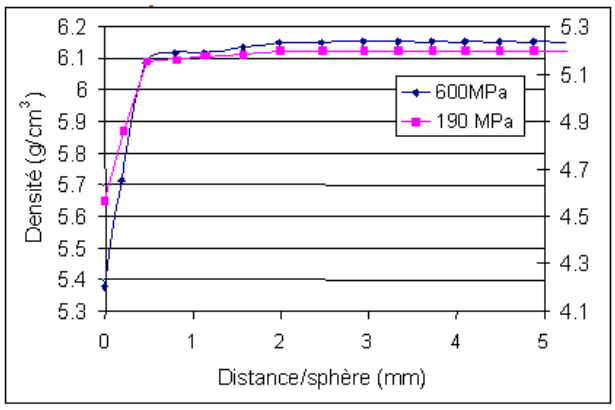


Figure 25 : Zone perturbée de la matrice lors de l'introduction d'une inclusion céramique sphérique



Gradient axial



Gradient radial

Tableau 9 : Gradient de densité dans un échantillon à vert autour d'une inclusion sphérique

II.1.c. Frittage des composites à inclusions

Les résultats de la simulation concernant la zone perturbée par la présence d'une inclusion élastique sphérique dans une matrice plus ductile ne peuvent être confirmés expérimentalement sur des composites à vert en raison des grandes difficultés qu'engendre la coupe et l'observation de tels matériaux. Des échantillons modèles (matrice acier 316L) contenant une bille d'alumine de 2 mm ont donc été réalisés et frittés, afin de déterminer les conséquences des gradients de densité à vert sur le composite final. Pour ce faire, la pièce (cylindre diamètre 12 mm, hauteur 10 mm, bille placée au centre) a été coupée selon un plan défini par son axe de révolution et un rayon, à l'aide d'une scie diamantée, puis enrobée et polie. L'observation de la coupe en microscopie optique, couplée à des techniques d'analyse d'image (détaillées en Annexe 4 p178), a permis la réalisation de cartographies de densité locale de la matrice autour de l'inclusion (voir Figure 26).

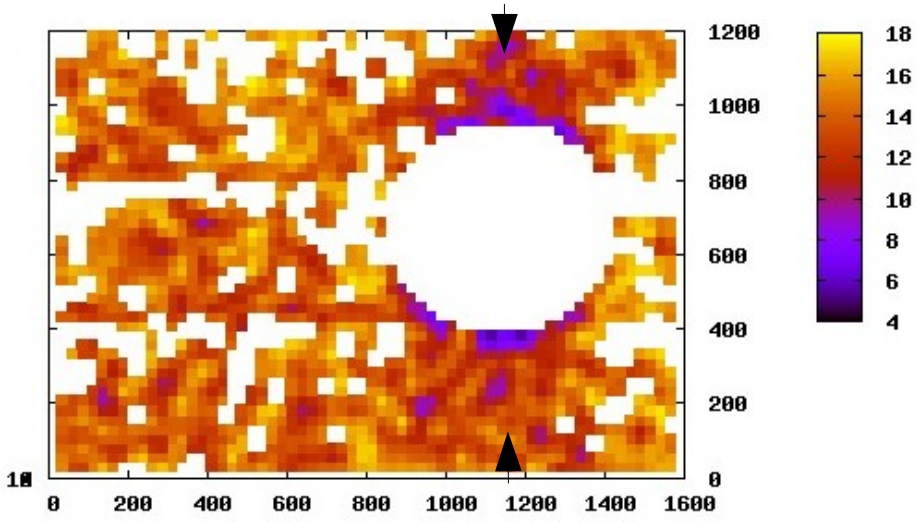


Figure 26 : Cartographie expérimentale de densité d'une matrice d'acier 316L frittée autour d'une bille d'alumine (échelle indiquant le taux de porosité surfacique en % - en blanc : porosité supérieure à 18% - flèches : sens de compaction) - vue partielle

Les observations expérimentales confirment donc les résultats des modèles numériques concernant l'accroissement de densité de la matrice au-dessus et en-dessous de l'inclusion, bien que l'augmentation latérale de la porosité prévue par les modèles soit moins évidente. Elles montrent également que ces gradients de densité initiaux sont suffisamment importants pour se maintenir après frittage, et donc avoir une influence sur la tenue mécanique du composite.

II.1.d. Interfaces métal / céramique

Les observations en microscopie électronique à balayage des interfaces entre la matrice métallique et les inclusions céramiques des échantillons ne montrent pas de liaison particulière entre les deux (voir Tableau 10-1). De la même manière, la microstructure du métal ne semble pas affectée par la présence de la céramique (en dehors de la densité locale qui varie, même taille de grains et densité de macles – voir Tableau 10-2). Le sertissage de l'inclusion dans la matrice est donc uniquement assuré par la rugosité des billes céramiques et la ductilité du métal, ce qui favorise les déchaussements en cas d'endommagement de l'acier, et qui confirme les difficultés à créer des interfaces solides par métallurgie des poudres entre métal et inclusions céramiques non réactives mentionnées dans la littérature (Mesrati et al. 2004).

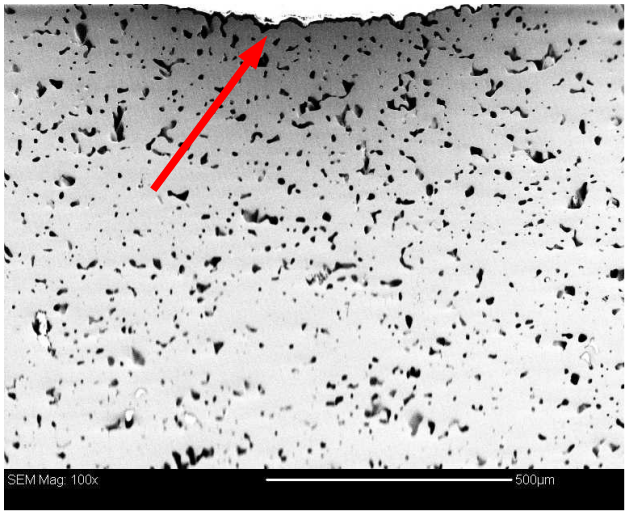
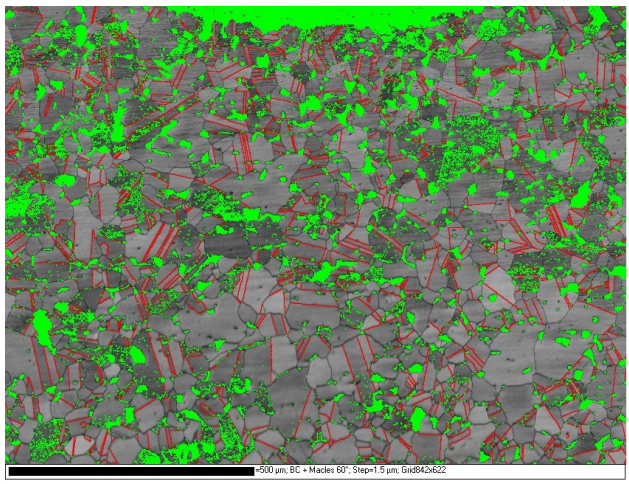
	
1 - Absence de cohésion aux interfaces métal / céramique (MEB)	2 – Absence de modification de la structure de l'acier 316L (MEB – EBSD – noir : joints de grains; rouge : joints de macles)

Tableau 10 : Observations MEB des interfaces métal / céramique

Conclusions

Les différents éléments mis en évidence dans cette partie ont permis de déterminer quelques caractéristiques de l'interaction entre une matrice d'acier 316L et des inclusions sphériques d'alumine, notamment du point de vue des gradients de densité générés, ainsi que de la tenue des interfaces. Ces caractéristiques seront à la base du choix d'une répartition géométrique des billes optimisée pour la réalisation pratique de composites architecturés (voir chapitre 4).

II.2. Frittage de composites dispersés acier inoxydable / alumine

Dans cette partie, on s'intéressera au frittage de composites acier inoxydable / alumine de type dispersés, avec dans un premier temps une mise en évidence de phénomènes et paramètres ayant un impact important sur la densification du matériau (atmosphère de déliantage notamment), puis une étude plus poussée des conditions d'apparition de ces effets, mettant en lumière une corrélation entre structure de la phase métallique et densité; pour terminer par une proposition de mécanisme pouvant expliquer les différentes observations. La caractérisation du matériau final sera également abordée, concernant notamment la microstructure de l'alumine, et la cohésion des interfaces métal/céramique. Il sera finalement fait mention de l'effet de paramètres moins critiques sur le frittage de tels composites, comme l'application d'une pression ou la modification du cycle thermique.

II.2.a. État initial des échantillons

Les densités à vert d'échantillons composites acier 316L / alumine dispersés ont été mesurées pour différentes fractions de métal, ceci afin de connaître l'état initial du matériau avant frittage. Ces données ont été obtenues par mesure géométrique et pesée (voir Chapitre I). Il est ainsi visible que la densité des composites dispersés suit une loi des mélanges vis-a-vis de la fraction d'acier contenue, pour des pressions de mise en forme supérieures ou égales à 400 Mpa (voir Tableau 11). Dans le cas de pressions plus basses, la non-linéarité de l'évolution couplée à des difficultés de reproductibilité ne permet pas une étude rigoureuse : de telles pressions ne seront donc pas utilisées dans la suite de l'étude.

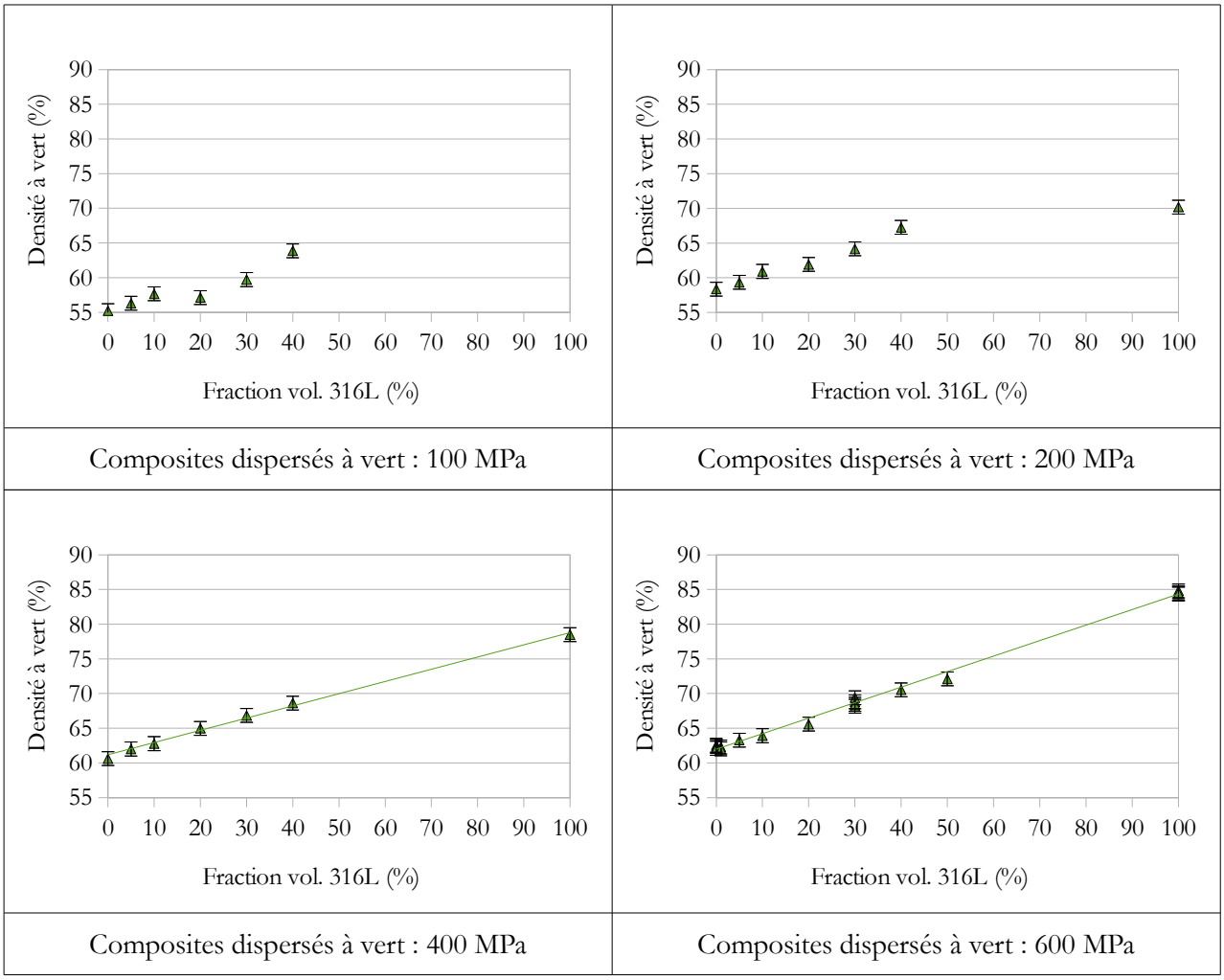


Tableau 11 : Effet de la pression de mise en forme sur la densité à vert de composites dispersés

II.2.b. Densité des composites consolidés

Une première approche des effets du frittage sur les composites 316L/alumine a été obtenue par mesure de la densité des différents matériaux frittés à 1410°C pendant 4 heures (sous argon hydrogéné). Pour ce faire, plusieurs séries d'échantillons ont été testées, pour des fractions d'acier variant de 0 à 100%, des pressions de mise en forme de 400 et 600 MPa et des atmosphères de déliantage distinctes (argon hydrogéné à 10% et air). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 12.

Note : on suppose ici l'absence de toute réactivité chimique dans le système lors du frittage, ce qui permet le calcul de la densité théorique (et donc de la densité relative) des échantillons.

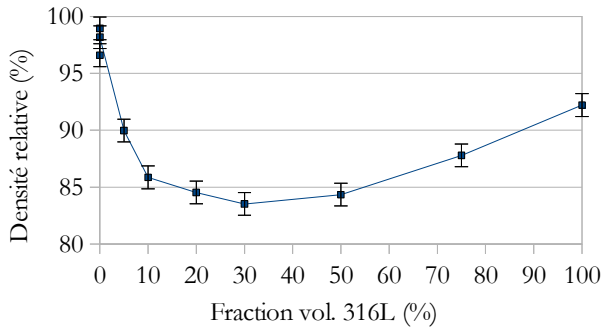
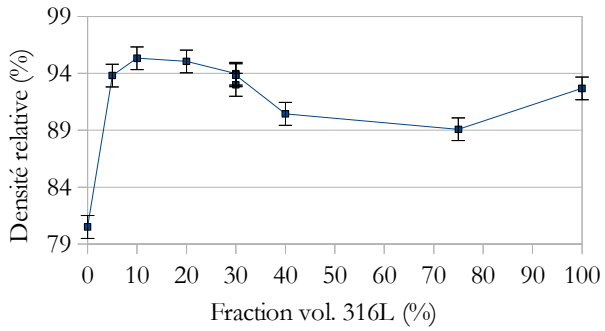
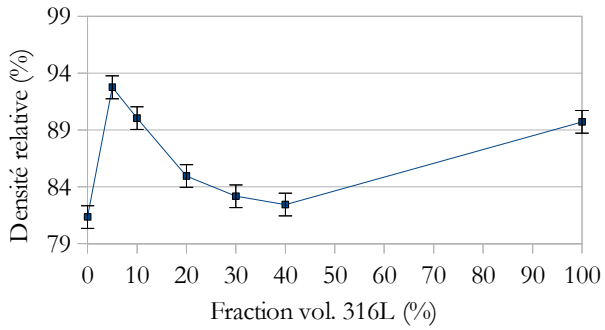
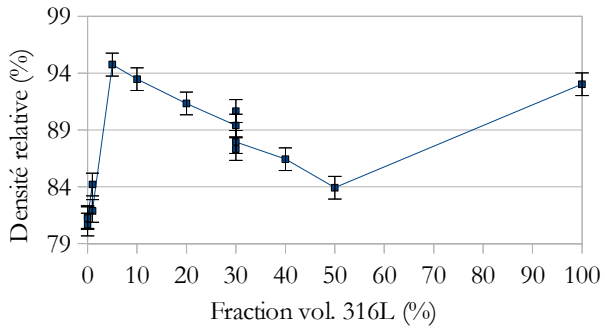
	
Pression de mise en forme : 600 MPa - Déliantage Air (1)	Pression de mise en forme : 600 MPa - Déliantage Ar/H_2 10% - Première série d'essais (2)
	
Pression de mise en forme : 400 MPa - Déliantage Ar/H_2 10% (3)	Pression de mise en forme : 600 MPa - Déliantage Ar/H_2 10% - Seconde série d'essais – Test de reproductibilité (4)

Tableau 12 : Effet de la fraction volumique d'acier, de la pression de mise en forme et de l'atmosphère de déliantage sur la densité des composites dispersés

Ces données mettent en évidence plusieurs phénomènes :

- si la *reproductibilité des densités* frittées est assurée pour l'alumine et l'acier inoxydable purs, ce n'est *plus le cas pour des compositions intermédiaires* (comme 30% acier / 70% alumine; voir Tableau 12 - (4)). Ce phénomène pourrait être lié à une plus grande sensibilité des mélanges de poudres aux conditions environnementales de frittage. En conséquence, seule l'allure générale des courbes pourra être discutée par la suite.

- le *paramètre primordial* contrôlant la densité du composite est *l'atmosphère de déliantage*. En effet, l'évolution de la densité avec la fraction d'acier (entre 0 et 50%) est strictement décroissante dans le cas d'un déliantage sous air, mais présente un pic de densification pour l'atmosphère d'argon hydrogéné. Pour des compositions riches en acier inoxydable (supérieures ou égales à 50%), aucun effet du déliantage (air ou atmosphère réductrice) n'est mesurable (superposition des courbes (1) et (4) du Tableau 12).

- une très grande disparité de densité est observée pour l'alumine selon les conditions de déliantage (98% sous air et 80% sous argon hydrogéné, (1) et (4) - Tableau 12). Ceci suggère un *effet inhibant* du déliantage sous argon hydrogéné sur la densification de l'alumine pure; cet effet inhibant semble contrebalancé par un autre phénomène en présence de métal, puisque des densités importantes sont tout de même obtenues pour des fractions métalliques autour de 5%.

- la comparaison de deux séries d'échantillons réalisées a priori dans les mêmes conditions (Tableau 12 - (2) et (4)) et déliantées sous argon hydrogéné, montre des différences importantes, notamment au niveau du pic de densité (situé à 10% de 316L dans un cas et 5% dans l'autre), ainsi que sur l'allure générale de la courbe. Considérant la grande sensibilité à l'atmosphère de déliantage mentionnée précédemment, et la présence d'un défaut d'étanchéité du four lors du déliantage de la première série d'essais (2), on ne considérera par la suite que la seconde série, qui a été obtenue dans des conditions expérimentales mieux contrôlées.

- dans le cas d'un *déliantage sous air*, un *effet "antisynergique"* est observé pour le composite, quelle que soit sa fraction d'acier inoxydable (les densités obtenues sont toujours inférieures à celles calculées par une loi de mélange). Cette observation évoque fortement l'effet inhibant de l'oxyde de chrome sur le frittage de l'alumine mentionné dans la littérature et détaillé dans la bibliographie, la densité finale diminuant lors de l'ajout d'acier inoxydable, donc de chrome. Le déliantage sous air peut favoriser la formation d'oxydes en contact avec l'alumine, mais la quantité obtenue ne semble pas suffisante pour être détectable de manière formelle par diffraction des rayons X (ce qui est cohérent avec une épaisseur de la couche d'oxyde formée spontanément de l'ordre de quelques nanomètres).

- enfin, une pression de mise en forme plus faible ((3) et (4) - Tableau 12) conduit à des densités d'autant plus diminuées que la fraction métallique du composite est importante (passage de 93 à à 90% pour 600 et 400 MPa respectivement). Il convient de noter que ce résultat est difficile à confirmer en raison des difficultés de reproductibilité mentionnées plus tôt, mais qu'il semble logique en regard de l'évolution des densités à vert avec la pression (voir Tableau 11, la densité à vert de l'alumine varie peu avec la pression, alors que l'acier inoxydable 316L est plus sensible à ce paramètre).

L'élément le plus important mis en évidence par l'étude de la densité après frittage des composites dispersés alumine / acier inoxydable est une *grande sensibilité à l'atmosphère utilisée lors du déliantage*. Cette constatation conduit à un questionnement sur l'origine et les propriétés de ce phénomène, notamment les mécanismes physico-chimiques permettant des variations de densification aussi importantes, ainsi que le stade du frittage durant lequel cet effet commence à apparaitre. Des techniques d'investigation plus poussées ont donc été utilisées afin de mieux cerner le phénomène.

II.2.c. Phénoménologie en montée de température

Dans l'optique de déterminer la température à laquelle les composites métal/céramique déliantés sous argon hydrogéné commencent à se comporter différemment, le cycle thermique classique menant à un palier de 4 heures à 1410°C a été interrompu vers 1375°C et 1175°C (voir Figure 27). La courbe obtenue à 1175°C ne montre pas les inflexions caractéristiques, alors que celle obtenue vers 1375°C présente un pic de densification autour de 5% d'acier. Il s'ensuit que la différenciation entre le frittage des composites déliantés sous air et ceux sous argon hydrogéné se manifeste lors du frittage entre 1175 et 1375°C; il s'agit d'un phénomène lié à des températures assez élevées.

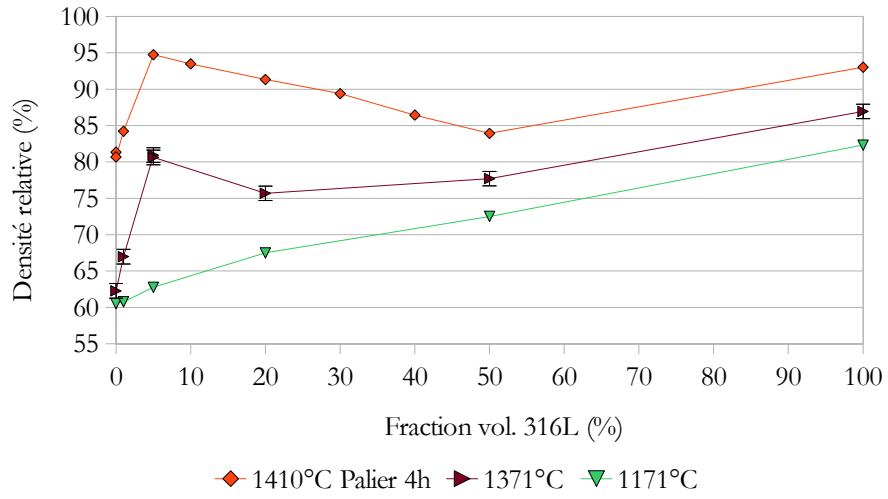


Figure 27 : Effet de l'interruption du cycle thermique sur la densification de composites acier 316L / alumine

II.2.d. Microstructures de l'acier 316L dans les composites

L'observation des microstructures de la phase métallique des composites a été menée avec l'espoir que la structure de l'acier pourrait révéler l'histoire thermomécanique du matériau de manière plus précise. Pour ce faire, des techniques de microscopie optique (contraste interférentiel, attaque chimique) et électronique (analyse EDS) ont été utilisées.

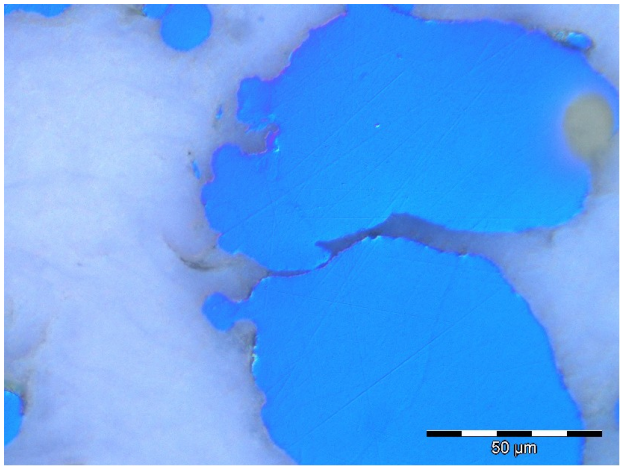


Figure 28 : 20% 316L – 80% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; contraste interférentiel

L'acier présent dans les composites délianté sous air présente un *aspect homogène* (voir Figure 28) en microscopie optique, à l'exception de joints de grains peu marqués. Une attaque chimique se fait de

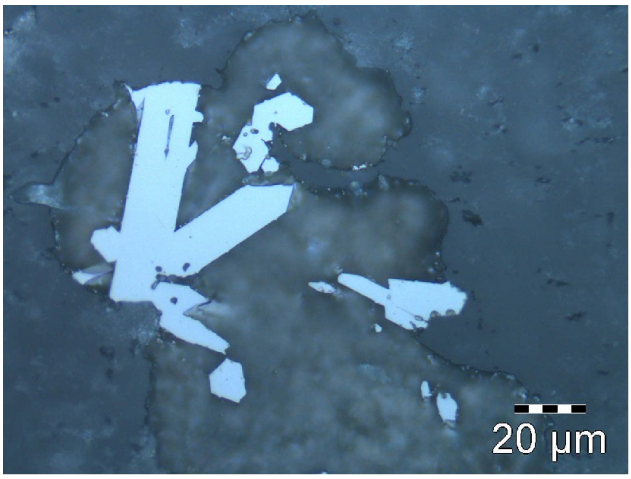


Figure 29 : 5% 316L – 95% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; attaque chimique + microscopie optique

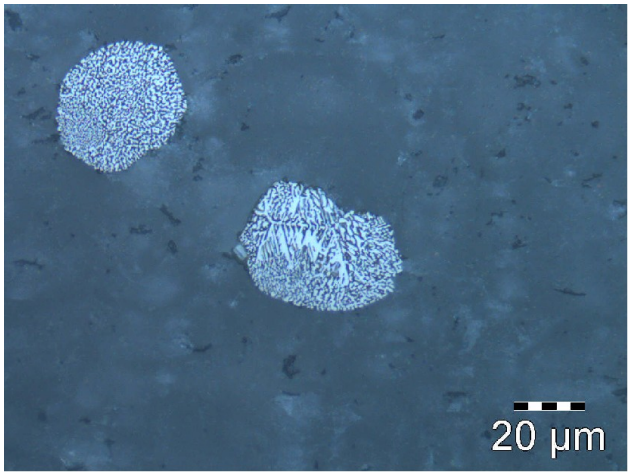


Figure 30 : 5% 316L – 95% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; attaque chimique + microscopie optique

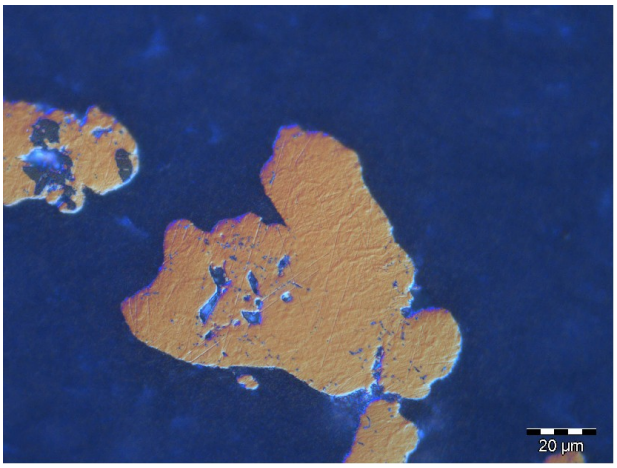


Figure 31 : 5% 316L – 95% alumine; déliantage Ar/H2 ; Frittage 1175°C; contraste interférentiel

manière homogène également. Cette constatation est vraie quelque soit la composition du composite observé (voir Annexe 5 p180). Dans le cas de composites frittés sous atmosphère d'argon hydrogéné, les structures générées sont beaucoup plus variées, et semblent dépendantes de la fraction de métal présente dans le matériau. Il est ainsi possible d'observer une phase plus résistante aux attaques chimiques et au polissage présentant un aspect maclé (voir Figure 29) ou dendritique (voir Figure 30) pour des composites à faibles teneurs en acier (entre 1 et 30% - voir Annexe 6 p182). Pour des fractions métalliques supérieures à 30%, la structure obtenue est homogène, similaire à l'aspect visible sur les échantillons déliantés sous air.

Les échantillons ayant subi un cycle thermique interrompu à 1375°C (déliantage argon hydrogéné) présentent les mêmes caractéristiques que ceux ayant subi le cycle de frittage complet. Dans le cas d'une interruption à 1175°C, les structures visibles entre 1 et 30% d'acier sont remplacées par un aspect grumeleux (plus particulièrement en contraste interférentiel – voir Figure 31 et Annexes 7 et 8 p184 et 185), pouvant être lié à la formation de petites particules d'une nouvelle phase, les grains métalliques des autres compositions restant homogènes.

Des essais de microdureté Vickers ont été menés sur la phase d'aspect maclé ou dendritique, ainsi que sur le métal l'environnant. La phase constituant les "macles" et "dendrites" (les termes étant utilisés pour décrire l'aspect, non les propriétés cristallographiques) est plus dure (1200 HV) que l'acier seul (100 HV – mesuré sur la poudre initiale), ce qui explique la différence de comportement au polissage, visible en contraste interférentiel.

Des informations plus précises sur la nature chimique de la phase dure obtenue ont été recueillies par analyse EDS et WDS :

- la phase dure montre une concentration en chrome beaucoup plus élevée que l'acier inoxydable initial (voir Figure 32). Le métal présent autour de cette phase est lui appauvri en chrome (*phénomène de macroségrégation du chrome*).

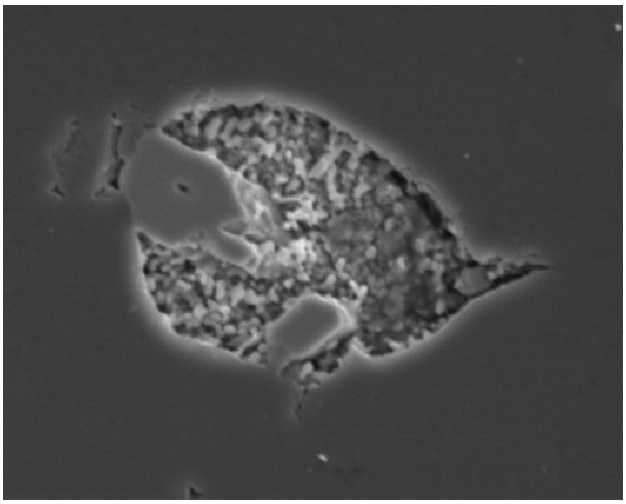
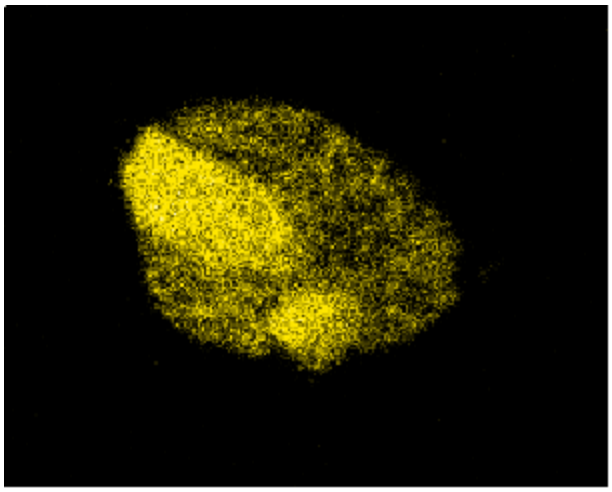
	
5% 316L + 95% alumine, cycle interrompu 1375°C, déliantage argon hydrogéné – MEB – électrons secondaires	5% 316L + 95% alumine, cycle interrompu 1375°C, déliantage argon hydrogéné – MEB – cartographie EDS du chrome

Figure 32 : Exemple de corrélation entre résistance à l'attaque chimique et macroségrégation du chrome

- les compositions de la phase "dendritique" ou "maclée" et du métal résiduel autour *ne sont pas fixées*; elles varient à plusieurs échelles, à la fois entre les échantillons, entre les particules métalliques d'un même échantillon, et à l'intérieur d'un grain métallique donné. Ce phénomène pourrait avoir deux origines : d'une part, la phase formée n'est pas nécessairement un composé défini, il s'agirait alors d'un alliage pouvant exister sur une certaine plage de taux de chrome (ou autoriser des compositions mixtes comme dans le cas d'intermétalliques); d'autre part, la technique de l'analyse EDS impose une zone d'interaction avec le matériau d'un micron cube, il est donc possible que les variations de compositions mesurées soient en fait liées à une épaisseur variable de la phase étudiée, qui conduirait à une moyenne de composition avec le matériau présent dessous.

- les échantillons déliantés sous argon hydrogéné et soumis à un cycle thermique interrompu à 1375°C et 1175°C présentent des macroségrégations de chrome plus ou moins apparentes, pour des fractions volumiques de métal comprises entre 1 et 30%. A 1375°C, l'aspect est tout à fait similaire à celui des échantillons ayant subi un cycle complet, alors qu'à 1175°C, la ségrégation est beaucoup moins prononcée (voir Figure 33).

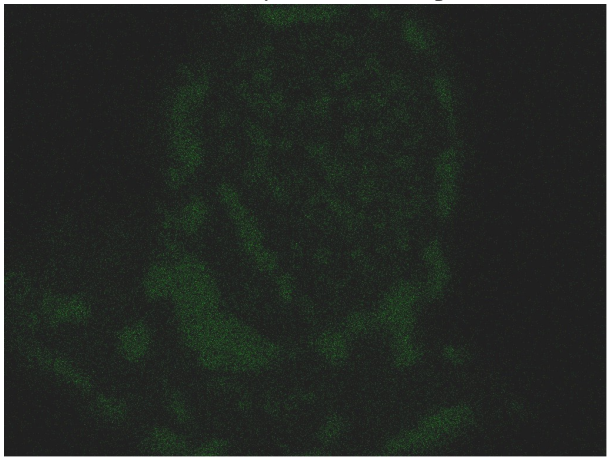


Figure 33 : Cartographie EDS du chrome dans une particule métallique - 5% 316L + 95% alumine - cycle interrompu à 1175°C

- les composites déliantés sous air (qui ne présentent donc pas de ségrégation apparente en microscopie optique) montrent une répartition du chrome parfaitement homogène dans la phase métallique (voir Annexes 9 à 12 p186).

La nature de la phase riche en chrome, observée lorsque les composites déliantés sous argon hydrogéné présentent une densité élevée, a été déterminée par diffractométrie de rayons X (voir Annexe 13 p191). Il s'agit de carbures de type M_7C_3., ce qui pourrait expliquer les variations de taux de chrome mesurées par une substitution plus ou moins importante du chrome par le fer dans ce composé. La présence de ces carbures n'a cependant pu être confirmée que pour certains échantillons ayant subi un cycle thermique complet à 1410°C pendant 4h. Ce phénomène peut avoir deux origines : d'une part, la formation des carbures peut être tardive durant le cycle thermique, avec une concentration progressive du chrome (visible dès 1175°C) préalable; d'autre part, étant donnée la faible quantité de carbures formés (estimée visuellement autour de 1% en volume du matériau), la sensibilité de la technique de diffraction des rayons X peut n'être pas suffisante pour détecter leur présence de manière fiable.

Les conditions d'apparition (atmosphère de déliantage) et la nature de la phase dure observée ayant été mises en évidence (voir Tableau 13), le mécanisme mis en jeu reste à déterminer. La présence de carbures ayant été confirmée dans la phase formée, et l'alliage d'acier inoxydable 316L contenant nominalement suffisamment peu de carbone pour éviter la formation de ce type de composés, le lien entre atmosphère de déliantage et présence éventuelle carbone résiduel a donc été étudié.

Fraction de 316L (% vol.)	Structures de ségrégation observées dans la phase métallique			
	Déliantage sous argon hydrogéné – 1175°C-cycle interrompu	Déliantage sous argon hydrogéné – 1375°C-cycle interrompu	Déliantage sous argon hydrogéné - 1410°C-4h	Déliantage sous air - 1410°C-4h
0	-	-	-	-
1	Macroségrégation du chrome	Carbures	Carbures	Homogène
5	Macroségrégation du chrome	Carbures	Carbures	Homogène
10	Macroségrégation du chrome	Carbures	Carbures	Homogène
20	Macroségrégation du chrome	Carbures (peu, aux joints de grains)	Carbures (peu, aux joints de grains)	Homogène
30	Macroségrégation du chrome	Carbures (peu, aux joints de grains)	Carbures (peu, aux joints de grains)	Homogène
40	Homogène	Homogène	Homogène	Homogène
50	Homogène	Homogène	Homogène	Homogène
75	Homogène	Homogène	Homogène	Homogène
100	Homogène	Homogène	Homogène	Homogène

Tableau 13 : Synthèse des conditions de ségrégation du chrome

II.2.e. Corrélation entre atmosphère de déliantage et taux de carbone résiduel

Le taux de carbone présent a été mesuré dans différents échantillons. Le carbone présent initialement dans les différentes poudres utilisées est indiqué dans le Tableau 14 (les ajouts organiques étant inclus), et a permis de contrôler qu'il s'agit bien de la fraction théorique attendue. Le taux de carbone contenu dans les différents ajouts organiques (voir Tableau 15) a été calculé à partir de la formule brute du composé (cas de l'Acrawax) ou de celle du motif élémentaire (dans le cas de polymères).

Dénomination poudre	Taux massique de carbone mesuré(%)	Taux massique théorique de carbone (%)
SM8-Inv	2,12	2,16
316L	0,76	0,77

Tableau 14 : Taux de carbone initiaux des différentes poudres

Ajout organique	Taux massique théorique de carbone (%)
PVA	55
PEG	55
Acrawax	77

Tableau 15 : Taux de carbone théoriques des ajouts organiques utilisés

L'effet du déliantage sur le taux de carbone a ensuite été mesuré pour les différentes poudres (Tableau 16).

Poudre	Déliantage Ar/H_2 10%	Déliantage air
SM8	0,86	0,027
SM8-2Inv	0,44	0,022
SM8-Inv	0,69	0,034
316L	0,043	0,023

Tableau 16 : Déliantage des poudres utilisées : effet de l'atmosphère sur l'élimination du carbone des ajouts organiques

Ces résultats mettent en évidence que :

- l'Acrawax se déliante aisément quelle que soit l'atmosphère. Cet effet pourrait être lié à la faible quantité initiale de carbone relativement à la quantité de poudre. La différence observée entre l'air et l'argon hydrogéné ne semble pas significative au regard de la reproductibilité expérimentale (voir infra).

- le PVA et le PEG réagissent très différemment selon l'atmosphère, le déliantage sous air étant 20 fois plus efficace que sous argon hydrogéné. En raison des difficultés de reproductibilité, il n'est pas possible d'affirmer que le taux initial de carbone ou le ratio PVA/PEG agissent de manière significative sur le taux de carbone résiduel (les échantillons de poudre ne pouvant être déliantés qu'un à la fois) mesuré.

Évolution :

L'observation d'échantillons déliantés et frittés simultanément, puis sortis du four à différents moments (ils ont donc tous subi la même atmosphère durant le cycle thermique) a permis de mettre en évidence une évolution du taux de carbone résiduel lors des différentes étapes du procédé de métallurgie des poudres, réalisées sous argon hydrogéné (voir Tableau 17). Ainsi, le taux de carbone diminue logiquement lors du déliantage, mais cette diminution se poursuit pendant le frittage du matériau. Cette observation amène à la conclusion que le déliantage n'est pas complet à 600°C, ce qui semble confirmé par (El-Morabit & Millet 1995) , qui signalent une décomposition des produits de la pyrolyse entre 600 et 1000°C. Il convient de signaler qu'à 1300°C, il est encore possible d'observer la présence de carbone sous la forme d'une couleur noire recouvrant l'échantillon (voir Figure 34), ce qui semble suggérer une fin de déliantage à plus haute température. En revanche, sous atmosphère oxygénée, aucune variation significative du taux de carbone

n'est enregistrée après déliantage; le maximum de carbone retiré est donc atteint lors de l'étape de déliantage et non pendant le frittage comme sous atmosphère réductrice.

	30% 316L + SM8 à vert	30% 316L + SM8 délianté (argon hydrogéné)	30% 316L + SM8 fritté
Taux massique de carbone (%)	1,46	0,29	0,17

Tableau 17: Évolution du taux de carbone lors d'un cycle de frittage complet

Un lien entre l'atmosphère de déliantage (elle même reliée à la densité du composite et aux microstructures de l'acier) et le taux de carbone résiduel a donc pu être mis en évidence. Cependant, des essais d'ajout de carbone sous forme de noir de fumée mélangé aux poudres n'a pas conduit à des résultats similaires en termes de densité et de structures, ce qui tend à prouver que la nature chimique et/ou la répartition du carbone dans l'échantillon ont également un impact sur le phénomène, bien que cet aspect n'ait pas été étudié plus avant.



Figure 34 : Résidus de carbone (cycle interrompu à 1300°C)

Reproductibilité :

La comparaison de deux échantillons d'acier inoxydable 316L déliantés sous argon hydrogéné dans les mêmes conditions a permis d'évaluer la reproductibilité du taux de carbone résiduel. Les valeurs obtenues sont 0,071% et 0,043% en masse. La précision des mesures de teneur en carbone étant très inférieure aux variations observées, les conditions de déliantage ne sont donc pas bien contrôlées. La température étant suivie en continu lors du déliantage, et le cycle thermique étant reproductible, le seul paramètre susceptible d'être à l'origine de telles différences est donc l'atmosphère utilisée. Ceci est probablement dû à l'adsorption de l'air lors de l'ouverture du four de déliantage, qui peut être plus ou moins importante selon la durée d'exposition. L'atmosphère résultante est donc, et ce en dépit du vide imposé dans le four avant le déliantage (10^{-3} mbar), plus ou moins réductrice d'une expérience à l'autre. Pour cette raison, l'atmosphère de déliantage peut être considérée comme le paramètre majeur agissant sur le carbone résiduel, et aucune investigation plus poussée sur les moyens de contrôler le taux de carbone résiduel n'a pu être menée. Ceci pourrait également expliquer les difficultés liées à la reproductibilité des taux de densification des échantillons présentant une composition mixte en métal et céramique, comme mentionné précédemment.

II.2.f. Taux de carbone et vitesse de frittage

Dans l'optique de déterminer la nature exacte de l'influence du carbone sur le frittage de matériaux composites dispersés, des mesures dilatométriques ont été menées sur des échantillons déliantés sous air et sous argon hydrogéné (voir Tableau 18 et Annexe 14 p192).

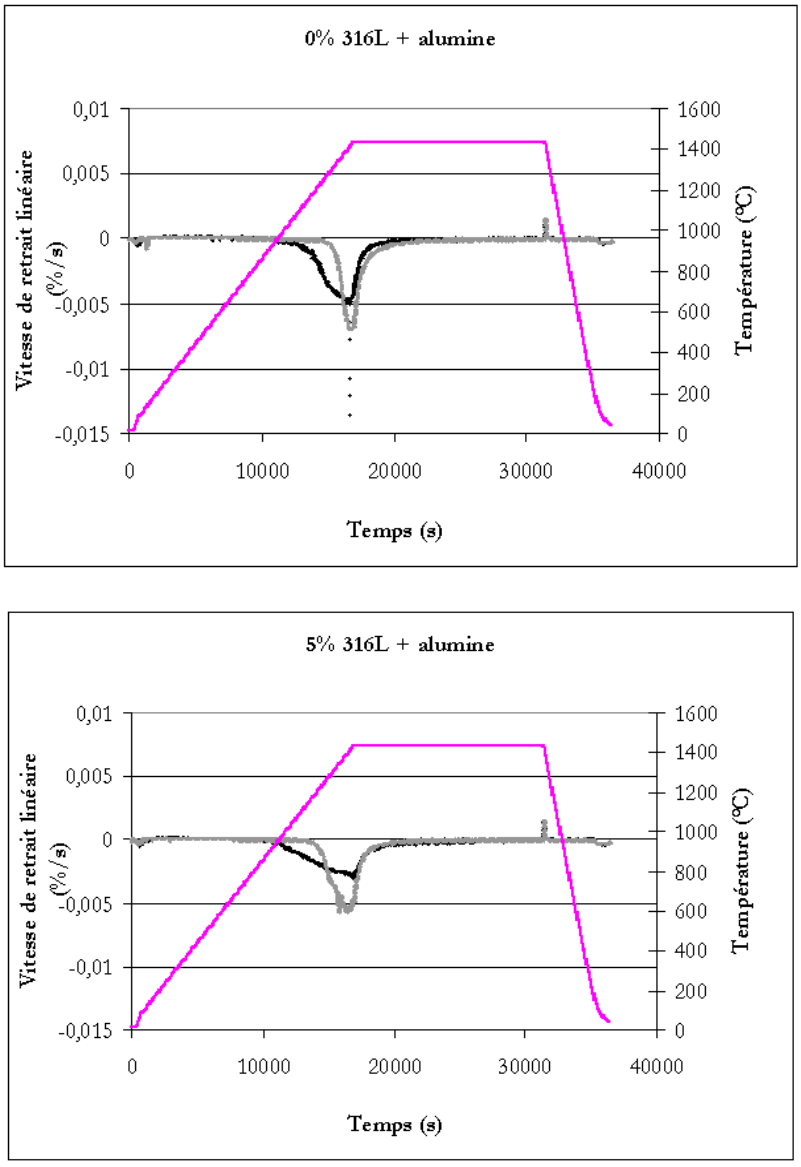
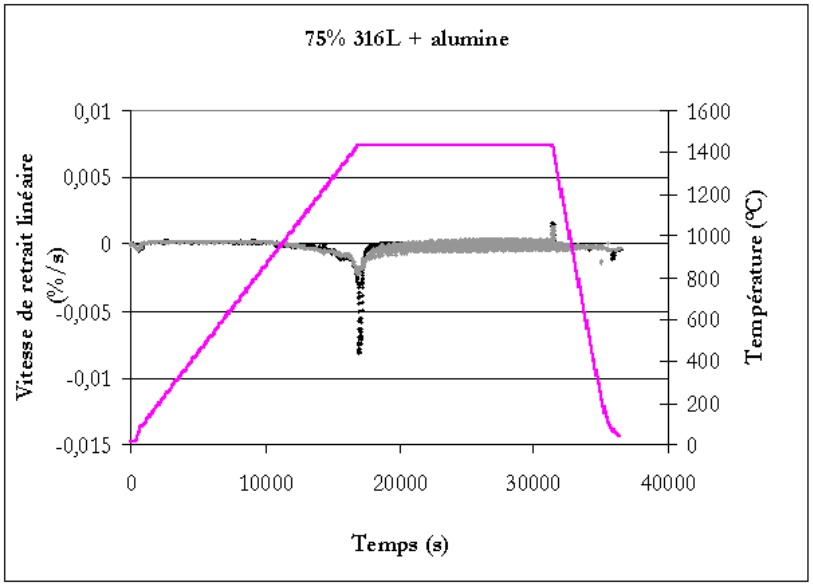


Tableau 18 : Courbes dilatométriques du frittage de composites dispersés (Noir : déliantage sous air - Gris : déliantage sous argon hydrogéné 10% - Rose : cycle thermique) – suite page suivante



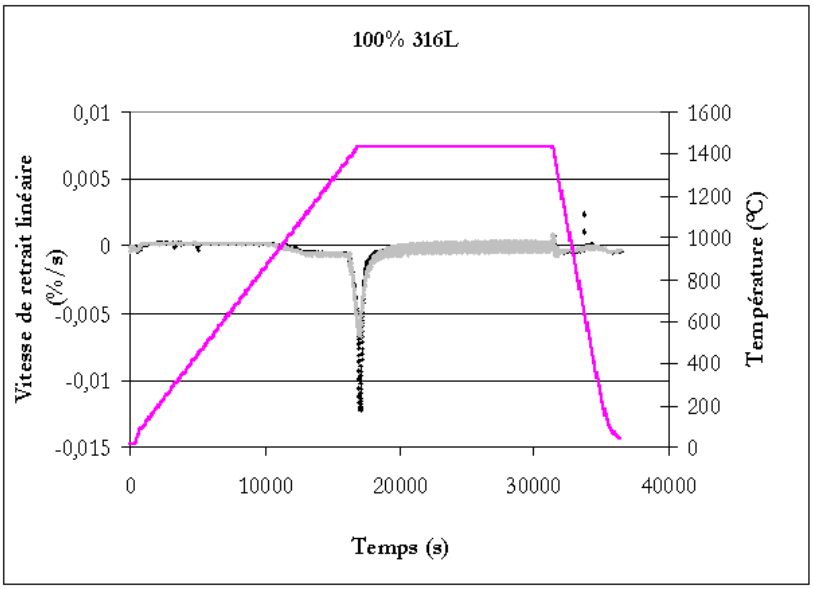


Tableau 18 (suite) : Courbes dilatométriques du frittage de composites dispersés (Noir : déliantage sous air - Gris : déliantage sous argon hydrogéné 10% - Rose : cycle thermique)

- pour tous les échantillons, la densification s'effectue principalement avant ou au tout début du palier de température à 1410°C.

- les échantillons d'alumine pure montrent que l'effet inhibant du carbone est en fait lié à un retard important (300°C) du début du frittage (passage de 950°C à 1250°C) de l'alumine. Ceci est confirmé par des mesures de surface spécifique par méthode BET sur des échantillons d'alumine ayant subi les deux types d'atmosphères de déliantage, qui montrent qu'après une montée en température à 950°C, le frittage est plus avancé (formation des cous entre grains) dans le cas d'un déliantage sous air que sous argon hydrogéné (passage d'une surface spécifique de 8 $m^2.g^{-1}$ à 9,6 $m^2.g^{-1}$). Le pic de frittage est plus intense en présence de carbone, mais ne suffit pas à compenser le retard pris initialement. L'accélération brutale de la

densification observée dans les échantillons déliantés sous argon hydrogéné suggère une sorte de verrou empêchant le frittage jusqu'à une certaine température, et qui cède lorsque celle-ci est atteinte, permettant alors un frittage dans des conditions normales. Deux origines semblent plausibles pour cet effet en considérant que le carbone ne peut être présent qu'à la surface des grains d'alumine : d'une part, la présence de carbone pourrait interférer avec la diffusion de surface de l'alumine, augmentant ainsi l'énergie d'activation de la diffusion (et donc la température de frittage); une autre hypothèse pourrait postuler que le carbone (ou du moins une certaine concentration de celui-ci) constitue une barrière totale à la diffusion des espèces, donc au frittage, ce dernier ne pouvant se produire que lorsque cette barrière est éliminée par un phénomène physique ou chimique actuellement indéterminé (passage en phase gazeuse par exemple), se produisant à haute température (ce qui expliquerait la diminution de la quantité de carbone mesurée au cours du frittage – voir Tableau 17).

- l'écart de température de début de densification se réduit quand la fraction d'acier dans le composite augmente, jusqu'à devenir inexistant pour des concentrations d'acier inoxydable supérieures à 50% (voir Figure 35). Ce phénomène semble lié aux taux de carbone résiduels suite au déliantage, car la fraction massique globale de carbone des échantillons diminue lorsque la quantité d'acier augmente (les résidus organiques étant 10 fois plus importants dans la céramique que dans le métal lors d'un déliantage sous argon hydrogéné).

- dans le cas des échantillons déliantés sous argon hydrogéné, il n'y a apparemment aucune différence qualitative concernant la vitesse de frittage (apparition de nouveaux pics par exemple) entre les échantillons présentant un pic de densification (entre 5 et 20% de 316L) et les autres.

- certains échantillons obtenus en dilatométrie présentent un aspect rugueux, lié à la formation de billes métalliques en surface, voire un écoulement métallique important. Les conditions d'apparition de ces phénomènes sont présentées dans le Tableau 19. Il est ainsi possible de constater un lien entre déliantage sous argon hydrogéné et formation de métal liquide (cette dernière n'étant visible que dans un seul cas lors d'un déliantage sous air). La quantité de liquide expulsée de l'échantillon est donc dépendante à la fois de la quantité (fraction) d'acier inoxydable 316L et de la quantité de carbone résiduelle après déliantage. Il convient de noter qu'un tel effet n'est pas observé dans le cas d'échantillons frittés en-dehors d'un dilatomètre. Trois éléments pourraient expliquer cet effet : une température plus élevée dans le dilatomètre utilisé par rapport au four, dans ce cas, même une faible variation de température est suffisante pour provoquer la fusion (ou au moins une forte augmentation de la ductilité) étant donnée la proximité du solidus; la pression appliquée par l'intermédiaire d'une masse de 5g lors de la dilatométrie pourrait conduire à l'expulsion d'une phase liquide déjà présente par un effet d'éponge (cette hypothèse sera discutée plus loin, quand sera abordé l'effet de la pression sur le frittage), les échantillons présentant une capacité à se déformer sous contraintes plus importante à haute température (cet effet a été constaté en pressage à chaud pour des composites alumine / nickel (Lu et al. 2000)); les cycles thermiques différents en frittage et en dilatométrie pourraient conduire à une réactivité légèrement différente (par exemple, le cycle plus rapide appliqué dans le dilatomètre permet une diffusion et une élimination moindres du carbone, dont la concentration abaisse le point de fusion du métal). L'écoulement métallique est visible sur les courbes dilatométriques sous la forme d'un pic de dilatation suivant celui de densification (voir Annexe 14 p192,

pour les fractions d'acier de 20, 30 et 40%), ce qui tendrait à valider, sans pour autant certifier, l'hypothèse d'un effet d'éponge dû au retrait des échantillons sous contraintes.

- les échantillons à matrice céramique déliantés sous air présentent un pic de densification moins intense que leurs analogues déliantés sous argon hydrogéné. Étant donné l'effet inhibant de l'oxyde de chrome sur la densification de l'alumine mentionné dans la littérature, et ce, même pour de faibles concentrations, ce phénomène est probablement dû à une oxydation plus importante de l'acier lors du déliantage sous air, formant ainsi une couche d'oxyde de chrome plus épaisse en contact avec l'alumine. Cette explication n'est cependant pas totalement satisfaisante, dans le sens où elle n'apporte aucune justification à la différence d'intensité du pic de frittage de l'alumine pure observée lors des deux types de déliantages. Ce phénomène pourrait donc être couplé avec l'effet du carbone identifié précédemment dans le cas de l'alumine pure.

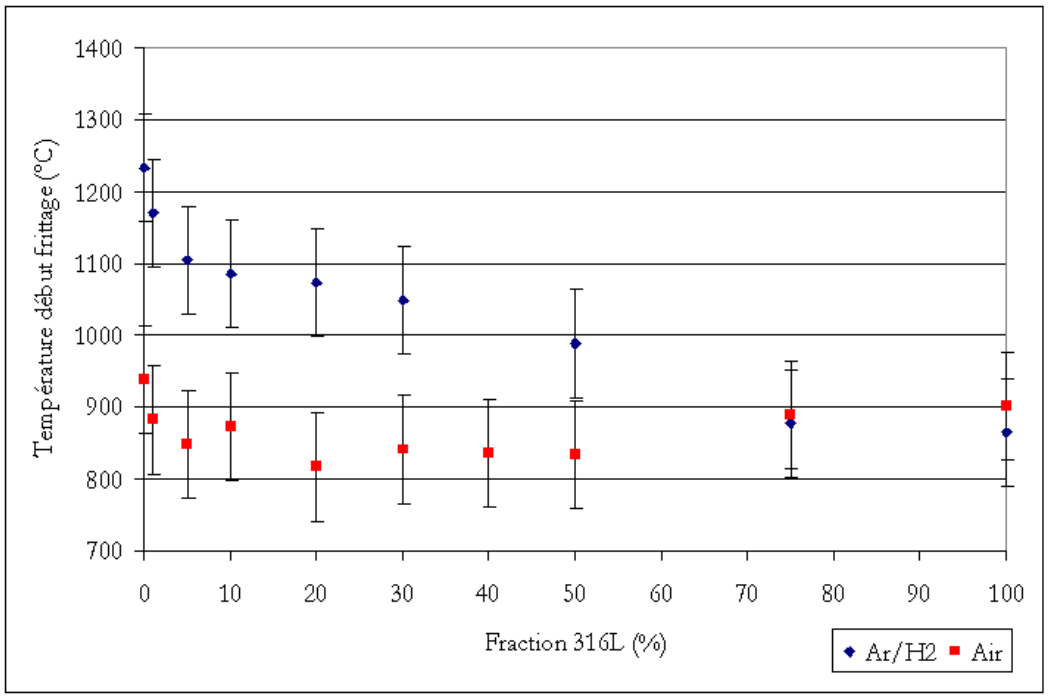


Figure 35 : Température de début de frittage en fonction de l'atmosphère de déliantage et de la composition de composites dispersés 316L / alumine

Atmosphère de déliantage	Fraction volumique de 316L dans le composite									
	0	1	5	10	20	30	40	50	75	100
Ar/H2 10%	-	-	Billes fines	Billes fines	Écoulement métal	Écoulement métal	Écoulement métal	-	-	-
Air	-	-	-	-	-	-	-	Billes fines	-	-

Tableau 19 : Conditions d'apparition de métal liquide en dilatométrie

II.2.g. Interprétation en termes de mécanisme de frittage

Les différentes observations rapportées dans les paragraphes précédents mettent en évidence plusieurs points importants concernant la physicochimie du frittage de composites acier inoxydable / alumine. Parmi ceux-ci, les plus importants concernent la présence de *résidus carbonés* suite à un déliantage en atmosphère d'argon hydrogéné, et l'*effet inhibant* de ces résidus sur le frittage de l'alumine. Ces éléments seuls ne suffisent cependant pas à expliquer les différences observées dans la densification des composites déliantés sous argon hydrogéné par rapport à ceux déliantés sous air; ainsi, le composite contenant 5% d'acier est plus dense lors d'un déliantage sous argon hydrogéné que sous air, ce qui semble incompatible avec l'inhibition du frittage de l'alumine en présence de carbone.

Les données obtenues précédemment mettent également en évidence des corrélations entre différentes observations. Il est ainsi possible de séparer deux séries de phénomènes fortement corrélés entre eux dans le cas d'un déliantage sous argon hydrogéné (voir Tableau 20).

Première série de phénomènes corrélés	Seconde série de phénomènes corrélés
Microstructures du métal : "macles" et "dendrites"	Taux de carbone résiduel global, après déliantage, élevé
Macroségrégation du chrome dans l'acier	Température de début de frittage élevée
Densité relative après frittage élevée	

Tableau 20 : Corrélation de résultats expérimentaux sur le frittage

Apparemment, ces deux groupes d'éléments corrélés n'ont pas de lien évident. Il est pourtant possible d'en trouver un en rappelant que le taux de carbone résiduel local dans chacune des phases doit avoir plus d'importance que le taux moyen dans le composite. En effet, la littérature (Wolf & Grabke 1985) montre que le carbone ne diffuse pas dans l'alumine monocristalline, la diffusion et le stockage de cet élément chimique étant limités aux défauts (pores et fissures), alors que sa solubilité dans les alliages de type acier est importante et peut atteindre l'ordre du pourcent. Il est également connu (Lacombe et al. 1990), (Wasnik et al. 2003) que l'addition de carbone dans les aciers inoxydables conduit à la formation de carbures de fer et de chrome, qui sont observés dans certains des échantillons étudiés.

La solubilité du carbone dans l'acier 316L a été déterminée à l'aide d'un diagramme de phase, obtenu par le logiciel Thermocalc. La composition chimique utilisée pour le calcul est celle de l'acier inoxydable 316L, avec une variation de la fraction massique de carbone comprise entre 0 et 1,5% (voir Figure 36). On constate ainsi que la solubilité du carbone dans l'austénite augmente avec la température jusqu'aux alentours de 1350°C (0,5% en masse), puis diminue au fur et à mesure de la formation de phase liquide à des températures supérieures. Les températures permettant la formation de carbures de type M_7C_3 pour les fractions de carbone les plus faibles sont comprises entre 1180°C et 1250°C. On peut également constater

que la température du solidus diminue avec l'ajout de carbone, ce qui pourrait expliquer les difficultés rencontrées lors de la détermination du point de fusion de l'alliage à partir de poudres formulées, ainsi que les incohérences observées avec la littérature.

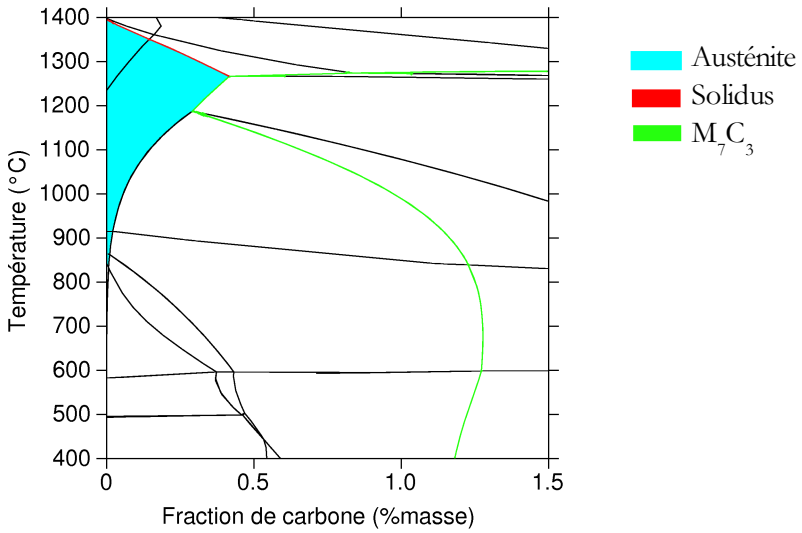


Figure 36 : Diagramme de phase calculé pour l'acier 316L

Phénomène de pompe à carbone dans l'acier 316L :

Après déliantage, le carbone est réparti principalement dans la phase alumine (qui contient initialement plus d'ajouts organiques) – voir Figure 37. En raison de la plus faible concentration observée dans l'acier, une diffusion est possible entre les deux phases, avec pour conséquence un appauvrissement en carbone des pores et joints de grains de l'alumine autour des particules métalliques, et un enrichissement du métal. Ceci est d'autant plus vrai à haute température, où la solubilité du carbone dans l'austénite est accrue.

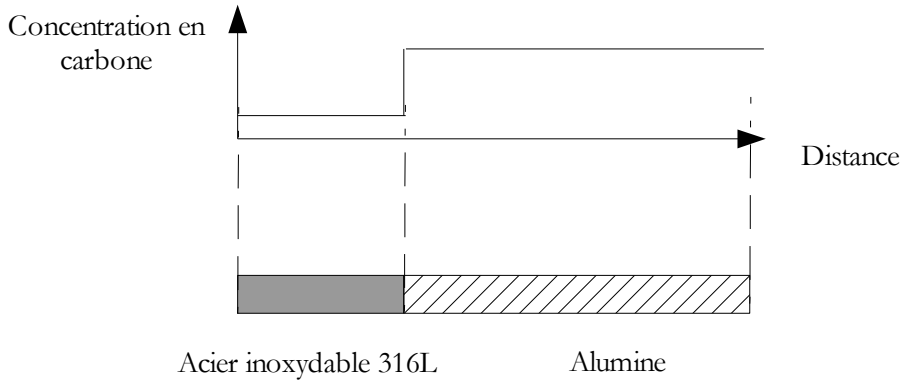


Figure 37 : Diffusion du carbone entre les phases - état initial près déliantage

Une fois ce régime mis en place, deux issues sont possibles :

- **Mécanisme de type "non saturé"** : l'équilibre en carbone entre les deux phases est atteint avant saturation du métal; dans ce cas, la diffusion s'achève, et aucun carbure ne peut être formé. Cette évolution est représentée sur la Figure 38.

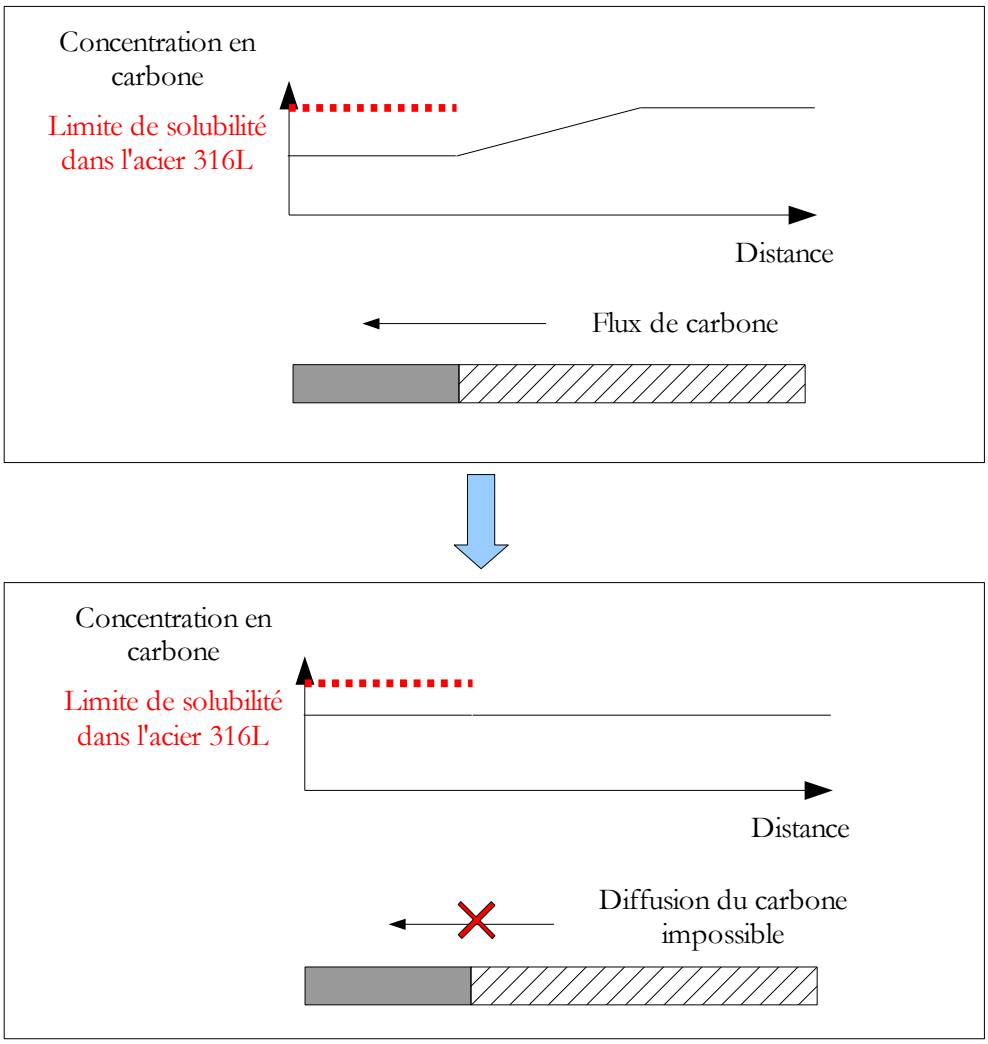


Figure 38 : Évolution de la diffusion du carbone en cas de non saturation de l'acier

Cette condition sur la non saturation de la phase métallique peut être remplie de deux manières, soit par la présence d'une grande quantité d'acier par rapport au carbone présent dans l'alumine (cas des échantillons déliantés sous argon hydrogéné avec une fraction d'acier supérieure à 30%), soit par une faible concentration en carbone de la céramique (configuration liée aux échantillons déliantés sous air).

- **Mécanisme de type "saturé"** : l'acier atteint la saturation en carbone alors que la diffusion se poursuit; si la température est suffisante, l'excès de carbone est alors évacué sous forme de carbures mixtes de chrome et de fer, ce qui autorise la continuation du flux de carbone (par maintien d'une concentration basse dans l'acier) – voir Figure 39. Ce mécanisme nécessite une quantité importante de carbone disponible dans l'alumine par rapport à la quantité de phase métallique, ce qui est réalisé dans les composites déliantés sous argon hydrogéné (carbone abondant) et présentant des fractions métalliques limitées (de 1 à 30%

volumique). Il convient de noter que ce mécanisme immobilise le chrome sous forme de carbures, donc de composés très peu réactifs du point de vue chimique.

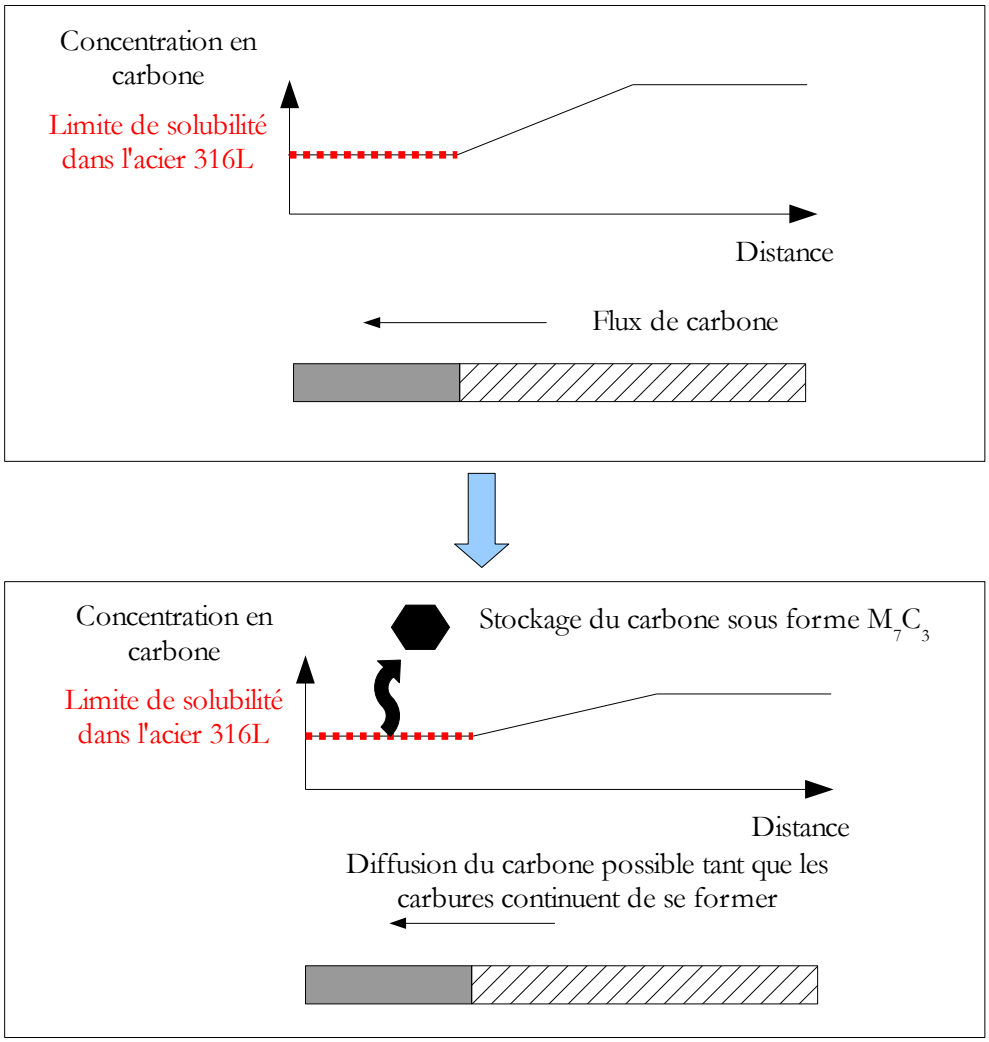


Figure 39 : Évolution de la diffusion du carbone en cas de saturation de l'acier

Conséquences sur la densification :

Les données expérimentales ont montré que la présence de carbone inhibe la densification de l'alumine. Le mécanisme de pompe explicité précédemment montre que la présence d'acier inoxydable 316L dans le composite permet un "nettoyage" plus ou moins important du carbone contenu dans la phase céramique (selon son taux initial et la quantité de métal). Il s'ensuit que la densification des composites doit être facilitée lors de l'ajout de phase métallique. Expérimentalement, cette observation se vérifie pour les composites contenant entre 0 et 5% d'acier et déliantés sous argon hydrogéné, par un début de frittage à plus basse température et une densité finale plus élevée. De plus, la formation de carbures dans la phase métallique de ces échantillons suggère un mécanisme de type saturé.

Pour des fractions métalliques comprises entre 20 et 40%, l'abaissement de la température de début de frittage se poursuit jusqu'à atteindre des valeurs similaires à celles des échantillons déliantés sous air. L'effet

de nettoyage du carbone présent dans l'alumine par le mécanisme de pompe à carbone est donc toujours actif. Cependant, la densification du matériau décroit pour ces compositions, ce qui montre que le phénomène d'inhibition par l'oxyde de chrome présent dans l'acier est prépondérant. Comme dans le cas des échantillons déliantés sous air, la densité finale décroit avec l'ajout de métal (donc de chrome), jusqu'à ce que la phase métallique devienne suffisamment prépondérante (autour de 50% volumiques) pour contrôler le retrait.

Lorsque la fraction métallique atteint 50%, le frittage est contrôlé par la phase métallique, et les effets inhibiteurs de l'oxyde de chrome et du carbone sur la densification de l'alumine n'ont plus aucun impact visible. En conséquence, et comme constaté expérimentalement, la densification du composite ne dépend que de sa densité à vert (elle diminue quand la fraction d'acier 316L augmente - voir Figure 40).

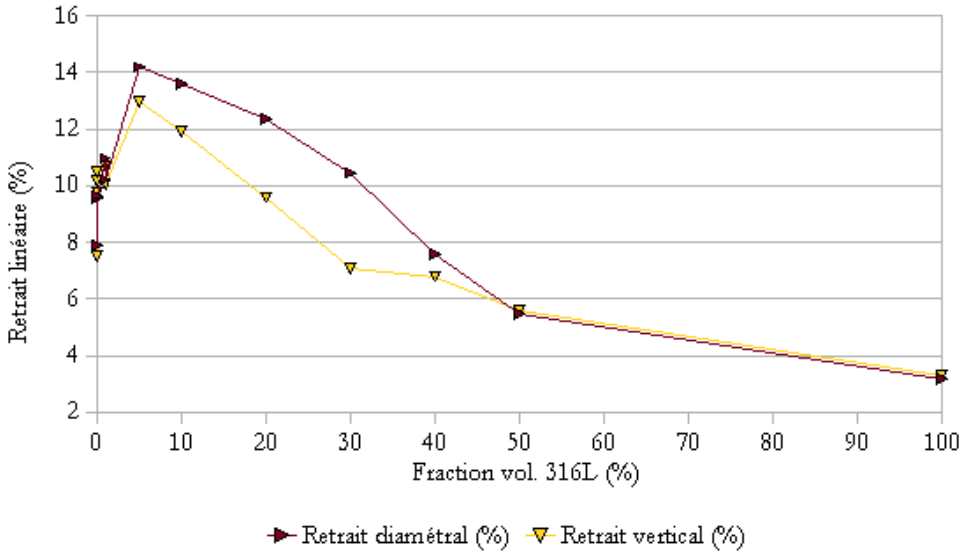


Figure 40 : Retraits linéaires de composites déliantés sous argon hydrogéné - frittage : 1410°C - 4h

Les différents mécanismes mis en jeu lors du frittage de composites acier inoxydable 316L / alumine, liés aux conditions de déliantage et à la fraction métallique considérées, sont regroupés dans la Figure 41.

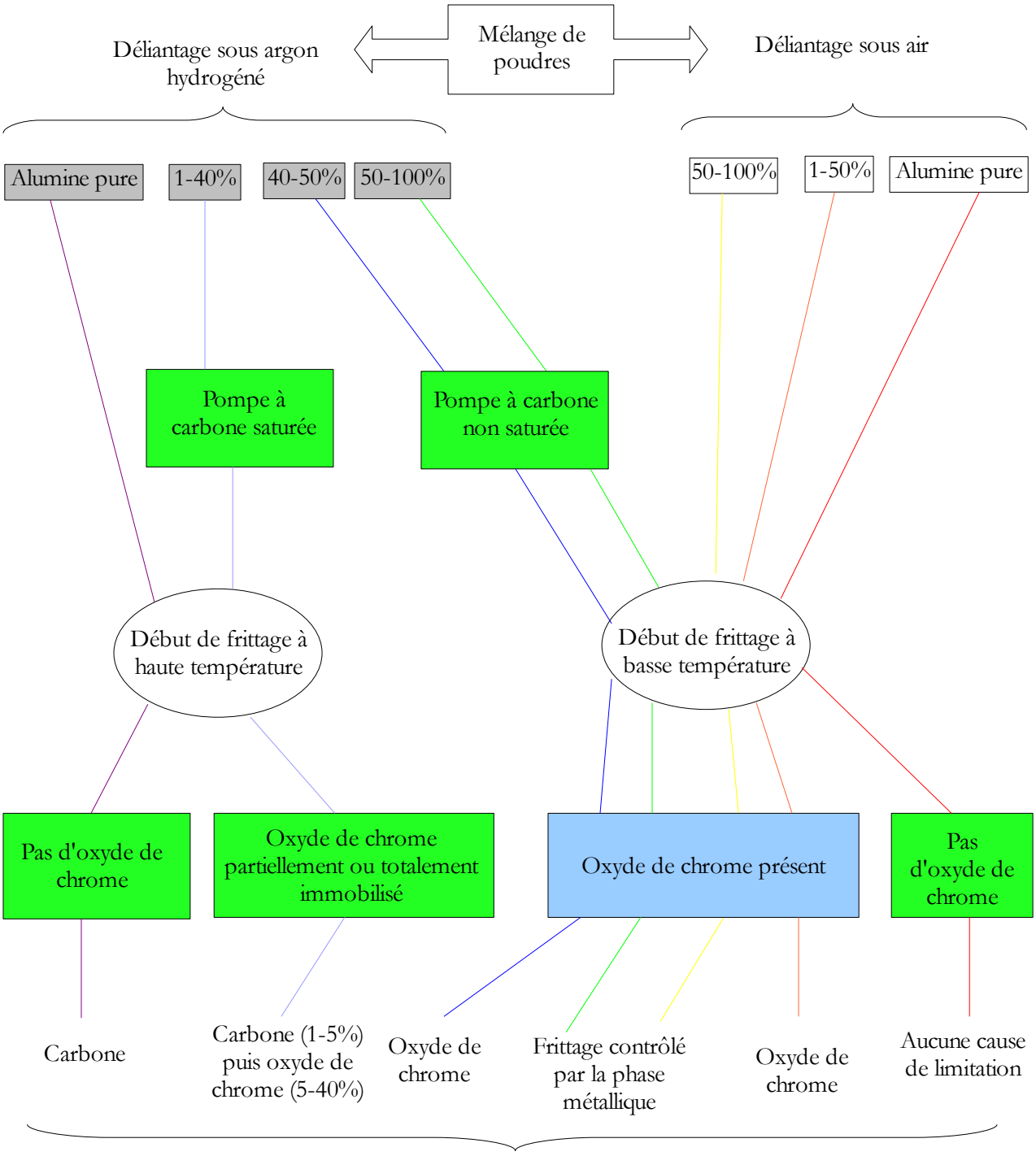


Figure 41 : Schéma de synthèse des différents mécanismes mis en jeu lors du frittage de composites acier 316L/alumine et mécanismes limitants pour chaque composition- cadres en vert : effets favorisant la densification – les pourcentages indiqués correspondent à la fraction volumique de métal dans le composite

II.2.h. Autres observations expérimentales

Dans cette partie sont regroupées les observations permettant la caractérisation du frittage des composites acier inoxydable 316L / alumine, sans que celles-ci aient permis de mettre en évidence des mécanismes ou propriétés particulières. Elles concernent la densification d'échantillons en dilatométrie, la microstructure de la phase céramique, la cohésion des interfaces métal/alumine, ainsi que l'effet de l'application de contraintes lors du frittage. L'influence du cycle thermique et du broyage de la poudre sur le frittage de l'acier inoxydable 316L pur a également été abordé.

Densification d'échantillons obtenus en dilatométrie

Les densités relatives d'échantillons présentant des fractions d'acier variables, obtenus en dilatomètre après déliantage sous argon hydrogéné ou air, ont été mesurées par triple pesée. Il convient de noter que les valeurs obtenues sont assez incertaines, en raison principalement de l'écoulement au cours du frittage d'une phase métallique liquide déjà signalé précédemment, et qui concerne les composites contenant entre 20 et 50% d'acier inoxydable. En supposant l'absence de toute réaction chimique, les résultats sont regroupés dans la Figure 42.

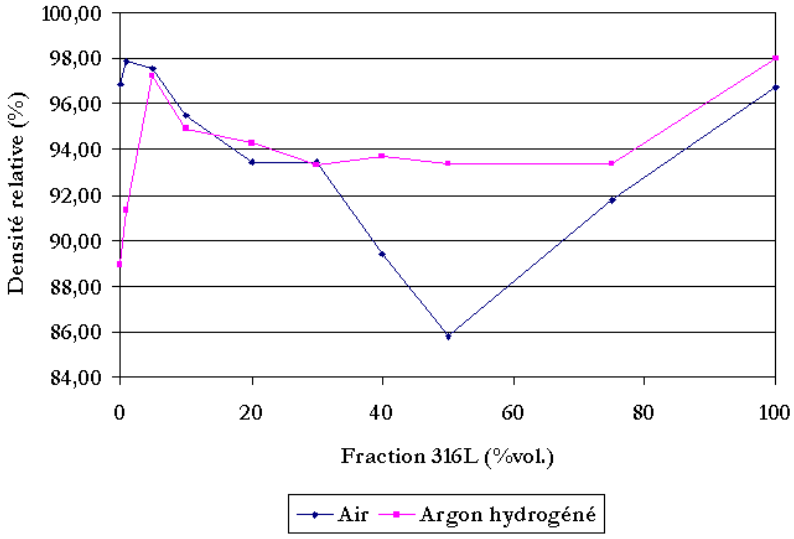


Figure 42 : Densification obtenue en dilatométrie (frittage 4h - 1410°C)

Deux différences principales sont visibles entre échantillons obtenus par dilatométrie et par frittage dans un four, en ce qui concerne la densité :

- les densités relatives obtenues par dilatométrie sont supérieures à celles obtenues dans un four, et ce, particulièrement pour les échantillons contenant une faible quantité d'acier déliantés sous argon hydrogéné. Cet effet peut avoir deux origines : d'une part, la formation d'une phase liquide qui s'écoule des échantillons entraîne une erreur sur la mesure de densité; ceci ne peut cependant pas expliquer le cas des échantillons ne présentant pas d'écoulement de phase métallique (en dessous de 20% d'acier); d'autre part, le flux de gaz et le confinement utilisés en dilatométrie diffèrent de ceux présents dans un four :

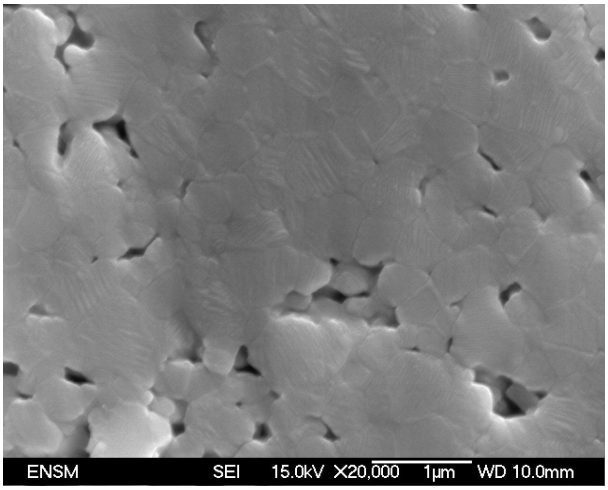
l'atmosphère est plus renouvelée en dilatométrie, ce qui devrait permettre un meilleur déliantage. Les composites étant mieux déliantés, l'effet inhibant du carbone mis en évidence précédemment sera moins prononcé, conduisant à des densités supérieures, particulièrement pour les échantillons riches en céramique. Une autre possibilité d'explication pourrait être un effet de la géométrie des échantillons (rapport diamètre / hauteur, plus faible en dilatométrie).

- la densité des échantillons frittés déliantés sous argon hydrogéné en dilatométrie présente un palier pour les fractions d'acier inoxydable comprises entre 20 et 60%. Cet effet est probablement également lié à l'atmosphère moins confinée utilisée en dilatométrie. Celle-ci permet, outre un meilleur déliantage sous argon hydrogéné signalé précédemment, une meilleure évacuation de tout résidu gazeux oxydant au cours du déliantage et du frittage. La formation d'oxydes de chrome est alors limitée, ce qui, considérant leur effet inhibant sur la densification de l'alumine, conduit aux densités plus élevées mesurées.

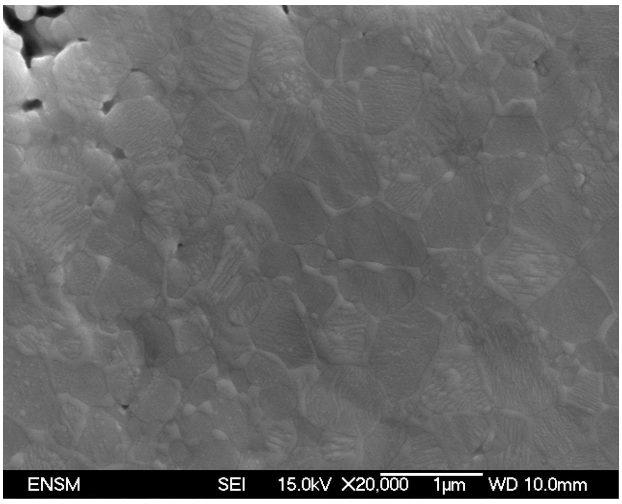
La comparaison entre les densifications obtenues pour les composites frittés en dilatométrie et en four a mis en évidence la variabilité des atmosphères selon le type de dispositif expérimental utilisé, et également montré l'extrême sensibilité des composites à ce paramètre, ce qui fait des atmosphères de déliantage et de frittage un moyen de contrôle prépondérant pour la qualité des échantillons.

Microstructure de l'alumine

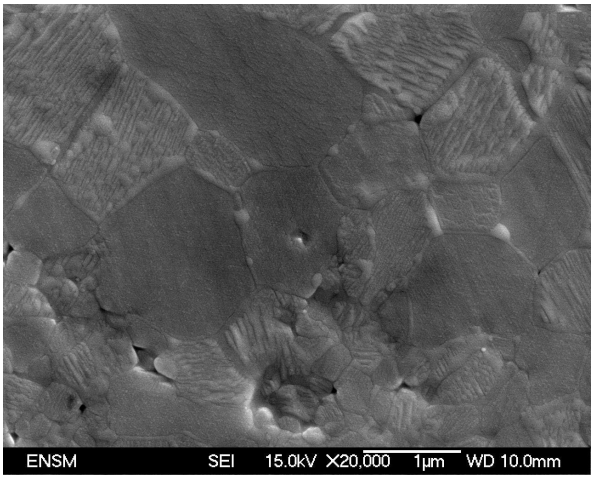
La microstructure de l'alumine présente dans les composites dispersés acier inoxydable 316L/alumine a été déterminée par observation en microscopie électronique après attaque thermique (voir Tableau 21 et Annexe 15 p198). Le phénomène le plus évident mis en avant par ces clichés est la forte hétérogénéité des structures de l'alumine, qui non seulement existe entre échantillons de même composition, mais encore à l'intérieur même d'un échantillon donné. Cet effet ne permettant pas la sélection d'un paramètre commun de comparaison entre les différentes microstructures (comme la taille de grains), les remarques les concernant seront donc purement qualitatives :



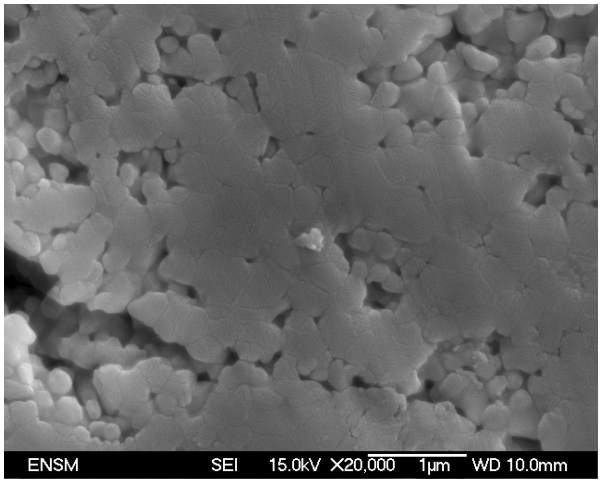
40% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2



40% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2



40% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2



40% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2

Tableau 21 : Microstructures observées dans la phase céramique d'un composite acier 316L / alumine

- hétérogénéité des structures dans un même échantillon, sans justification apparente à ces évolutions; il est ainsi possible d'observer dans certaines zones les grains sphériques d'origine de la poudre, et dans un même échantillon, des grains plus gros et facettés.

- hétérogénéité des résultats de l'attaque thermique, même pour des zones du matériau présentant une densité apparemment semblable. Plusieurs effets peu courants de l'attaque thermique sont ainsi visibles, de manière apparemment aléatoire : stries en surface des grains, particules isolantes (visibles en blanc dans les Annexe 15 p198) dans les porosités et amas d'alumine aux joints de grains.

- aucune évolution moyenne n'est visible lorsque la fraction d'acier dans le composite évolue, ce qui signifie soit que l'ajout d'acier n'a pas d'effet sur la structure de l'alumine, soit que ces éventuelles variations sont trop subtiles en comparaison des hétérogénéités précédemment signalées.

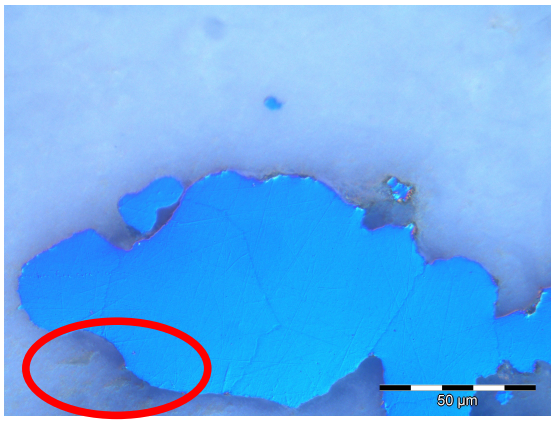
Interfaces alumine / acier inoxydable 316L

Des observations en microscopie optique et électronique ont permis de caractériser la cohésion des interfaces entre matrice céramique et inclusions métalliques après frittage. Bien qu'aucune évolution nette en fonction de la fraction d'acier inoxydable dans le composite ne se dégage (voir Annexe 15 p198), quelques éléments peuvent être mis en évidence (voir Tableau 22) :

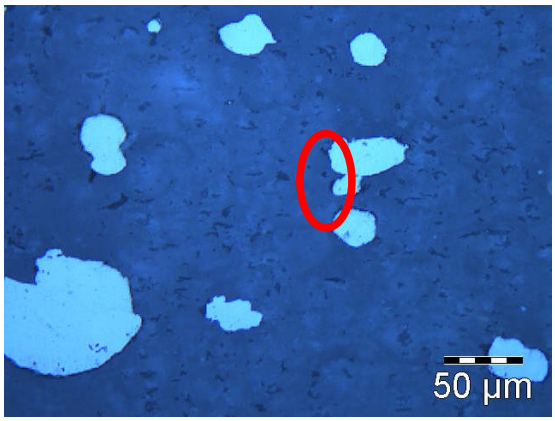
- dans l'ensemble, la cohésion des grains métalliques avec la matrice n'est pas parfaite. Il existe quelques grains présentant une interface continue, mais dans la plupart des cas, des décollements locaux sont observés. Cet effet est visible quelle que soit la fraction volumique de métal dans le composite. L'atmosphère de déliantage ne semble pas non plus avoir d'influence sur la qualité des interfaces (voir Tableau 22 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5).

- une absence de cohésion est visible dans la configuration où deux grains métalliques sont proches. Ceci est probablement dû à l'apparition d'interfaces avec un rayon de courbure très petit (zones céramiques confinées entre deux grains métalliques – voir Tableau 22 - 3) . L'alumine n'est alors que peu présente et moins en contact avec le métal dès la compaction (la géométrie du métal ne permet pas l'insertion de céramique dans ces zones), ce qui ne permet pas la formation locale d'une interface.

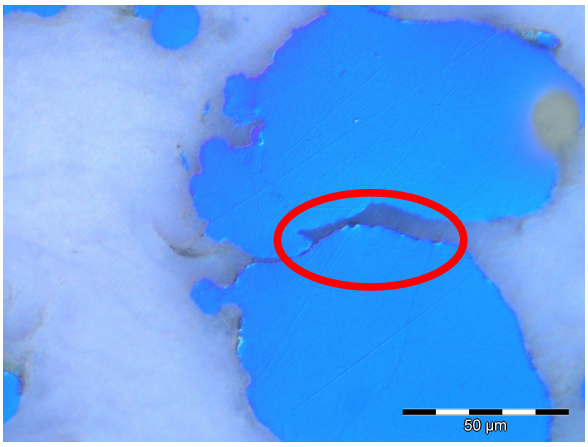
- dans le cas de composites présentant une forte fraction métallique (50% et plus), la configuration précédente se produit plus fréquemment, et il est possible d'observer une porosité aux interfaces métal/céramique, bien que certaines zones assurent toujours une cohésion entre les deux phases (voir Tableau 22 - 6 - 7 – 8).



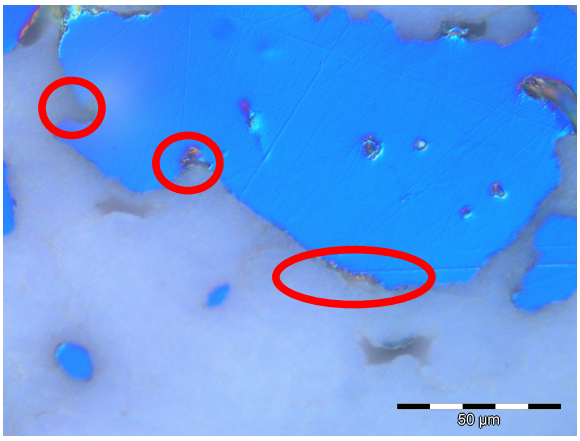
1 - 5% 316L + alumine – 1410°C/4h – déliantage air : contour imparfait (contraste interférentiel)



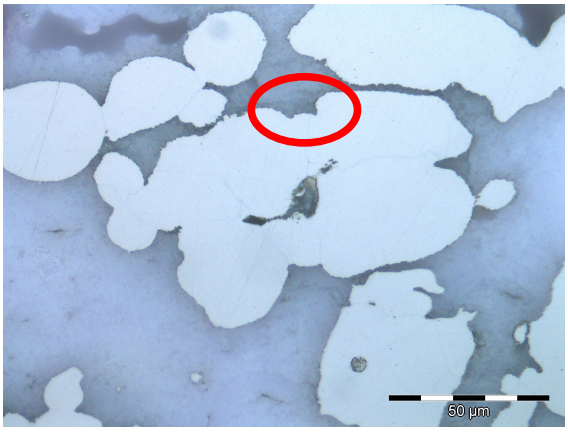
2 - 5% 316L + alumine – 1410°C/4h – déliantage Ar/H_2 : contour imparfait (microscopie optique)



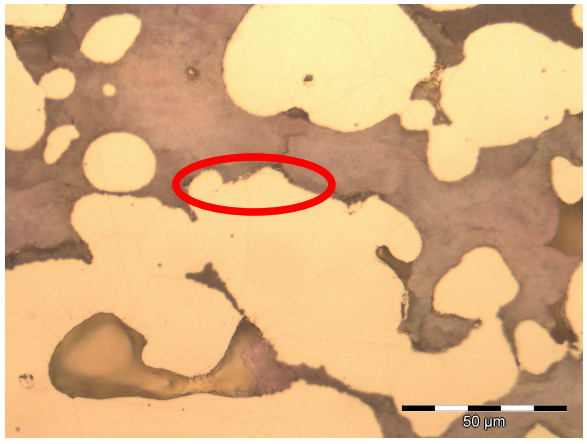
3 - 20% 316L + alumine – 1410°C/4h – déliantage air : cohésion faible en présence de deux grains (contraste interférentiel)



4 - 30% 316L + alumine – 1410°C/4h – déliantage air : contour imparfait (contraste interférentiel)

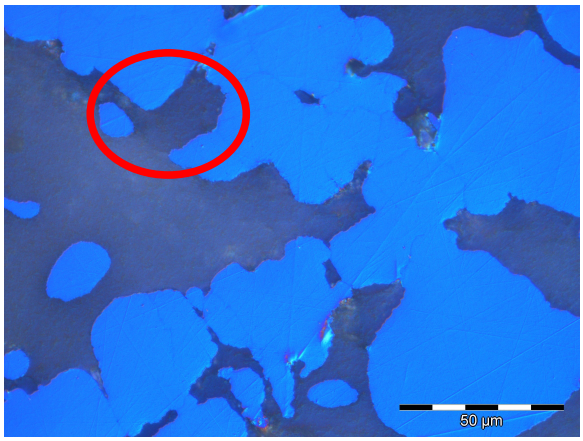


5 - 30% 316L + alumine – 1410°C/4h – déliantage air : contour imparfait (microscopie optique)

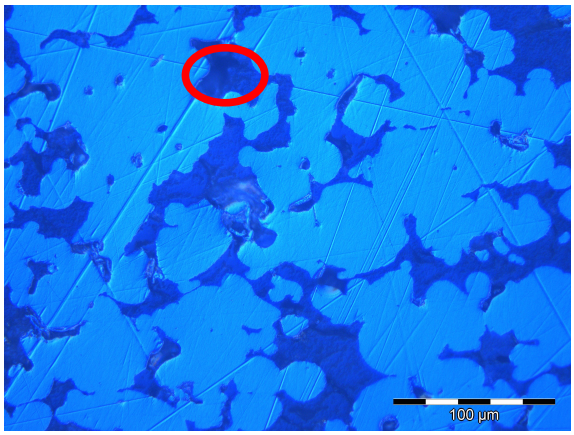


6 - 50% 316L + alumine – 1410°C/4h – déliantage air : faible cohésion (microscopie optique)

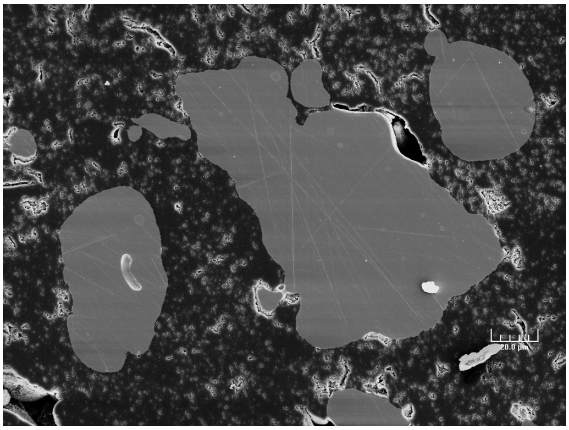
Tableau 22 : Comparaison des interfaces acier 316L / alumine pour des composites obtenus par diverses conditions expérimentales – suite page suivante



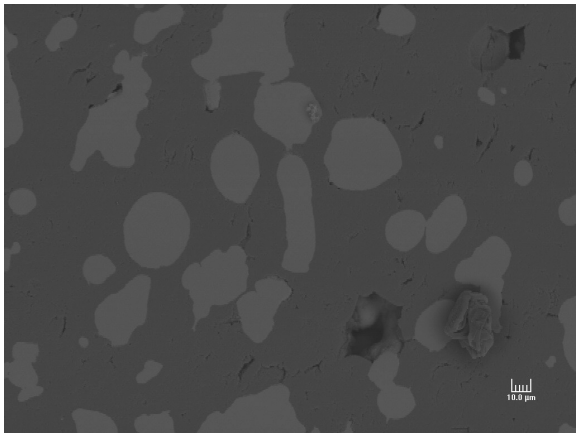
7 - 50% 316L + alumine – 1410°C/4h – déliantage air : faible cohésion (contraste interférentiel)



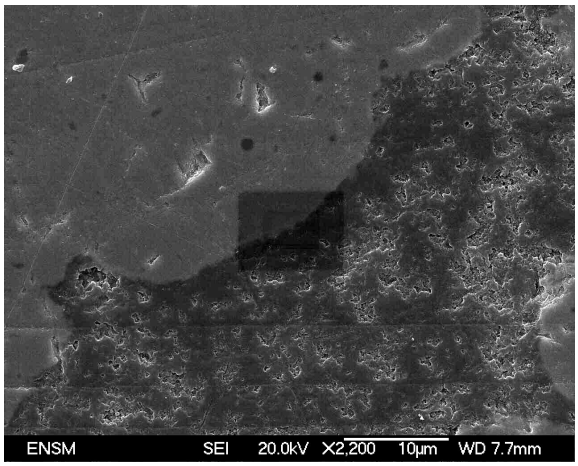
8 - 75% 316L + alumine – 1410°C/4h – déliantage air : faible cohésion (contraste interférentiel)



9 - 30% 316L + alumine – 1410°C/4h – déliantage air : contour imparfait (MEB)



10 - 30% 316L + alumine – 1410°C/4h – déliantage air : cohésion plus prononcée (MEB)



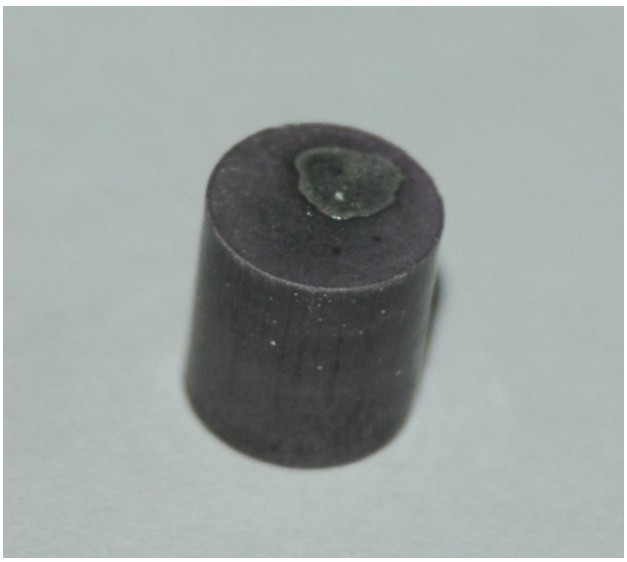
11 - 30% 316L + alumine – 1410°C/4h – déliantage air : cohésion localement plus prononcée (MEB)

Tableau 22 (suite) : Comparaison des interfaces acier 316L / alumine pour des composites obtenus par diverses conditions expérimentales

Il convient de noter que la littérature (X. Sun & Yeomans 1996) mentionne que le décollement partiel des interfaces entre matrice céramique et inclusions métalliques est propice, dans le cas d'une augmentation de la ténacité par pontage des fissures, à une déformation plastique importante du métal, et donc à une forte dissipation de l'énergie. L'existence d'une cohésion partielle des interfaces ne se fait donc pas forcément au détriment des propriétés mécaniques finales du composite.

Effet de l'application de contraintes pendant le frittage

La présence d'un écoulement de métal (signalé précédemment) lors du frittage de certains échantillons en dilatométrie (et son absence lors d'un frittage dans un four) a conduit à proposer plusieurs hypothèses explicatives du phénomène, et parmi celles-ci, à un effet de la pression du palpeur à haute température, conduisant à l'évacuation de métal liquide à la manière d'une éponge soumise à une contrainte. Afin de vérifier cette hypothèse, deux échantillons de dilatométrie (30% acier 316L + alumine), préalablement déliantés sous argon hydrogéné, ont été frittés dans le dilatomètre avec des charges appliquées distinctes : 0 et 20 g. Dans les deux cas, un écoulement métallique a été observé au niveau de la face inférieure des échantillons, mettant en évidence que la pression appliquée n'en est pas la seule cause. Cependant, l'échantillon ayant subi une charge de 20 g présente un étalement métallique plus étendu (voir Tableau 23), et également plus épais (170 µm contre 110 µm – mesuré par microscopie optique). Il s'ensuit que, si la pression lors du frittage n'est pas la seule source de l'évacuation de métal lors du frittage, elle constitue bien un facteur aggravant à ce phénomène, qui provoque une distribution anisotrope du métal dans les composites.



30% 316L + alumine – déliantage argon hydrogéné 10% - frittage 1410°C / 4h – charge appliquée 0 g



30% 316L + alumine – déliantage argon hydrogéné 10% - frittage 1410°C / 4h – charge appliquée 20 g

Tableau 23 : Effet de la charge sur la formation d'un écoulement métallique en dilatométrie

Effet du cycle thermique sur le frittage de l'acier 316L

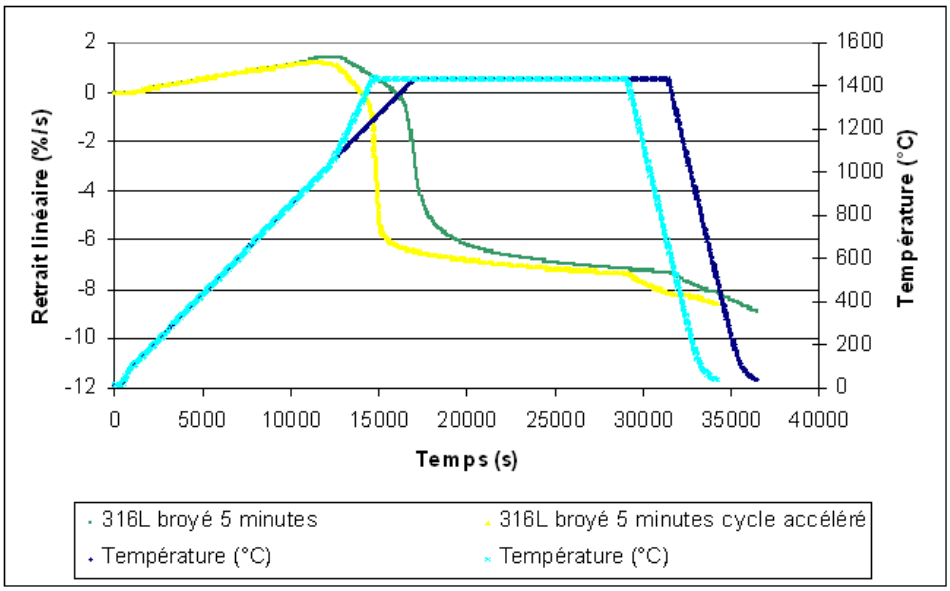


Figure 43 : Effet de l'accélération du chauffage en dilatométrie sur le frittage de l'acier 316L

L'effet du cycle thermique a été étudié en utilisant une vitesse de montée en température doublée par rapport au cycle habituel, à partir de 1100°C en dilatométrie (voir Figure 43). Aucune modification notable de la densité finale n'a pu être mesurée. Les courbes de dilatométrie, au décalage de température près, sont quasiment superposables. Le frittage de l'acier 316L ne semble donc sensible (dans les conditions testées) qu'à la température appliquée.

Effet du broyage de la poudre d'acier 316L

L'étude de l'effet du broyage de la poudre d'acier sur le frittage de ce matériau a été réalisée en comparant un échantillon obtenu de manière classique (broyage de 5 minutes) avec un autre obtenu par broyage de l'acier pendant 60 minutes. Les densités relatives à vert obtenues sont respectivement 77 et 78%, ce qui montre que le broyage ne semble pas avoir d'influence sur la compaction du métal. L'étude dilatométrique (voir Figure 44) montre que l'échantillon constitué de poudre broyée fritte environ 50°C plus tôt, ce qui est probablement dû à la finesse accrue des particules métalliques, qui augmente la réactivité. La vitesse de retrait observée au début de la densification est également plus importante dans le cas d'un broyage de longue durée. La différence de retrait finale de 1% montre que l'écart de densification développé initialement est conservé tout au long du frittage.

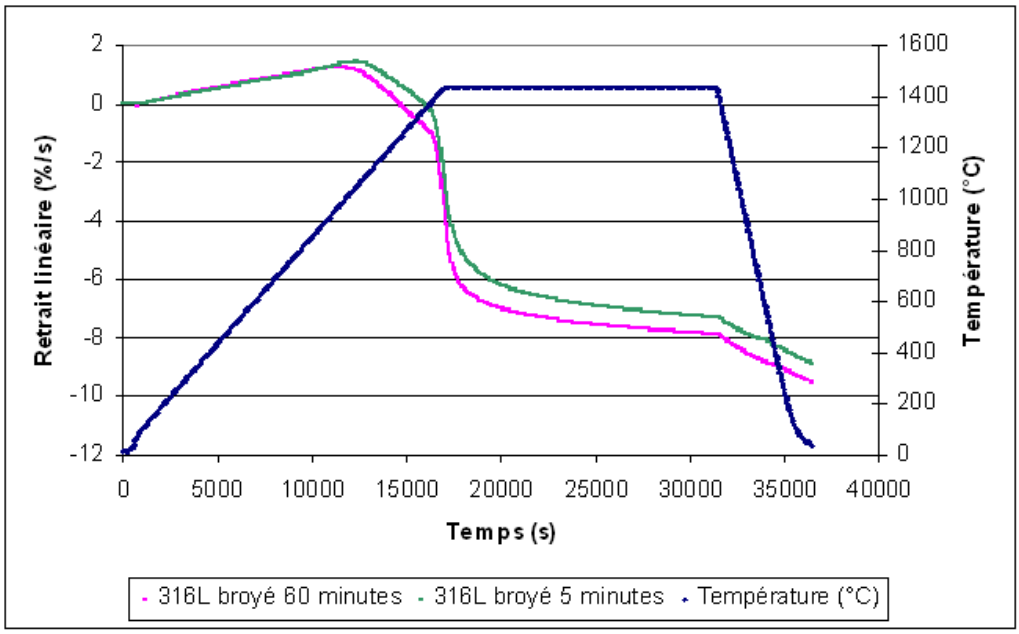


Figure 44 : Effet du broyage de la poudre sur la densification de l'acier 316L

Conclusions

L'étude de la densification des composites acier inoxydable 316L / alumine a mis en évidence plusieurs phénomènes ayant un impact important sur la porosité du matériau, ainsi que sur sa structure interne, certains étant déjà connus mais peu observés dans ce type de matériau, alors que d'autres sont plus inédits. Les points suivants résument les effets prépondérants mis en évidence :

- La présence de carbone résiduel après déliantage induit un effet fortement inhibant sur la densification de l'alumine, par augmentation de la température de début de frittage.

- La littérature met en évidence un effet inhibant de l'oxyde de chrome sur la densification de l'alumine, à condition que la pression partielle d'oxygène lors du frittage soit suffisante. Ceci se produit à cause de la formation de composés volatiles et par changement du mécanisme de frittage. L'ajout d'acier inoxydable à l'alumine entraine une adjonction de chrome, ce qui tend, en l'absence d'autres phénomènes, à limiter la densification.

- Le ratio carbone résiduel / quantité de phase métallique contrôle, avec la décomposition des ajouts organiques postérieure au déliantage, la température de début de frittage de composites acier inoxydable 316L / alumine. L'acier du composite a ainsi un effet de "nettoyage" du carbone résiduel par absorption de ce dernier.

- Lors de la diffusion du carbone dans l'acier, deux mécanismes sont possibles. L'un d'entre eux conduit à un stockage limité de cet élément en solution solide, alors que l'autre passe par la formation de carbures de chrome et de fer. Dans ce dernier cas, une partie du chrome est immobilisée, et ne peut donc pas limiter le frittage de l'alumine en formant des oxydes au cours du frittage. Cet effet semble donc dépendre de manière importante du caractère plus ou moins oxydant de l'atmosphère utilisée lors du frittage et du déliantage, ce qui constitue un paramètre particulièrement délicat à contrôler (étanchéité du four, confinement des échantillons, flux de gaz...).

- Le frittage des composites est contrôlé par l'acier inoxydable pour des fractions volumiques de ce dernier supérieures à 50%.

Ces éléments montrent que la physico-chimie du frittage de composites métal-céramique peut être complexe, faisant intervenir des interactions imprévisibles a priori entre des phénomènes pourtant connus séparément. Ils mettent également en évidence le rôle crucial du carbone sur la densification de l'alumine, effet inexistant lors d'un déliantage sous air mais devenant prépondérant dans une atmosphère non oxydante; en ce sens, l'étude expérimentale de ce type de composites peut potentiellement conduire à la mise en lumière de phénomènes peu connus (car négligeables dans des conditions de frittage classiques), car elle impose des conditions et paramètres inhabituels.

Sur un plan plus technologique, les résultats de cette partie relatifs à la physico-chimie du système, montrent que les composites métal-céramique n'ont pas qu'un intérêt du point de vue des propriétés

mécaniques (phénomènes de renfort par exemple), ou de manière plus générale, des propriétés finales; ils constituent également des leviers permettant d'agir sur les mécanismes de frittage (par exemple par la formation ou non d'oxydes de chrome), au même titre que le cycle thermique ou les ajouts de frittage. A ce titre, une étude plus locale, au niveau des interfaces entre phases, serait sans doute bénéfique pour la maîtrise et la compréhension de ces interactions.

L'aspect physico-chimique du frittage de composites simples ayant été étudié, le chapitre suivant se concentrera sur la détermination des propriétés mécaniques de ces matériaux, notamment du point de vue des lois de comportement. Plusieurs approches seront tentées, incluant à la fois un aspect théorique (homogénéisation de loi de comportement par calcul analytique) et pratique (mesure de la réponse mécanique de composites). Ces éléments seront ensuite utilisés dans le cadre d'une simulation par éléments finis de la réaction à un impact d'un composite architecturé en couches de composites dispersés.

Chapitre III : Propriétés mécaniques des composites simples et architecturés : simulation et mesure

III.1. Modélisation de lois de comportement de composites simples

L'objectif de ce travail étant la réalisation d'un composite architecturé, il convient de déterminer une architecture donnant des propriétés mécaniques optimisées en cas d'impact. Pour ce faire, il est dans un premier temps nécessaire de connaître les propriétés individuelles des matériaux constituant le composite. La difficulté provient de la nature de ces éléments constitutifs, eux-même des matériaux composites, dont les propriétés mécaniques ne sont pas a priori connues. Nous allons donc nous attacher ici à les déterminer à partir de données mécaniques de base sur l'alumine et l'acier inoxydable 316L. Les modèles de lois de comportement recherchés sont de type analytique, en raison de la (relative) simplicité des calculs qui en découlent. Le but ici est d'obtenir des relations homogénéisées faciles à manipuler et à intégrer dans un code de calcul, tout en étant suffisamment représentatives du comportement réel des différents composites simples obtenus par métallurgie des poudres.

Dans la suite de ce document, l'indice M se rapportera à la phase métallique, et l'indice C à la phase céramique.

III.1.a. Modélisation de l'effet de la porosité

Comme il a été vu précédemment, les composites simples obtenus par métallurgie des poudres présentent une porosité variable entre 5 et 20% en volume. Dans certaines études ((Briottet 1994),(Chalon 2001)), la porosité est considérée dans les modèles comme une phase supplémentaire (le système aurait donc trois phases : acier, céramique et pores). Ici, l'effet de la porosité est pris en compte directement au niveau des constantes mécaniques des matériaux, ce qui permet de se limiter à un modèle à deux phases, pour plus de simplicité. On aura ainsi, un module d'Young réel du matériau massif et un module d'Young apparent pour le même matériau poreux.

Dans un souci de simplification, et bien que les micrographies réalisées montrent que le métal est plus dense que la céramique, le *taux de porosité sera considéré égal dans les deux phases*. L'effet de la porosité est alors modélisé de manière directe sur le module d'Young de l'acier et de l'alumine, ainsi que sur le seuil de plasticité du métal.

- Le lien entre module d'Young et porosité est donné par l'équation de Boccaccini (Asmani et coll. 2001) :

$E(\chi_V)=E(\chi_V=0)\cdot\left(1-\chi_V^{(\frac{2}{3})}\right)^S$, avec χ_V taux de porosité volumique et $S=1{,}21$, la *porosité étant considérée sphérique*. Le choix de ce modèle est justifié par sa simplicité, car il ne nécessite pas la détermination de paramètres supplémentaires spécifiques au matériau étudié.

- Le seuil de plasticité global d'un matériau poreux est déterminé par rapport à la porosité surfacique (rapport section réelle – section apparente):

$$\sigma_{matériau\ poreux}=(1-\chi_S)\cdot\sigma_{matériau\ massif}$$

Il convient donc de déterminer la relation entre cette porosité et la porosité volumique, qui elle est connue. La littérature montre qu'on a égalité des fraction volumique et surfacique (d'une coupe aléatoire) dans le cas de pores sphériques, ce qui constitue un cas particulier du théorème énoncé par M. Delesse (Delesse 1848), qui montre l'égalité entre la fraction volumique de pores et la fraction surfacique moyenne sur les coupes possibles.

Ces deux modèles permettent une prise en compte de l'effet de la porosité sur les propriétés mécaniques, les autres constantes mécaniques des matériaux (modules de compression et cisaillement) étant déduites des précédentes, en supposant le *coefficient de Poisson indépendant de la porosité*.

III.1.b. Composites simples à matrice céramique et dispersion métallique : modèles d'homogénéisation analytiques

On se place ici dans une approche *uniaxiale*. Les équations de base sont les suivantes :

Lois de mélange simples pour les contraintes et les déformations (hypothèses classiques d'homogénéisation), avec ϵ , ϵ_M , ϵ_C , σ , σ_M , σ_C , F_M , F_C respectivement les déformation globale, de la phase métallique, de la phase céramique, contrainte globale, dans la phase métallique, dans la phase céramique, fraction volumique métallique, fraction volumique céramique :

$$\epsilon = F_M \cdot \epsilon_M + F_C \cdot \epsilon_C \quad (1)$$

$$\sigma = F_M \cdot \sigma_M + F_C \cdot \sigma_C \quad (2)$$

Additivité des déformations élastique et plastique de l'acier pour obtenir la déformation globale du métal (ϵ_{Me} déformation élastique de la phase métallique, ϵ_{Mp} déformation plastique de la phase métallique) :

$$\epsilon_M = \epsilon_{Me} + \epsilon_{Mp} \quad (3)$$

Loi de Hooke en déformation élastique uniaxiale pour l'alumine (module d'Young de la céramique E_C) :

$$\sigma_C = E_C \cdot \epsilon_C \quad (4)$$

Loi de Hooke en déformation élastique uniaxiale pour l'acier (module d'Young de la métallique E_M) :

$$\sigma_M = E_M \cdot \epsilon_{Me} \quad (5)$$

Loi de Ludwik pour le comportement en déformation plastique de l'acier (σ_e seuil de plasticité du métal) :

$$\sigma_M = \sigma_e + k \cdot \epsilon_{Mp}^n \quad \text{si} \quad \sigma_M \geq \sigma_e \quad (6)$$

Il y a ainsi 6 (resp. 5 quand le métal n'a pas atteint la plastification) équations caractérisant le comportement du composite alors que les inconnues sont au nombre de 8 (resp. 7). Il convient donc de poser une hypothèse supplémentaire afin d'obtenir une loi de comportement homogénéisée (relation entre σ et ϵ) pour le matériau composite. Les différentes hypothèses d'homogénéisation testées sont précisées ci-après, le détail des calculs étant proposé dans les Annexes 16 à 20 p208.

III.1.b.i. Hypothèse de type Reuss

Obtenue par analogie avec la borne classique en comportement élastique, cette hypothèse postule une égalité entre la contrainte globale, et celles dans les deux phases (matériaux "en série" – voir Figure 45) : $\sigma = \sigma_M = \sigma_C$. Dans le cas de l'élasticité des deux matériaux, la relation entre la contrainte et la déformation globale est bien connue :

$$\epsilon = \left(\frac{F_M}{E_M} + \frac{F_C}{E_C}\right) \cdot \sigma$$

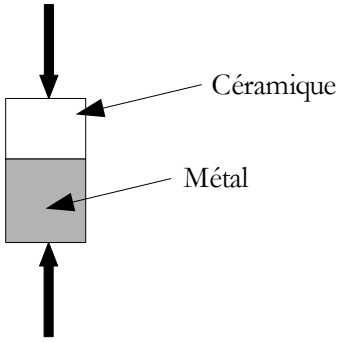


Figure 45 : Schéma de l'hypothèse type Reuss

Pour une contrainte globale (et locale, les deux étant égales) permettant la plastification de l'acier, les équations précédentes donnent la relation suivante :

$$\epsilon = F_M \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_e}{k}\right)^{\frac{1}{n}} + \sigma \cdot \left(\frac{F_M}{E_M} + \frac{F_C}{E_C}\right)$$

Il convient de noter qu'au contraire du cas élastique, cette loi de comportement n'a aucune raison de constituer une borne pour encadrer le comportement réel du composite.

III.1.b.ii. Hypothèse de type pseudo-Voigt

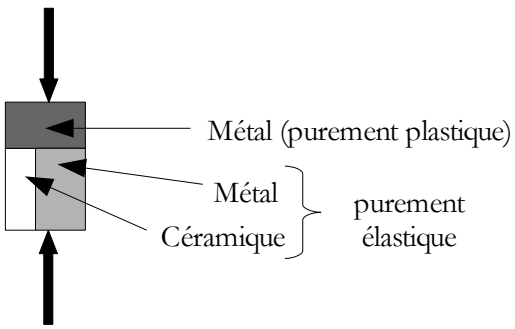


Figure 46 : Schéma de l'hypothèse type pseudo-Voigt

Il s'agit là encore d'une extrapolation d'une hypothèse classique en élasticité, qui postule l'égalité des déformations dans les deux phases (matériaux "en parallèle" – voir Figure 46). Cependant, la déformation plastique étant le plus souvent très supérieure à la déformation élastique, l'hypothèse d'égalité de déformation ne concernera que l'élasticité (matériaux élastiques en parallèle, avec un matériau plastique en série) : $\epsilon_{Me} = \epsilon_c$.

Dans le cas de l'élasticité du métal, la solution est celle du modèle de Voigt :

$$\sigma = (F_M \cdot E_M + F_C \cdot E_C) \cdot \epsilon$$

Quand l'acier atteint la plasticité, la loi de comportement obtenue (qui ne constitue pas une borne du comportement réel) prend la forme suivante :

$$\epsilon = F_M \cdot \left(\frac{E_M \cdot \sigma}{k \cdot F_M (F_M \cdot E_M + F_C \cdot E_C)} - \frac{\sigma_e}{k} \right)^{\frac{1}{n}} + \frac{\sigma}{\left(F_M \cdot E_M + F_C \cdot E_C\right)}$$

III.1.b.iii. Hypothèse de type pseudo-Iso-W

Cette hypothèse s'inspire du modèle iso-W (Bouaziz 2002) qui postule une répartition égale de la puissance dans les deux phases du composite, ce qui, par intégration, conduit à l'égalité des énergies. En ce qui concerne l'élasticité du composite, l'hypothèse prend la forme suivante :

$$\epsilon_{Me} = \left(\frac{E_C}{E_M} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \epsilon_C$$

Ce qui permet d'écrire la loi de comportement dans le domaine élastique :

$$\sigma = \left(\frac{F_M \cdot E_M \cdot E_C^{\frac{1}{2}} + F_C \cdot E_C \cdot E_M^{\frac{1}{2}}}{F_M \cdot E_C^{\frac{1}{2}} + F_C \cdot E_M^{\frac{1}{2}}} \right) \cdot \epsilon$$

L'hypothèse iso-W conduit cependant à un système d'équations non linéaire en plasticité (voir Annexe 19 p212), dont la solution n'est pas triviale. Elle a donc été modifiée et le modèle pseudo-Iso-W conserve, dans le domaine plastique, la même égalité des énergies de déformation élastique. On obtient ainsi la relation suivante :

$$\epsilon = \frac{1}{(E_M \cdot E_C)^{\frac{1}{2}}} \cdot \left(\frac{F_M \cdot E_C^{\frac{1}{2}} + F_C \cdot E_M^{\frac{1}{2}}}{F_C \cdot E_C^{\frac{1}{2}} + F_M \cdot E_M^{\frac{1}{2}}} \right) \cdot \sigma + F_M \cdot \left[\frac{E_M^{\frac{1}{2}}}{k \cdot (F_M \cdot E_M^{\frac{1}{2}} + F_C \cdot E_C^{\frac{1}{2}})} \cdot \sigma - \frac{\sigma_e}{k} \right]^{\frac{1}{n}}$$

III.1.b.iv. Hypothèses de type Eshelby

Cette hypothèse est une extrapolation du modèle d'Eshelby au cas de matériaux élasto-plastiques. Contrairement aux calculs développés précédemment, la topologie du composite entre en compte dans le modèle. Dans cette optique, le composite est considéré comme étant constitué d'*une matrice d'une phase, et d'inclusions sphériques de l'autre matériau*. Deux cas sont donc possibles, selon que le composite est à dominante métallique (matrice d'acier et inclusions d'alumine), ou céramique (matrice alumine et inclusions d'acier). L'idée sous-jacente à ce modèle est d'imposer des formes spécifiques aux champs de contraintes dans les deux phases :

- champs de contraintes homogène dans l'inclusion

- relation fixée entre les champs de contraintes à l'infini et dans l'inclusion, déterminée à partir des propriétés élastiques

La démonstration à l'aide de la mécanique des milieux continus par Eshelby permet d'affirmer la validité de ce modèle dans le cas du domaine élastique des deux constituants du composite. Cependant, il convient de noter qu'aucune vérification n'a été réalisée dans le domaine plastique.

Hypothèse de type Eshelby – inclusions métalliques

L'hypothèse d'homogénéisation s'écrit alors (ce qui correspond à un modèle d'homogénéisation dilué - (Montheillet 2004)) :

$$\sigma_M = \frac{K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_C)}{K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_C)} \cdot \sigma \quad .$$

Dans le domaine élastique, la solution est rigoureusement celle de l'inclusion d'Eshelby :

$$\epsilon = \left[\frac{1}{E_C} + \frac{F_M \cdot K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_C)}{K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_C)} \cdot \left(\frac{1}{E_M} - \frac{1}{E_C} \right) \right] \cdot \sigma$$

Dans le domaine de plasticité de l'acier, les équations donnent la solution suivante, tout en gardant à l'esprit que l'hypothèse proposée n'a alors pas de justification théorique rigoureuse :

$$\epsilon = \left[\frac{1}{E_C} + \frac{F_M \cdot K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_C)}{K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_C)} \cdot \left(\frac{1}{E_M} - \frac{1}{E_C} \right) \right] \cdot \sigma + F_M \cdot \left[\frac{(3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_C)}{k \cdot K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_C)} \cdot \sigma - \frac{\sigma_e}{k} \right]^{\left(\frac{1}{n}\right)}$$

Hypothèse de type Eshelby – inclusions céramiques

La forme de l'hypothèse d'homogénéisation est donnée par : $\sigma_C = \frac{K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_M)}{K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_M)} \cdot \sigma$

En élasticité, la forme de la solution est similaire au cas précédent :

$$\epsilon = \left[\frac{1}{E_M} + \frac{F_C \cdot K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_M)}{K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_M)} \cdot \left(\frac{1}{E_C} - \frac{1}{E_M} \right) \right] \cdot \sigma$$

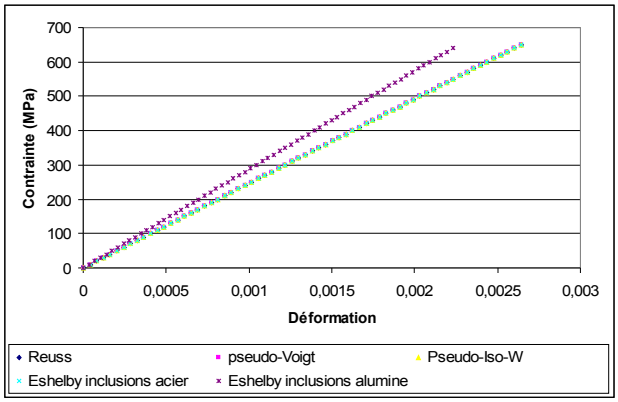
Lors de la plastification de l'acier, la loi de comportement devient, avec les mêmes limites de validité que précédemment :

$$\epsilon = \left[\frac{1}{E_M} + \frac{F_C \cdot K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_M)}{K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_M)} \cdot \left(\frac{1}{E_C} - \frac{1}{E_M} \right) \right] \cdot \sigma$$

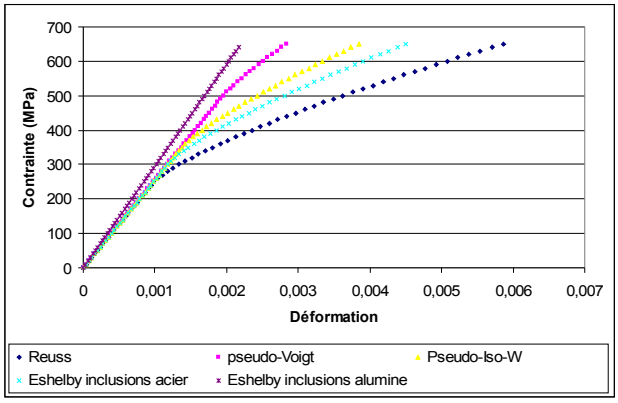
$$+ F_M \cdot \left[\frac{1}{F_M \cdot k} \left(1 - \frac{F_C \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_C)}{K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_C)} \right) \cdot \sigma - \frac{\sigma_e}{k} \right]^{\left(\frac{1}{n}\right)}$$

III.1.b.v. Comparaison des différents modèles

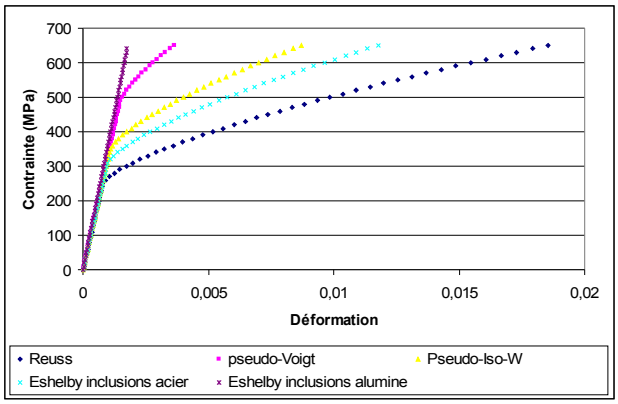
Les courbes contrainte-déformation liées aux modèles précédents ont été calculées, pour différentes fractions d'acier comprises entre 0 et 100% volumique dans le composite. Le taux de porosité considéré est différent pour chaque composition, en accord avec les mesures effectuées sur les composites obtenus par frittage (déliantage sous argon hydrogéné), comme indiqué dans le second chapitre. Les courbes obtenues sont regroupées dans le Tableau 24 :



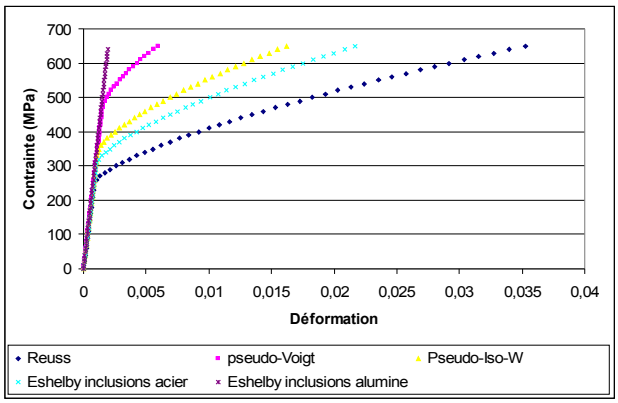
Composite 100% alumine (19% vol. porosité)



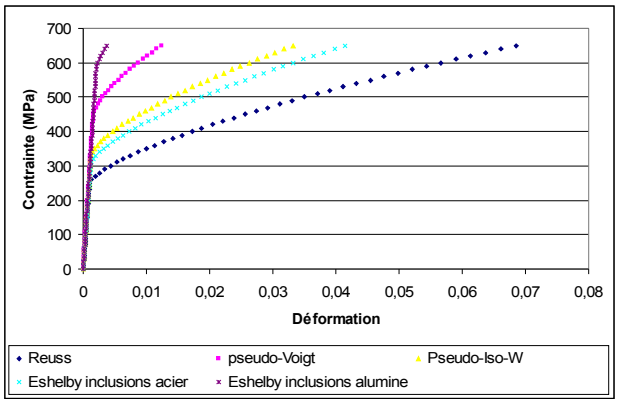
Composite 1% 316L + 99% alumine (17% vol. porosité)



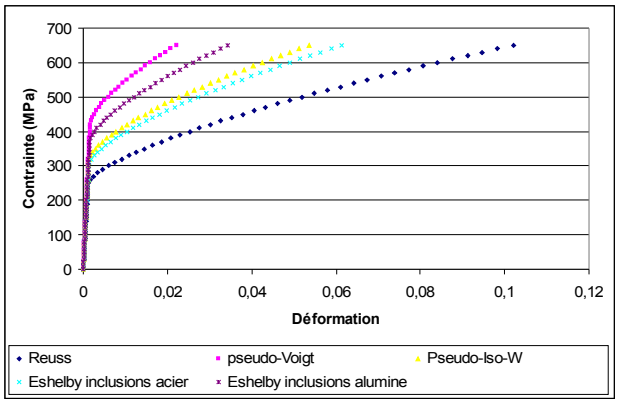
Composite 5% 316L + 95% alumine (5% vol. porosité)



Composite 10% 316L + 90% alumine (6,5% vol. porosité)

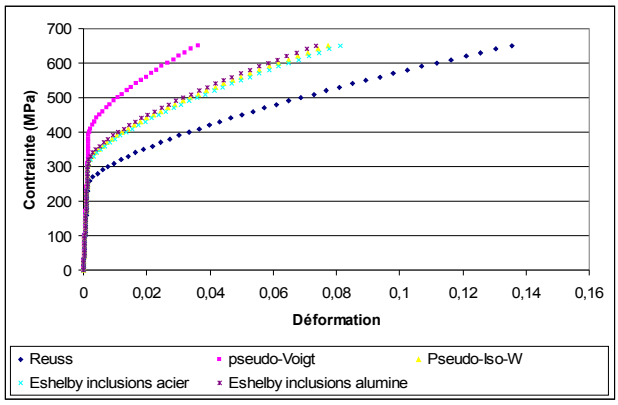


Composite 20% 316L + 80% alumine (8,5% vol. porosité)

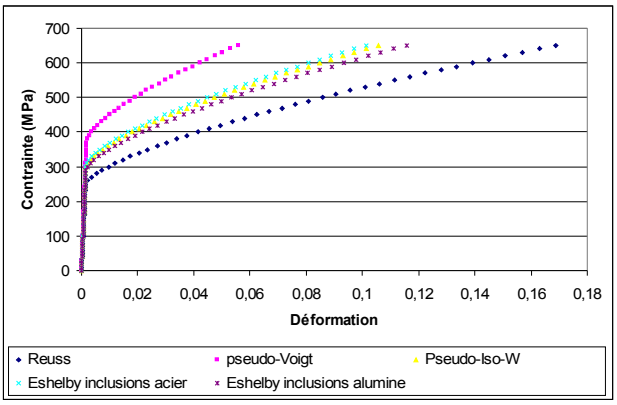


Composite 30% 316L + 70% alumine (11% vol. porosité)

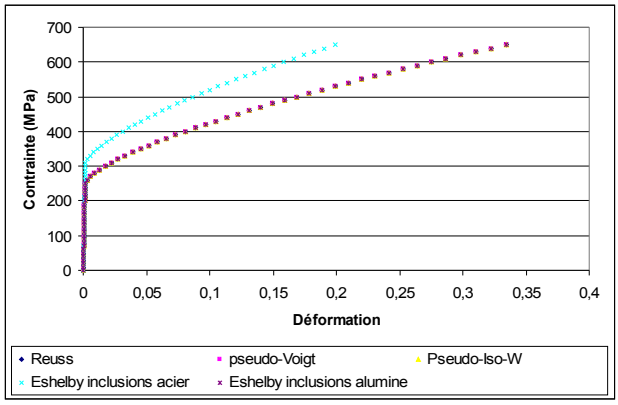
Tableau 24 : Comparaison des différents modèles de lois de comportement en fonction de la fraction volumique d'acier dans le composite – suite page suivante



Composite 40% 316L + 60% alumine (13,5% vol. porosité)



Composite 50% 316L + 50% alumine (16% vol. porosité)



Composite 100% 316L (7% vol. porosité)

Tableau 24 (suite) : Comparaison des différents modèles de lois de comportement en fonction de la fraction volumique d'acier dans le composite

Certaines remarques peuvent être faites sur ces modèles théoriques :

- les modèles correspondant aux bornes en élasticité (Reus et pseudo-Voigt) sont les plus extrêmes, du moins pour des fractions d'acier intermédiaires (de 40 à 60% volumique).

- pour une fraction métallique faible (resp. forte), le modèle type Eshelby prenant en compte des particules céramiques (resp. métalliques) a tendance à différer fortement des autres, d'autant plus que le taux d'acier est faible (resp. important). Ceci semble logique, en raison des hypothèses sur la forme et la nature des particules inhérentes à ces modèles (une matrice métallique par exemple, ne peut être considérée comme constituée de particules sphériques).

- à l'exception du cas des modèles apparentés à Eshelby, toutes les hypothèses donnent des résultats identiques pour l'alumine et l'acier purs.

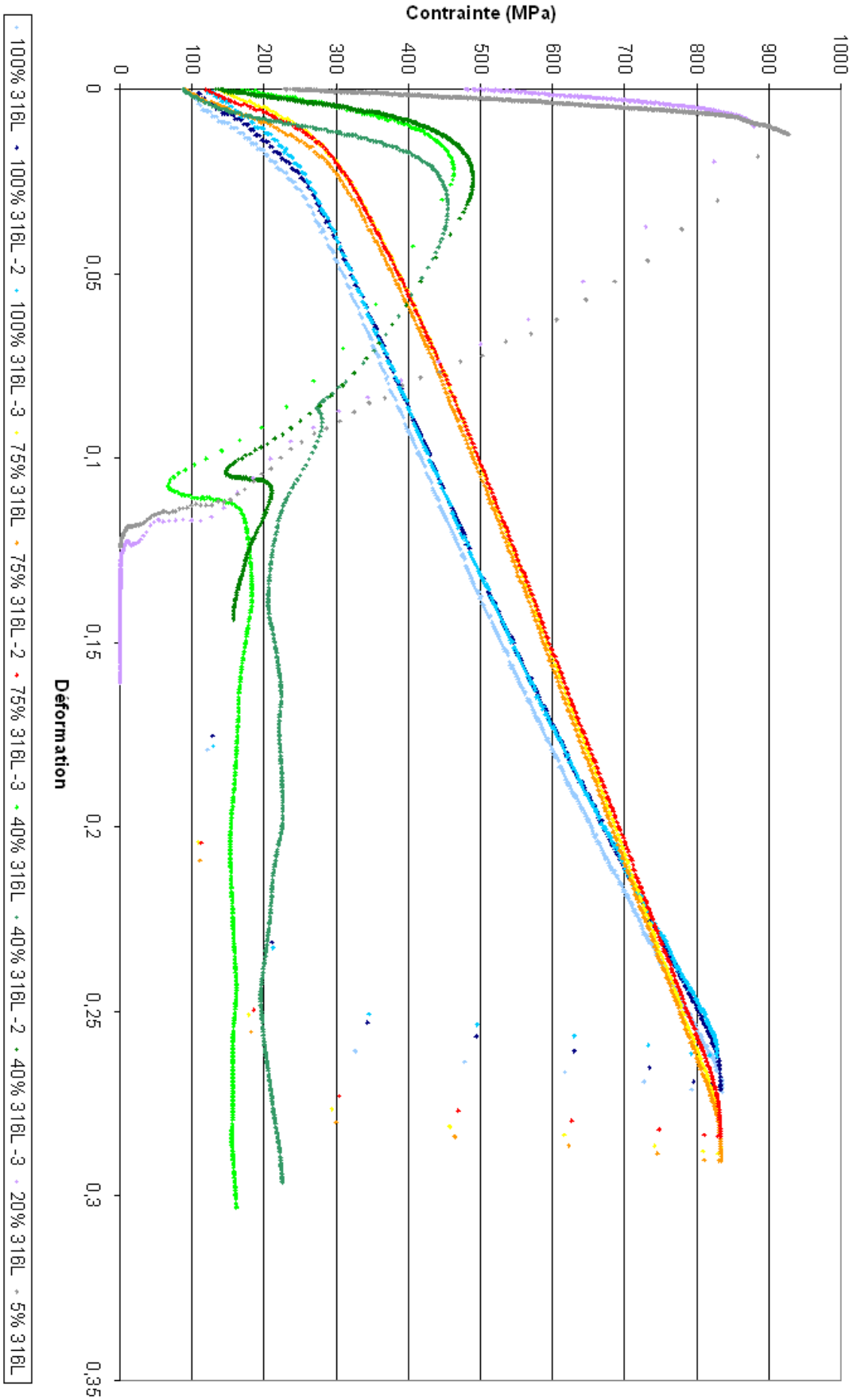


Figure 47 : Courbes de compression - première série (machine Shenk)

III.2. Comparaison avec l'expérience

La partie précédente a permis de proposer des modèles de lois de comportement pour des composites simples céramique/métal, tout en prenant en compte l'effet de la porosité. L'objectif final étant la simulation par éléments finis de la réponse d'un composite double architecturé (architecture constituée de plusieurs couches, qui sont elles-mêmes des composites simples), une vérification de la cohérence entre théorie et expérience est nécessaire

Les essais mécaniques réalisés sont de type compression uniaxiale. Deux séries de mesures ont été menées sur des machines de compression distinctes, pour des composites simples à fractions d'acier variables entre 0 et 100% vol., *déliantés sous argon hydrogéné à 10%*. La première série, utilisant la machine Schenck, a principalement été utilisée pour tester la reproductibilité des essais de compression pour quelques compositions. Il convient de noter que les échantillons étaient enrobés d'une couche de Téflon pour limiter les frottements avec les tas de la presse. Les courbes obtenues (voir Figure 47) ont mis en évidence les points suivants :

- les essais de compression pour une composition donnée de composite sont reproductibles (courbes quasiment superposées).

- le comportement des échantillons de compositions inférieures ou égales à 40% vol. d'acier est purement élastique jusqu'à rupture autour de 900 MPa.

- les autres échantillons montrent un comportement élasto-plastique écrouissable, comme prévu par les modèles.

- les modules d'Young expérimentaux de tous les échantillons, y compris l'alumine et l'acier purs, sont environ 20 fois trop faibles par rapport à la théorie (ou le cas échéant, aux données de la littérature). Cet écart est vraisemblablement lié à des difficultés de mesure de ce paramètres lors des essais; en effet, le domaine élastique est limité, pour la plupart des matériaux, à des déformations très faibles, ce qui signifie que les incertitudes sur la mesure de déformation y sont importantes. De plus, en dépit d'un étalonnage de l'appareil, le déplacement machine ne peut être connu (et donc corrigé) avec précision pour des petites déformations en raison notamment de la mise en place des tas au début de la compression. Il est donc clair que la mesure de module d'Young ne saurait constituer un paramètre pertinent de comparaison entre théorie et expérience pour les lois de comportement.

- la rupture des échantillon n'étant pas considérée dans la théorie, la contrainte ou la déformation à rupture ne constituent pas non plus des critères de comparaison corrects.

- le seuil de plastification semble donc être le seul paramètre caractéristique de l'essai permettant une comparaison relativement sûre entre modèles et expériences. Il convient de noter que ce critère ne peut s'appliquer que lorsqu'une plastification des échantillons est mesurable, soit pour des compositions supérieures à 20% d'acier, ce qui limite la plage de comparaison possible. Les valeurs obtenues

expérimentalement sont cependant plus importantes que celles prévues par les modèles (450 MPa au lieu d'environ 300 MPa à 40% vol. d'acier), à l'exception de l'acier pur pour lequel modèles et expérience semblent concorder.

En raison de ces résultats, et pour éliminer toute possibilité de dysfonctionnement dû à la machine de compression, une seconde série d'essais a été effectuée sur une presse MTS, dont la précision de mesure est supérieure. Comme précédemment et pour les mêmes raisons, les modules d'Young et la contrainte à rupture obtenus ne sont pas exploitables. Le paramètre principal étudié, conformément aux résultats précédents, est donc la contrainte limite d'élasticité. Contrairement à la série précédente, les échantillons n'ont pas reçu de lubrification particulière pour limiter les frottements lors de l'essai.

Fraction de métal (% vol.)	Limite d'élasticité expérimentale – presse MTS (MPa)	Fourchette de limites d'élasticité obtenues par les modèles (MPa)
20	695	410-230
30	650	370-220
40	580	345-215
50	424	315-210
75	295	-
100	195	285-230

Tableau 25 : Limites d'élasticité : comparaison modèles / expérience

Les résultats obtenus (voir Tableau 25) lors de cette seconde série d'essai sont similaires aux précédents (limite d'élasticité supérieure expérimentalement par rapport aux modèles, sauf dans le cas de l'acier pur). La mesure ne semble ainsi pas sujette à de fortes variations selon la machine de compression employée. Les disparités modèle-expérience peuvent donc provenir de deux sources distinctes :

- les hypothèses liées aux modèles seraient inexactes ou peu adaptées, ce qui rend ces derniers peu fiables et représentatifs du comportement réel.

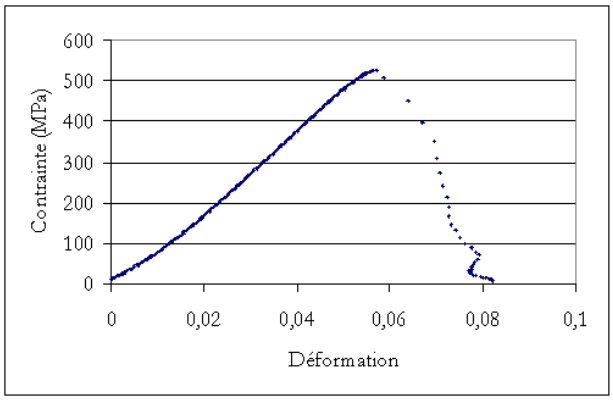
- le protocole des essais mécaniques ne serait pas adapté, et ne permettrait pas la mesure des limites d'élasticité réelles. Dans ce cadre, il est possible de trouver plusieurs causes possibles aux disparités observées. Premièrement, des frottements liés à une lubrifications insuffisante pourraient entraîner un état de contraintes hydrostatiques dans l'échantillon faussant la mesure (la majorité du travail appliqué ne se retrouve pas sous forme de contraintes déviatoriques, ce qui ne permet la plastification qu'à des contraintes plus élevées). D'autre part, le traitement des essais de compression suppose une conservation de la forme cylindrique de l'échantillon, ce qui n'est pas le cas. Ce phénomène, lui aussi lié aux frottements, pourrait être à l'origine des différences observées.

L'observation des courbes contrainte / déformation de l'acier pur met en évidence une faille concernant les modèles : la loi de comportement de ces matériaux ne semble pas de type Ludwik (loi puissance), ce qui

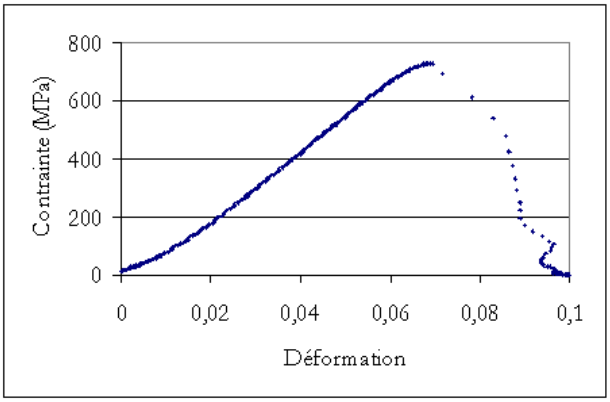
est notamment mis en évidence par le comportement asymptotique vis-à-vis d'une droite quand les déformations sont importantes. Une des hypothèses de base utilisées pour l'homogénéisation est donc inadaptée à l'alliage d'acier 316L. Une forme d'équation plus adaptée pour le comportement plastique du métal pourrait être la loi de Voce étendue, dont la formulation est la suivante :

$\sigma = \sigma_e + (\sigma_\infty - \sigma_e) \cdot (1 - e^{\delta \cdot \epsilon}) + \alpha \cdot \epsilon$ avec σ et ϵ la contrainte et la déformation, σ_e la limite élastique de l'acier, α et σ_∞ la pente et l'ordonnée à l'origine de l'asymptote à la courbe, et δ un coefficient traduisant la rapidité avec laquelle la fonction tend vers son asymptote.

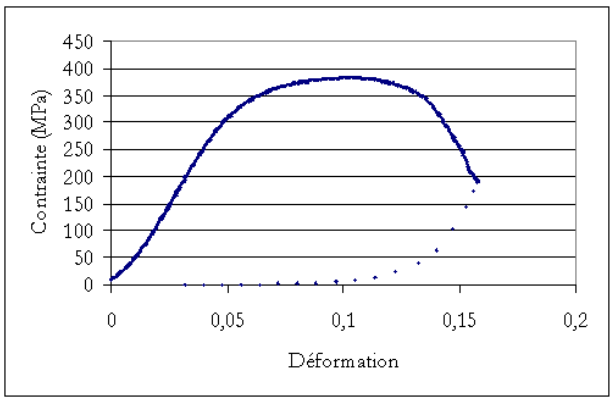
Il serait théoriquement possible d'utiliser cette équation à la place de celle de Ludwik dans les modèles d'homogénéisation précédemment développés. Cependant, le système d'équations n'étant pas alors soluble de manière analytique (par exemple, l'hypothèse d'homogénéisation de type Reuss conduit à $\sigma = \sigma_0 + (\sigma_\infty - \sigma_0) \cdot \left(1 - e^{\delta \cdot \left(\epsilon - F_M \cdot \sigma \cdot \left(\frac{F_C}{E_C} + \frac{F_M}{E_M}\right)\right)}\right) + \alpha \cdot \left(\epsilon - F_M \cdot \sigma \cdot \left(\frac{F_C}{E_C} + \frac{F_M}{E_M}\right)\right)$), ces modèles n'ont plus la simplicité qui en faisait l'attrait en vue de leur utilisation dans une simulation ultérieure. L'étude des lois de comportement des composites par des modèles d'homogénéisation ne sera donc pas poussée plus avant.
A la place, le comportement sera modélisé directement à partir des données expérimentales. Pour ce faire, une dernière série d'essais de compression uniaxiale a été menée en éliminant au maximum toute possibilité de frottement par plusieurs épaisseurs de Téflon et en estimant la déformation de ce dernier lors du dépouillement. Les courbes obtenues sont présentées dans le Tableau 26 (après traitement).



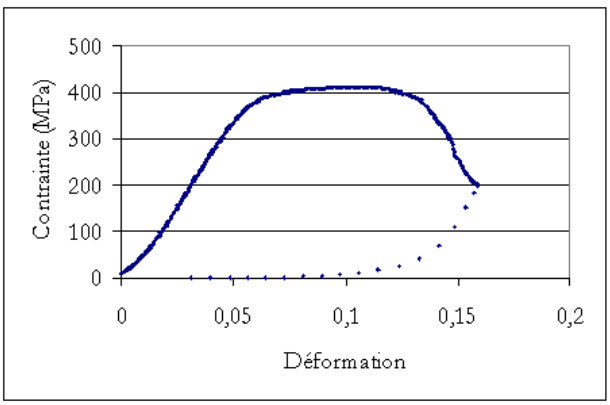
30% 316L + alumine - déliantage sous air



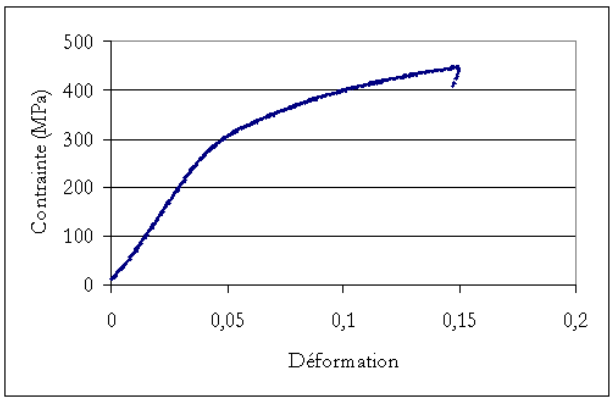
30% 316L + alumine - déliantage sous argon hydrogéné



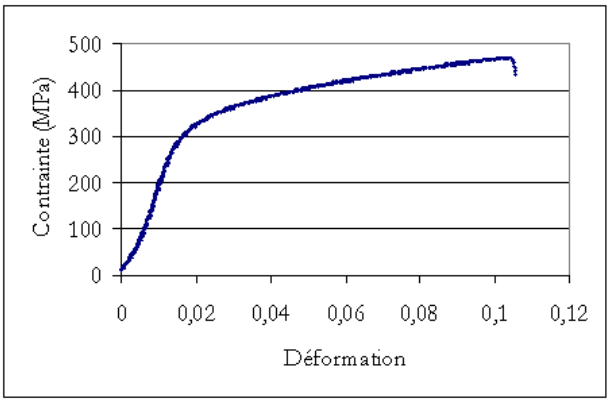
50% 316L + alumine - déliantage sous air



50% 316L + alumine - déliantage sous argon hydrogéné

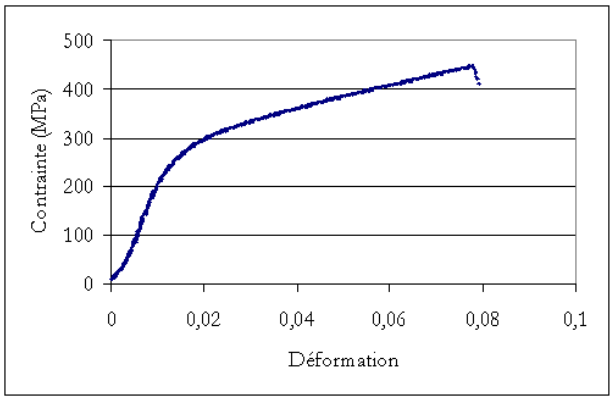


60% 316L + alumine - déliantage sous air

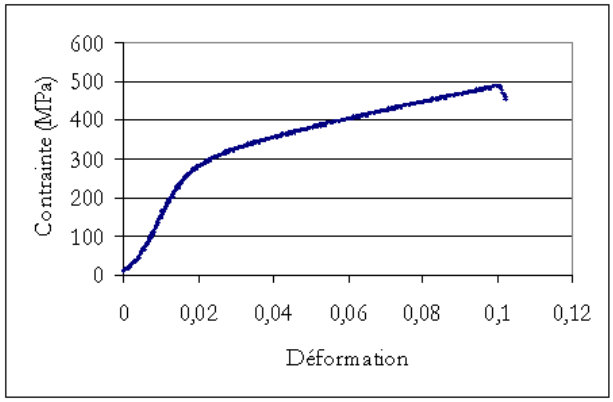


60% 316L + alumine - déliantage sous argon hydrogéné

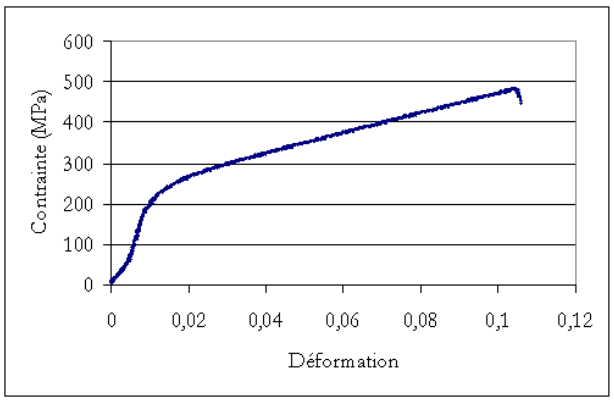
Tableau 26 : Résultats expériementaux d'essais de compression – suite page suivante



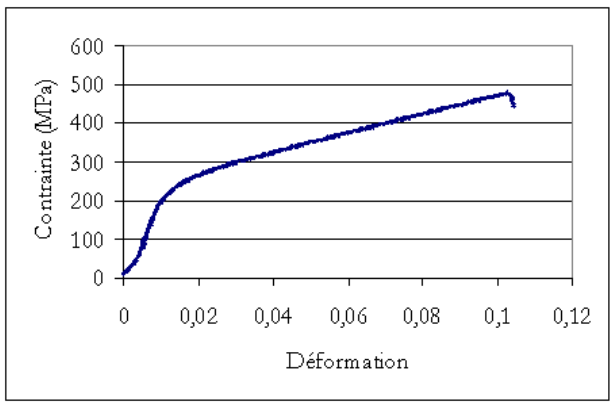
75% 316L + alumine - déliantage sous air



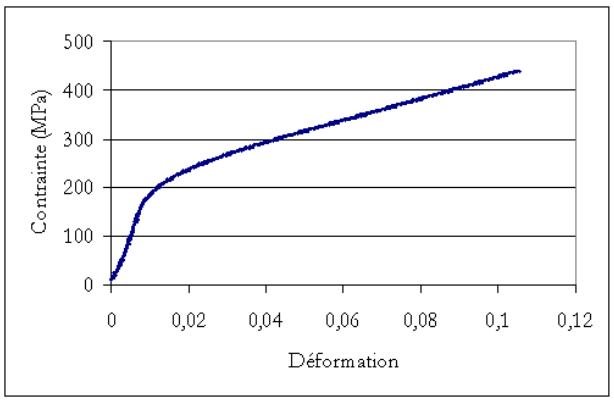
75% 316L + alumine - déliantage sous argon hydrogéné



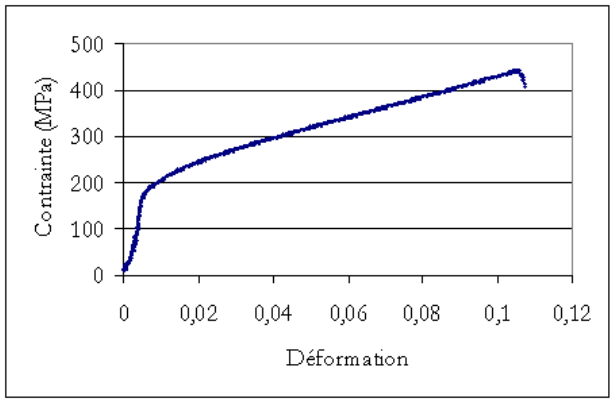
85% 316L + alumine - déliantage sous air



85% 316L + alumine - déliantage sous argon hydrogéné



100% 316L - déliantage sous air



100% 316L - déliantage sous argon hydrogéné

Tableau 26 (suite) : Résultats expériementaux d'essais de compression

Les éléments suivants peuvent être mis en évidence :

- pour des fractions volumiques d'acier inférieures à 50%, le comportement du composite est purement élastique jusqu'à rupture. Ceci peut être interprété par la percolation de la céramique, qui forme alors un réseau imposant ses propriétés à l'ensemble du matériau. Étant donné que le module d'Young du métal est faible devant celui de l'alumine, le comportement de tels composites sera modélisé par celui d'une alumine pure présentant un taux de porosité virtuel égal à la porosité réelle additionnée de la fraction volumique de métal du composite (le métal ayant un module de compressibilité inférieur à celui de l'alumine).

- pour une fraction volumique d'acier supérieure à 50%, le matériau montre un comportement élasto-plastique écrouissable, avec un écrouissage linéaire. Le comportement en plasticité dans ce cas sera modélisé par une loi de type Voce étendue.

- les échantillons à 50% de fraction d'acier semblent présenter un comportement différent (plasticité, mais écrouissage non linéaire). Cependant, l'aspect des échantillons suggère que cet effet est lié à une localisation de la déformation (voir Figure 48). Ceci est cohérent avec la littérature, qui mentionne des propriétés mécaniques altérées lors de l'existence de deux réseaux de matériaux imbriqués (Pines & Bruck 2006). Il s'ensuit que le composite dispersé est plus sensible à l'hétérogénéité de répartition de ses phases dans le cas d'une égalité de fraction de ses constituants. Par extension, on considérera dans la suite que ce matériau est régi également par une loi de type Voce étendue en ce qui concerne la plasticité (Singh 2004).



Figure 48 : Localisation de la déformation (compression uniaxiale - 50% 316L + 50% alumine)

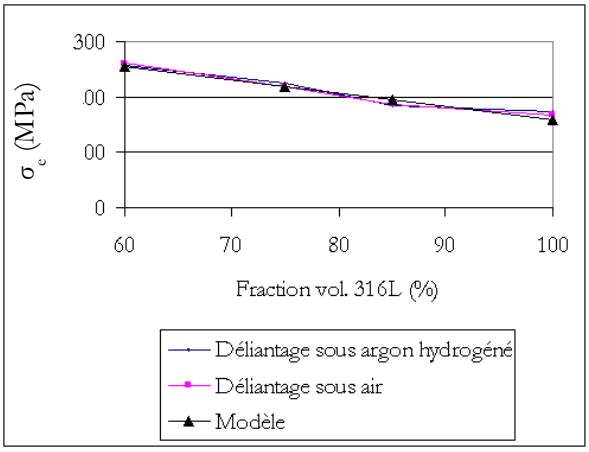
III.3. Composites simples à matrice céramique et dispersion métallique : modèles partiellement descriptifs analytiques

Conformément aux observations précédentes, les modèles utilisés pour représenter les lois de comportement diffèrent avec la composition des matériaux composites considérés. Ils sont regroupés dans le Tableau 27. On remarquera que l'élasticité est traitée par des modèles purement théoriques évoqués précédemment, ceci étant dû à l'impossibilité d'étudier ce paramètre expérimentalement à l'aide d'essais simples (les essais de compression ne permettent pas d'obtenir cette information, et la méthode de mesure par propagation d'ultrasons ne donne pas de résultat, ce qui est probablement lié à la présence de nombreuses interfaces dans les composites – porosités et changements de phases).

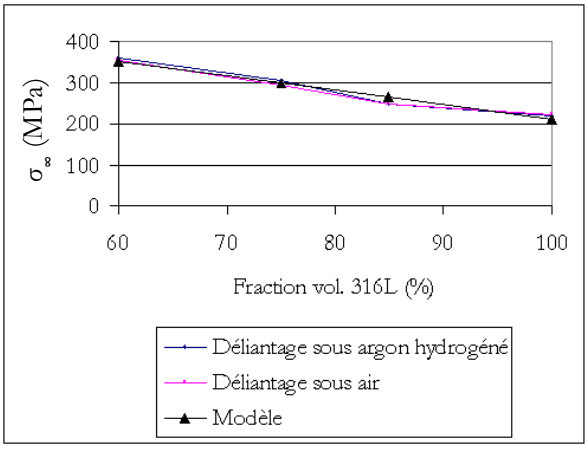
Fraction volumique 316L (%)	Élasticité	Plasticité
0 - 50	Boccaccini (métal considéré comme de la porosité)	-
50-60	Homogénéisation de type Reuss (simple à calculer)	Loi de type Voce étendue (prolongation de la loi obtenue pour 60% et plus)
60-100		Loi de type Voce étendue (obtenue expérimentalement)

Tableau 27 : Modèles de lois de comportement utilisés pour les composites dispersés acier 316L / alumine

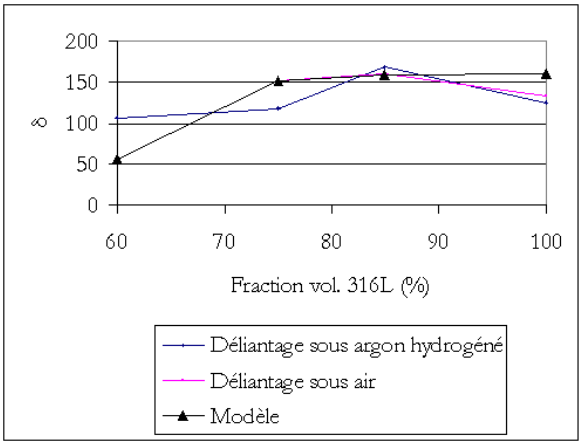
Les paramètres de la loi de Voce étendue ont été obtenus à partir des données expérimentales (voir Tableau 28) à l'aide d'une méthode des moindres carrés. Étant donné que les échantillons contenant entre 50 et 60% de métal n'ont pas permis d'obtenir des courbes de compression exploitables (localisation de la déformation), les évolutions des paramètres obtenues (et modélisées) pour des fractions supérieures à 60% ont été prolongées pour ces composites. Aucune différence significative n'est visible entre les deux types de déliantages appliqués, ce qui met en évidence une sensibilité faible du comportement mécanique de l'acier vis-à-vis du carbone résiduel lié au procédé de métallurgie des poudres, la porosité dans les deux atmosphères étant la même pour cette plage de compositions. Cette faible sensibilité est étendue aux composites à matrice céramique, ce qui tend à montrer que la matrice du matériau contrôle la plupart des propriétés mécaniques de ce dernier.



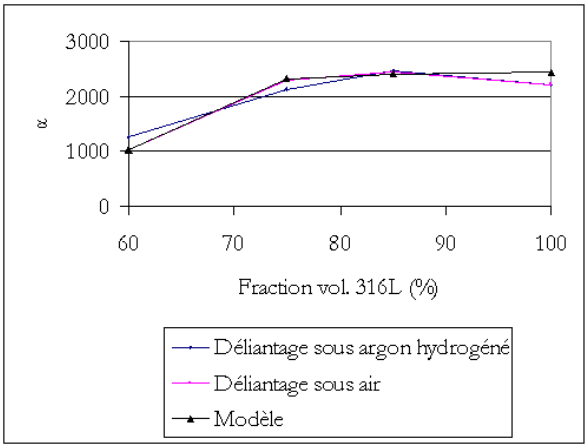
Limite d'élasticité : évolution linéaire



Ordonnée à l'origine de l'asymptote : évolution linéaire



δ : croissance puis stabilisation



α : croissance puis stabilisation

Tableau 28 : Évolution des différents paramètres de la loi de Voce étendue pour la plasticité - composites acier 316L / alumine

Les évolutions des différents paramètres de la loi de Voce étendue avec la fraction volumique d'acier sont modélisées par les équations suivantes pour les compositions comprises entre 50 et 100% de métal :

$$\begin{cases} \sigma_e = -2{,}4 \cdot (100 \cdot F_M) + 399{,}6 \\ \sigma_\infty = -3{,}5 \cdot (100 \cdot F_M) + 561{,}5 \\ \alpha = 161 \cdot \left(1 - 8875 \cdot e^{\frac{-100 \cdot F_M}{6{,}3}}\right) \\ \delta = 2444 \cdot \left(1 - 7914 \cdot e^{\frac{-100 \cdot F_M}{6{,}3}}\right) \end{cases}$$

Par un recollement des parties élastique et plastique de la loi de comportement, il est possible d'obtenir des courbes globales reliant contrainte et déformation pour un composite donné, et prenant en compte à la fois la composition du matériau et sa porosité (voir Figure 49). Il convient de noter que, par construction,

la continuité des lois de comportement est assurée, alors que leur dérivabilité ne l'est pas (rupture de pente). Ceci est lié aux origines complètement différentes des lois de comportement élastique (calcul analytique) et plastique (expérimentation) utilisées.

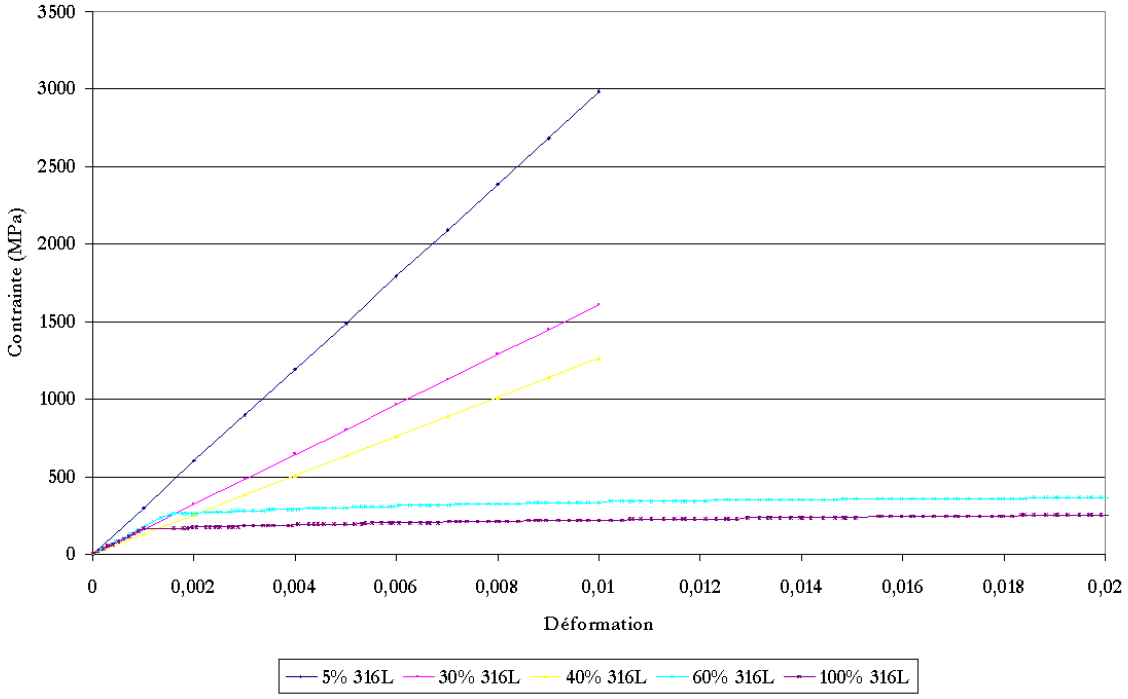


Figure 49 : Exemples de lois de comportement en compression obtenues pour différents composites alumine / acier inoxydable 316L (en fonction de la fraction d'acier dans le composite)

La combinaison de modèles analytiques avec des essais expérimentaux a ainsi permis l'obtention de lois de comportement concernant des composites métal / céramique simples (monolithiques). L'étape suivante va consister à utiliser ces modèles pour simuler le comportement d'un composite architecturé en couches de compositions variables.

III.4. Simulation par éléments finis d'architectures en couches

Dans cette partie sera développé un modèle d'impact par éléments finis sur des échantillons multicouches. Pour ce faire, les lois de comportement déterminées précédemment seront introduites dans le code calcul Abaqus développé par Dassault Systèmes. L'objectif de cette simulation est multiple : dans un premier temps, il s'agit de faciliter l'interprétation des essais de choc expérimentaux menés sur ce type de structures, et détaillés dans le chapitre IV (par exemple en analysant les différents champs de contraintes pouvant se développer); ensuite, elle pourrait permettre la détermination de paramètres mécaniques critiques pour la résistance à l'impact des composites; enfin, ces paramètres étant définis, la simulation pourrait autoriser le choix d'une architecture à la résistance optimisée sans recours aux essais réels. Seuls la description et les résultats généraux du modèle (forme générale des champs de contraintes par exemple) seront détaillés dans cette partie, les comparaisons avec l'expérience étant regroupées dans le chapitre suivant.

III.4.a.Détails du modèle

Hypothèses utilisées pour la simulation par éléments finis :

- Les lois de comportement des couches monolithiques sont applicables et identiques dans le cas d'une structure multicouches (les propriétés sont peu altérées par le cofrittage).

- Non prise en compte de la rupture/délamination; l'objectif n'est pas ici de simuler totalement le comportement du matériau jusqu'à la rupture, mais de déterminer les zones éventuelles de concentrations de contraintes susceptibles de constituer une faiblesse de l'architecture, ainsi que de comparer ces concentrations dans différents cas d'architectures multicouches de manière à pouvoir les classer qualitativement en fonction de leur résistance à un impact.

- Pas de frottement entre les différents éléments de la simulation (impacteur / échantillon et échantillon / support).

- Impacteur et support de l'échantillon indéformables

- La géométrie tronconique des échantillons multicouches (voir Chapitre IV) est approximée par un cylindre

Géométrie globale :

Le problème de l'impact s'appliquant expérimentalement à des échantillons cylindriques, le modèle par éléments finis utilisera une géométrie axisymétrique.

Impacteur :

L'impacteur est modélisé par une pièce cylindrique de diamètre supérieur à celui de l'échantillon concerné. On le considère infiniment rigide par rapport à ce dernier. Il correspond ainsi, dans le code de calcul, à une coquille cylindrique analytiquement rigide, de masse 20 kg, dont la vitesse initiale de chute est imposée (la vitesse dépendant de l'énergie du choc devant être simulé, et la masse de 20 kg étant la seule disponible expérimentalement).

Échantillon :

L'échantillon modélisé est initialement de forme parfaitement cylindrique, et présente des strates de différentes épaisseurs dont les propriétés mécaniques sont variables. Contrairement à l'impacteur, l'échantillon est déformable.

Les lois de comportement correspondant aux strates sont introduites différemment selon la nature (élastique ou plastique) de la déformation. Dans le cas élastique, les module d'Young et coefficient de Poisson sont les paramètres utilisés. En ce qui concerne la plasticité, un tableau regroupant contrainte et déformation plastique est introduit dans le code de calcul, ce dernier interpolant linéairement la loi de comportement entre les points ainsi imposés. Un soin particulier a été pris pour contrôler que les déformations et contraintes obtenues lors des calculs ne sortent pas du domaine de définition des lois de comportement en plasticité utilisé.

Les conditions aux limites imposées à l'échantillon sont d'une part liées à la géométrie axisymétrique (absence de déplacement radial pour les points situés sur l'axe de révolution), et d'autre part à l'expérience physique qui est l'objet de la simulation. Dans le cas de l'impact, les mouvements verticaux de la surface inférieure de l'échantillon sont bloqués, ce qui correspond physiquement à un contact solide parfaitement glissant avec le support non déformable (voir Figure 50).

Contact impacteur / échantillon :

Le contact entre impacteur et échantillon est considéré de type solide, non collant et sans frottement, dans une optique de simplification du problème. Il est implémenté dans le code de calcul comme un contact de surface à surface géré de manière explicite entre face inférieure de l'impacteur et face supérieure de l'échantillon.

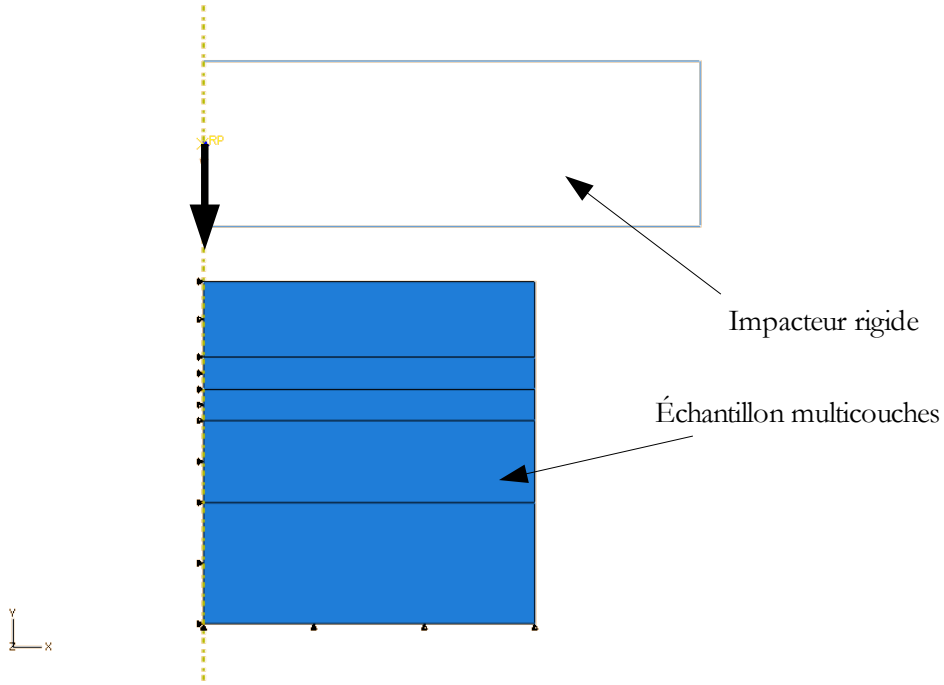


Figure 50 : Schéma du modèle par élément finis utilisé (flèches : conditions aux limites)

Maillage

Le maillage utilisé est à quadrangles dominants, obtenu par avancement de front.

Éléments

Les éléments utilisés lors du calcul sont de type quadrangle bilinéaire axisymétrique.

Type de calcul

En raison de la nature dynamique du phénomène simulé, le calcul mené est de type dynamique, et, afin de limiter au maximum le temps de la simulation, explicite. La durée de la simulation d'impact est de deux secondes, ce qui constitue un temps suffisant pour inclure tout l'impact jusqu'au rebond de l'impacteur. Les résultats du calcul ont été examinés avec un pas de 0,02 secondes. Un paramètre de viscosité standard (0,06) a été utilisé pour limiter les accélérations trop importantes des nœuds lors du calcul.

Les résultats de calculs ont conduit à une localisation des contraintes dans l'élément situé au bord extérieur de l'échantillon, à la limite entre les couches au comportement purement élastique et celles aux comportement élasto-plastique (voir Figure 51). Ceci est dû à la déformation importante des couches élasto-plastiques, qui doivent entraîner les éléments situé au-dessus en raison de la cohésion parfaite imposée entre les deux types de matériaux. L'élément élastique se déforme alors de manière importante, conduisant à des contraintes d'autant plus importantes que le maillage utilisé est fin (le maximum de la contrainte de Von Mises dans cet élément est de 1776 MPa pour un maillage de taille 0,5 mm, et de 2067 MPa pour une taille de 0,25 mm).

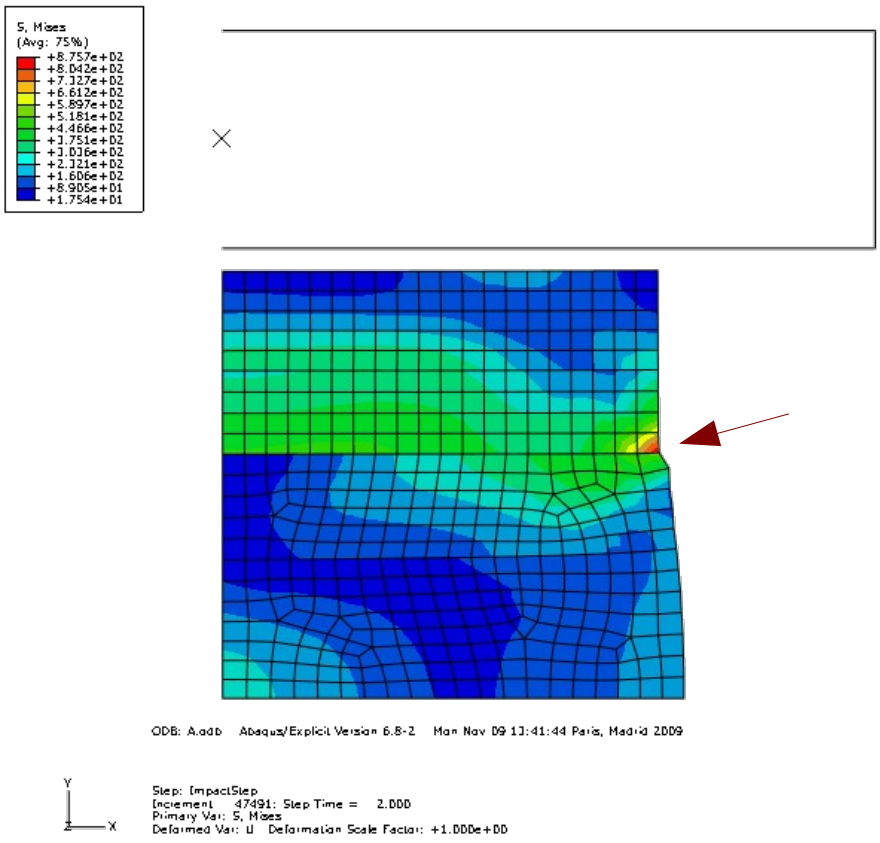


Figure 51 : Localisation de la contrainte de Von Mises lors de la simulation (maillage 0,5 mm) – contraintes en MPa

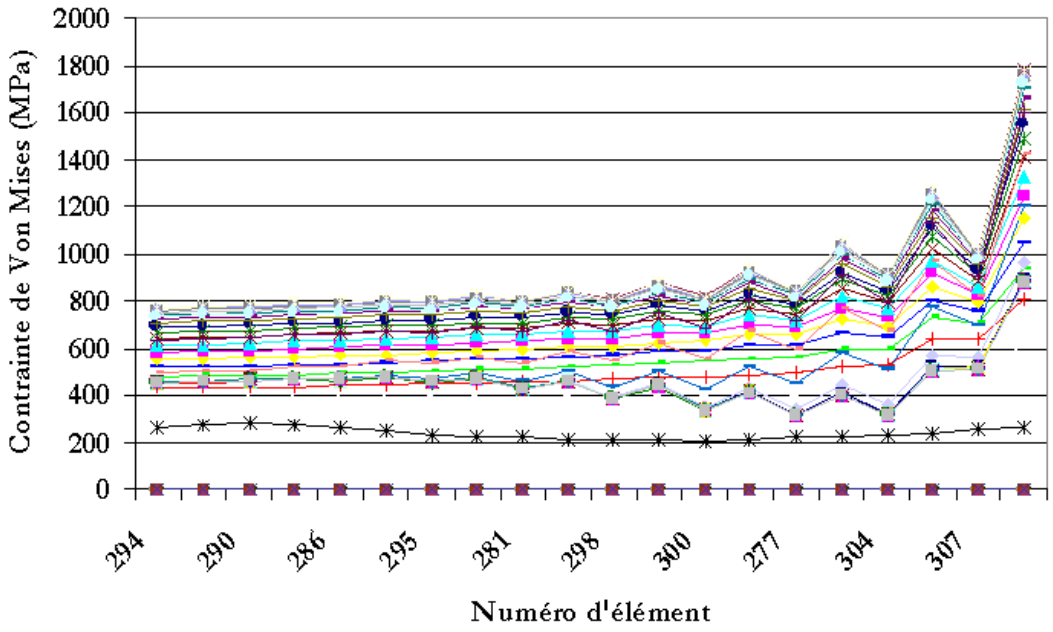


Figure 52 : Profil de contraintes à l'interface matériau élastique / élasto-plastique (les différentes courbes représentent l'évolution au cours du temps de la simulation) – maillage 0,5 mm – amortissement numérique standard – contraintes en MPa

La répartition des contraintes mesurée à l'interface entre matériaux élastiques et élasto-plastiques montre la localisation précédemment mentionnée, mais également une instabilité du calcul par l'apparition de variations en dents-de-scie de la contrainte au voisinage de cette dernière (voir Figure 52). Un affinement du maillage utilisé n'ayant aucun effet sur cette instabilité, la taille retenue sera de 0,5 mm, et les données aberrantes liées à la localisation des contraintes seront ignorées.

Une autre possibilité de traitement des instabilités numériques conduisant aux profils de contraintes en dents-de-scie consiste à augmenter l'amortissement numérique du mouvement des nœuds du maillage. Cette technique permet théoriquement de limiter la génération de vibrations dans le maillage. En pratique, la valeur standard de 0,06 a été doublée, puis le profil de contrainte de Von Mises à l'interface entre matériaux élastiques et élasto-plastiques établi (voir Figure 53). Il est ainsi possible de constater que les instabilités ne sont pas atténuées par cette méthode qui ne sera donc pas utilisée par la suite.

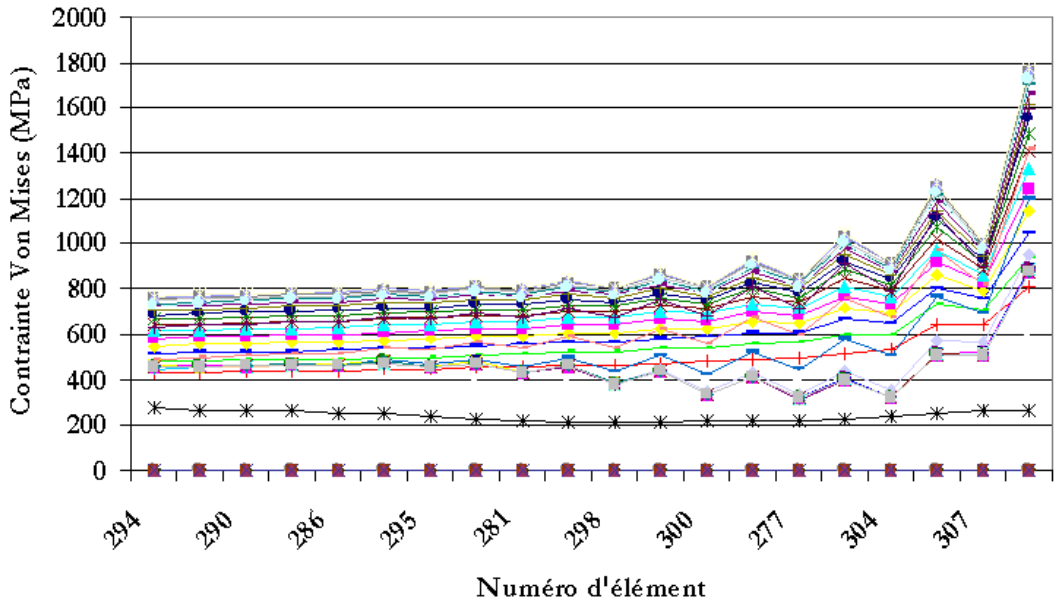


Figure 53 : Profil de contraintes à l'interface matériau élastique / élasto-plastique (les différentes courbes représentent l'évolution au cours du temps de la simulation) – maillage 0,5 mm – amortissement numérique doublé – contraintes en MPa

L' énergie totale présente dans le modèle a été confirmée comme étant presque constante (voir Figure 54) pour la durée de la simulation, ce qui confirme la validité des résultats obtenus. L'énergie totale correspond bien à l'énergie cinétique initiale de l'impacteur, les variations mineures calculées (de l'ordre de 2.10^{-4} %) étant dues aux imprécisions numériques.

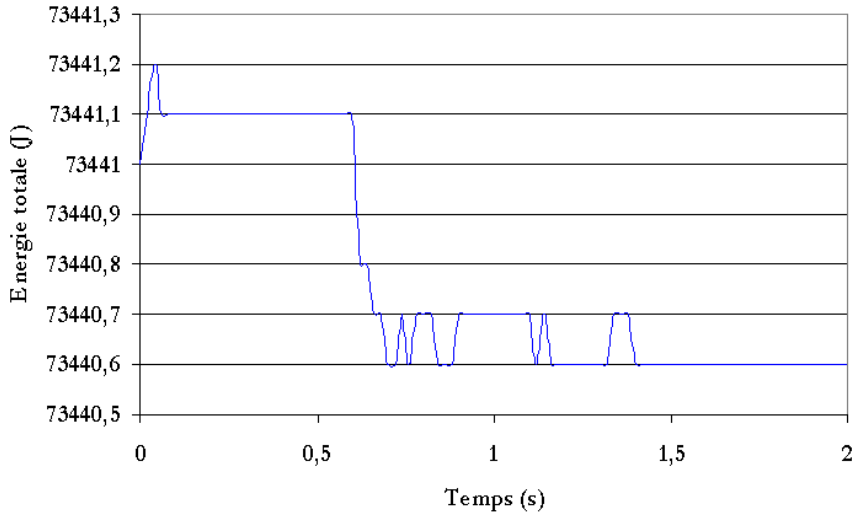


Figure 54 : Évolution de l'énergie totale du modèle au cours du temps

III.4.b. Enseignements généraux tirés du modèle

Les hypothèses de base du modèle ayant été détaillées dans la partie précédente, une architecture a été sélectionnée parmi celles réalisables par frittage (voir Chapitre IV). L'objectif est ici de déterminer qualitativement la réponse d'un composite architecturé à un impact, à l'aide de la simulation par éléments finis. Une attention particulière sera portée aux contraintes susceptibles d'amorcer / propager des fissures dans les phases majoritairement céramique, qui est a priori la plus sensible à l'endommagement (comportement fragile).

III.4.b.i. Composite architecturé modélisé

Le composite architecturé simulé, supposé cylindrique de révolution et de rayon 20 mm, est constitué des couches suivantes (voir Figure 55) :

- composite contenant 5% en volume d'acier inoxydable 316L et 95% d'alumine (densité relative : 95 %, hauteur : 2,28 mm)

- composite d'alumine contenant une dispersion de 30%vol. de 316L (densité relative : 88 %, hauteur : 0,98 mm)

- composite d'alumine contenant une dispersion de 40%vol. de 316L (densité relative : 86 %, hauteur : 0,94 mm)

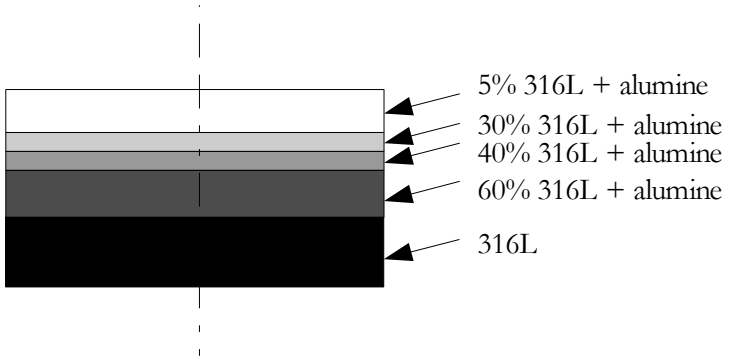


Figure 55 : Architecture utilisée pour la simulation

- composite à matrice métallique (316L) et 40% d'alumine dispersée (densité relative : 85 %, hauteur : 2,48 mm)

- acier inoxydable 316L pur (densité relative : 93 %, hauteur : 3,66 mm)

III.4.b.ii. Résultats du modèle

Effet de rebond :

La simulation montre que l'énergie cinétique de l'impacteur n'est pas totalement absorbée par l'échantillon. En fait, l'énergie cinétique est répartie dans l'échantillon sous forme d'énergie dissipée plastiquement et d'énergie élastique stockée. L'élasticité permet alors un rebond de l'impacteur, avec une fraction de son énergie cinétique initiale (environ 3% pour l'architecture considérée – voir Figure 56).

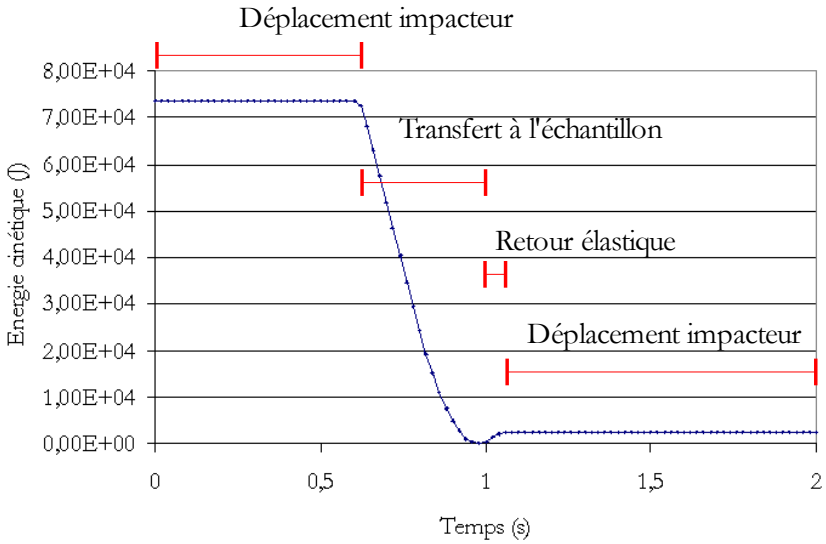


Figure 56 : Évolution de l'énergie cinétique du modèle lors de l'impact

Contraintes de traction axiales :

Le champ de contraintes selon l'axe de révolution a une importance particulière dans le sens où il a une influence directe sur la formation et la propagation de défauts de type délamination (rupture dans un plan parallèle aux interfaces - mode I - voir Annexe 21 p218). Une contrainte de traction aura tendance à ouvrir et/ou propager les délaminations, alors que la compression limite ces effets. La simulation montre une localisation importante des contraintes sur le diamètre extérieur de l'échantillon, à l'interface entre composite purement élastique (alumine + 40% de 316L) et composite au comportement élasto-plastique (alumine et 60% de 316L). Cet effet est visible à la fois pendant la durée de l'impact (voir Figure 57) et après rebond de l'impacteur (contraintes résiduelles – voir Figure 58), les valeurs obtenues étant plus faibles dans ce dernier cas. La localisation de contrainte en elle-même semble être un effet purement numérique, un affinement du maillage ayant pour conséquence de l'amplifier (voir Figure 59). La nature compressive des contraintes calculées tend à prouver que la rupture par délamination en mode I des composites architecturés est peu probable.

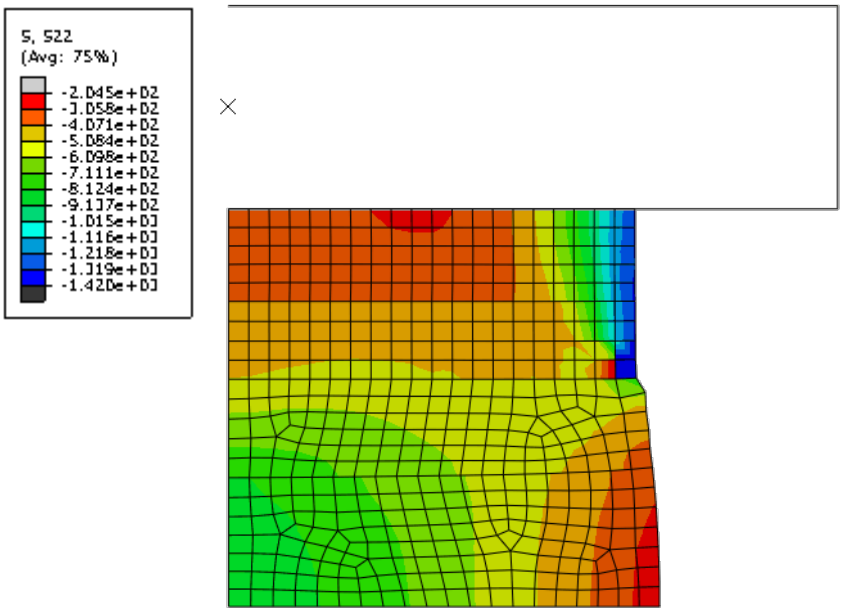


Figure 57 : Champ de contraintes selon l'axe de révolution au cours de l'impact – contraintes en MPa

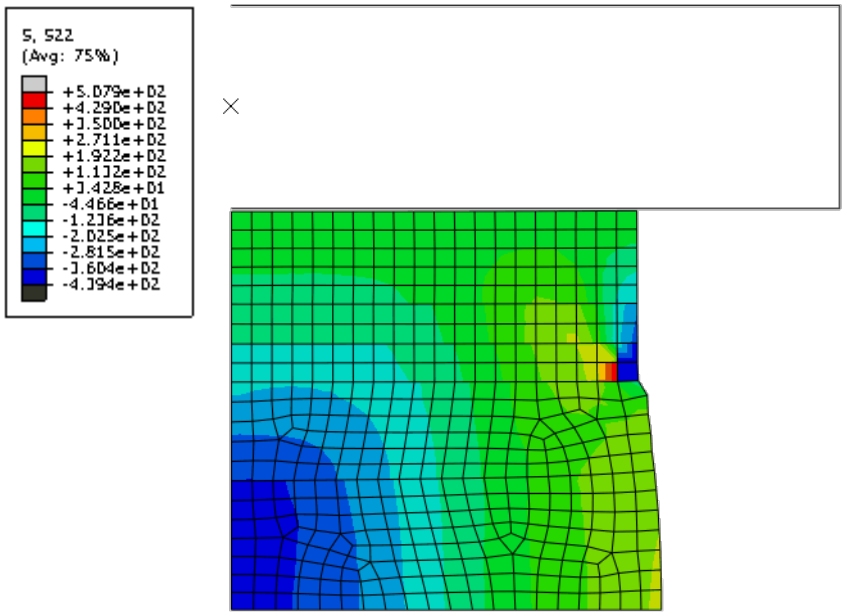


Figure 58 : Champ de contraintes selon l'axe de révolution après impact (valeur positive : tension, valeur négative : compression) – contraintes en MPa

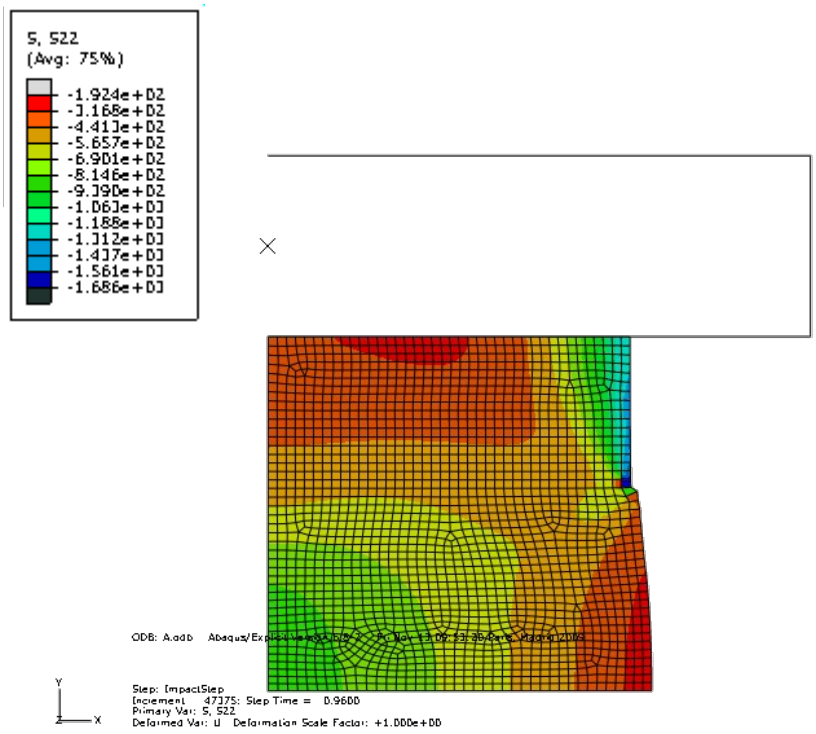


Figure 59 : Effet de l'affinement du maillage sur la localisation des contraintes axiales – contraintes en MPa

Contraintes de traction orthoradiales :

Le champs de contraintes selon la normale aux tranches simulées permet d'obtenir des informations sur la facilité d'une rupture en mode I selon un plan défini par l'axe de révolution et un rayon, la symétrie de révolution interdisant tout autre mode de fracture avec les hypothèses utilisées dans le modèle. Les couches au comportement purement élastique sont en traction et les couches élasto-plastiques en compression. Les résultats de la simulation montrent que, durant l'impact, deux gradients de contraintes orthoradiales existent dans les couches élastiques, le plus important selon la direction axiale, le plus faible selon la direction radiale (voir Figure 60). Ces éléments montrent qu'une propagation de fissures dans un plan défini par l'axe de révolution et un rayon est possible lors de l'impact, cette propagation s'effectuant potentiellement de la surface supérieure vers le bas, et de l'extérieur de l'échantillon vers le centre.

Après impact, seul le gradient dans la direction axiale est conservé, conduisant vraisemblablement à une propagation verticale de fissures lors de chocs ultérieurs (voir Figure 61).

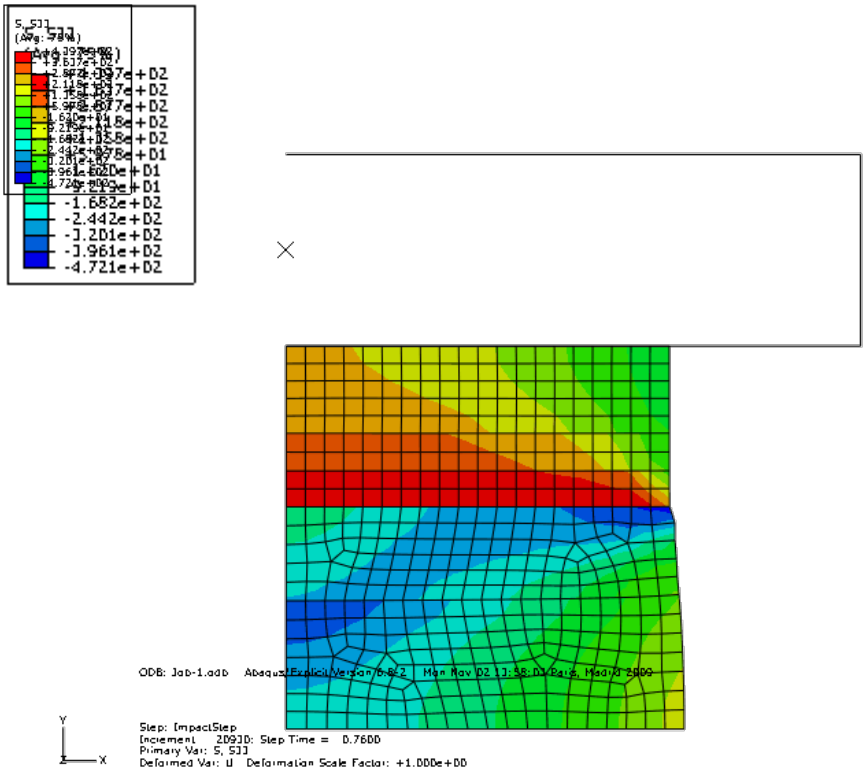


Figure 60 : Champ de contraintes orthoradial durant un impact – contraintes en MPa

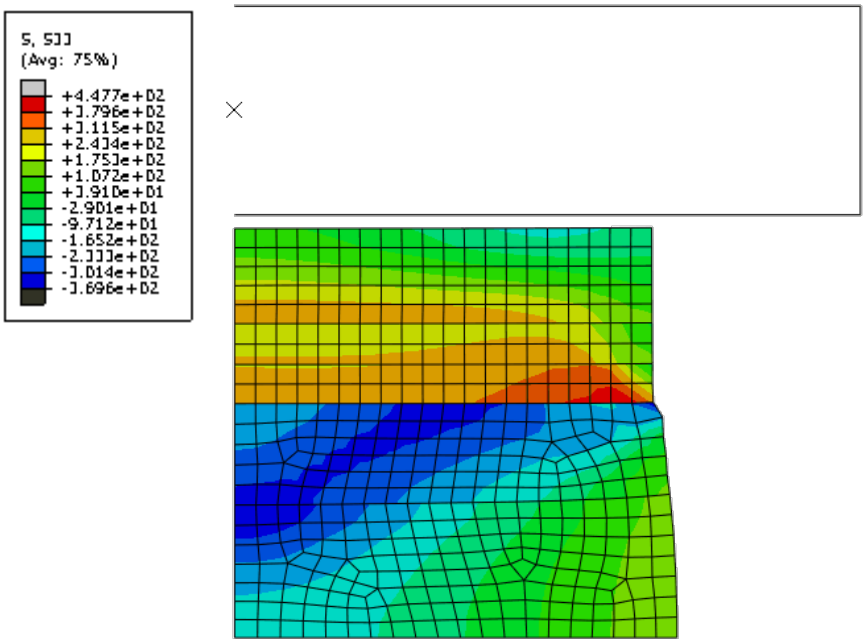


Figure 61 : Champ de contraintes orthoradial après relâchement des contraintes d'un impact – contraintes en MPa

Contraintes de traction radiales :

Le champs de contraintes selon un rayon de l'échantillon permet d'obtenir des informations sur une éventuelle fissuration de type délamination, en mode II, à l'interface entre les couches composites purement élastiques et élasto-plastiques. En effet, les calculs montrent qu'à l'interface, le matériau élastique est en forte traction, alors que le matériau élasto-plastique est en compression (la simulation montre un différentiel de contraintes de l'ordre du GPa). Un cisaillement important est donc présent à l'interface, pouvant potentiellement générer une séparation de celle-ci (voir Figure 62).

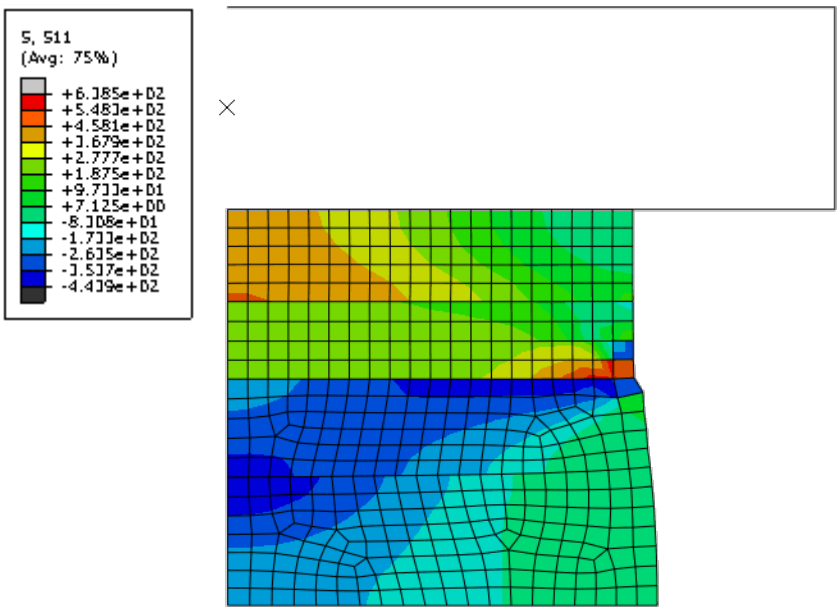


Figure 62 : Cisaillement à l'interface élastique/élasto-plastique généré par les contraintes de traction radiales – contraintes en MPa

La simulation par éléments finis du comportement d'un exemple de composite architecturé lors d'un choc a mis en évidence plusieurs phénomènes de concentration de contraintes, ainsi que des modes de sollicitation pouvant conduire à la formation / propagation de fissures dans les couches constituées d'une matrice céramique additionnée d'acier. Ces éléments ne constituent cependant que des pistes dans la compréhension des mécanismes d'endommagement du composite, et doivent être couplés à une étude expérimentale qui sera détaillée dans le chapitre IV.

Conclusions

L'étude du comportement mécanique de composites architecturés a permis de suivre les modification induites par le mélange de deux phases (trois en prenant en compte la porosité) à l'échelle microscopique (composites simples dispersés) et à l'échelle macroscopique (architecture).

Pour rendre compte de l'effet d'un impact sur une architecture en couches, deux approches ont été nécessaires : d'une part, une homogénéisation du comportement des composites constituant les couches, et d'autre part une étude de l'effet de l'architecture sur les champs de contraintes générés lors de l'impact (voir détails sur la Figure 63).

L'homogénéisation de lois de comportement dans un composite simple dispersé est faisable de manière analytique, à condition de poser une hypothèse d'homogénéisation supplémentaire aux équations de base, et la complexité des calculs à mener diffère grandement selon les lois de comportement utilisées pour chacun des constituants du composite. Différentes formes d'hypothèse ont été testées dans cette étude, mais aucune n'a pu être validée comme étant plus représentative du comportement observé expérimentalement, ceci en raison de la forme choisie, a priori, pour le comportement plastique de l'acier 316L (loi puissance). En effet, l'étude expérimentale de la compression des composites a montré que l'acier inoxydable utilisé présente un écrouissage linéaire (incompatible avec une loi puissance), ce qui conduit à un calcul d'homogénéisation complexe. Le comportement des composites a donc été modélisé de manière mixte, à la fois par des calculs analytiques (élasticité) et des mesures expérimentales (plasticité).

L'effet d'une architecture a été pris en compte par une simulation par éléments finis, la définition donnée initialement pour ce type de composite (voir introduction) interdisant la possibilité d'obtenir un comportement homogène. Les lois de comportement déterminées précédemment ont ainsi été introduites dans le code calcul Abaqus, de manière à simuler un choc sur une architecture modèle. Les champs de contraintes obtenus montrent que les couches contenant majoritairement de la céramique peuvent présenter deux types de faiblesses vis-a-vis de la propagation de fissures :

- fissuration dans un plan défini par un rayon et l'axe de révolution des échantillons cylindriques. Ceci peut causer un endommagement du composite, mais pas sa ruine tant que l'interface entre couches à dominante céramique et couches à dominante métallique est cohésive.

- fissuration de type délamination à l'interface entre couches à majorité céramique et couches à majorité métallique. La ruine du matériau peut dans ce cas se produire rapidement par séparation des couches.

La comparaison entre ce modèle et les essais de chocs expérimentaux sera détaillée dans le chapitre IV, qui aborde également la problématique de la réalisation par cofrittage de matériaux composites à architecture en couche, et notamment l'effet de différents facteurs sur la qualité finale des pièces (solidité et cohésion des interfaces par exemple).

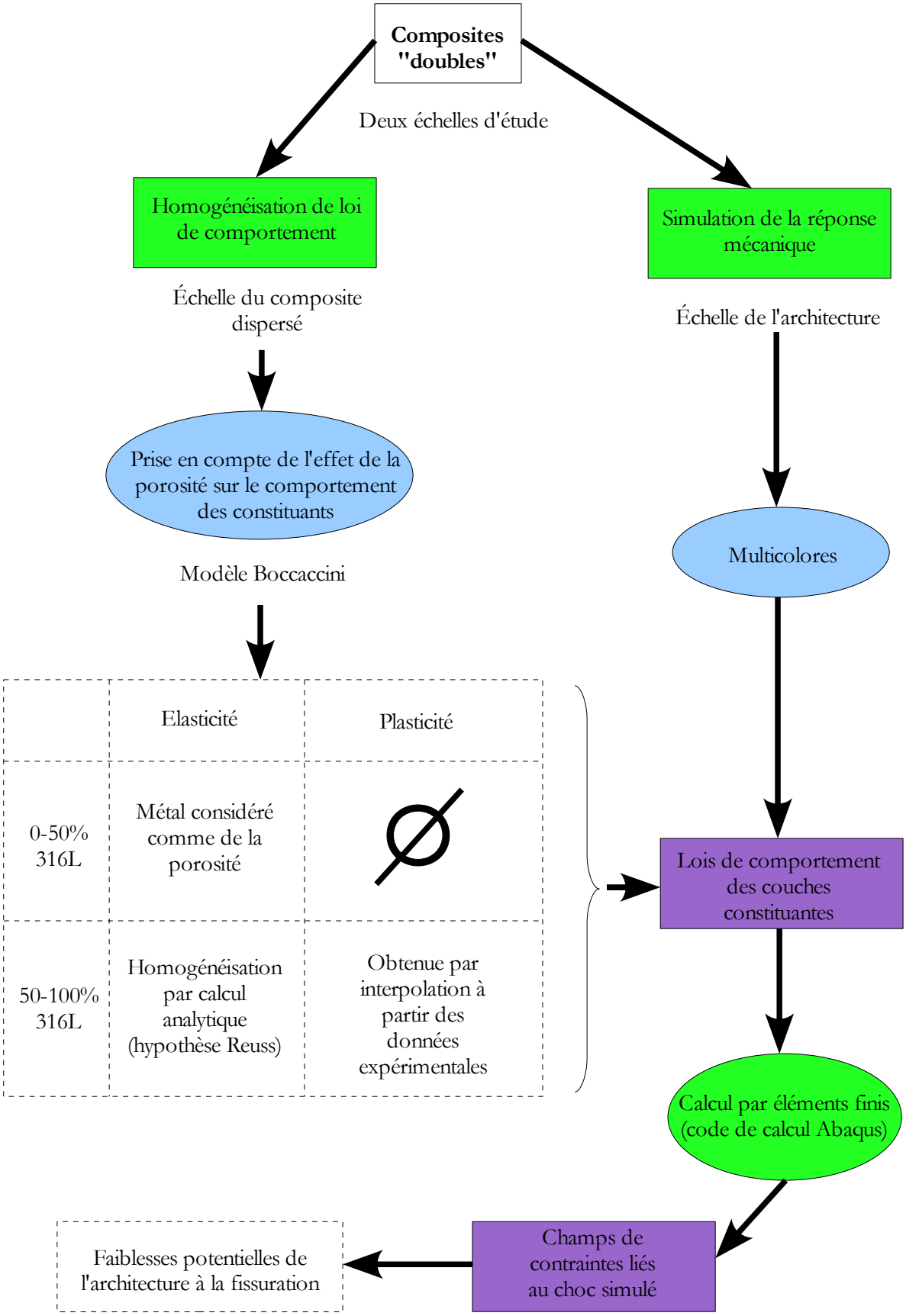


Figure 63 : Bilan des différentes étapes conduisant à la simulation d'un impact sur un composite architecturé

Chapitre IV : Réalisation de composites architecturés par métallurgie des poudres : caractéristiques, problématiques et comparaison des propriétés mécaniques avec une simulation par éléments finis

IV.1. Élaboration de matériaux composites acier inoxydable/alumine architecturés

Dans les chapitres précédents, l'aspect physico-chimique du frittage de composites simples a été abordé, permettant de mieux cerner la réponse de ce type de matériau à un cycle thermique. L'étape suivante consiste à réunir de tels composites au sein d'un matériau architecturé, afin d'obtenir des propriétés mécaniques renforcées. Cette partie va donc aborder la problématique du cofrittage d'une architecture en couches superposées, chacune étant un composite simple, en insistant sur les phénomènes et difficultés liés aux propriétés distinctes des constituants (dilatation thermique, retrait, compatibilité chimique...). Pour ce faire, l'effet de différents paramètres d'élaboration tels que la nature des interfaces entre couches, l'atmosphère de déliantage ou les ajouts organiques utilisés, sera étudié, notamment du point de vue de la tenue mécanique du composite architecturé lors des différentes étapes du procédé (matériau à vert, délianté et fritté).

IV.1.a. Protocole d'élaboration

L'élaboration de composites architecturés en couches superposées est similaire à celle des composites simples, la seule variation étant liée à la nécessité de mettre au point une méthode permettant la préparation d'interfaces de manière reproductible et contrôlée. Les différentes étapes utilisées sont résumées ci-après :

- préparation des mélanges de poudres correspondants aux composites simples. Les protocoles utilisés sont similaires à ceux concernant les composites simples (voir chapitre I).

- dépôts de couches successives dans la matrice cylindrique (diamètre 12 ou 20 mm, chemisée en carbure – sauf mention contraire, les échantillons ont été réalisés avec un diamètre de 12 mm) de mise en forme. Au cours de cette étape, différentes possibilités pratiques concernant la réalisation des interfaces ont été expérimentées; elles seront détaillées plus précisément dans la partie consacrée à l'étude paramétrique de l'élaboration.

- compression uniaxiale à 600 MPa, suivie par l'éjection de l'échantillon. Contrairement au cas des composites simples, et en raison de l'asymétrie de certains composites multicouches, l'ordre des couches dans la matrice présente une grande importance, du fait de l'imperfection de la méthode de pressage utilisée (pseudo-double effet). Après cette étape, un contrôle visuel de l'échantillon est réalisé, confirmant le cas échéant la présence de délaminations, fissures, et défauts de planéité des interfaces. Si l'existence de délaminations est facile à remarquer (échantillon en plusieurs morceaux), les fissures, particulièrement aux interfaces, sont plus difficiles à repérer et nécessitent parfois l'usage d'une loupe binoculaire. En raison de la surface courbe des échantillons, aucune méthode de prise de vue n'a pu être utilisée, les conclusions quand à la présence de fissures sont donc purement visuelles.

- déliantage sous atmosphère contrôlée. De la même manière que pour les composites simples, deux atmosphères (et cycles thermiques associés) ont été utilisées: la première étant l'air (maintien une heure à 400°C, pour limiter l'oxydation de la phase métallique), et la seconde l'argon hydrogéné à 10% (palier de une heure à 600°C). Pareillement à l'étape précédente, un contrôle visuel de la qualité des échantillons est mené après chaque déliantage.

- frittage à 1410°C pendant 4 heures. Le cycle thermique utilisé, identique à celui sélectionné pour l'étude des composites simples, est détaillé au chapitre I. Les échantillons une fois frittés sont à nouveau examinés, toujours au moyen de méthodes visuelles qualitatives. Une mesure de la densité globale des échantillons étant possible par la méthode de la triple pesée, mais ne pouvant pas donner d'information sur la répartition de pores dans les différentes couches, cette possibilité n'a donc pas été exploitée.

IV.1.b. Paramètres d'élaboration étudiés

IV.1.b.i. Réalisation des interfaces entre couches

Différents protocoles ont été testés pour la réalisation des interfaces entre couches dans le cas des composites architecturés, qui conduisent à distinguer les types suivants :

- interface obtenue par *simple superposition*; dans cette configuration, une couche de poudre est versée dans la matrice de mise en forme, puis celle-ci est soumise à quelques chocs légers, de manière à répartir la poudre uniformément et à occasionner un léger tassement. La poudre constituant la couche supérieure est alors versée. Cette méthode permet de superposer simplement deux couches, mais présente quelques limitations; d'une part, le contrôle de la planéité de l'interface est purement visuel, ce qui peut s'avérer insuffisant si le diamètre des échantillons est petit (mauvaise visibilité), d'autre part, en cas de multiplication du nombre de strates, les chocs utilisés pour répartir la poudre de la couche supérieure peuvent provoquer un déplacement des interfaces réalisées précédemment, la conséquence des deux phénomènes étant un défaut de planéité (interfaces en biais). Pour ces différentes raisons (et notamment les problèmes de reproductibilité qui en découlent), ce type d'interfaces ne sera pas utilisé dans la suite de l'étude.



Figure 64 : Exemple de poinçon concave utilisé pour mettre en forme les interfaces entre couches

- interface *aplanie et striée* (notée (a)), réalisée par passage d'un pinceau sur la surface de la première couche de poudre afin de la rendre plane sans tassement, puis ajout de la seconde couche. Cette méthode permet d'assurer l'obtention d'une interface plane et non tassée, les poils du pinceau produisant de plus un motif strié visible. En raison de l'application strictement locale des contraintes mettant en forme les interfaces, aucun dommage sur les couches déjà en place n'est à craindre.

- interface *tassée plane* (notée (t)), obtenue par application d'un poinçon (sans pression supplémentaire) et rotation sur la première couche de poudre, puis versement de la seconde. Comme le précédent, ce protocole permet la formation d'interfaces planes, et de plus parfaitement définies de par le tassement imposé.

- interface *tassée courbée* (notée (c)); similaire à la méthode précédente, ce protocole remplace l'utilisation d'un poinçon plan par un autre imposant une concavité à l'interface. En raison de la difficulté à usiner une surface courbe, cette dernière a été approximée sur les poinçons par un chanfrein accompagné d'un méplat (voir Figure 64).

Dans toutes ces configurations, la poudre céramique utilisée contient les ajouts organiques classiques (4% masse (2/3 PVA + 1/3 PEG 1500)), le métal ayant 1% d'ajouts en Acrawax.

Toutes ces méthodes permettent d'obtenir des composites architecturés en couches présentant une cohésion suffisante à vert, même si des fissures sont parfois visibles. Des différences commencent cependant à apparaître après déliantage, sous la forme de délamination aux interfaces dans certaines configurations (voir Figure 65). Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 29 :



Figure 65 : Exemple de délaminations observées après déliantage

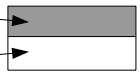
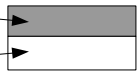
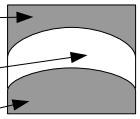
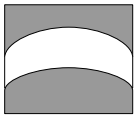
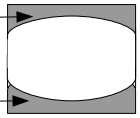
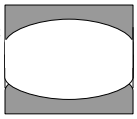
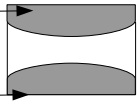
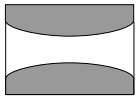
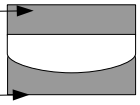
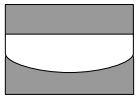
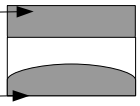
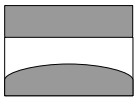
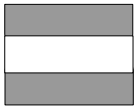
Architecture utilisée	Type d'interfaces	État après compaction	Type de déliantage	État après déliantage
316L : 3 g Alumine SM8 : 1 g 	Tassée plane	Fissure à l'interface	400°C - air	Délamination des couches
316L : 3 g Alumine : 1 g 	Aplanie	Fissure à l'interface	400°C - air	Fissure à l'interface
316L : 3,5 g Alumine 4% PVA : 2,5 g 316L : 3,5 g 	Tassées courbes	Grande fissure Petite fissure 	400°C - air	Délamination des couches
316L : 3,5 g Alumine 4% PVA : 2,5 g 316L : 3,5 g 	Tassées courbes	Grande fissure Grande fissure 	400°C - air	Délamination des couches
316L : 3,5 g Alumine 4% PVA : 2,5 g 316L : 3,5 g 	Tassées courbes	Ø Petite fissure 	400°C - air	Délamination des couches
316L : 3,5 g Alumine 4% PVA : 2,5 g 316L : 3,5 g 	Tassée courbe + tassée plane	Fissure Grande fissure 	400°C - air	Délamination des couches
316L : 3,5 g Alumine 4% PVA : 2,5 g 316L : 3,5 g 	Tassée courbe + tassée plane	Fissure Petite fissure 	400°C - air	Délamination des couches
316L : 3,5 g Alumine 4% PVA : 2,5 g 316L : 3,5 g 	Tassées planes	Petite fissure Grande fissure 	400°C - air	Délamination des couches

Tableau 29 : Effet de la méthode de réalisation des interfaces sur la tenue de composites architecturés en couches

Ces différents éléments mettent en évidence deux phénomènes principaux :

- La courbure des interfaces (c) a un effet sur la tenue à vert des composites architecturés avant déliantage. La gravité des fissures observées est liée à la courbure, permettant de classer les interfaces par ordre croissant de qualité : tout d'abord, lorsque la courbure est convexe par rapport à la céramique, les fissures obtenues sont larges; dans le cas d'une interface tassée plane, les fissures sont moindres, et peuvent finalement disparaître pour une courbure concave par rapport à la céramique. Ces éléments, obtenus par

observation de différentes architectures contenant une alumine avec 4% en masse de PVA comme ajouts organiques, sont confirmés comme étant plus généraux par les résultats similaires obtenus à l'aide d'une formulation d'alumine différente (2% massiques d'ajouts, constitués de 2/3 de PVA et 1/3 de PEG) – voir Annexe 22 p219. Il convient de remarquer que le déliantage de ce type de composites conduit systématiquement à la délamination des interfaces métal/céramique, ce qui ne permet pas le frittage des échantillons par la suite. L'effet de la courbure de l'interface avant compaction est lié au rebond élastique différentiel des deux matériaux, et la fissuration se produit lors de l'éjection de la pièce. Une étude théorique plus précise menée par Yann Leguennec du Laboratoire Sols Solides Structures Risques du groupe Grenoble INP, notamment à l'aide d'une simulation par éléments finis de la compaction, a permis de montrer que le risque de fissuration est décru dans la configuration où le matériau ayant le rebond élastique le plus important présente des surfaces concaves, ce qui correspond bien aux différentes observations expérimentales.

- La comparaison entre des échantillons bicouches constitués de 3g de poudre d'acier et 1g d'alumine (4% massiques d'ajouts, composés de 2/3 de PVA et 1/3 de PEG) dont les interfaces sont obtenues par des méthodes distinctes (tassement (t) ou aplanissement (a)), ne montre pas de différence visible après compaction (interface légèrement fissurée). Cependant, un déliantage sous air révèle des différences, sous la forme de délamination dans le cas d'une interface plane tassée (t), alors que l'échantillon dont l'interface a juste été aplanie (a) conserve une certaine cohésion (bien que les fissures initialement présentes restent visibles). Une explication probable à ce phénomène est la possibilité, dans le cas d'une interface aplanie (a), d'une interpénétration des deux couches lors la compression, permettant un enracinement réciproque des deux phases. Après compaction, la présence de liants est suffisante pour assurer la solidité de l'interface, mais le déliantage élimine ce facteur, ne laissant comme possibilité de lien que l'imbrication des deux matériaux. Cet effet a été confirmé par la réalisation d'échantillons similaires pour lesquels l'interface a été obtenue par mélange des deux poudres (enracinement renforcé par rapport à une interface aplanie (a)). Dans ces conditions, aucune délamination n'a été observée après déliantage, ce qui est similaire aux échantillons à interface aplanie (a). Il s'ensuit que la *méthode utilisée pour la réalisation des interfaces dans les composites architecturés constitue le paramètre prépondérant concernant la tenue à vert* du matériau, les interfaces tassées (t) ne permettant pas une interpénétration, même légère, des phases et conduisant systématiquement (et ce, quelle que soit la géométrie de l'interface) à la délamination lors du déliantage. Cependant, la tenue à vert ne garantit pas la tenue du matériau une fois fritté, et la réalisation d'interfaces simplement aplanies (a) ne constitue qu'une condition nécessaire à la réalisation de composites architecturés par métallurgie des poudres. Sauf mention contraire, seul ce type d'interfaces (a) sera donc utilisé dans la suite de l'étude. Un point important à noter est qu'en dépit de l'échelle macroscopique des interfaces, leurs propriétés de cohésion semblent définies principalement à l'échelle microscopique. Une étude plus approfondie de ces propriétés microscopiques n'a cependant pas pu être menée en raison de la difficulté à réaliser et observer des coupes de matériaux composites à vert.

IV.1.b.ii. Formulation des poudres céramiques

L'étude de l'influence de la formulation des poudres utilisées pour la réalisation de composites architecturés a été menée sur une architecture symétrique simplifiée constituée de trois couches (voir Figure 66). Le choix des matériaux de base les plus incompatibles (métal et céramique purs) comme constituants des couches a été dicté par un souci de simplification, dans l'optique de mettre plus aisément en évidence le moindre changement, notamment dans la tenue des interfaces.

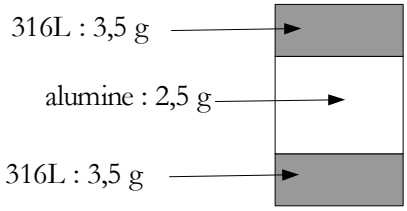


Figure 66 : Architecture utilisée

La poudre d'acier inoxydable n'a pas vu sa formulation modifiée au cours des essais, les variations dans les ajouts étant appliquées à la poudre céramique.

Les effets de la formulation de la poudre céramique sont visibles dès la compaction, sous la forme de fissures fines ou de délaminations des échantillons aux interfaces. De manière plus précise, ces défauts apparaissent systématiquement dans la phase céramique, légèrement au-dessus de l'interface, une couche de céramique restant attachée au métal dans le cas d'une délamination (voir Figure 67).



Figure 67 : Exemple de délamination à vert

Deux méthodes de réalisation des interfaces ont été utilisées, l'une conduisant à une interface tassée et plane, l'autre à une interface plane sans tassement. Les résultats concernant la fissuration à vert observée dans les différentes configurations de tassement d'interface et d'ajouts organiques sont regroupées dans le Tableau 30 (diamètre des échantillons 12 mm):

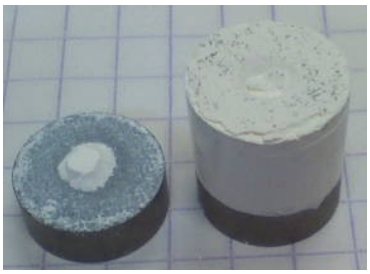
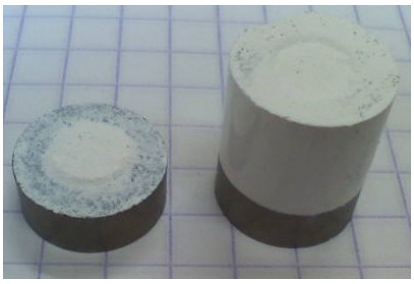
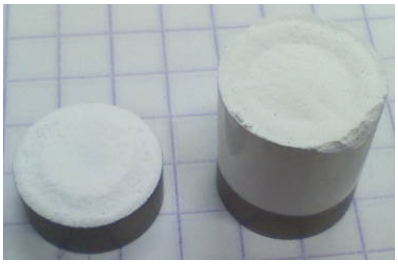
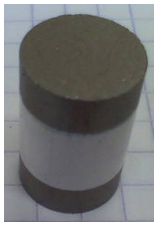
Type d'interface	Ajouts organiques dans l'alumine	Défauts à vert
Tassée	2,5% masse PEG 1500	 Délamination
	2% masse (2/3 PVA + 1/3 PEG 1500)	 Délamination
	4% masse (2/3 PVA + 1/3 PEG 1500)	 Fissures dans la céramique près des interfaces
	4% masse (1/3 PVA + 2/3 PEG 1500)	 Délamination
	4% masse PVA	 Fissures dans la céramique près des interfaces

Tableau 30 : Effet de la formulation de l'alumine sur la tenue à vert de composites architecturés – suite page suivante

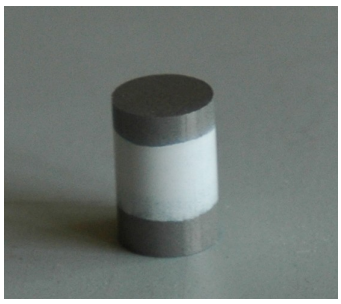
Non tassée	2% masse (2/3 PVA + 1/3 PEG 1500)	 Fissures dans la céramique près des interfaces
	4% masse (2/3 PVA + 1/3 PEG 1500)	 Aucune fissure

Tableau 30 (suite) : Effet de la formulation de l'alumine sur la tenue à vert de composites architecturés

Ces différents éléments mettent en évidence plusieurs phénomènes :

- la cohésion à vert des composites architecturés est d'autant plus forte que la *quantité d'ajouts organiques dans la céramique est importante*, et ce, quelle que soit la méthode utilisée pour réaliser les interfaces entre couches. Ainsi, dans le cas d'une interface tassée (le plus défavorable pour la cohésion), un taux d'ajouts organiques de 4% est nécessaire (mais pas toujours suffisant) pour éviter toute délamination. Dans le cas d'une interface non tassée, le passage d'un taux de composés organiques de 2% à 4% permet d'éliminer les phénomènes de fissuration.

- la nature des ajouts organiques a également une influence importante sur la tenue à vert et la qualité des échantillons, de manière indépendante du tassement des interfaces. Pour une quantité d'ajouts donnée, la cohésion des échantillons aux interfaces est d'autant plus forte que la fraction des ajouts constituée de PVA augmente, ce qui semble logique, ce dernier constituant étant considéré comme un liant.

- dans le cas d'une délamination autour des interfaces métal / céramique, un dôme résiduel de poudre d'alumine est visible sur le métal. La surface de ce dôme sur la couche métallique est d'autant plus grande que la fraction d'ajouts organiques dans la céramique est importante. Cet effet est probablement dû aux gradients de pression générés lors d'une compression uniaxiale. En effet, le champ de contraintes dans un échantillon en compaction uniaxiale présente des valeurs plus faibles sur une couronne inférieure (voir Figure 68– extraite de (James Stalford Reed 1988)). Il s'ensuit que la cohésion à vert entre céramique et métal est moindre sur cette couronne, la variation observée dans la taille de la zone cohésive étant probablement due à la fois à la nature plus ou moins liante de la formulation, et aux variations subconséquentes des frottements entre poudre céramique et matrice.

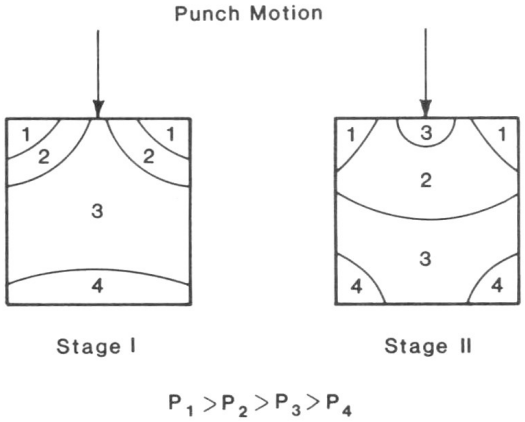


Figure 68 : Forme qualitative du champ de pression dans un échantillon compressé uniaxialement

IV.1.b.iii. Atmosphère de déliantage

De manière similaire à l'étude de la réactivité des composites simples acier inoxydable 316L / alumine, deux atmosphères (et températures) de déliantage distinctes ont été utilisées :

- déliantage sous air d'une heure à 400°C

- déliantage sous argon hydrogéné à 10% d'une heure à 600°C

Les échantillons observés présentaient une structure constituée de trois couches successives, séparées par des interfaces de type aplanies (diamètre 12 mm - voir Figure 69). Ils ont été observés (loupe binoculaire pour les fissures, constatation visuelle pour les délaminations) après les différentes étapes du procédé de métallurgie des poudres, ce qui a conduit aux constatations suivantes :

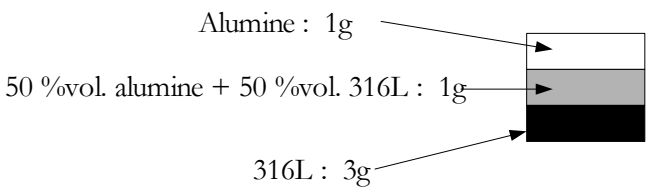


Figure 69 : Architecture utilisée pour l'étude de l'effet de l'atmosphère de déliantage

- après compaction, les échantillons à vert sont sains, et ne présentent pas de fissure visible.

- la cohésion précédemment signalée est maintenue après déliantage, et ce, quelles que soient les conditions de déliantage utilisées (air ou argon hydrogéné). La seule différence visible est liée à la couleur des phases contenant de la céramique, qui prend une teinte grise dans le cas d'un déliantage sous argon hydrogéné, mais reste blanche sous air, ceci étant dû à la fois à la présence de carbone résiduel et au caractère réducteur de l'atmosphère hydrogénée (voir Chapitre II).



Figure 70 : Décohésion et frittage indépendant sur un échantillon multicouches



Figure 71 : Exemple d'échantillon cohésif (et tronconique) après frittage

- après un frittage de 4 heures sous argon hydrogéné (cycle définit au Chapitre I), les comportements des échantillons ayant subi des déliantages distincts diffèrent : dans le cas d'un déliantage sous air, une décohésion se produit entre la couche intermédiaire et la couche d'acier pur, conduisant à un *frittage séparé des deux fragments* (voir Figure 70); dans le cas d'une atmosphère de déliantage constituée d'argon hydrogéné, des fissures deviennent visibles aux interfaces, mais l'ensemble de l'échantillon conserve une certaine cohésion, conduisant à une continuité de la forme (aspect tronconique – voir Figure 71). L'argon hydrogéné sera donc utilisé pour le déliantage dans la suite de l'étude.

Ces éléments permettent de conclure que la dilatation thermique différentielle dans les composites architecturés acier inoxydable 316L / alumine ((Vives & Cot 1994),(Tuan et al. 1997)) ne génère pas de contrainte suffisante à basse température (600°C) pour conduire à une délamination (à condition que les interfaces aient été réalisées par une méthode n'impliquant pas de tassement des poudres). Cependant, une décohésion est visible après frittage dans le cas d'un déliantage sous air, l'aspect des échantillons suggérant un frittage séparé des différentes parties; il s'ensuit que la délamination observée a eu lieu avant le début du frittage, faute de quoi l'apparence des échantillons aurait dû être tronconique (phénomènes d'entraînement / freinage du frittage par le matériau des couches en contact). Cette forme n'étant observée que dans le cas d'un déliantage sous air, il est possible de déduire l'existence d'un phénomène capable d'assurer la cohésion du matériau (ou de diminuer l'effet de la dilatation différentielle) avant le début du frittage pour ces conditions de déliantage. Partant de ces constats, deux explications sont possibles :

- l'atmosphère et la température de déliantage ont une influence sur la dilatation différentielle maximale existant avant frittage entre les couches du composite. Cette hypothèse ne semble pas étayée par des éléments expérimentaux; ainsi, le retrait de la couche contenant 50% de 316L et 50% d'alumine se produit plus tardivement (voir chapitre II) dans le cas d'un déliantage sous argon hydrogéné, ce qui devrait conduire à des contraintes thermiques plus importantes, donc à une délamination plus aisée, l'inverse étant observé expérimentalement. Il semble donc que cette explication des phénomènes observés ne soit pas satisfaisante.

- l'atmosphère et la température de déliantage ont une influence sur la cohésion entre les différentes couches, et particulièrement sur la tenue avant le début du frittage. Cette possibilité semble plus réaliste, principalement en raison de la présence de résidus carbonés lors d'un déliantage sous argon hydrogéné (voir Chapitre II). La littérature (El-Morabit & Millet 1995) montre que l'élimination totale des composés organiques peut nécessiter des températures supérieures à 1000°C, et que ces derniers sont alors sous forme d'hydrocarbures (goudrons). Il est ainsi possible de supposer que la cohésion entre couches observée avant le début du frittage est liée à la présence de ces composés organiques, qui jouent alors le rôle d'une "colle" jusqu'au moment où le stade initial du frittage a permis une consolidation suffisante du

composite pour résister à la fois aux contraintes liées à la dilatation thermique et au retrait différentiel du cofrittage. Étant donnée la cohésion supérieure obtenue pour les échantillons déliantés sous argon hydrogéné, seule cette atmosphère sera utilisée dans la suite de l'étude.

IV.1.b.iv. Présence et nature des couches intermédiaires; effet d'une architecture symétrique

Comme montré précédemment, il est difficile de maintenir une cohésion entre acier inoxydable et alumine, ceci étant probablement lié à la difficulté à réaliser un enracinement réciproque de couches de matériaux de natures si différentes. Des couches intermédiaires entre ces deux matériaux sont donc nécessaires pour éviter la formation de défauts (fissures et délaminations lors de l'élaboration), et ce, même si les autres conditions du procédé (réalisation d'interfaces simplement aplanies et déliantage sous argon hydrogéné) sont optimisées. Plusieurs configurations pour l'architecture du composite ont ainsi été testées, mettant en jeu une ou plusieurs couches intermédiaires de natures variables, l'alumine utilisée pour ces essais contenant 4% en masse d'ajouts organiques. Les échantillons ont subi un cycle thermique classique incluant déliantage et frittage de 4 heures à 1410°C sous atmosphère d'argon hydrogéné, les résultats concernant la qualité des composites frittés sont regroupés dans le Tableau 31 :

Architecture utilisée	État après frittage	Défauts observés
5% 316L + alumine : 1g 50% 316L + alumine : 1 g 316L : 3g		Grande fissure
5% 316L + alumine : 1g 50% 316L + alumine : 2 g 316L : 3g		Petite fissure
316L : 3g 5% 316L + alumine : 2g 316L : 3g		Délamination Délamination
5% 316L + alumine : 1g 30% 316L + alumine : 1g 50% 316L + alumine : 1g 316L : 1,5g		Fissure
5% 316L + alumine : 1,5g 30% 316L + alumine : 0,5g 40% 316L + alumine : 0,5g 316L : 1 g		Fissure
316L : 1 g 40% 316L + alumine : 0,5g 30% 316L + alumine : 0,5g 5% 316L + alumine : 1,5g 30% 316L + alumine : 0,5g 40% 316L + alumine : 0,5g 316L : 1 g		Fissures

Tableau 31 : Effet des couches intermédiaires sur la tenue des composites frittés

- les interfaces entre acier pur et alumine (ou composite dispersé contenant 5% de métal) ne sont pas cohésives après frittage. Cet effet est probablement la conséquence à la fois du manque de continuité des phases à l'interface (qui empêche une cohésion chimique), et du différentiel de retrait important lors du frittage entre des matériaux aux propriétés éloignées. Ceci confirme la nécessité de couches intermédiaires

aux retraits plus proches de leur voisines et présentant une affinité chimique avec elles plus importante. Il est ainsi possible d'éviter la délamination entre composite dispersé contenant 5% de métal et acier inoxydable par l'ajout d'une couche contenant des volumes égaux de métal et de céramique. Dans ce cas, la délamination se réduit à une simple fissure entre le composite dispersé à 5% d'acier et la couche intermédiaire, montrant ainsi que la continuité des phases permet une amélioration de la qualité des échantillons, sans pour autant être suffisante à l'élimination totale de ce type de défaut.

- l'emplacement et la gravité des fissures sont liées à la différence de retrait linéaire entre les couches lors du frittage. Quelle que soit l'architecture considérée, la formation d'une fissure a toujours lieu entre les couches présentant le différentiel de retrait le plus important. La comparaison des valeurs de retraits avec la fissuration correspondante (voir Tableau 32) permet de mettre en évidence des seuils concernant le type de dommage lié à une différence de retrait donnée. Ainsi, pour un différentiel compris entre 0 et 4%, aucun dommage n'est visible, entre 4 et 10% environ, des fissures se forment lors du frittage, enfin, au-delà de 10%, une délamination se produit à l'interface, conduisant à la ruine du composite. Cette constatation permet d'aboutir à la conclusion que la qualité des interfaces entre couches semble fortement dépendante des propriétés de frittage des couches directement en contact, sans lien semble-t-il, avec l'architecture utilisée.

- l'épaisseur de la couche intermédiaire utilisée a une influence sur la cohésion après frittage. Ainsi, le doublement de l'épaisseur de cette couche permet de diminuer la gravité des fissures observées dans le cas d'une architecture composite à 5% de 316L et alumine, composite à 50% de 316L et alumine / métal pur. Les couches extrêmes présentent un différentiel de retrait, qui doit être accommodé par la couche intermédiaire, ce qui génère un gradient de contraintes (cisaillement) dans l'épaisseur de cette dernière. L'intensité de ce gradient dépendant de l'épaisseur considérée, il est possible de conclure qu'en plus de l'effet local précédemment mentionné vis-a-vis des retraits des couches en contact, un effet géométrique à plus grande distance est également présent. Considérant que le doublement de l'épaisseur ne conduit qu'à une diminution de la gravité des fissures (et non à leur disparition), celui-ci est probablement de second ordre en comparaison de celui des retraits locaux.

- la réalisation d'un composite dont l'architecture est symétrique conduit à un endommagement similaire à celui observé sur l'architecture élémentaire considérée. Il ne semble donc pas y avoir présence d'une interaction à longue portée entre les différentes couches d'un composite.

Composition des couches en contact	Différence de retrait	État de l'interface
5% 316L + 95% SM8 / 50% 316L + 50% SM8	8,5 %	Fissure
5% 316L + 95% SM8 / 316L	11 %	Délamination
5% 316L + 95% SM8 / 30% 316L + 70% SM8	3,5 %	Ø
30% 316L + 70% SM8 / 50% 316L + 50% SM8	5 %	Fissure
50% 316L + 50% SM8 / 316L	2,5 %	Ø
30% 316L + 70% SM8 / 40% 316L + 60% SM8	3 %	Ø
40% 316L + 60% SM8 / 316L	4,5 %	Fissure

Tableau 32 : Corrélation entre les défauts des échantillons frittés et le différentiel de retrait aux interfaces

IV.1.b.v. Diamètre des échantillons

Les résultats précédents ont été obtenus à l'aide d'échantillons cylindriques de diamètre 12 mm. Afin de déterminer l'influence de ce facteur géométrique, une série d'échantillons de diamètre 20 et 12 mm a été préparée, les interfaces étant simplement aplanies et les composites déliantés sous argon hydrogéné. Le Tableau 33 regroupe ces éléments d'une manière facilitant la comparaison. Le choix des couches successives utilisées a été déterminé afin de limiter la fissuration au frittage, par élimination de retraits différentiels supérieurs à 4% dans le composite. D'après les résultats précédents, aucune fissure ne devrait se former lors du frittage.

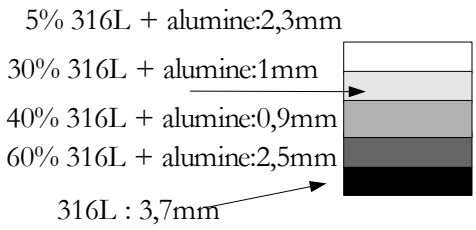
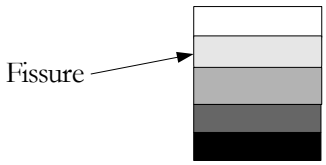
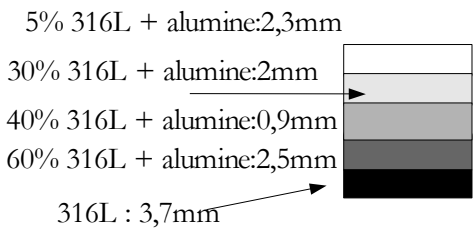
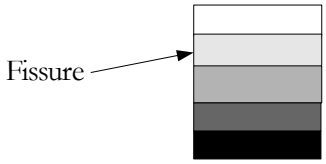
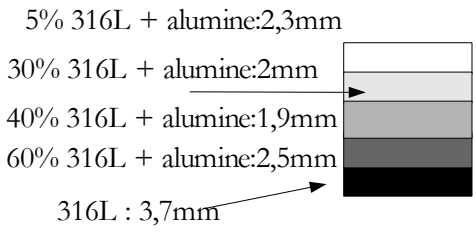
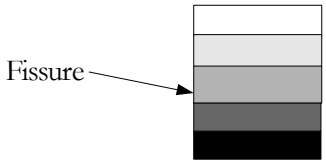
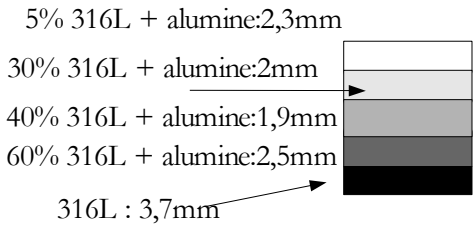
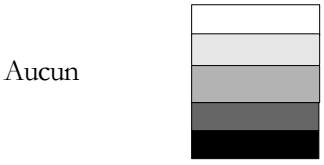
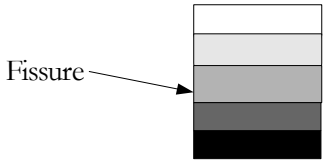
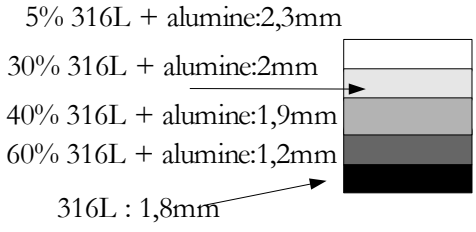
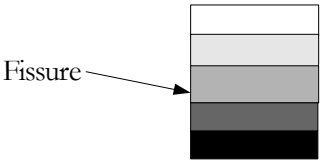
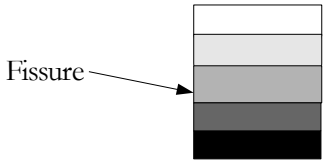
Architecture considérée	Défauts pour un échantillon de diamètre 12 mm	Défauts pour un échantillon de diamètre 20 mm
		
		
		
		
		

Tableau 33 : Effet du diamètre sur la fissuration des échantillons frittés

Les résultats expérimentaux montrent deux phénomènes notables :

- la dernière architecture proposée dans le Tableau 33 présente une fissure pour des échantillons de diamètre 12 mm, en contradiction avec les éléments mis en évidence précédemment. Celle-ci doit être la

conséquence d'un effet de l'épaisseur des différentes couches, bien qu'il s'agisse d'une configuration où la couche fissurée est épaisse (et donc la fissuration moins probable). Comme il ne semble pas exister de corrélation simple entre la couche fissurée et l'architecture considérée, la seule explication possible (en dehors d'un défaut lors de l'élaboration, l'échantillon étant unique) est que les phénomènes présents sont complexes, et la fissuration peut parfois résulter d'une interaction de *l'ensemble* des couches de l'architecture, plutôt que des seules plus proches voisines, combinant alors suffisamment d'effets de second ordre pour compenser l'effet de premier ordre des retraits locaux.

- les échantillons de diamètre 20 mm sont systématiquement fissurés, et ce, de manière variable avec l'architecture du composite. Les observations et interprétations données précédemment (concernant la nature des couches en contact par exemple) ayant été réalisées à partir d'échantillons de plus petit diamètre, plusieurs paramètres peuvent être à l'origine de ces différences : tout d'abord la simple variation de diamètre modifie le retrait différentiel absolu des couches entre elles, ce dernier étant plus important (donc plus nocif vis-à-vis des fissures) dans des couches plus grandes; ensuite, la modification du diamètre a été réalisée à épaisseur de couches constante, modifiant le ratio entre diamètre et hauteur des échantillons, ce qui, combiné aux frottements présents en surface lors de la compaction et de l'éjection, peut conduire à des comportements très différents (gradient de densité selon le rayon par exemple); enfin, la presse utilisée est différente selon le diamètre étudié, la compaction étant manuelle dans le cas de 20 mm, ce qui peut conduire à des amorces de fissures et des hétérogénéités dès la compression. Étant donnée l'impossibilité de dissocier et décorréler ces multiples paramètres, les investigations concernant l'origine exacte des effets du diamètre des pièces sur la qualité de leur tenue après frittage n'ont pas été poussées plus avant.

Conclusions

L'étude de différents paramètres d'élaboration de composites acier inoxydable 316L / alumine, architecturés en couches superposées, a mis en évidence plusieurs difficultés d'ordre méthodologique : en effet, quantifier l'endommagement des interfaces d'un composite est une tâche complexe, dont aucun protocole n'a pu être déterminé; il s'ensuit que les résultats obtenus sont principalement qualitatifs (observations visuelles); de plus, l'impact des paramètres d'élaboration n'est pas toujours immédiatement visible au cours du procédé (exemple du choix de l'architecture, qui n'a d'importance qu'après l'étape de frittage), ce qui rend la décorrélation des conséquences liées aux multiples paramètres ardue. En dépit de ces difficultés, il a été possible de déterminer l'impact de la méthode de préparation des interfaces, la formulation de l'alumine, l'architecture utilisée (nature et épaisseur des couches, diamètre des échantillons) et l'atmosphère de déliantage sur la qualité du composite au long de son élaboration (voir Figure 72). Des conditions critiques ont pu être mises en évidence, qui sont nécessaires à la réussite de l'élaboration : la préparation d'interfaces en évitant tout tassement, la présence d'un taux important (4%) d'ajouts organiques dans l'alumine, une atmosphère de déliantage non oxydante, et le choix de la nature des couches en contact de manière à limiter les retraits différentiels à des valeurs inférieures à 10%, les autres paramètres ayant une influence sur la qualité des échantillons, mais ne conduisant pas à des dommages trop importants. Ces conditions ayant été déterminées, la réalisation d'échantillons a permis l'étude de leurs propriétés mécaniques par un test d'impact, détaillé dans la partie suivante.

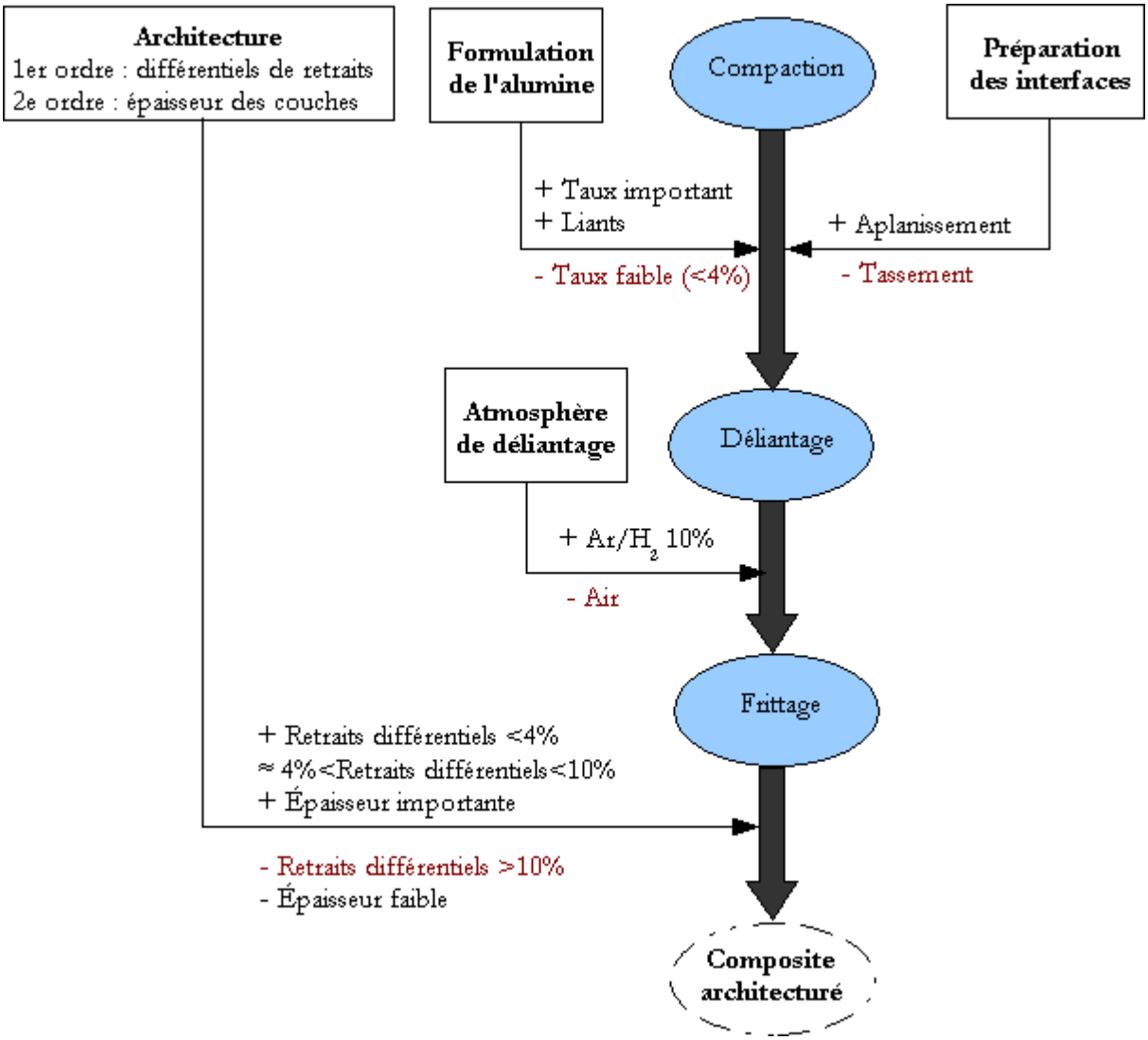


Figure 72 : Effets des différents paramètres d'élaboration étudiés (en rouge : paramètres conduisant à des dommages irréversibles)

IV.2. Essais de choc

IV.2.a. Protocole utilisé

Le protocole utilisé pour les essais de choc consiste en la chute d'une masse de 20 kg d'une hauteur de 37,5 cm sur des échantillons cylindriques frittés de diamètre environ 20 mm (les échantillons à vert mesurent 20 mm, mais le retrait lors du frittage diminue cette valeur de manière anisotrope selon la hauteur, comme signalé dans la partie précédente concernant la réalisation par frittage de composites architecturés). Le contact entre impacteur et échantillon est plan, l'impacteur présentant un diamètre supérieur à celui des échantillons. Les faces des échantillons sont polies préalablement (à l'aide d'une meule diamantée), afin de limiter les localisations de contraintes à la surface lors du choc, mais la planéité des faces n'a pas été vérifiée.

Comme calculé dans la simulation par éléments finis mentionnée précédemment, l'impact lors d'un essai de choc n'est pas unique, mais inclut plusieurs rebonds de l'impacteur sur l'échantillon. Ces chocs successifs tendant à fausser l'essai par déplacement de l'échantillon composite, ce dernier est donc fixé à son support par du scotch double face.

L'effet des impacts successifs est mesuré de différentes manières :

- contrôle visuel de l'endommagement du composite; cette méthode, uniquement qualitative, permet de déterminer la manière dont l'endommagement se produit (directions de propagation des fissures, aspect général...).

- la perte de masse relative à la masse initiale de l'échantillon permet de suivre la ruine de l'échantillon, à partir du moment où il y a perte de matière. Cette mesure ne donne aucune information sur les stades initiaux de l'endommagement (fissuration).

- la variation de hauteur relative du composite, qui traduit l'absorption de l'énergie du choc par le composite, que ce dernier soit endommagé ou pas.

- la variation de diamètre relative de l'échantillon; étant donnée la forme tronconique des composites architecturés après frittage, cette valeur est difficile à mesurer et donne des informations similaires à la variation de hauteur relative.

IV.2.b. Effet sur les composites simples

L'application d'un choc sur les composites simples à matrice céramique conduit à la ruine immédiate du matériau. Cependant, l'observation des fragments permet de constater que ces derniers sont d'autant plus volumineux que la fraction d'acier dans le composite est importante (voir Figure 73). Les fragments observés ne présentant pas de fissures résiduelles (cohésion qui serait maintenue par la phase métallique), il s'ensuit que le mécanisme de pontage de fissures signalé dans la bibliographie (Yeomans 2008) est à l'origine d'une dissipation importante de l'énergie du choc, conduisant à une propagation moindre de ces dernières. En raison de la ruine de ces composites dès le premier choc, les paramètres signalés précédemment ne peuvent être utilisés pour leur étude, et seul l'aspect qualitatif des résidus pourra être pris en compte.

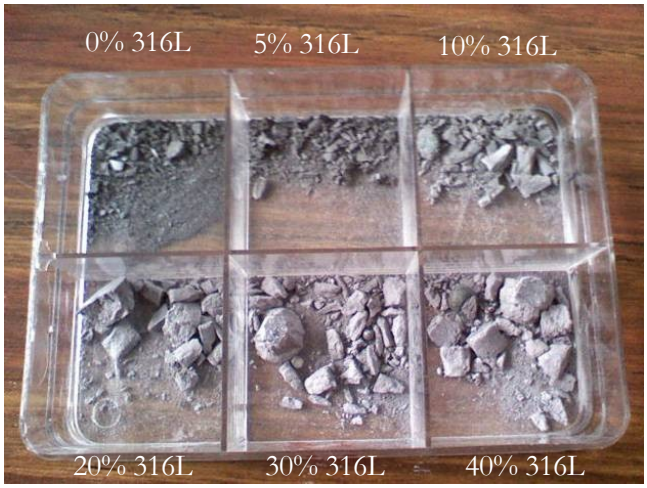


Figure 73 : Effet d'un choc sur différents composites simples à matrice céramique (déliantage sous argon hydrogéné - hauteur de chute 37,5 cm)

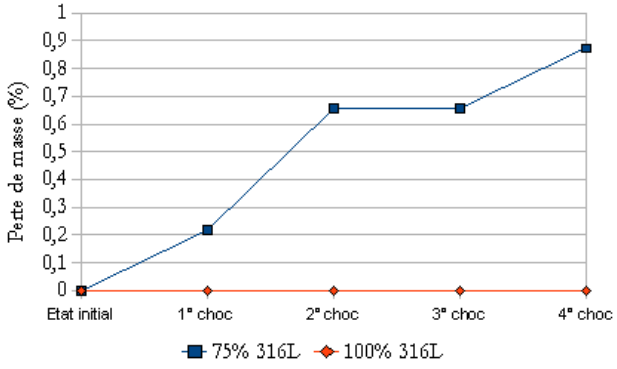


Figure 74 : Perte de masse sur des composites dispersés à matrice métallique

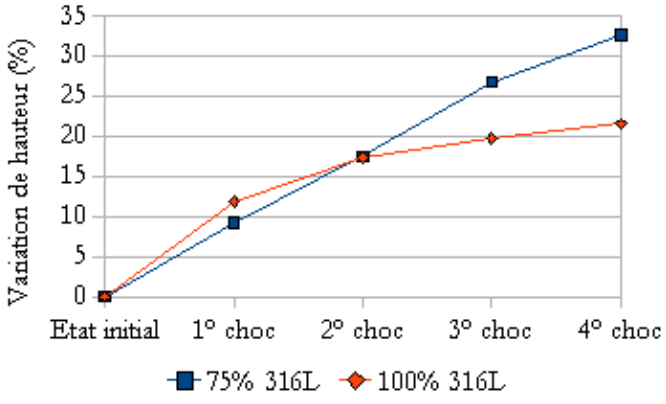


Figure 75 : Variation de hauteur de composites dispersés à matrice métallique lors d'essais de choc

Les composites à matrice métallique, quant à eux, ne présentent pas de rupture fragile, mais au contraire se déforment plastiquement (caractère ductile déjà signalé au Chapitre III). Ainsi, les pertes de masse mesurées au cours des essais de choc sont très limitées (inférieures au pour-cent – voir Figure 74), alors que les variation dimensionnelles (voir Figure 75) peuvent être très importantes. Un endommagement du matériau se produit donc bien, mais la ruine (par écrouissage puis rupture fragile) de ce type d'échantillons nécessite un nombre beaucoup plus important d'impacts. La plus grande déformation observée dans le cas de composites contenant 75% de 316L et 25% d'alumine par rapport au métal pur est probablement due à sa porosité plus importante, qui conduit à une localisation des contraintes.

IV.2.c. Phénoménologie de l'endommagement par choc des composites architecturés

La réponse d'un composite architecturé soumis à une série de chocs suit toujours la même évolution, bien que son avancement (par rapport au nombre d'impacts) soit variable selon l'architecture considérée (voir Figure 76). Les différents phénomènes se produisant sont, dans l'ordre, la formation d'une fissure verticale dans les couches composites à matrice céramique, cette fissuration se produisant sur la couronne extérieure; lors de chocs ultérieurs, des fissures verticales supplémentaires se forment et se propagent progressivement à la fois vers les couches à matrice métallique et vers le cœur de l'échantillon (propagation radiale); cet état entraîne ensuite une fragilisation de la couronne extérieure des composites à matrice céramique conduisant à sa ruine partielle (perte de fragments de forme prismatique), qui progresse vers le centre de la pièce avec l'augmentation du nombre d'impacts. Tout au long des essais, les couches constituées d'une matrice métallique ne subissent pas d'endommagement par perte de matière et se déforment simplement.



Échantillon initial



Première fissure (1 impact)



Fissuration (2 impacts)



Propagation des fissures et ruine de la couronne extérieure (4 impacts)



Propagation des fissures et ruine de la couronne extérieure (5 impacts)

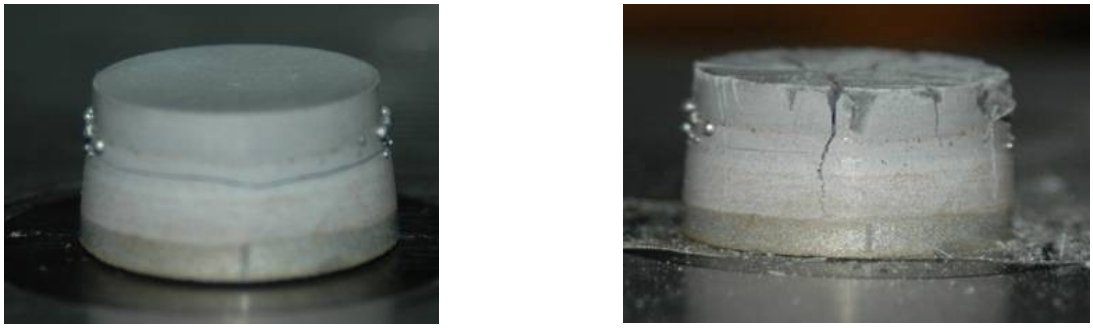


Ruine du composite (6 impacts)

Figure 76 : Étapes de la ruine d'un composite architecturé soumis à des essais de choc successifs – exemple d'échantillon de diamètre 12 mm après compaction

Un point expérimental particulièrement intéressant est le comportement des fissures d'élaboration (situées près des interfaces entre couches, parallèlement à ces dernières). En effet, après le premier choc, ces fissures ne sont plus apparentes (voir Figure 77). Cet effet de fermeture des fissures est probablement lié à la présence de métal dans les couches concernées : lors de l'impact, les grains métalliques sont déformés, ce qui permet un ancrage des deux côtés de la fissure. Les risques de propagation des fissures d'élaboration

sont donc très limités (aucune délamination n'a été observée expérimentalement lors des essais de choc). La fissuration consécutive au procédé de frittage ne semble donc pas avoir d'incidence notable sur la tenue mécanique des composites architecturés, en dehors de l'aspect esthétique, et tant qu'elle se limite à un phénomène de surface.



Exemple d'échantillon diamètre 20 mm après élaboration (présence d'une fissure)

Exemple d'échantillon diamètre 20 mm après un choc : la fissure n'est plus apparente

Figure 77 : Effet d'un choc sur les fissures d'élaboration

IV.2.d. Interprétation des observations expérimentales, comparaison avec la simulation par éléments finis

Comme mentionné précédemment, les fissures liées aux essais de choc se propagent dans l'épaisseur des couches et de la couronne extérieure des échantillons vers le centre, en partant de la couche la plus riche en céramique. Ces éléments semblent correspondre au double gradient croissant de contraintes orthoradiales obtenu par simulation dans le Chapitre III. La propagation des fissures lors des chocs initiaux semble donc être provoquée par des contraintes de traction de part et d'autre de ces dernières, ce qui correspond à une sollicitation en mode I, connu comme étant le plus nocif pour la tenue des céramiques. Cependant, l'emplacement de l'amorçage des fissures ne semble pas cohérent avec le champ de contraintes calculé. En effet, les fissures se forment en surface de l'échantillon, sur la couronne extérieure, ce qui correspond à la zone de plus faibles contraintes. L'amorçage semble donc lié à des phénomènes non décrits par le modèle utilisé. Étant donnée la nature surfacique de l'amorçage des fissures, l'hypothèse la plus probable est celle d'une localisation des contraintes, due à l'imperfection des surfaces en contact (échantillon/poinçon ou support/échantillon selon la face subissant l'impact). Ce phénomène se produit également sur la face métallique, mais ne peut conduire à de la fissuration dans ce cas en raison de la plasticité de l'acier inoxydable.

Aucune délamination n'est observée lors d'essais de choc, ce qui tendrait à prouver que les gradients de contraintes radiales aux interfaces mis en évidence par la simulation ne sont pas suffisants pour provoquer (ou propager) une fissure.

L'effet du premier choc tend à refermer les fissures d'élaboration, ce qui concorde avec la simulation, celle-ci montrant la présence d'une localisation des contraintes de compression sur la couronne extérieure des échantillons, qui pourrait alors conduire à un forgeage du composite, la plasticité du métal permettant une cohésion des lèvres de la fissure lors du relâchement des contraintes.

La résistance aux chocs d'un composite en couches superposées est plus élevée que celle de composites simples à matrice céramique, ces derniers ne résistant pas au premier impact appliqué. Ce phénomène peut avoir plusieurs origines : d'une part, l'ajout de matière (sous la forme de couches supplémentaires), alors que le choc est maintenu constant (même hauteur de chute), permet une meilleure répartition de l'énergie, donc une fissuration des couches céramiques moindre; cet effet est renforcé par la capacité du métal à absorber l'énergie du choc par déformation plastique, ce qui conduit à un effet amortisseur vis-à-vis de la céramique, cette dernière ayant alors moins d'énergie à absorber, ce qui diminue d'autant la fissuration; d'autre part, la plasticité des couches à dominante métallique permet d'accommoder au moins partiellement les défauts des couches à matrice céramique; ainsi, un composite simple à matrice céramique présentant une imperfection de surface sur l'une de ses faces y verra une concentration de contraintes lors d'un choc, ce qui peut constituer une amorce de fissure, alors que l'ajout d'une couche métallique sur ce défaut permet une meilleure répartition des contraintes, et donc diminue les risques d'endommagement. Les deux aspects précédents pouvant expliquer un moindre amorçage de fissures (contraintes moins localisées), ainsi qu'une moindre propagation (énergie absorbée par les couches céramiques limitée), l'ajout de couches métalliques permet en outre de retarder la ruine de la pièce même en cas de formation de fissures. En effet, les observations expérimentales montrent que la fissuration des couches à matrice céramique se produit dans une direction normale aux couches, ce qui donne aux fragments un aspect prismatique. Ces derniers restent donc reliés aux couches métalliques, ce qui explique la faible perte de matière mesurée sur les composites architecturés, ainsi que la cohésion du matériau alors même qu'il a subi un endommagement.

IV.2.e. Influence de l'architecture d'un composite sur sa résistance au choc

La réponse mécanique générale d'un composite à une série de chocs ayant été déterminée, et interprétée, notamment à l'aide de simulations par éléments finis, la suite de l'étude portera sur les effets spécifiques d'un impact sur des architectures de composite précises. Pour ce faire, plusieurs enchaînements de couches réalisables expérimentalement (et ne présentant que des défauts mineurs) ont été soumis à des chocs successifs. Le détail des architectures étudiées est donné dans le Tableau 34 :

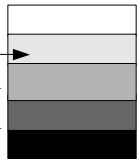
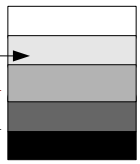
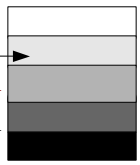
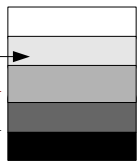
Nom	Architecture
Échantillon A Épaisseur totale des couches intermédiaires : 4,4 mm	5% 316L + alumine:2,3mm 30% 316L + alumine:1mm 40% 316L + alumine:0,9mm 60% 316L + alumine:2,5mm 316L : 3,7mm 
Échantillon B Épaisseur totale des couches intermédiaires : 5,4 mm	5% 316L + alumine:2,3mm 30% 316L + alumine:2mm 40% 316L + alumine:0,9mm 60% 316L + alumine:2,5mm 316L : 3,7mm 
Échantillon C Épaisseur totale des couches intermédiaires : 5,4 mm	5% 316L + alumine:2,3mm 30% 316L + alumine:1mm 40% 316L + alumine:1,9mm 60% 316L + alumine:2,5mm 316L : 3,7mm 
Échantillon D Épaisseur totale des couches intermédiaires : 6,4 mm	5% 316L + alumine:2,3mm 30% 316L + alumine:2mm 40% 316L + alumine:1,9mm 60% 316L + alumine:2,5mm 316L : 3,7mm 
Échantillon E	Idem échantillon A

Tableau 34 : Nomenclature des architectures étudiées lors des essais de choc – diamètre des échantillons après compaction 20 mm

Une série d'essais de choc dans les conditions classiques décrites par le protocole a été menée sur chaque échantillon, des mesures dimensionnelles et des observations visuelles effectuées entre chaque impact afin de déterminer qualitativement l'endommagement du composite. Les résultats de ces observations pour les différentes architectures sont regroupés dans le Tableau 35 pour une comparaison plus aisée, chaque ligne correspondant à l'application d'un impact supplémentaire, et la première étant l'état initial.

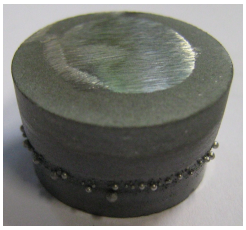
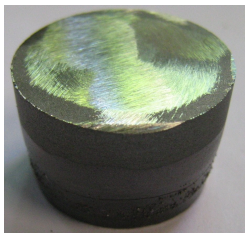
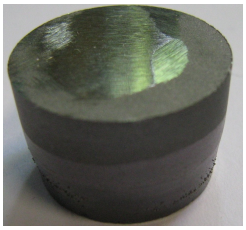
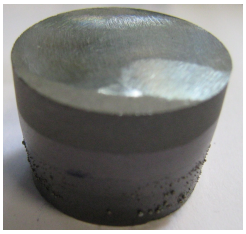
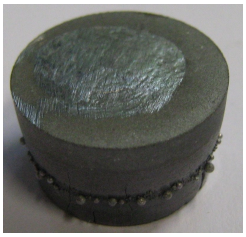
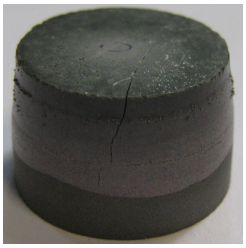
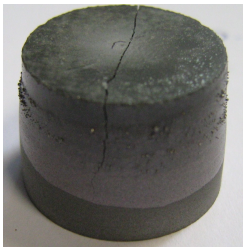
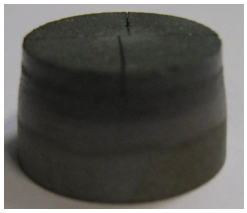
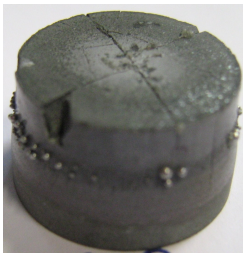
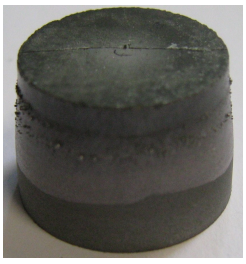
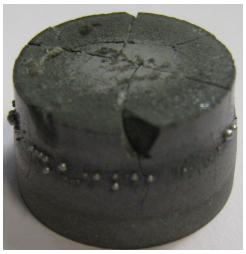
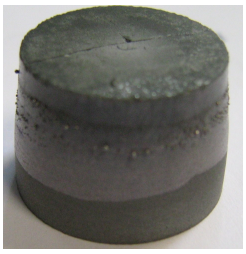
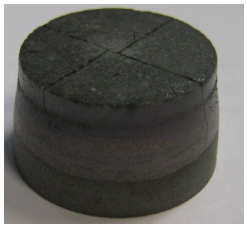
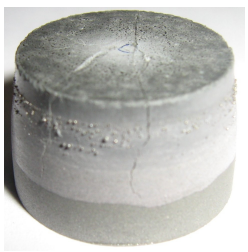
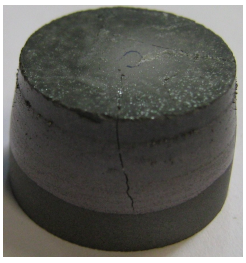
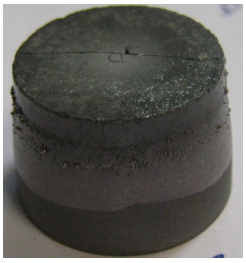
Échantillon A	Échantillon B	Échantillon C	Échantillon D	Échantillon E
Chocs sur la face métallique	Chocs sur la face métallique	Chocs sur la face métallique	Chocs sur la face métallique	Chocs sur la face céramique
				
				
				
				
Non testé				Non testé

Tableau 35 : Comparaison qualitative de la réponse à une série d'essais de choc sur différents composites architecturés

Effet du sens de l'empilement des couches lors de l'impact :

Les échantillons A et E, présentant une architecture identique, ont été soumis à des chocs successifs, l'un sur sa surface métallique (A), l'autre sur sa surface céramique (E). La variation de forme des deux composites, mesurée après chaque choc, présente une évolution similaire (voir Figure 78 et Figure 79). Dans l'ensemble, la réponse d'un composite architecturé à une série d'impact semble donc indépendante de la face subissant les chocs. Cependant, l'examen visuel des surfaces révèle un endommagement plus prononcé (perte de fragments de couches à matrice céramique) dans le cas d'un impact sur la surface métallique. Dans le but de déterminer l'origine de cette différence, des simulations par éléments finis des deux expériences ont été menées. Étant donné l'intérêt porté à la fissuration, et en accord avec les résultats de simulation précédents (qui montrent que le champ de contraintes orthoradial est le plus lié à la fissuration observée – voir Chapitre III), une comparaison des champs obtenus par simulation dans les deux configurations a été menée (voir Tableau 36). La superposition des gradients de contraintes simulés montre que les phénomènes à l'origine de la différence d'endommagement observée ne sont pas pris en compte dans le modèle. Comme les gradients de contraintes simulés sont cohérents avec la propagation des fissures observée, mais semblent incompatibles avec leur site d'amorçage, il s'ensuit que la différence d'endommagement obtenue expérimentalement pour les deux modes de sollicitation est très probablement liée à l'amorçage. Ainsi, l'état de surface et la nature du matériau en contact avec la couche la plus riche en céramique déterminent le début de la fissuration, qui dépend donc du sens dans lequel l'échantillon subit le choc, alors que la propagation des fissures est liée au champ de contraintes dans le composite architecturé, lequel est indépendant de la face impactée.

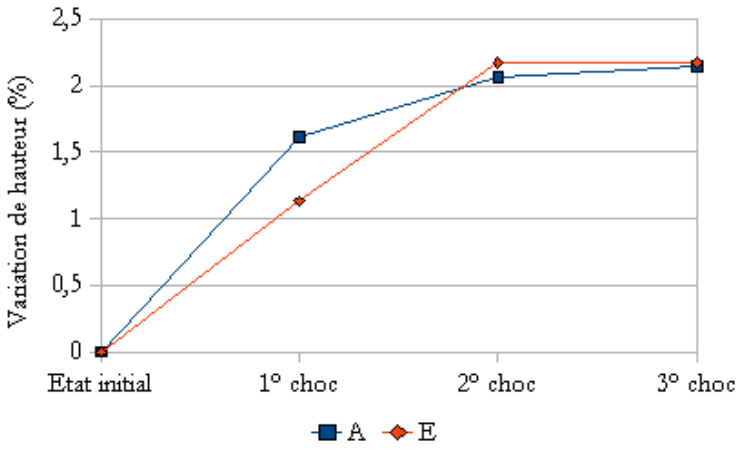


Figure 78 : Variation de hauteur pour une même architecture ayant subi des impacts dans un sens différent

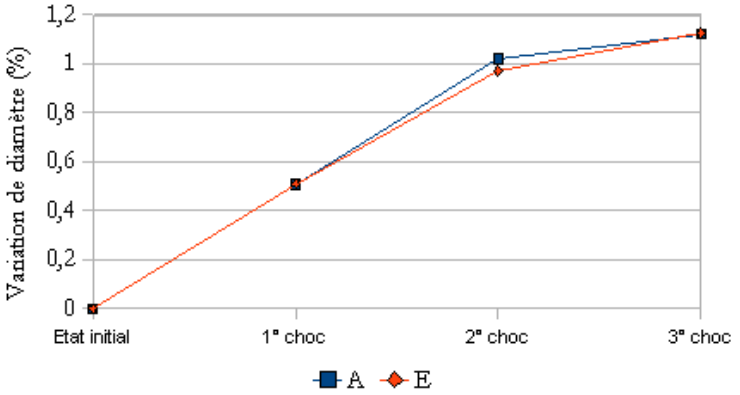
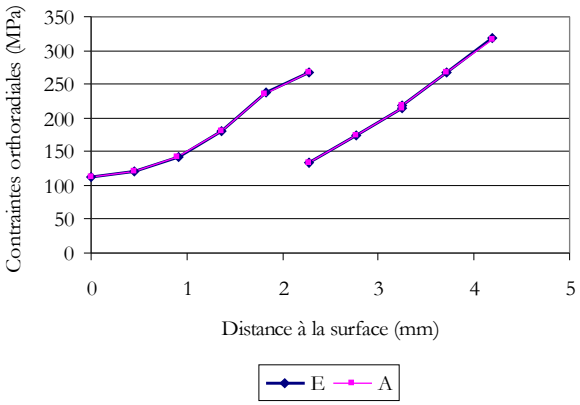


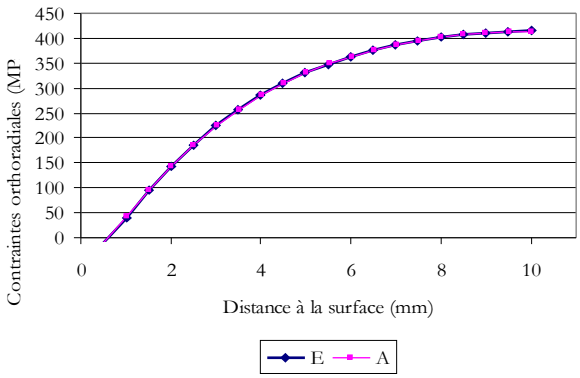
Figure 79 : Variation de diamètre pour une même architecture ayant subi des impacts dans un sens différent

Un point intéressant à noter est que l'absence de différence significative entre les résultats de simulation pour les deux sens d'impact conduit à la conclusion que les effets dynamiques existants de par la vitesse de

déformation considérée sont négligeables. Comme corollaire, une *description quasi statique de l'essai de choc par éléments finis* semble donc possible sans conduire à une simplification abusive des conditions expérimentales.



Contraintes orthoradiales selon la direction axiale (départ sur la couche la plus riche en céramique) – la discontinuité est liée au passage d'une couche à matrice céramique à une autre



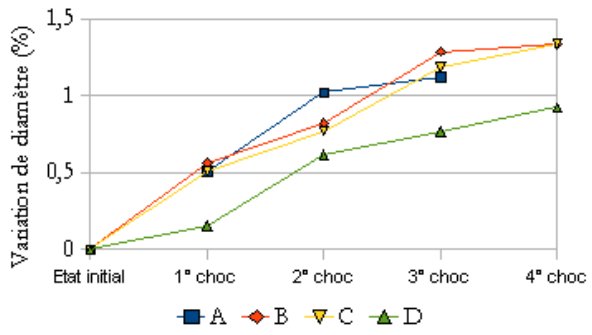
Contraintes orthoradiales selon la direction radiale (de la surface vers le centre) dans la couche composite la plus riche en céramique

Tableau 36 : Effet du sens d'application d'un choc sur les gradients de contraintes dans les couches composites à matrice céramique (simulation par éléments finis)

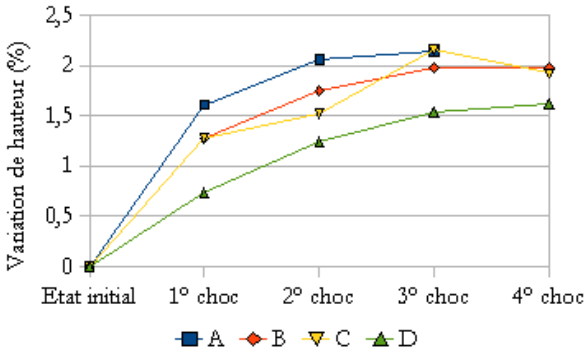
Effet de l'épaisseur des couches intermédiaires lors de l'impact :

Les échantillons A à D permettent d'observer l'effet de couches intermédiaires plus épaisses sur la réponse d'un composite architecturé à des choc successifs. Les constatations visuelles de l'endommagement progressif des composites semblent montrer que les architectures A et D réagissent différemment, A étant plus sensible aux chocs (fissuration plus prononcée que D); les architectures B et C présentent un comportement intermédiaire entre ces deux extrêmes. Il convient cependant de noter que les essais de choc n'ont été menés que sur un échantillon de chaque type, et que la reproductibilité des constatations réalisées est donc sujette à caution. Des données plus quantitatives vis-à-vis de l'endommagement sont donc nécessaires pour une comparaison plus fiable entre les architectures.

Il est ainsi également possible de visualiser une différence par la mesure de déformation des composites lorsque le nombre de chocs augmente. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 37. Il est ainsi possible de distinguer trois comportements : l'échantillon A conduit à la plus grande déformation, B et C semblent similaires et montrent une déformation moindre, enfin D présente la déformation la plus faible. Il est intéressant de constater que ce classement correspond à une variation croissante de l'épaisseur totale des échantillons, qui correspond à l'augmentation de l'épaisseur des couches au comportement élastique.



Variation du diamètre de différentes architectures sous l'effet de chocs successifs



Variation de hauteur de différentes architectures sous l'effet de chocs successifs

Tableau 37 : Effet de l'architecture de composites sur la déformation suite à une série d'impacts

Afin d'affiner la comparaison, les essais de choc des architectures présentant les comportements les plus différents (A et D) ont été simulées par éléments finis. Les gradients de contraintes orthoradiales ont ainsi pu être déterminés dans les directions axiale et radiale (les droites selon lesquelles ces gradients sont calculés sont précisés sur la Figure 80). Des différences importantes sont visibles (voir Tableau 38 - les valeurs de contraintes négatives sur la couronne extérieure de l'échantillon sont liées à la forme légèrement convexe de l'interface entre matériaux plastiques et élastiques – voir Figure 81): selon la direction radiale, le gradient de contraintes est moins prononcé dans le cas de l'architecture D et conduit de plus systématiquement à des valeurs de contraintes inférieures; il s'ensuit que la propagation de fissures selon un rayon dans cette architecture doit être plus limitée, ce qui correspond aux observations expérimentales.

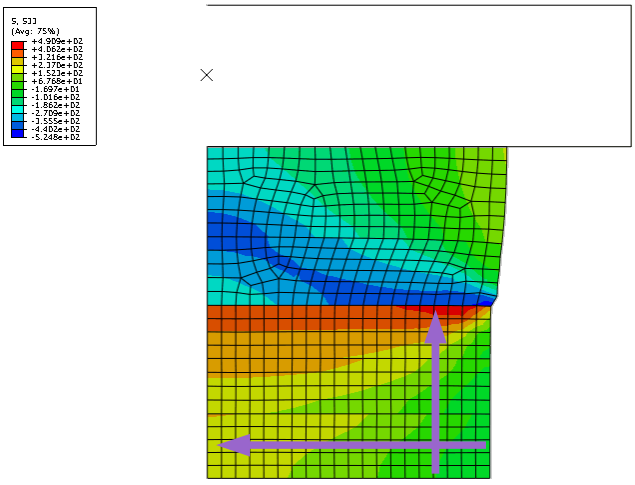
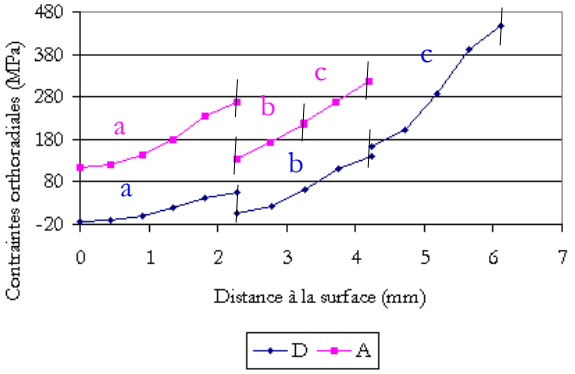


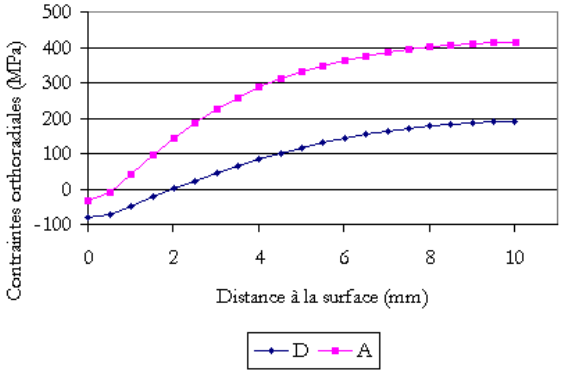
Figure 80 : Directions de mesure des gradients de contraintes (flèches mauves)

De même, le gradient de contraintes selon la direction axiale et les valeurs de contraintes sont plus faibles pour l'architecture D dans une zone proche de la surface (a); ce résultat cependant est inversé quand on considère les couches à matrice céramique les plus profondes (5-6 mm – zone c). Ce résultat semble indiquer que la propagation de petites fissures est plus lente des fissures dans l'architecture D que dans la A (zone a). Cette propagation devrait s'accélérer quand les fissures sont plus prononcées et atteignent les couches fragiles plus profondes (gradients de contraintes plus importants dans la zone c), cette accélération devant être plus sensible pour l'architecture D. Des exemples de ce type de phénomène ont été constatés expérimentalement sur plusieurs échantillons, avec la formation de fissures lors d'un choc, puis une propagation très peu prononcée dans l'épaisseur lors des chocs suivants, et enfin une propagation brutale dans toutes les couches de comportement élastique à l'issue d'un choc final. Cependant, comme cet effet

ne semblait pas important lors des essais expérimentaux, aucune corrélation n'a été établie entre ce phénomène et l'architecture des composites. Les gradients de contraintes simulés permettent donc de différencier les architectures A et D, et tendent à prouver la plus grande sensibilité de A vis-à-vis d'une sollicitation de type choc.



Contraintes orthoradiales selon la direction *axiale* (départ sur la couche la plus riche en céramique) – les discontinuités sont liées au passage d'une couche à matrice céramique à une autre (a, b et c)



Contraintes orthoradiales selon la direction *radiale* (de la surface vers le centre) dans la couche composite la plus riche en céramique

Tableau 38 : Effet des couches intermédiaires sur le gradient de contraintes orthoradiales

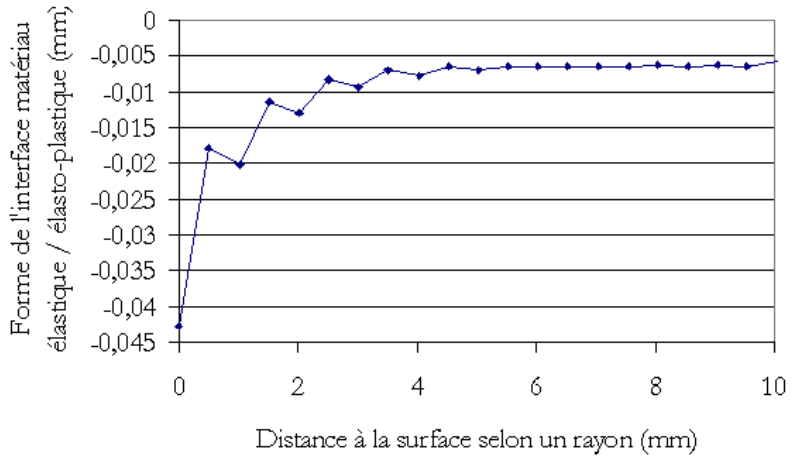


Figure 81 : Géométrie de l'interface entre matériau élastique et élasto-plastique d'un composite architecturé en couches lors d'un choc (calculée par éléments finis à partir du déplacement des nodes à l'interface)

Les résultats obtenus expérimentalement montrent que l'épaisseur des couches intermédiaires utilisées dans les architectures composites a un effet sur la fissuration des strates fragiles, et notamment que l'accroissement de hauteur permet un endommagement moindre à nombre de choc égal. La simulation par éléments finis a permis d'identifier certains paramètres des champ de contraintes (contrainte orthoradiale par exemple) comme étant décisifs dans la propagation des fissures, et de montrer que les contacts entre les échantillons et leur environnement (impacteur et support) jouent un rôle primordial dans l'amorçage de ces dernières. Ces résultats sur les contraintes ne permettent cependant que d'examiner l'aspect local de la fissuration (par exemple, une

grande épaisseur des couches intermédiaires diminue l'intensité du champ de contraintes, ce qui conduit à une propagation des fissures atténuée), sans rendre compte de la physique globale des phénomènes. En raisonnant sur l'ensemble du matériau, il est possible de dire que l'augmentation d'épaisseur des couches intermédiaires, pour un choc identique, se traduit par une densité d'énergie absorbée moindre dans les couches élastiques composite, donc un endommagement minimisé. En effet, la similarité des champs de contraintes obtenus par simulation tend à prouver que la hauteur des couches intermédiaires n'a qu'un effet sur l'intensité des phénomènes, et non sur leur mécanisme. Il semble donc que l'effet positif de strates intermédiaires épaisses soit simplement lié à une répartition de l'énergie de l'impact sur un plus grand volume, l'absorption par déformation plastique étant la même (couches à matrice métallique identiques entre A et D).

Conclusions

Les essais de choc ont permis de mettre en évidence un gain de résistance mécanique pour des composites architecturés en couches par rapport à des composites simples à matrice céramique : au lieu de subir une ruine immédiate, l'endommagement est moins prononcé et lié à la propagation progressive de fissures lors des impacts successifs. La comparaison de ces phénomènes avec une simulation par éléments finis a mis en évidence un lien entre les champs de contraintes simulés et certaines caractéristiques de la réponse mécanique expérimentale (fermeture des fissures d'élaboration et propagation de fissures d'endommagement), ce qui traduit une certaine représentativité des phénomènes expérimentaux par le calcul. En dépit de certaines limites (présence de contraintes devant donner lieu à des délaminations, qui ne sont pas observées expérimentalement ou effet d'amorçage des fissures lié à l'état de surface), la simulation peut donc être utilisée comme outil pour comparer la résistance à l'impact de diverses architectures composites, ainsi que dans l'interprétation des comportements obtenus. Elle a donc été appliquée à l'étude de l'incidence de l'épaisseur des couches intermédiaires des composites, ce qui n'a pas permis de mettre en évidence de phénomène supplémentaire à la simple augmentation de la quantité de matière, qui permet une répartition plus dispersée de l'énergie du choc.

Il convient de noter que les effets étudiés sont de premier ordre exclusivement, en raison de l'aspect très simplifié de la simulation utilisée, mais il est possible que la prise en compte de phénomènes plus fins, comme la géométrie initiale, la présence de fissures d'élaboration, les frottements ou l'imperfection des surfaces, permette une conception plus raffinée des architectures de composites.

Conclusion

Cette étude a permis d'aborder divers aspects de la problématique liée aux matériaux composites architecturés. Parmi ceux-ci, il est possible de mentionner la physico-chimie du frittage des composites alumine / acier inoxydable et les propriétés mécaniques en résultant, les paramètres contrôlant la faisabilité d'un frittage de composites architecturés, la détermination de la résistance aux chocs de ces derniers, et enfin la possibilité d'utiliser une simulation numérique afin d'optimiser leur réponse à ce type de sollicitation. L'enchaînement de ces différentes étapes de l'étude est résumé dans la Figure 82, qui présente ainsi l'approche suivie, et les différents éléments ayant été mis en évidence à chacun de ses stades.

Physico-chimie du frittage de composites monolithiques acier / alumine

Cette partie, initialement prévue comme un simple moyen d'obtenir des informations supplémentaires sur les couches constitutives des composites architecturés (densité par exemple), a mis au jour des *réactivités complexes* entre le *carbone* présent dans les ajouts organiques de l'alumine, la *phase métallique* et la densification de la *céramique*; il a ainsi été montré que la présence de carbone résiduel (conséquence d'un déliantage incomplet dans une atmosphère réductrice) *inhibe* fortement la densification de l'alumine (en retardant le début du frittage). Cette inhibition peut cependant être réduite, voire annulée, par *absorption* plus ou moins complète du carbone dans la phase métallique (solution solide ou formation de *carbures de chrome*). Il convient de noter qu'un *excès de chrome* (cas d'une phase métallique abondante) conduit également à une inhibition de la densification de l'alumine par formation d'oxyde de chrome, ce qui explique l'évolution non linéaire mesurée de la densification en fonction des fractions respectives de métal et de céramique. En dehors des implications très pratiques de ces données sur la réalisation des composites étudiés (optimisation de la densité par exemple), deux conclusions plus générales peuvent en être tirées : d'une part, une connaissance approfondie des matériaux de base est *indispensable* avant de procéder à l'étude de composites architecturés; et d'autre part, les composites obtenus par métallurgie des poudres peuvent agir comme *révélateur*s de phénomènes préexistants mais inconnus, en raison à la fois des conditions particulières nécessaires à ce type de procédé (déliantage sous atmosphère réductrice des métaux par exemple), et de l'association de phases aux propriétés très éloignées (par exemple, la révélation de l'importance du carbone par la formation de carbures visibles dans l'acier, alors que sa présence est sans effet sur la microstructure de l'alumine seule).

Réalisation de composites architecturés en couches

Les monolithes constitutifs des architectures visées étant connus, l'influence de différents paramètres d'élaboration sur des composites multicouches a été examinée. Il en ressort que la cohésion des composites est fortement dépendante de la *méthode utilisée pour réaliser les interfaces* entre couches. Il faut ainsi éviter tout tassement des poudres à l'interface, afin de permettre un enracinement d'une couche dans l'autre, à

l'origine du lien entre les deux. Cette observation pose la problématique de l'échelle considérée pour l'étude; en effet, au niveau macroscopique, les interfaces (quelle que soit la méthode d'obtention utilisée) peuvent être considérées comme planes; cependant, leur structure microscopique (présence ou non d'un enracinement) est un facteur prépondérant pour leur cohésion. Une étude plus poussée de la nature et des propriétés des zones critiques que constituent les interfaces entre couches serait donc particulièrement intéressante, et permettrait sans doute de mieux comprendre le lien entre la structure locale et la cohésion globale, puis d'imaginer de nouvelles méthodes pour en contrôler la réalisation. Un autre point important pour la réalisation de composites architecturés est le déliantage du matériau (quantité d'ajouts organiques et atmosphère utilisée). Ceci est surprenant dans le sens où les ajouts organiques ne sont considérés en métallurgie des poudres que comme un moyen d'obtenir une cohésion à vert, et sont considérés comme éliminés lors du déliantage. Dans le cadre de cette étude, au contraire, la présence de *résidus carbonés après le déliantage* semble importante pour assurer une cohésion jusqu'au début de la densification, en dépit d'une dilatation différentielle des couches considérable. Enfin, l'étude de l'influence de l'architecture sur la qualité des composites montre que si les *retraits locaux* entre couches lors du frittage constituent le paramètre prépondérant (leur différence doit être inférieure à 4%) pour éviter la délamination des pièces, *l'architecture dans son ensemble peut également avoir un rôle* (interaction à plus grande distance), bien que son mécanisme exact n'ait pas été identifié; une analyse mécanique plus poussée, mettant en jeu des modèles de frittage pourrait sans doute apporter des éclaircissements sur ce point.

Essais de choc : simulation et expérimentation

Les observations les plus basiques montrent un *gain de résistance* à l'impact par rapport à une couche fragile isolée lorsque celle-ci est insérée dans une architecture pouvant jouer le rôle d'amortisseur (dans le cas de l'alumine, la ruine n'est plus instantanée au moindre choc, mais répartie progressivement sur plusieurs sollicitations). Un point très intéressant à souligner est la capacité des composites testés à voir leurs *amorces de délaminations*, conséquences du procédé d'élaboration, *être effacées par un impact* mécanique. La réponse de composites architecturés à une série de choc révèle que l'endommagement de tels matériaux s'opère selon un *schéma toujours similaire*, indépendamment de l'architecture considérée (dans la limite raisonnable consistant à associer un matériau élastoplastique et un matérau élastique), incluant principalement la propagation de fissures dans les couches aux comportements fragiles. L'expérience n'a pas mis au jour de phénomène inattendu, dans le sens où l'*augmentation de l'épaisseur de couches intermédiaires* élastiques, permet simplement, par l'obtention d'une *densité d'énergie moindre* lors d'un impact dans le matériau, une meilleure résistance au choc.

La simulation d'essais de choc a nécessité de connaître dans un premier temps le comportement élémentaire de chaque couche constituant les composites architecturés. Etant données les difficultés, à la fois de nature expérimentale (détermination de module élastique d'un composite dispersé) et théorique (impossibilité de résolution simple d'une homogénéisation de lois de comportement de type analytique) liées à la détermination de ces propriétés, une *approche hybride* a été finalement sélectionnée, abordant l'élasticité sous l'angle théorique, et la plasticité par des mesures expérimentales. L'introduction de ces données dans un code de calcul par éléments finis, a permis, dans le cadre d'un modèle de choc très

simplifié (cohésion parfaite entre couches, impact plan...), de *relier certaines données expérimentales* (propagation de fissures) *à des champs de contraintes* calculés par la simulation (contraintes orthoradiales et axiales). D'autres phénomènes expérimentaux (absence de délaminations) ne semblent cependant *pas cohérents* avec les calculs, révélant ainsi les limites de la simulation. Cette dernière n'est donc *pas totalement représentative* des phénomènes mis en jeu, mais la corrélation avec l'expérience (fissuration plus importante expérimentalement, liée à des gradients de contraintes calculés plus forts) montre qu'elle peut tout de même servir à classer différentes architectures selon leur résistance au choc sans avoir besoin de recourir à l'expérience. La prise en compte de phénomènes plus fins par la simulation (endommagement des matériaux, décohésion des interfaces, présence d'amorces de fissures) permettrait donc à l'avenir d'affiner la compréhension des mécanismes mis en jeu, mais serait probablement peu utile du point de vue de l'optimisation de l'architecture de composites.

Pour terminer sur une note plus générale, la problématique des matériaux composites architecturés semble très liée à celle des changements d'échelle. Ainsi, même en négligeant le fait que ces composites possèdent à la fois une structure microscopique (couches élémentaires) et une architecture à l'échelle macroscopique (ce qui se reflète dans l'approche utilisée pour la simulation), de nombreux phénomènes liés à ces matériaux semblent également entrer dans cette thématique : les retraits des couches en contacts ont un effet sur la cohésion du matériau (local), mais l'architecture dans son ensemble a également une influence (échelle de la pièce); le gradient de composition local aux interfaces est primordial à leur cohésion, mais leur géométrie a aussi un effet; l'interaction entre les résidus carbonés (présents partout, et qui favorisent la cohésion), et la dilatation thermique différentielle (locale). L'une des clefs pour aborder ces multimatériaux est donc de pouvoir combiner approche globale et locale, les phénomènes aux deux échelles pouvant avoir des conséquences du même ordre, ce qui nécessite un point de vue pluridisciplinaire sur le problème (physico-chimie et mécanique par exemple). Les composites architecturés sont ainsi des matériaux complexes, intéressants à la fois en eux-même, et par les phénomènes qu'ils peuvent révéler sur des matériaux et procédés ayant déjà été abondamment étudiés.

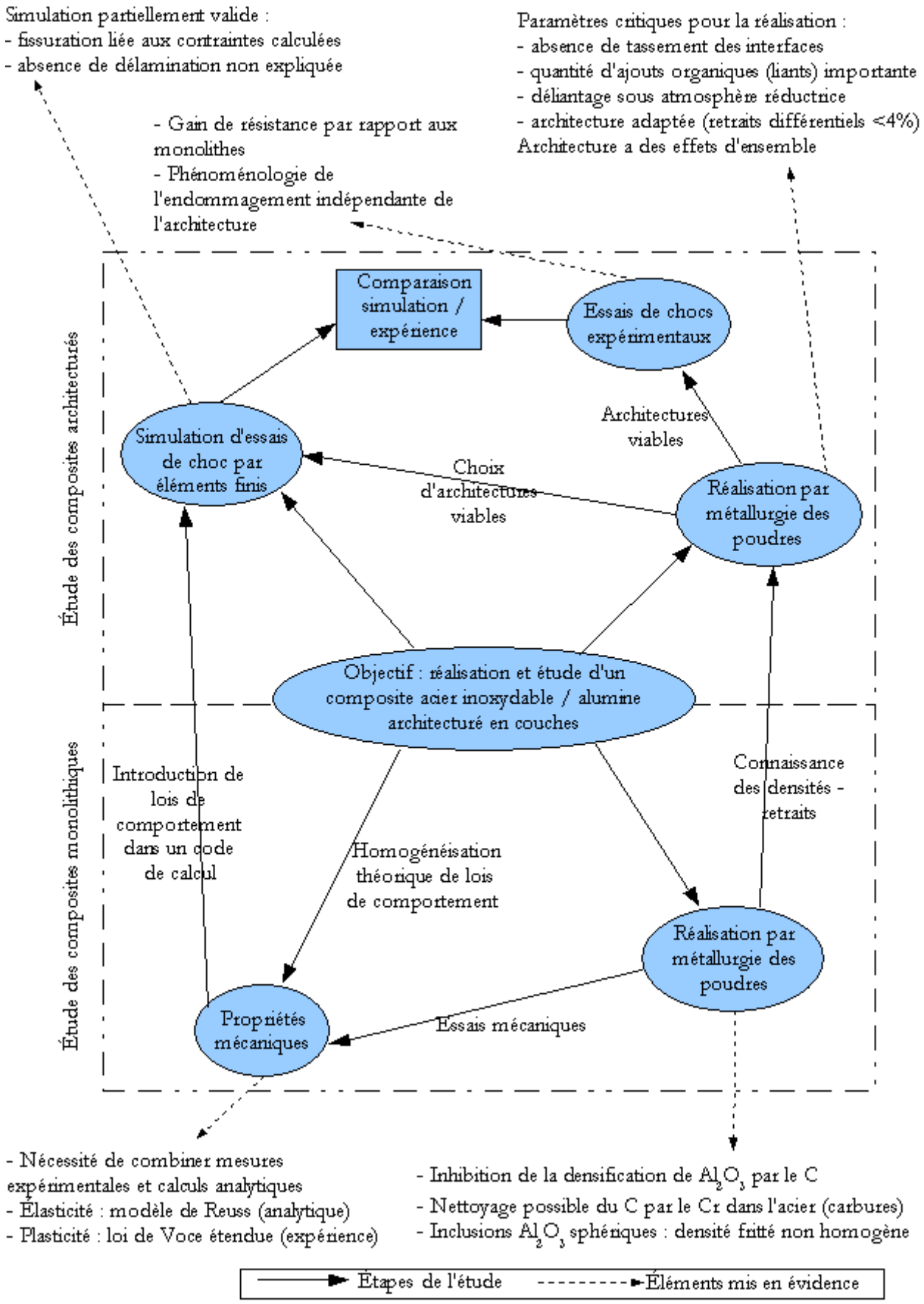


Figure 82 : Bilan de l'approche suivie pour l'étude et résultats principaux

Références bibliographiques

Aldridge, M. & Yeomans, J.A., 2001. Thermal Shock Behavior of Iron-Particle-Toughened Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(3), 603-607.

Arnold, M., 1993. Microscopie optique. *Techniques de l'Ingénieur*.

Asmani, M. et al., 2001. Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(8), 1081-1086.

Balaji, S. & Upadhyaya, A., 2007. Electrochemical behavior of sintered YAG dispersed 316L stainless steel composites. *Materials Chemistry and Physics*, 101(2-3), 310-316.

Balaji, S., Vijay, P. & Upadhyaya, A., 2007. Effect of sintering temperature on the electrochemical, hardness and tribological properties of aluminide-reinforced austenitic stainless steel. *Scripta Materialia*, 56(12), 1063-1066.

Beaudet, S., 1997. *Contribution à l'étude de l'influence d'éléments dopants chrome et manganèse sur le frittage, les propriétés diélectriques et les propriétés mécaniques de l'alumine alpha polycristalline*. Université de Strasbourg 1, Strasbourg, FRANCE.

Bernache-Assolant, D. & Bonnet, J., 2005. Frittage : aspects physico-chimiques. *Techniques de l'Ingénieur*.

Blaine, D.C. et al., 2005. Critical use of video-imaging to rationalize computer sintering simulation models. *Comput. Ind.*, 56(8), 867-875.

Boch, P. & Fantozzi, G., Rupture des matériaux fragiles.

Bouaziz, O., 2002. Mechanical behaviour of multiphase materials : an intermediate mixture law without fitting parameter. *Revue de Métallurgie*, (1), 71.

Braaten, O., Kjekshus, A. & Kvande, H., 2000. The possible reduction of alumina to aluminum using hydrogen. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 52(2), 47-53.

Briottet, L., 1994. *Etude théorique de l'évolution du comportement de matériaux viscoplastiques endommagés*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Cahoon, H.P. & Christensen, C.J., 1956. Sintering and Grain Growth of Alpha-Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 39(10), 337-344.

Cai, H., Gui, Z. & Li, L., 2001. Low-sintering composite multilayer ceramic capacitors with X7R specification. *Materials Science and Engineering B*, 83(1-3), 137-141.

Chalon, F., 2001. *Modélisation du comportement mécanique d'un matériau contenant des cavités sous pression : cas du vieillissement d'un tritiure métallique*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Institut National Polytechnique de Grenoble.

Chang, J. & Jean, J., 2006. Self-Constrained Sintering of Mixed Low-Temperature-Cofired Ceramic Laminates. *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 829-835.

Chang, L. et al., 1993. Interfacial characterisation of Al2O3-Ni composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 12(6), 479-485.

Cho, S., Arenas, F. & Ochoa, J., 1990. Densification and hardness of Al2O3---Cr2O3 system with and without Ti addition. *Ceramics International*, 16(5), 301-309.

Coble, R.L., 1962. Sintering Alumina: Effect of Atmospheres. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(3), 123-127.

Dorlot, J., Bailon, J. & Masounave, J., 1986. *Des matériaux*, EDITIONS DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE DE MONTREAL.

El-Morabit, M. & Millet, J., 1995. *Contribution à l'étude du déliantage thermique de matériaux céramiques: système AL2O3 - (PVA/PEG). Détermination expérimentale et théorique des mécanismes réactionnels mis en jeu*. Institut national des sciences appliquées de Lyon, Villeurbanne, FRANCE.

Felder, E., 2005. Dureté des corps et analyse qualitative. *Techniques de l'Ingénieur*.

François, D., 1996. Essais de dureté. *Techniques de l'Ingénieur*.

François, D., 1984. Essais de dureté. *Techniques de l'Ingénieur*.

Fujita, M. et al., 2007. Sintering of Al2O3-Cr2O3 Powder Prepared by Sol-Gel Process. *Journal of the Society of Materials Science*, 56(6), 526-530.

Garino, T.J., Zschiesche, D.J. & Howard, M.L., 2003. Experimental studies to support multi-material sintering modeling. Dans *Proceedings of the Sintering 2003 congress*.

German, R.M., 1996. *Sintering Theory and Practice*, Wiley-Interscience.

Gill, T. et al., 1989. On microstructure-property correlation of thermally aged type 316L stainless steel weld metal. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 20(6), 1115-1124.

Guichard, J., Tillement, O. & Mocellin, A., 1997. Preparation and characterization of alumina–iron cermets by hot-pressing of nanocomposite powders. *Journal of Materials Science*, 32(17), 4513-4521.

Haure, T., 2003. *Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique*. Université de Limoges.

Hernandez, M.T., González, M. & De Pablos, A., 2003. C-diffusion during hot press in the Al2O3-Cr2O3 system. *Acta Materialia*, 51(1), 217-228.

Hirata, T., Akiyama, K. & Yamamoto, H., 2000. Sintering behavior of Cr2O3-Al2O3 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(2), 195-199.

Hsu, R. & Jean, J., 2005. Key Factors Controlling Camber Behavior During the Cofiring of Bi-Layer Ceramic Dielectric Laminates. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(9), 2429-2434.

Huang, C. & Jean, J., 2008. Stress Required for Constrained Sintering of a Ceramic-Filled Glass Composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(8), 1454-1458.

Hwang, K. & Tsou, T., 1992. Thermal debinding of powder injection molded parts: Observations and mechanisms. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 23(10), 2775-2782.

Jae Suk, S., Ki Duk, K. & Jeong Hyun, P., 2004. Lamination and Sintering Shrinkage Behavior in Multilayered Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3), 537-544.

Jain, J., Kar, A.M. & Upadhyaya, A., 2004. Effect of YAG addition on sintering of P/M 316L and 434L stainless steels. *Materials Letters*, 58(14), 2037-2040.

James Stalford Reed, 1988. *Introduction to the principles of ceramic processing*, (New York).

Jantunen, H. et al., 2000. Preparing Low-Loss Low-Temperature Cofired Ceramic Material Without Glass Addition. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(11), 2855-2857.

Jayaseelan, D. et al., 2004. Thermo-mechanical stability of porous alumina: effect of sintering parameters. *Science and Technology of Advanced Materials*, 5(4), 387-392.

Jean, J. & Chang, C., 1997. Cofiring Kinetics and Mechanisms of an Ag-Metallized Ceramic-Filled Glass Electronic Package. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(12), 3084-3092.

Jean, J., Chang, C. & Chen, Z., 2005. Effect of Densification Mismatch on Camber Development during Cofiring of Nickel-Based Multilayer Ceramic Capacitors. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(9), 2401-2406.

Ji, Y. & Yeomans, J.A., 2002. Microstructure and mechanical properties of chromium and chromium/nickel particulate reinforced alumina ceramics. *Journal of Materials Science*, 37(24), 5229-5236.

Kanters, J., Eisele, U. & Rodel, J., 2001. Cosintering Simulation and Experimentation: Case Study of Nanocrystalline Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(12), 2757-2763.

Konopka, K. et al., 2006. Characterization of the metal particles fraction in ceramic matrix composites fabricated under high pressure. *Materials Characterization*, 56(4-5), 394-398.

Kuen-Shyang, H. & Kuang-Hung, L., 1992. Lubricant removal in metal powder compacts. *International journal of powder metallurgy*, 28(4), 353-360.

Lacombe, P., Baroux, B. & Béranger, G., 1990. *Les aciers inoxydables* Les Editions de Physique., Edp Sciences.

Lee, K., Baik, Y. & Yoon, D.N., 1987. A critical test for the coherency strain energy as the driving force for the discontinuous precipitation in Mo-Ni Alloy. *Acta Metall.*, 35(8), 2145-2150.

Lee, W. & Lin, C., 2001. Impact properties and microstructure evolution of 304L stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 308(1-2), 124-135.

Li, Y. et al., 2003. Thermal debinding processing of 316L stainless steel powder injection molding compacts. *Journal of Materials Processing Technology*, 137(1-3), 65-69.

Lin, Y. & Jean, J., 2002. Constrained Densification Kinetics of Alumina/Borosilicate Glass + Alumina/Alumina Sandwich Structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 85(1), 150-154.

Louthan, M.R. et al., 1972. Hydrogen embrittlement of metals. *Materials Science and Engineering*, 10, 289-293.

Lu, J. et al., 2000. Effect of nickel content on the sintering behavior, mechanical and dielectric properties of Al2O3/Ni composites from coated powders. *Materials Science and Engineering A*, 293(1-2), 223-228.

Maca, K., Dobsak, P. & Boccaccini, A.R., 2001. Fabrication of graded porous ceramics using alumina-carbon powder mixtures. *Ceramics International*, 27(5), 577-584.

Manor, E., 1997. Grain growth inhibition in nanocrystalline alumina doped with chromia. *Nanostructured Materials*, 8(3), 359-366.

Mesrati, N. et al., 2004. Comportement d'interfaces métal-céramique réalisées par frittage et insertion à la coulée. *J. Phys. IV France*, (113), 75-80.

Miranzo, P. et al., 1990. Effect of Sintering Atmosphere on the Densification and Electrical Properties of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(7), 2119-2121.

Mohanram, A., Messing, G.L. & Green, D.J., 2005. Densification and Sintering Viscosity of Low-Temperature Co-Fired Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 2681-2689.

Mohanram, A. et al., 2006. Constrained Sintering of Low-Temperature Co-Fired Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 1923-1929.

Montheillet, F., 2004. Comportement rhéologique des matériaux métalliques multiphasés. *Techniques de l'Ingénieur*.

Padmavathi, C. et al., 2006. Effect of Microstructural Characteristics on Corrosion Behaviour of Microwave Sintered Stainless Steel Composites. Dans *Materials Science and Technology*.

Padmavathi, C., Upadhyaya, A. & Agrawal, D., 2007. Corrosion behavior of microwave-sintered austenitic stainless steel composites. *Scripta Materialia*, 57(7), 651-654.

Panda, S. et al., 2006a. Effect of Conventional and Microwave Sintering on the Properties of Yttria Alumina Garnet Dispersed Austenitic Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37, 2253-2264.

Panda, S. et al., 2006b. Sintering response of austenitic (316L) and ferritic (434L) stainless steel consolidated in conventional and microwave furnaces. *Scripta Materialia*, 54(12), 2179-2183.

Pines, M.L. & Bruck, H.A., 2006. Pressureless sintering of particle-reinforced metal-ceramic composites for functionally graded materials: Part I. Porosity reduction models. *Acta Materialia*, 54(6), 1457-1465.

Rahaman, M.N., 2003. *Ceramic Processing and Sintering* 2 éd., CRC.

Redmond, J. & Miska, K., 1982. The basics of stainless steels. *Chemical Engineering*, (18).

Reynaud, C., 2002. *Céramiques lamellaires monolithiques et composites en carbure de silicium*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Institut National Polytechnique de Grenoble.

Riu, D., Kong, Y. & Kim, H., 2000. Effect of Cr2O3 addition on microstructural evolution and mechanical properties of Al2O3. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(10), 1475-1481.

Roman, R. et al., 2006. The effect of carbon additives on the dielectric behaviour of alumina ceramics. *Acta Materialia*, 54(10), 2777-2782.

Schneider, S., 1991. *Engineered Materials Handbook Volume 4: Ceramics and Glasses*, ASM International.

Schoenberg, S.E.[. et al., 2006. Stresses and Distortion Due to Green Density Gradients During Densification. *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 3027-3033.

Seleman, M.M.E., Sun, X. & Zuo, L., 2002. Thermal Shock Behavior of Alumina-Iron Composites. *Journal of Materials Science Technologies*, 18(4), 347-350.

Shankar, J., Upadhyaya, A. & Balasubramaniam, R., 2004. Electrochemical behavior of sintered oxide dispersion strengthened stainless steels. *Corrosion Science*, 46(2), 487-498.

Simchi, A., Rota, A. & Imgrund, P., 2006. An investigation on the sintering behavior of 316L and 17-4PH stainless steel powders for graded composites. *Materials Science and Engineering: A*, 424(1-2), 282-289.

Singh, K., 2004. Strain hardening behaviour of 316L austenitic stainless steel. *Materials Science and Technology*, 20, 1134-1142.

Sun, X. & Yeomans, J., 1996. Optimization of a Ductile-Particle-Toughened Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(10), 2705-2717.

Szymanska, A. et al., 2004. Phase transformations in ball milled AlSi 316L stainless steel powder and the microstructutre of the steel obtained by its sintering. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 8, 143-146.

Tomaszewski, H., 1982. Effects of Cr2O3 additions on the sintering and mechanical properties of Al2O3. *Ceramics International*, 8(2), 60-64.

Tuan, W.H., Lin, M.C. & Wu, H.H., 1995. Preparation of Al2O3/Ni composites by pressureless sintering in H2. *Ceramics International*, 21(4), 221-225.

Tuan, W.H., Wu, H.H. & Chen, R.Z., 1997. Effect of sintering atmosphere on the mechanical properties of Ni/Al2O3 composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 17(5), 735-741.

Tzeng, S. & Jean, J., 2002. Stress development during constrained sintering of alumina/glass/alumina sandwich structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(2), 335-340.

Vander Voort, G., 1991. *Atlas of Time-Temperature Diagrams for Irons and Steels*,

Velasco, F. et al., 1997. Mechanical and corrosion behaviour of powder metallurgy stainless steel based metal matrix composites. *Materials science and technology*, 13(10), 847-851.

Vives, S. & Cot, L., 1994. *Synthèse et caractérisations de matériaux composites zircone tungstène*. Université de Montpellier 2, Montpellier, FRANCE.

Wanin, M., 2001. Evaluation non destructive de la qualité des matériaux (partie 1). *Techniques de l'Ingénieur*.

Wasnik, D.N. et al., 2003. Precipitation stages in a 316L austenitic stainless steel. *Scripta Materialia*, 49(2), 135-141.

Wikipedia, the free encyclopedia, 2009. Article : Fracture. Wikipedia, the free encyclopedia. Available at: http://en.wikipedia.org/wiki/Fracture.

Wolf, I. & Grabke, H., 1985. A study on the solubility and distribution of carbon in oxides. *Solid state communications*, 54(1), 5-10.

Yeomans, J., 2008. Ductile particle ceramic matrix composites--Scientific curiosities or engineering materials? *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7), 1543-1550.

Young-Jin, C. et al., 2005. Co-Firing and Shrinkage Matching in Low- and Middle- Permittivity Dielectric Compositions for a Low-Temperature Co-Fired Ceramics System. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(2), 562-567.

Zeng, T. & Wu, L., 2004. Numerical simulation on crack growth of multilayered ceramic/metal composites. *Mechanics Research Communications*, 31(1), 55-63.

Zou, J. et al., 2008. Orientation-dependent deformation on 316L stainless steel induced by high-current pulsed electron beam irradiation. *Materials Science and Engineering: A*, 483-484, 302-305.

Annexes

Table des annexes

Annexe 1 : Conditions nécessaires à la résistance au perçage d'une couche de composite à matrice alumine et dispersion d'acier inoxydable 316L....175

Annexe 2 : Détermination par ATD du point de fusion de la poudre d'acier inoxydable 316L HC (Höganäs)....176

Annexe 3 : Effet du broyage sur les propriétés des poudres utilisées....177

Annexe 4 : Détermination par analyse d'image de la porosité locale d'une matrice métallique (cas du voisinage d'une inclusions céramique sphérique)....178

Annexe 5 : Microstructure de l'acier 316L dans un composite délianté sous air pour différentes compositions (microscopie optique)....180

Annexe 6 : Microstructure de l'acier 316L dans un composite délianté sous argon hydrogéné à 10% pour différentes compositions (microscopie optique)....182

Annexe 7 : Microstructure de l'acier 316L dans un composite délianté sous argon hydrogéné à 10% pour différentes compositions – cycle thermique interrompu à 1375°C (microscopie optique)....184

Annexe 8 : Microstructure de l'acier 316L dans un composite délianté sous argon hydrogéné à 10% pour différentes compositions – cycle thermique interrompu à 1175°C (microscopie optique)....185

Annexe 9 : Localisation du chrome dans la phase métallique de composites dispersés acier inoxydable / alumine (déliantés sous air – frittage 4h à 1410°C)....186

Annexe 10 : Localisation du chrome dans la phase métallique de composites dispersés acier inoxydable / alumine (déliantés sous argon hydrogéné – frittage 4h à 1410°C)....188

Annexe 11 : Localisation du chrome dans la phase métallique de composites dispersés acier inoxydable / alumine (déliantés sous argon hydrogéné – frittage interrompu à 1375°C)....189

Annexe 12 : Localisation du chrome dans la phase métallique de composites dispersés acier inoxydable / alumine (déliantés sous argon hydrogéné – frittage interrompu à 1175°C)....190

Annexe 13 : Diffractogramme de RX de composites contenant 5% d'acier 316L et 95% d'alumine, déliantés sous argon hydrogéné à 10% (rouge : frittage interrompu à 1175°C, bleu frittage interrompu à 1375°C, noir : cycle thermique complet 4h à 1410°C) 191

Annexe 14 : Vitesse de retrait linéaire de composites dispersés acier 316L / alumine lors du frittage.....192

Annexe 15 : Microstructures de composites dispersés à matrice céramique 198

Annexe 16 : Loi de comportement d'un composite métal / céramique dispersé avec hypothèse d'homogénéisation type Reuss.....208

Annexe 17 : Loi de comportement d'un composite métal / céramique dispersé avec hypothèse d'homogénéisation type pseudo-Voigt.....209

Annexe 18 : Loi de comportement d'un composite métal / céramique dispersé avec hypothèse d'homogénéisation type Iso-W.....210

Annexe 19 : Loi de comportement d'un composite métal / céramique dispersé avec hypothèse d'homogénéisation type pseudo-Iso-W.....212

Annexe 20 : Loi de comportement d'un composite métal / céramique dispersé avec hypothèse d'homogénéisation type Eshelby.....214

Annexe 21 : Modes de chargement d'une fissure.....218

Annexe 22 : Fissuration à vert d'échantillons multicouches acier inoxydable / alumine (2% d'ajouts organiques, 2/3 PVA + 1/3 PEG).....219

Annexe 1 : Conditions nécessaires à la résistance au perçage d'une couche de composite à matrice alumine et dispersion d'acier inoxydable 316L

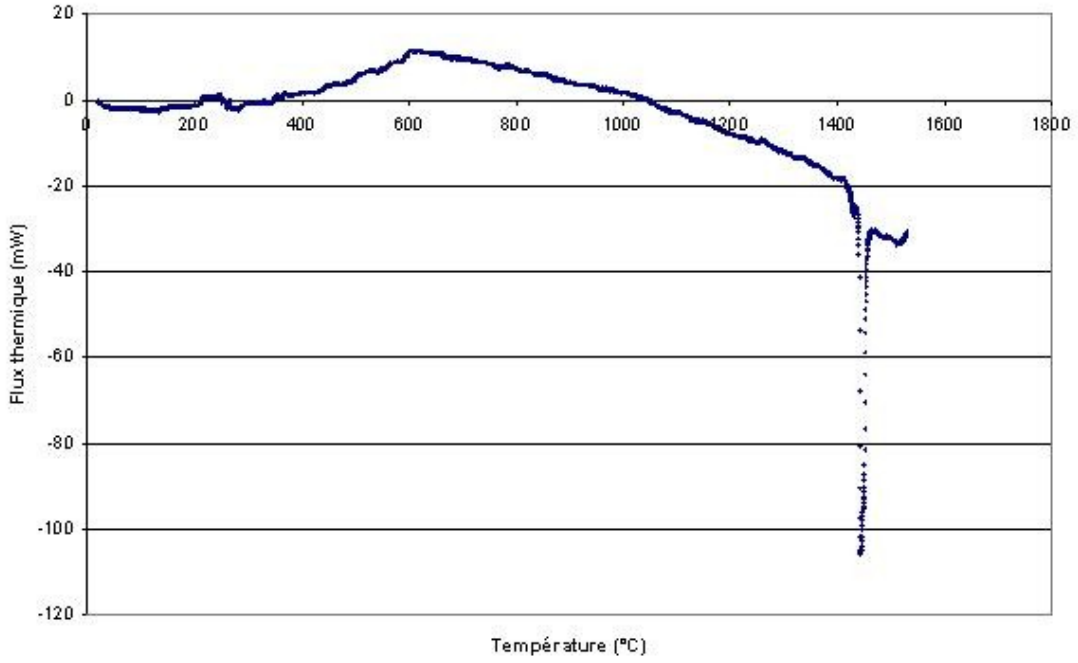
Des essais ont été menés pour déterminer la résistance au perçage d'une couche de composite contenant 5% en volume d'acier inoxydable 316L et 95 % d'alumine. Les observations ont ainsi montré la nécessité de travailler sur une couche d'épaisseur supérieure à la pointe de la mèche considérée. Dans ces conditions, et en raison de la densité importante du composite, la destruction du foret (de diamètre 7 mm) intervient avant le perçage de la céramique. La profondeur maximale traversée correspond à la hauteur de la pointe de la mèche.

Des expériences de perçage de composites architecturés ayant subi des chocs (ainsi que sur des architectures brutes d'élaboration), afin de déterminer l'intéraction entre impact et résistance au perçage ont également été réalisées. Elles montrent que l'endommagement par fissuration de la couche composite de surface permet une pénétration plus profonde du foret, mais que ce dernier ne parvient cependant pas à traverser cette couche, notamment en raison de l'enracinement de cette dernière sur les strates plus ductiles situées dessous (qui évitent tout déplacement des fragments composites).

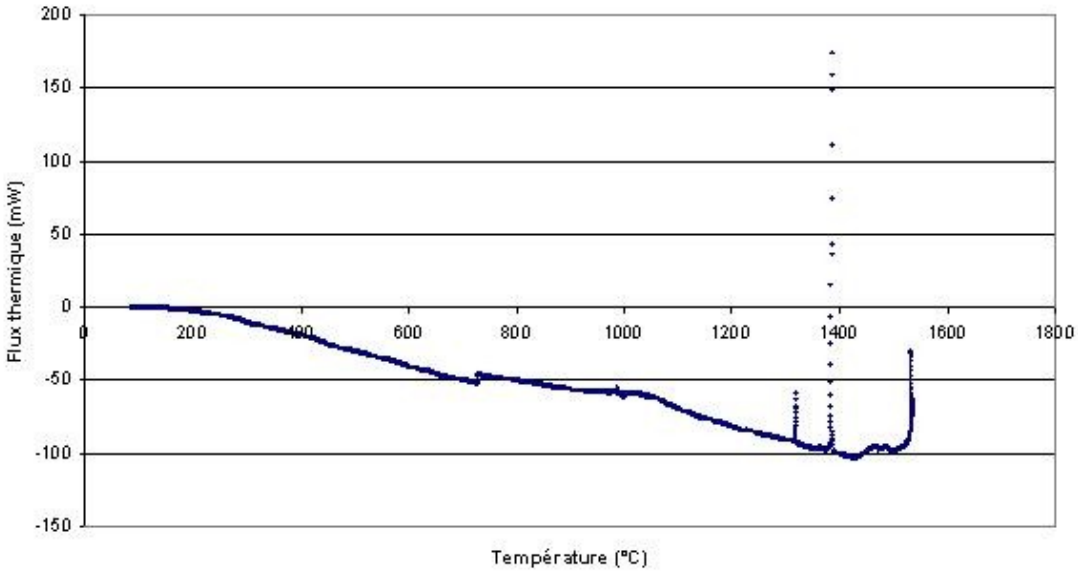


Endommagement de composites architecturés par perçage après un nombre croissant d'impacts appliqués (respectivement aucun, un, deux, et trois)

Annexe 2 : Détermination par ATD du point de fusion de la poudre d'acier inoxydable 316L HC (Höganäs)

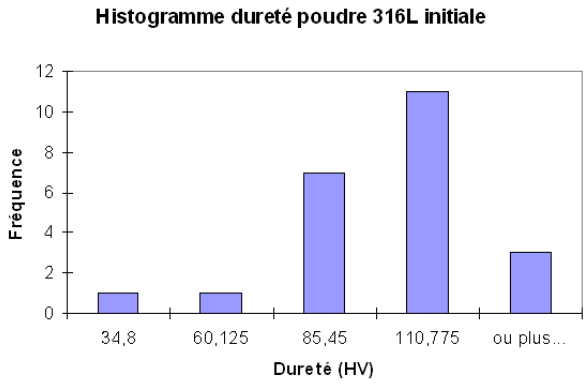
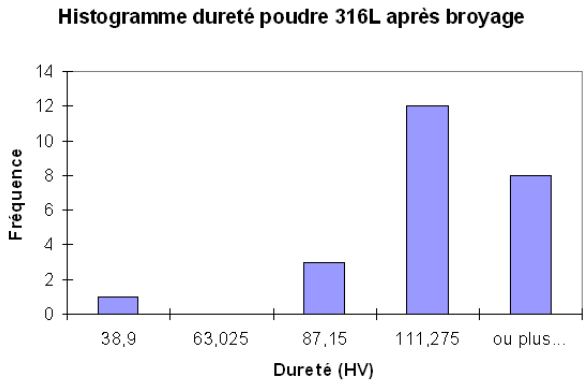


ATD : Montée de 20°C à 1530°C, à 10°C/minute



ATD : Descente de 1530°C à 20°C, à 10°C/minute

Annexe 3 : Effet du broyage sur les propriétés des poudres utilisées

	
Dureté moyenne 91 HV	Dureté moyenne 102 HV

Annexe 4 : Détermination par analyse d'image de la porosité locale d'une matrice métallique (cas du voisinage d'une inclusions céramique sphérique)

Étape 1 : prise de clichés de la surface concernée en microscopie optique. Le choix de photographies en noir et blanc est lié à la facilité du seuillage de ces dernières lors des étapes ultérieures. Le grossissement sélectionné est déterminé par l'aspect de la porosité considérée : il doit être possible sur les clichés de distinguer les porosités individuellement. Ceci ne permet pas en général de disposer sur une même photographie de toute la surface de l'échantillon.

Étape 2 : les différentes photographies sont recollées à l'aide d'un logiciel de traitement d'image (Analysis dans ce cas), de manière à recouvrir toute la zone étudiée. Sur la Figure 83 , les limites des clichés utilisés sont visibles, principalement en raison de l'hétérogénéité de l'éclairage de l'échantillon. Cet effet peut avoir des conséquences sur le seuillage et la qualité de l'analyse résultante (voir Tableau 39).

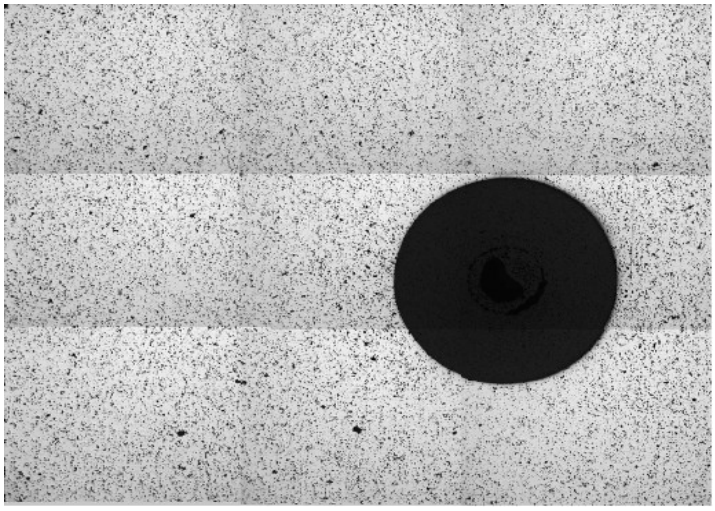


Figure 83 : Recollement de clichés d'une matrice métallique autour d'une inclusion céramique

Étape 3 : l'image est tout d'abord seuillée dans un logiciel de traitement d'image, permettant la distinction entre les porosités (sombres) et la matrice (claire). Ceci autorise la détermination de la fraction surfacique de porosité de l'image. Celle-ci est réalisée dans une fenêtre glissante sur toute la surface considérée (voir Figure 84). La taille de la fenêtre va déterminer sur quelle surface la porosité sera calculée (et donc à quelle échelle les variations de cette dernière seront ignorées), alors que le pas de déplacement agit sur la résolution spatiale de l'analyse (nombre de points total où la densité est mesurée). Le choix de ces paramètres est donc lié aux caractéristiques du matériau observé.

Un tableau contenant les valeurs de porosité mesurées dans la fenêtre, associées aux coordonnées de cette dernière est ainsi obtenu, qui permet un tracé de cartographies de densité locale. Il est possible de constater que la diminution de la taille de la fenêtre et du pas utilisés (voir Tableau 39, évolution entre 1 et 2) conduisent à des valeurs de porosité plus fluctuantes et plus extrêmes.

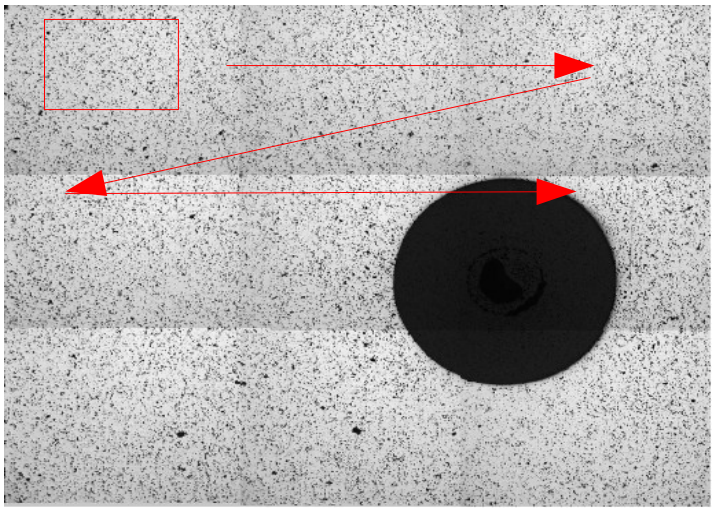
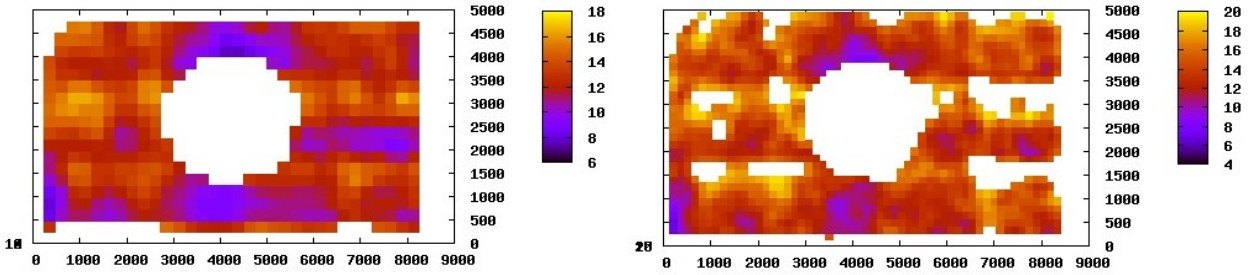


Figure 84 : Fenêtre glissante en analyse d'image pour la mesure de porosité locale

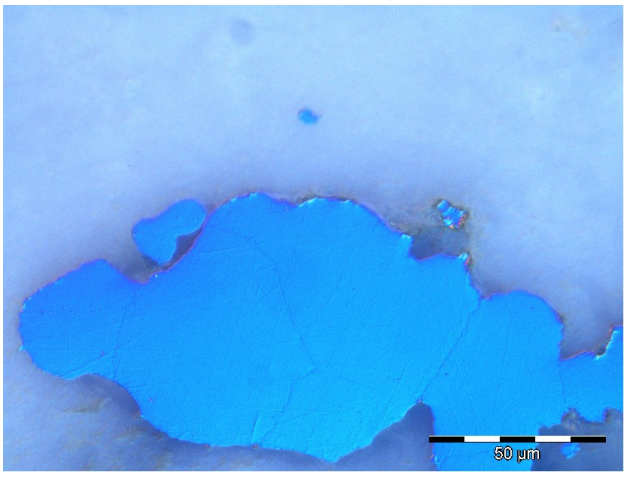
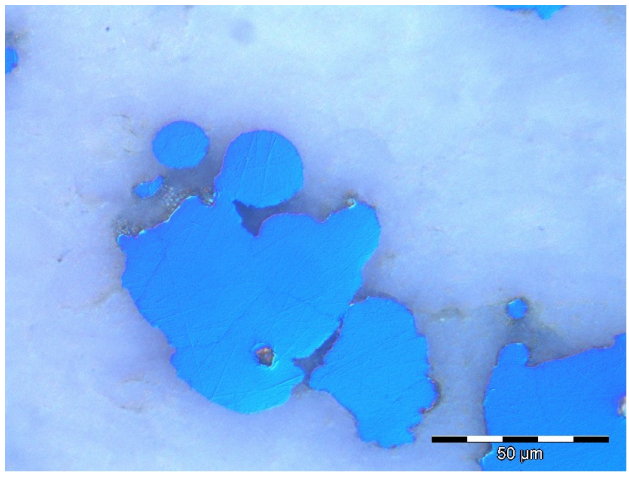
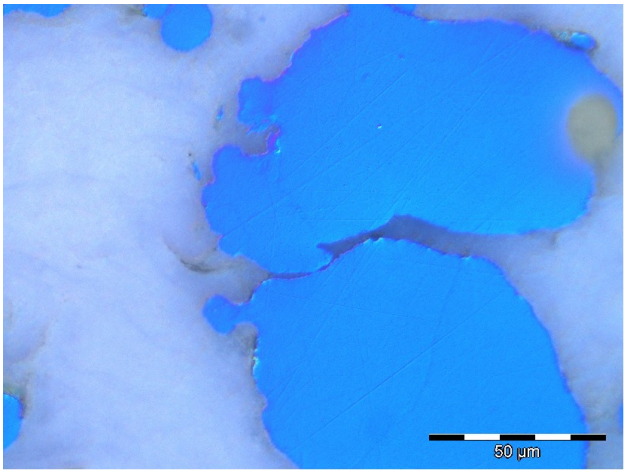
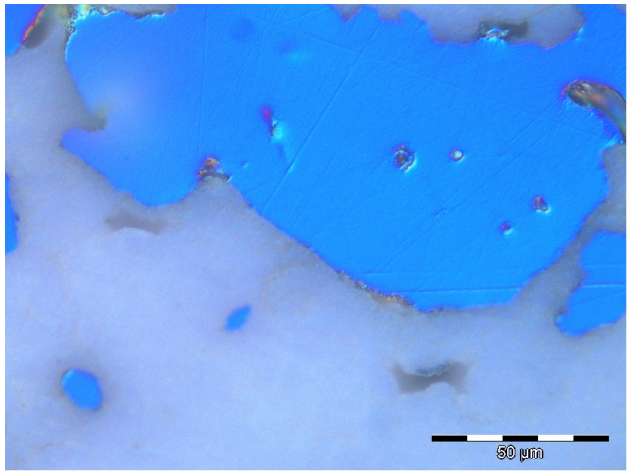


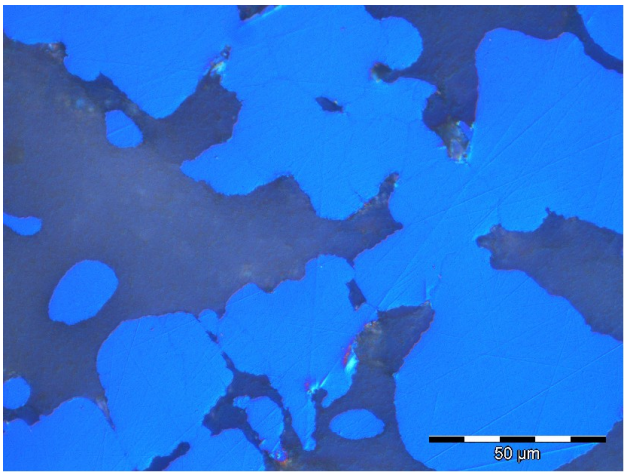
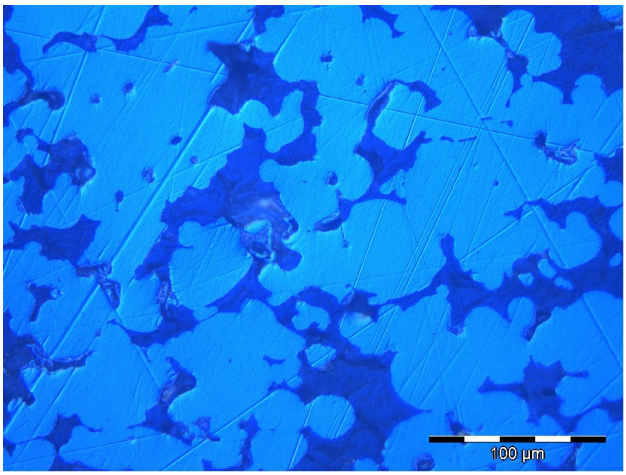
1 (fenêtre : 500x500 pixels – pas : 250 pixels) 2 (fenêtre : 300x300 pixels – pas : 150 pixels)

Tableau 39 : Exemples de cartographies de taux de porosité (%)

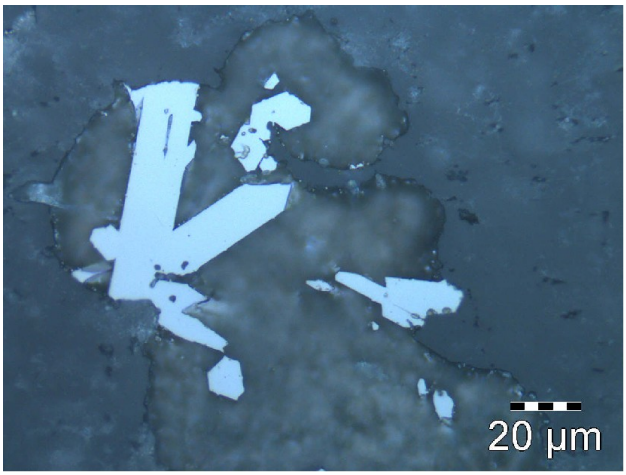
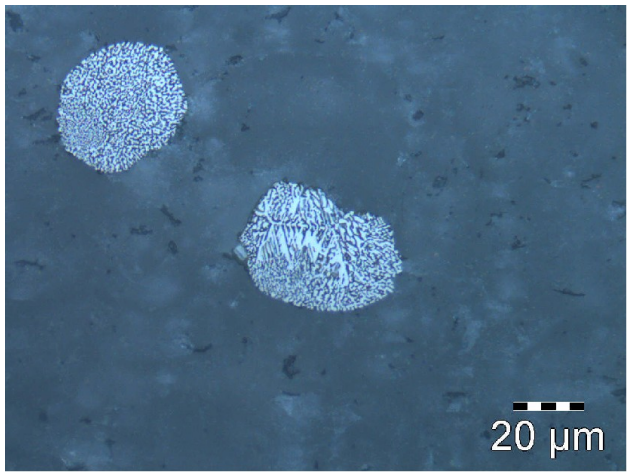
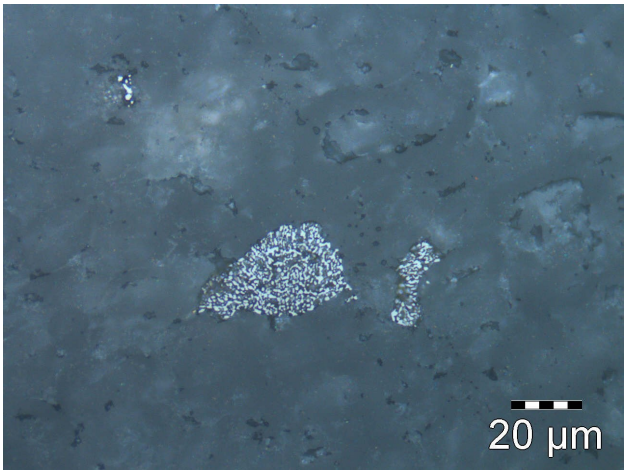
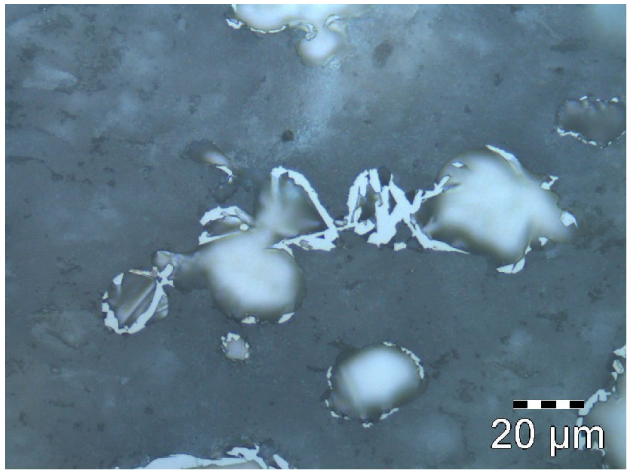
Annexe 5 : Microstructure de l'acier 316L dans un composite délianté sous air pour différentes compositions (microscopie optique)

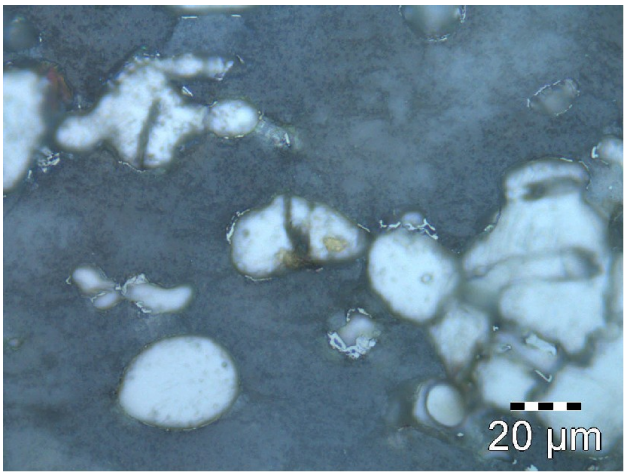
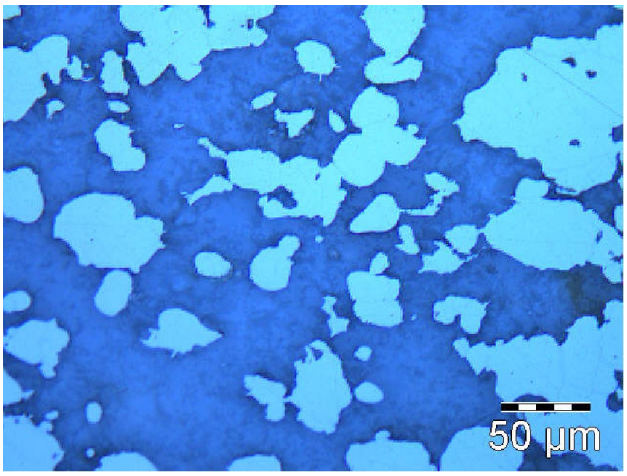
Acier inoxydable 316L en bleu foncé

	
5% 316L – 95% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; contraste interférentiel	10% 316L – 90% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; contraste interférentiel
	
20% 316L – 80% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; contraste interférentiel	30% 316L – 70% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; contraste interférentiel

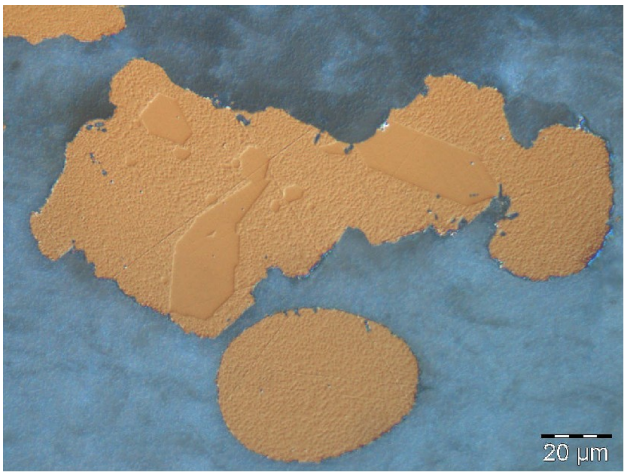
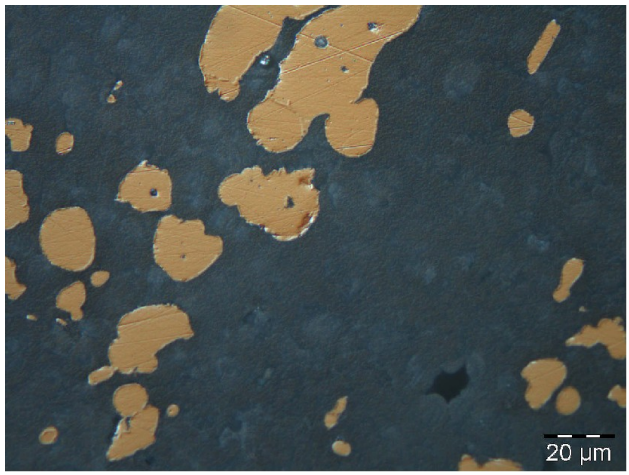
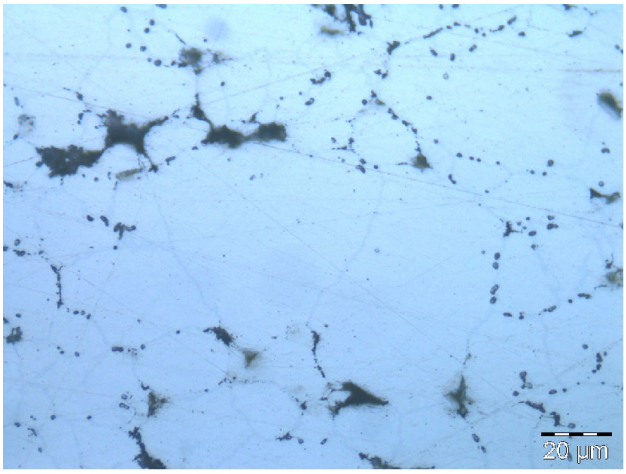
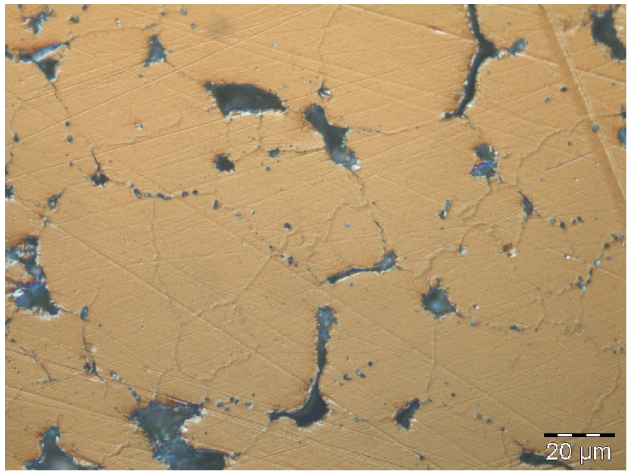
	
50% 316L – 50% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; contraste interférentiel	75% 316L – 25% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; contraste interférentiel

Annexe 6 : Microstructure de l'acier 316L dans un composite délianté sous argon hydrogéné à 10% pour différentes compositions (microscopie optique)

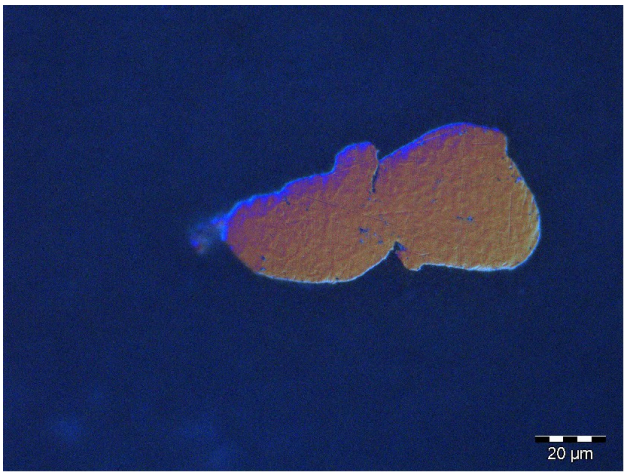
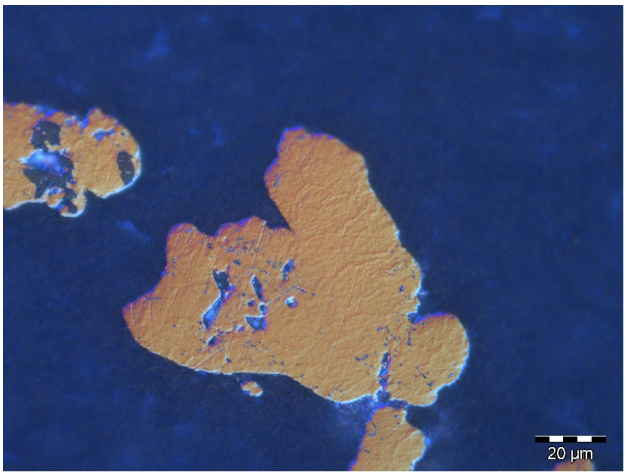
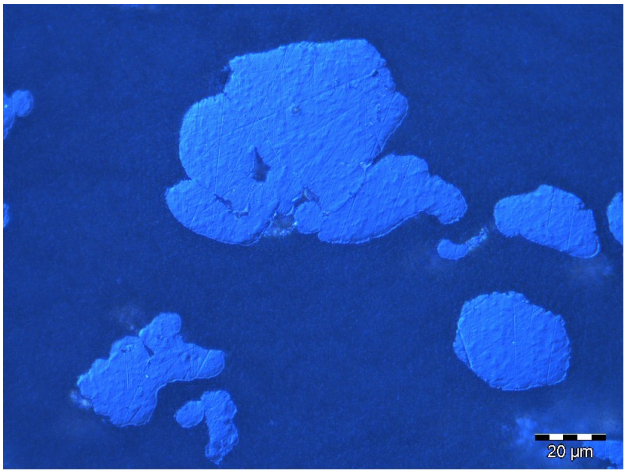
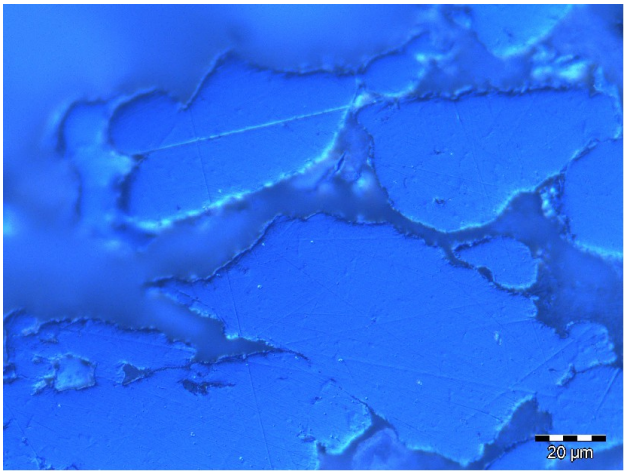
	
5% 316L – 95% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; attaque chimique + microscopie optique	5% 316L – 95% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; attaque chimique + microscopie optique
	
10% 316L – 90% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; attaque chimique + microscopie optique	10% 316L – 90% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; attaque chimique + microscopie optique

	
20% 316L – 80% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; attaque chimique + microscopie optique	40% 316L – 60% alumine; déliantage air ; Frittage 4h – 1410°C; attaque chimique + microscopie optique (filtres)

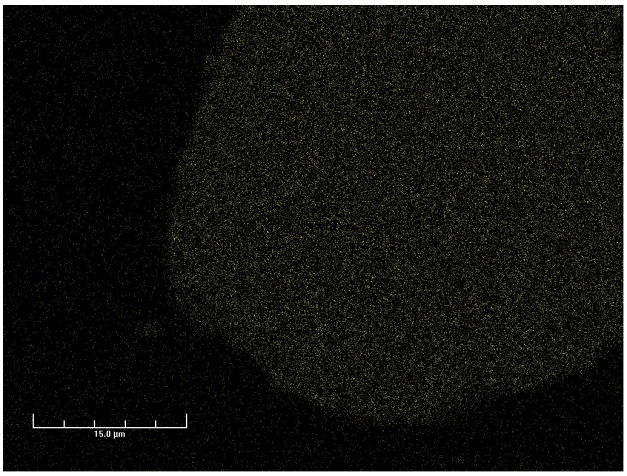
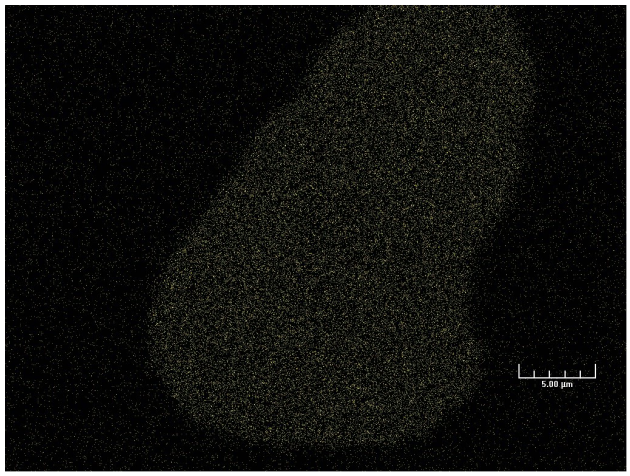
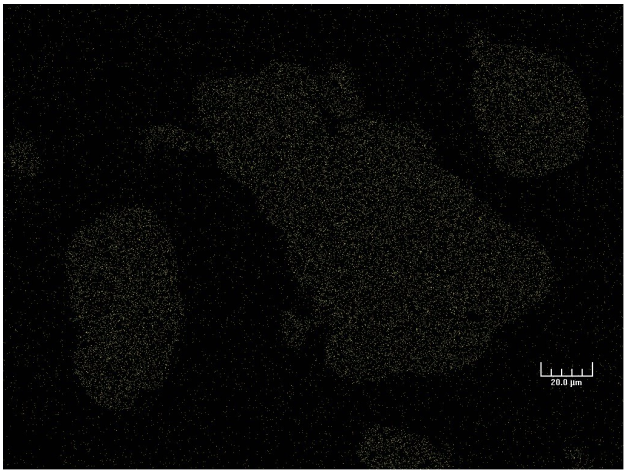
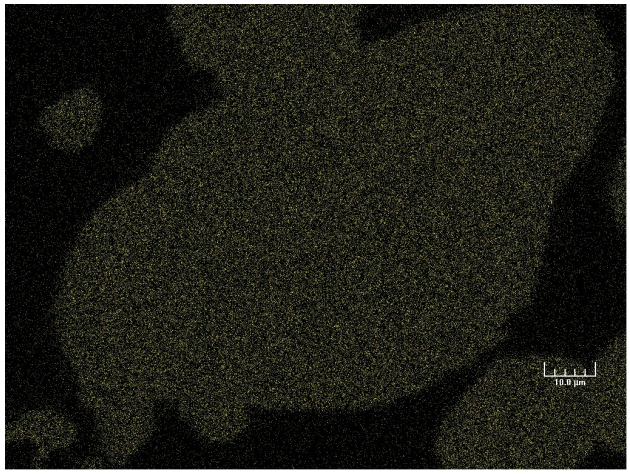
Annexe 7 : Microstructure de l'acier 316L dans un composite délianté sous argon hydrogéné à 10% pour différentes compositions – cycle thermique interrompu à 1375°C (microscopie optique)

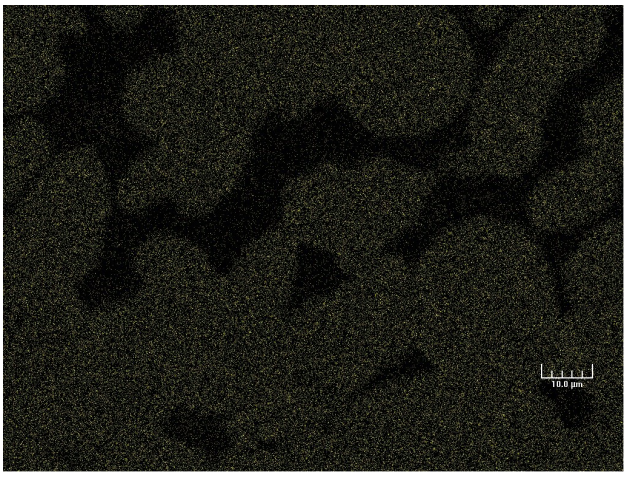
	
5% 316L – 95% alumine; déliantage Ar/H_2; Frittage 1375°C; contraste interférentiel	20% 316L – 80% alumine; déliantage Ar/H_2; Frittage 1375°C; contraste interférentiel
	
100% 316L; déliantage Ar/H_2; Frittage 1375°C; microscopie optique	50% 316L – 50% alumine; déliantage Ar/H_2; Frittage 1375°C; contraste interférentiel

Annexe 8 : Microstructure de l'acier 316L dans un composite délianté sous argon hydrogéné à 10% pour différentes compositions – cycle thermique interrompu à 1175°C (microscopie optique)

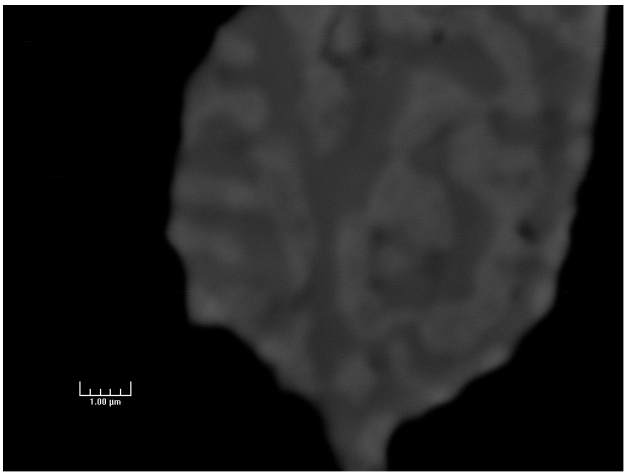
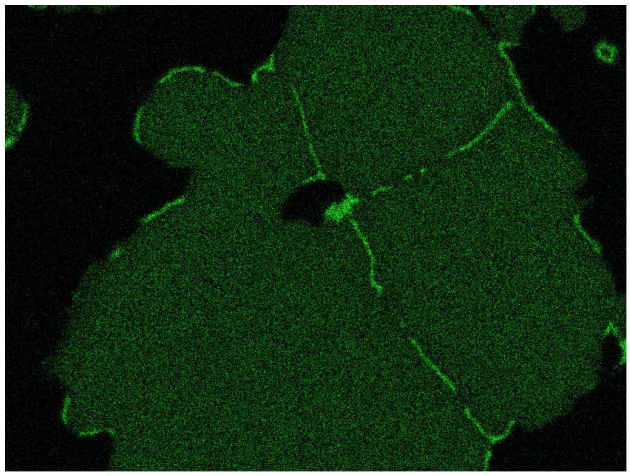
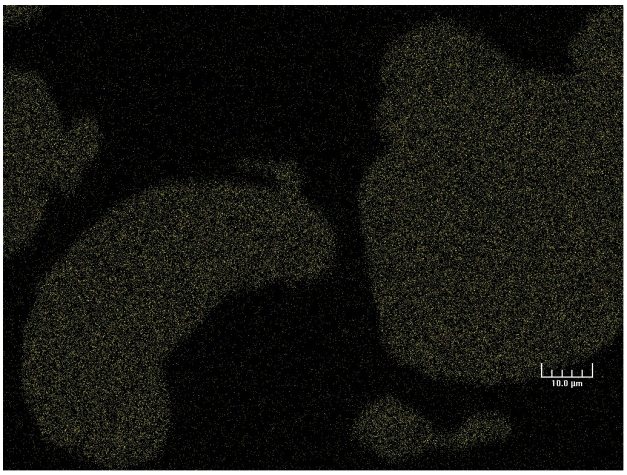
	
1% 316L – 99% alumine; déliantage Ar/H_2; Frittage 1175°C; contraste interférentiel	5% 316L – 95% alumine; déliantage Ar/H_2; Frittage 1175°C; contraste interférentiel
	
20% 316L – 80% alumine; déliantage Ar/H_2; Frittage 1175°C; contraste interférentiel	50% 316L – 50% alumine; déliantage Ar/H_2; Frittage 1175°C; contraste interférentiel

Annexe 9 : Localisation du chrome dans la phase métallique de composites dispersés acier inoxydable / alumine (déliantés sous air – frittage 4h à 1410°C)

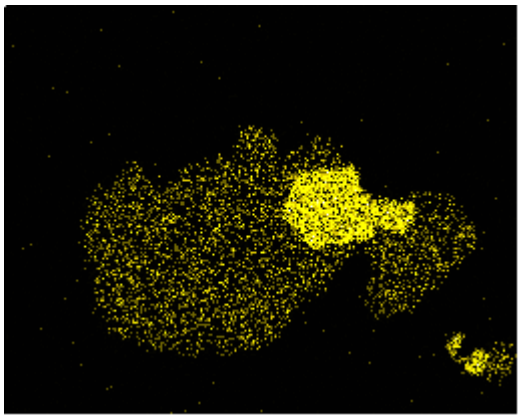
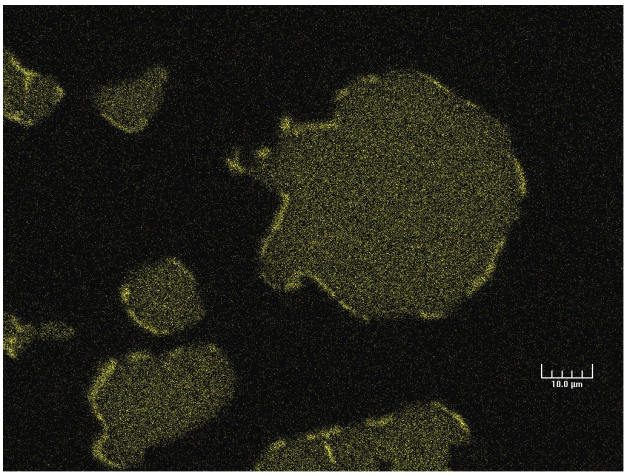
	
5% 316L – 95% alumine; déliantage Air; Frittage 1410°C; cartographie EDS du chrome	10% 316L – 90% alumine; déliantage Air; Frittage 1410°C; cartographie EDS du chrome
	
20% 316L – 80% alumine; déliantage Air; Frittage 1410°C; cartographie EDS du chrome	30% 316L – 70% alumine; déliantage Air; Frittage 1410°C; cartographie EDS du chrome

	
50% 316L – 50% alumine; déliantage Air; Frittage 1410°C; cartographie EDS du chrome	75% 316L – 25% alumine; déliantage Air; Frittage 1410°C; cartographie EDS du chrome

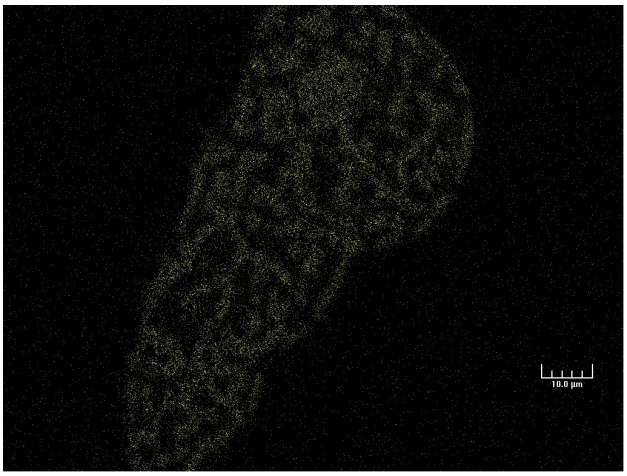
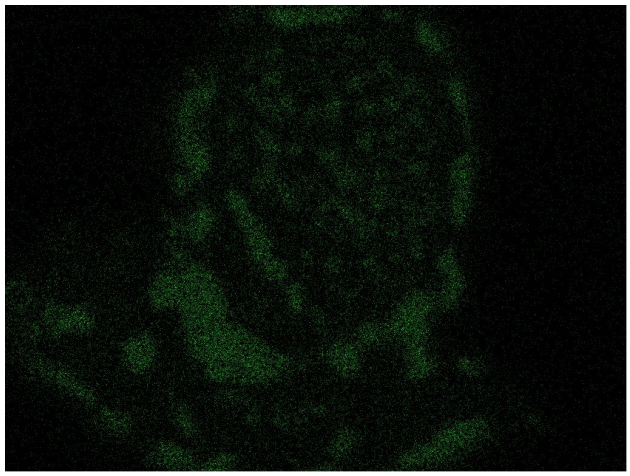
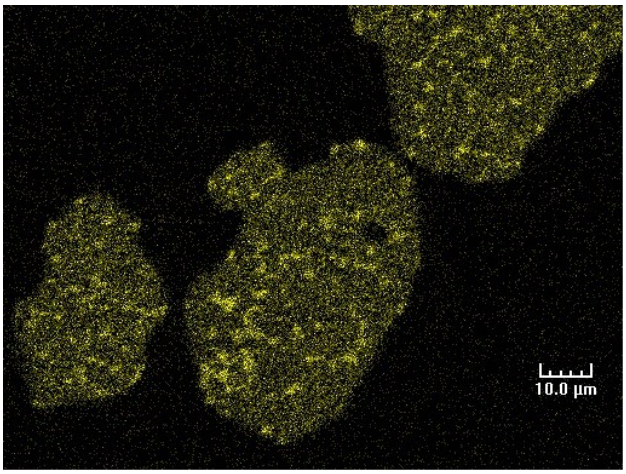
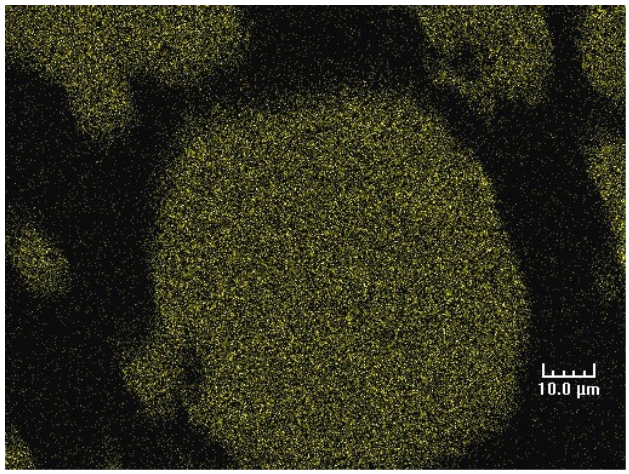
Annexe 10 : Localisation du chrome dans la phase métallique de composites dispersés acier inoxydable / alumine (déliantés sous argon hydrogéné – frittage 4h à 1410°C)

	
5% 316L – 95% alumine; déliantage argon hydrogéné 10%, Frittage 1410°C; contraste de phase	30% 316L – 70% alumine; déliantage argon hydrogéné 10%; Frittage 1410°C; cartographie EDS du chrome
	
50% 316L – 50% alumine; déliantage argon hydrogéné 10%, Frittage 1410°C; cartographie EDS du chrome	

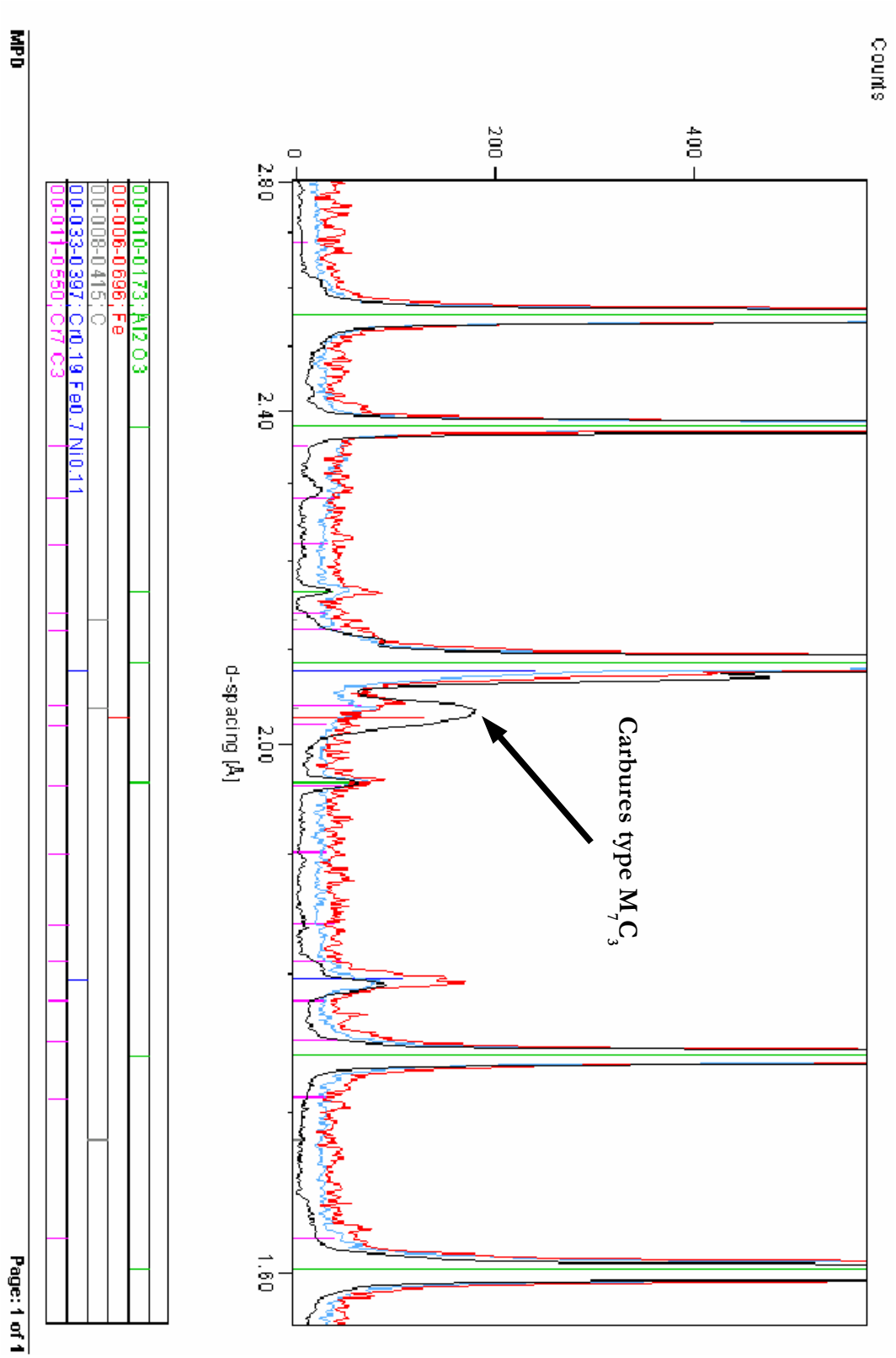
Annexe 11 : Localisation du chrome dans la phase métallique de composites dispersés acier inoxydable / alumine (déliantés sous argon hydrogéné – frittage interrompu à 1375°C)

	
5% 316L – 95% alumine; déliantage argon hydrogéné 10%, Frittage interrompu à 1375°C; cartographie EDS du chrome	20% 316L – 80% alumine; déliantage argon hydrogéné 10%, Frittage interrompu à 1375°C; cartographie EDS du chrome

Annexe 12 : Localisation du chrome dans la phase métallique de composites dispersés acier inoxydable / alumine (déliantés sous argon hydrogéné – frittage interrompu à 1175°C)

	
1% 316L – 99% alumine; déliantage argon hydrogéné 10%, Frittage interrompu à 1175°C; cartographie EDS du chrome	5% 316L – 95% alumine; déliantage argon hydrogéné 10%, Frittage interrompu à 1175°C; cartographie EDS du chrome
	
20% 316L – 80% alumine; déliantage argon hydrogéné 10%, Frittage interrompu à 1175°C; cartographie EDS du chrome	50% 316L – 50% alumine; déliantage argon hydrogéné 10%, Frittage interrompu à 1175°C; cartographie EDS du chrome

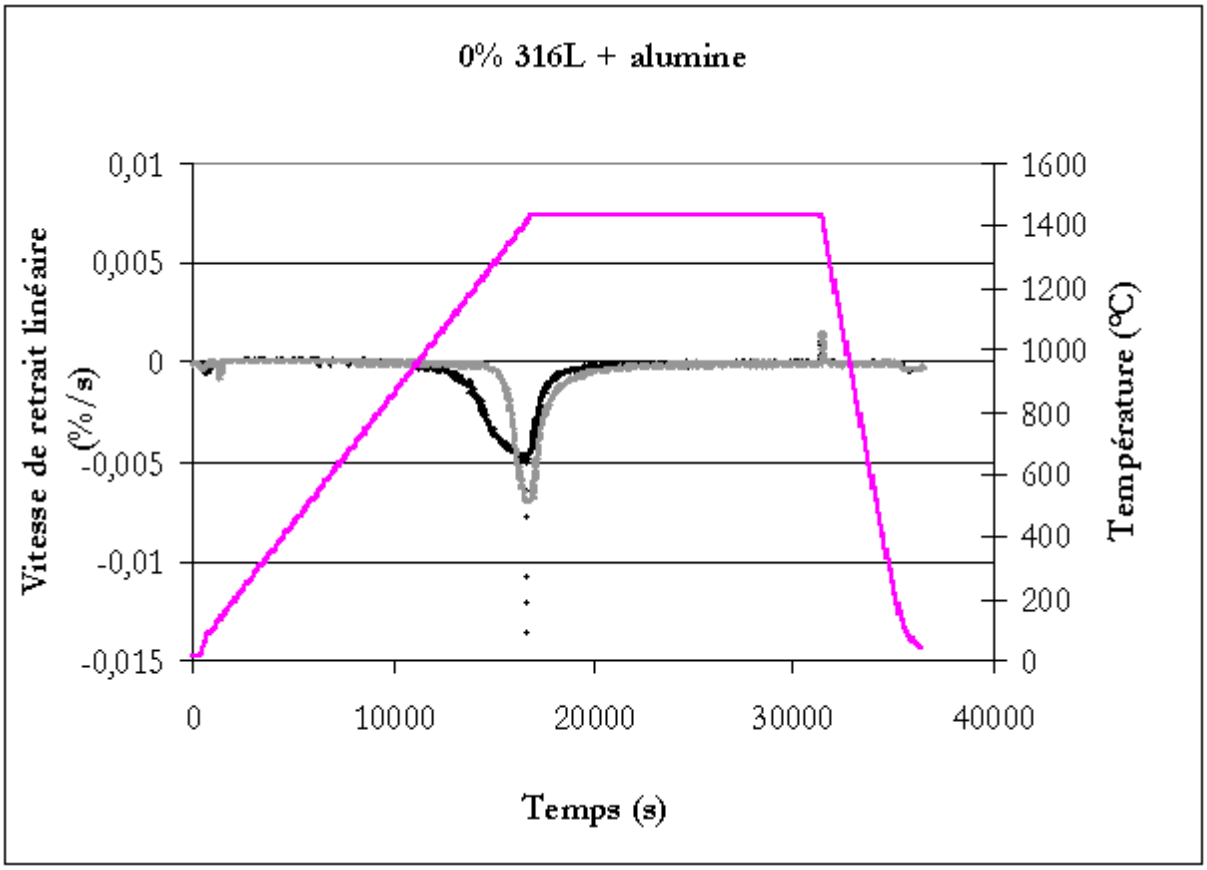
Annexe 13 : Diffractogramme de RX de composites contenant 5% d'acier 316L et 95% d'alumine, déliantés sous argon hydrogéné à 10% (rouge : frittage interrompu à 1175°C, bleu frittage interrompu à 1375°C, noir : cycle thermique complet 4h à 1410°C)

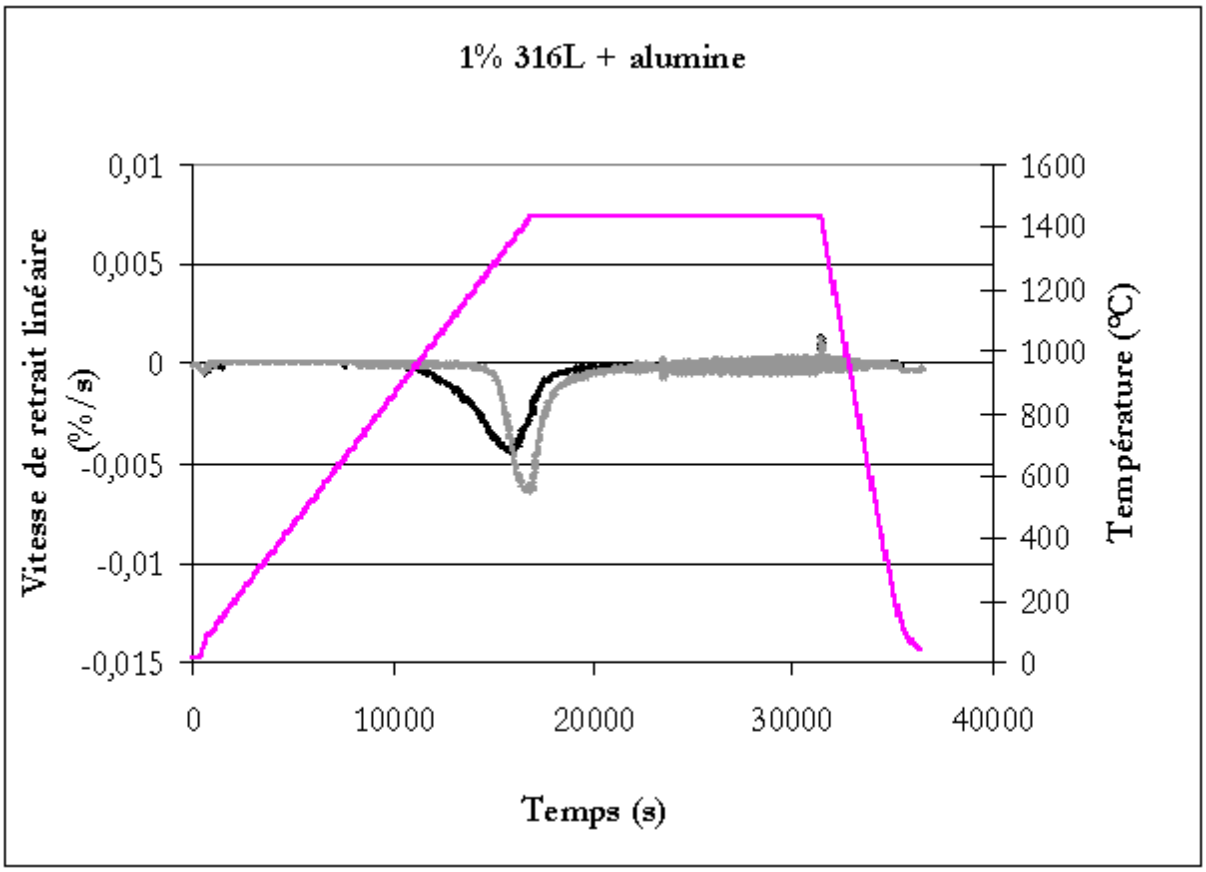


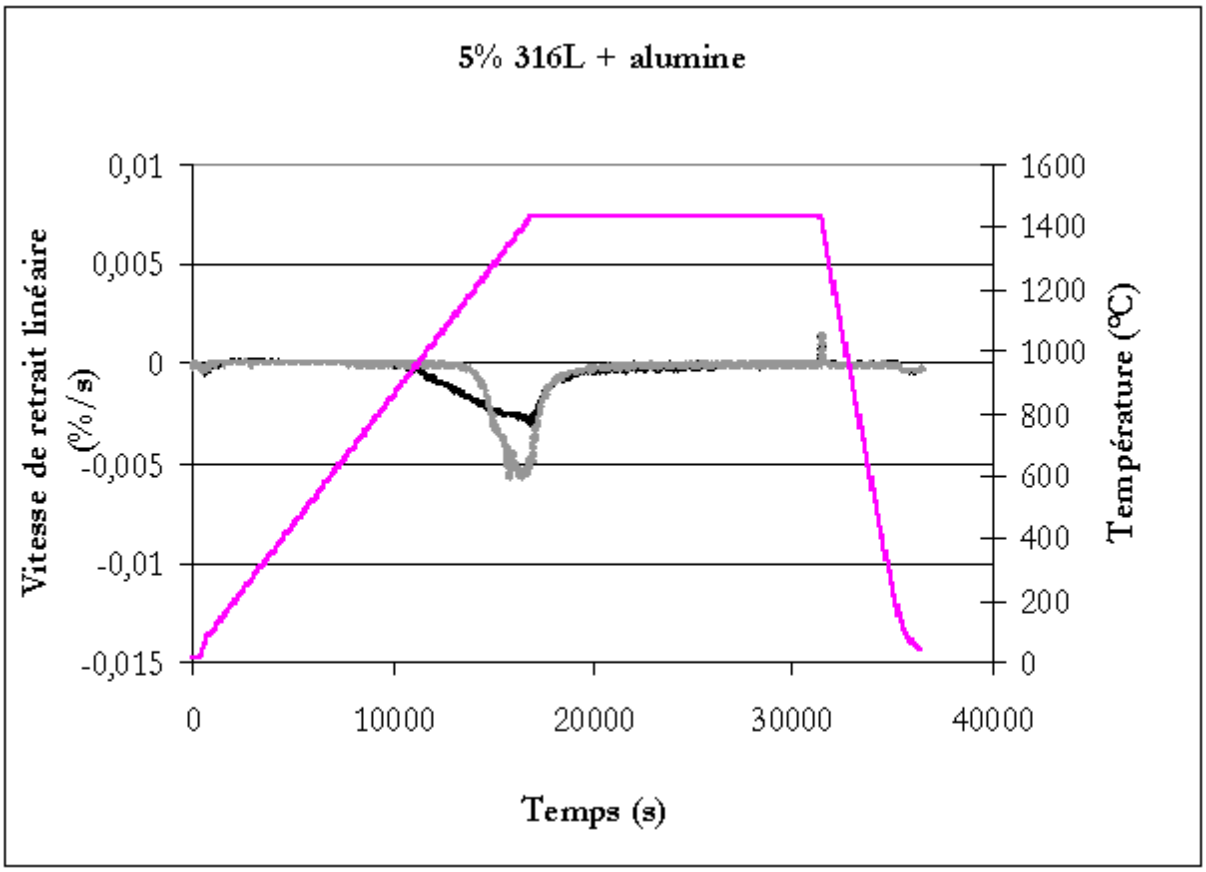
Annexe 14 : Vitesse de retrait linéaire de composites dispersés acier 316L / alumine lors du frittage

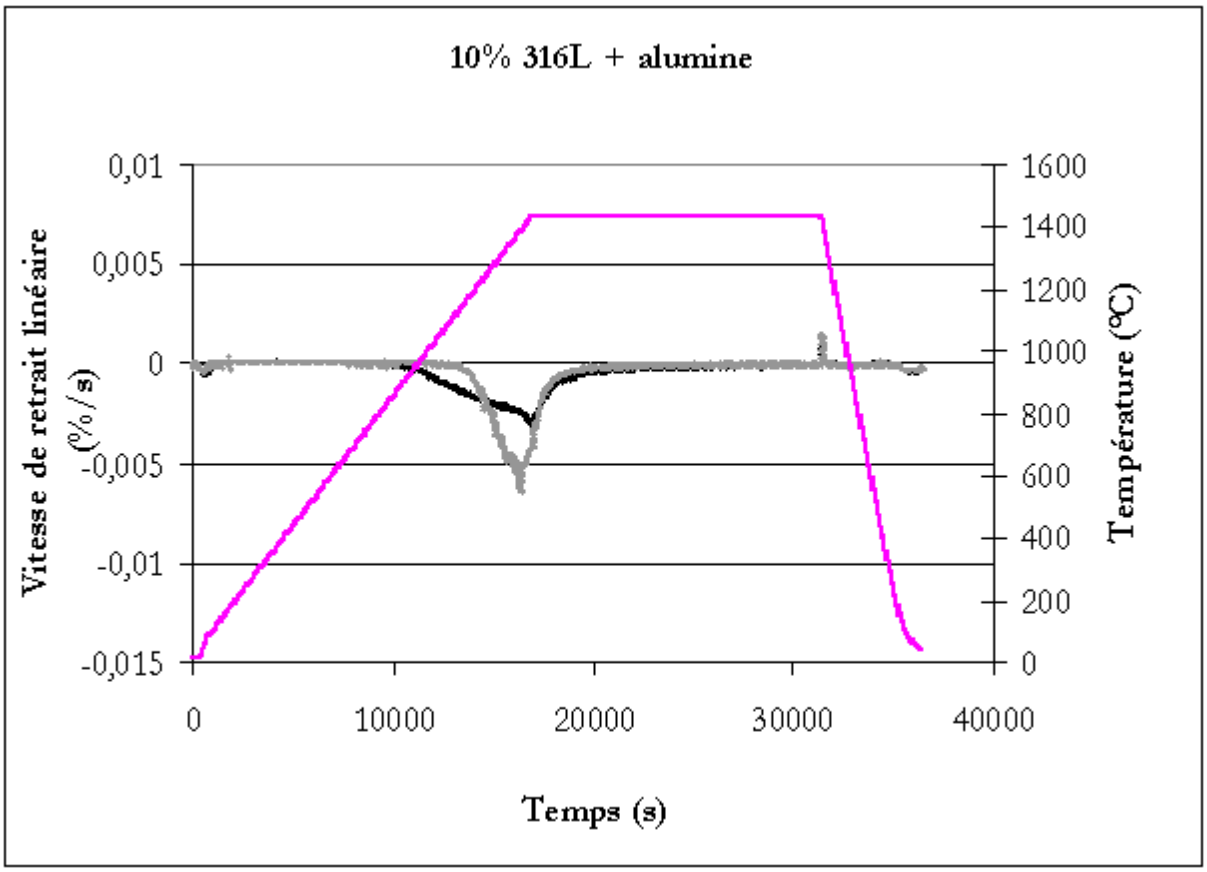
Noir : échantillons déliantés sous air

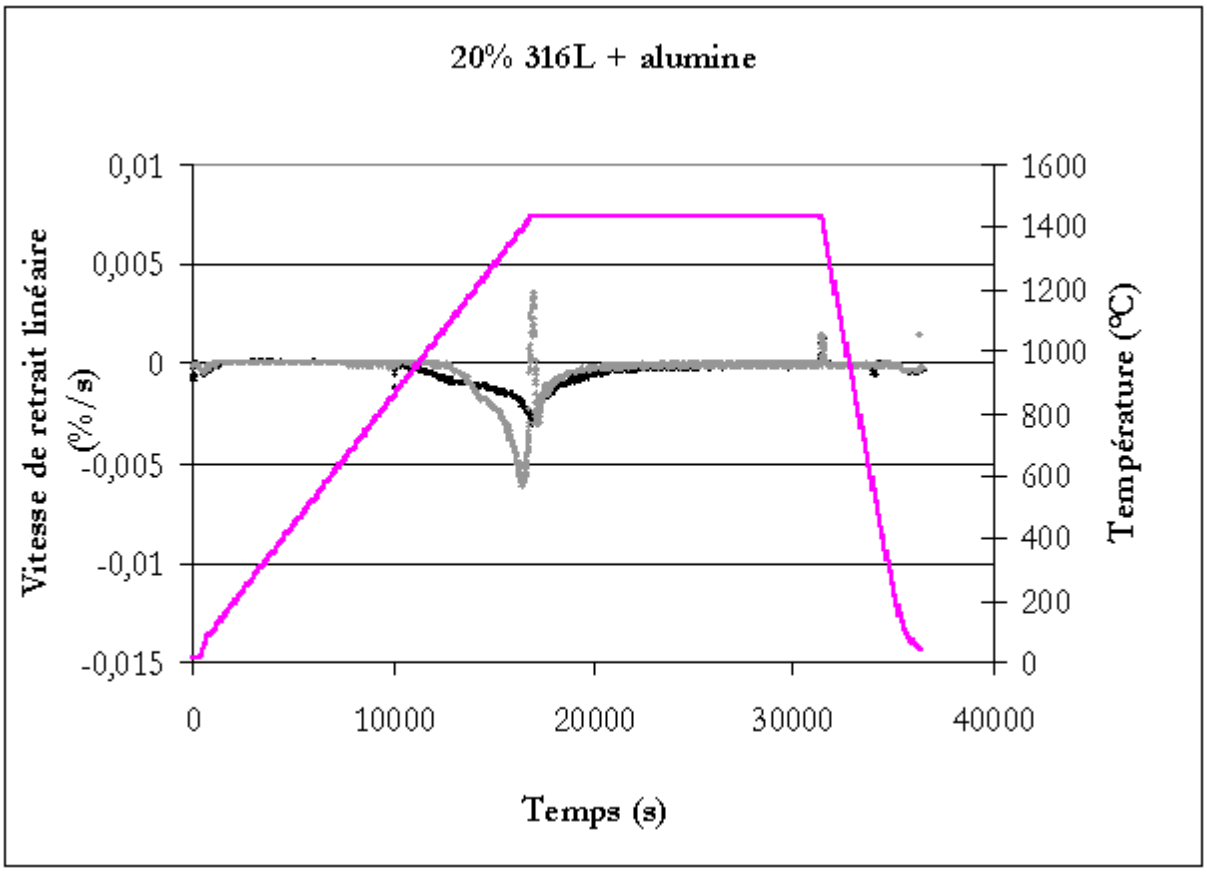
Gris : échantillons déliantés sous argon hydrogéné

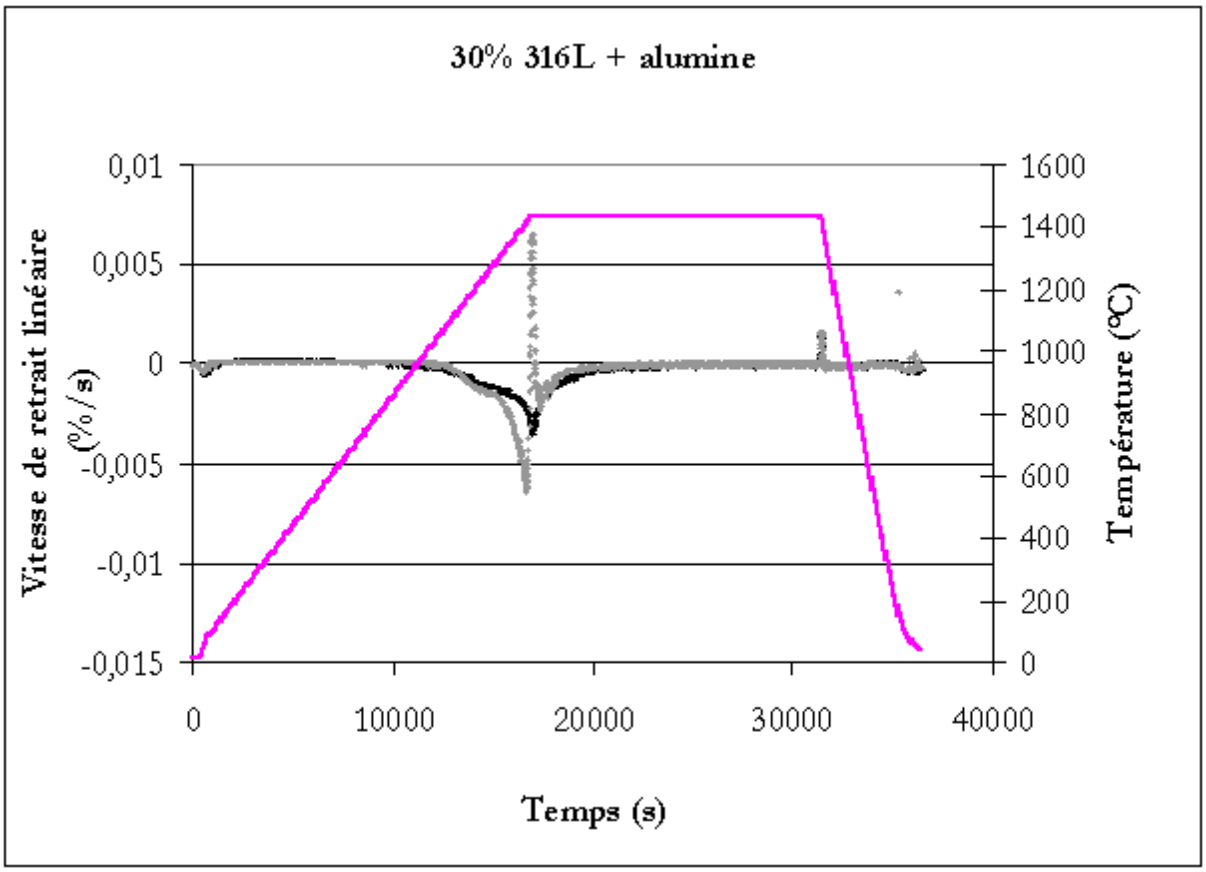


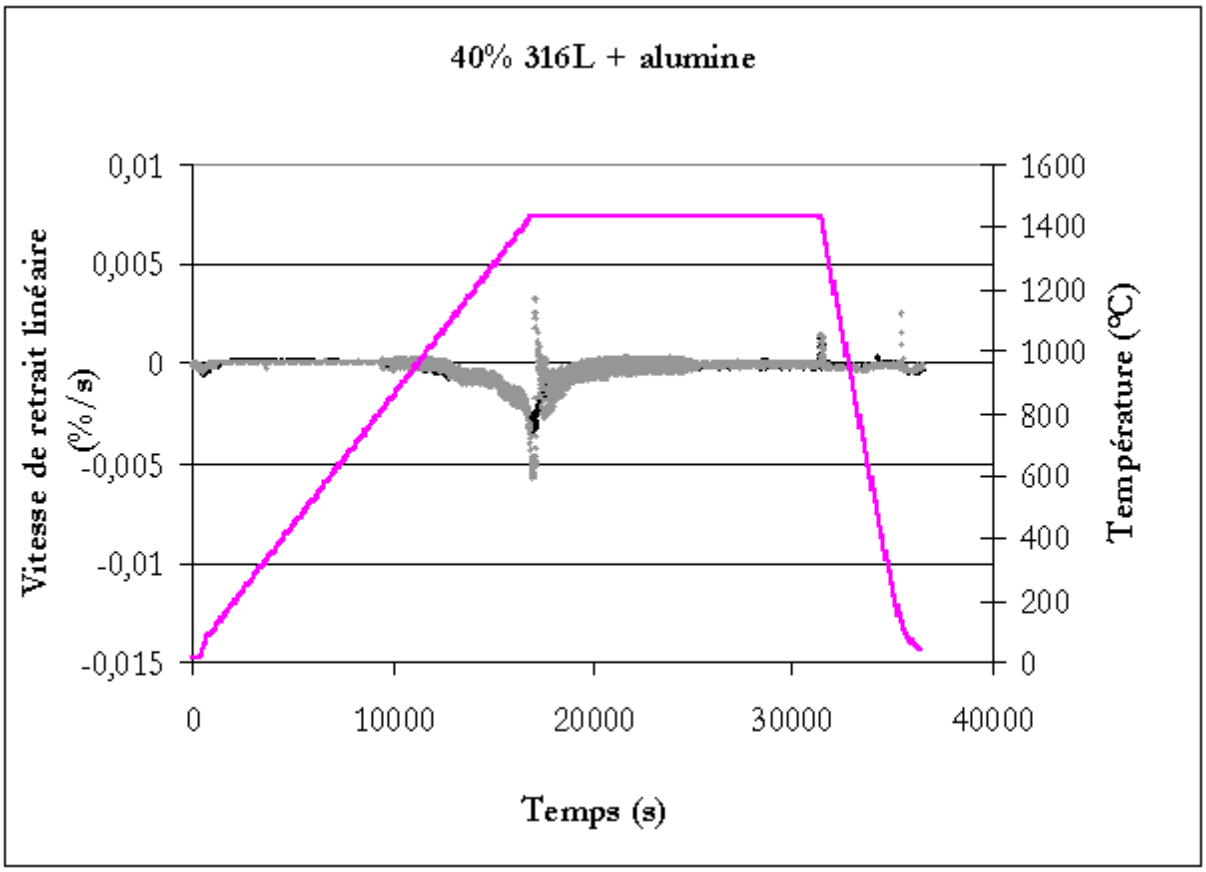

1% 316L + alumine
Vitesse de retrait linéaire (%/s)
0,01
0,005
0
-0,005
-0,01
-0,015
Température (°C)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
10000
20000
30000
40000
Temps (s)

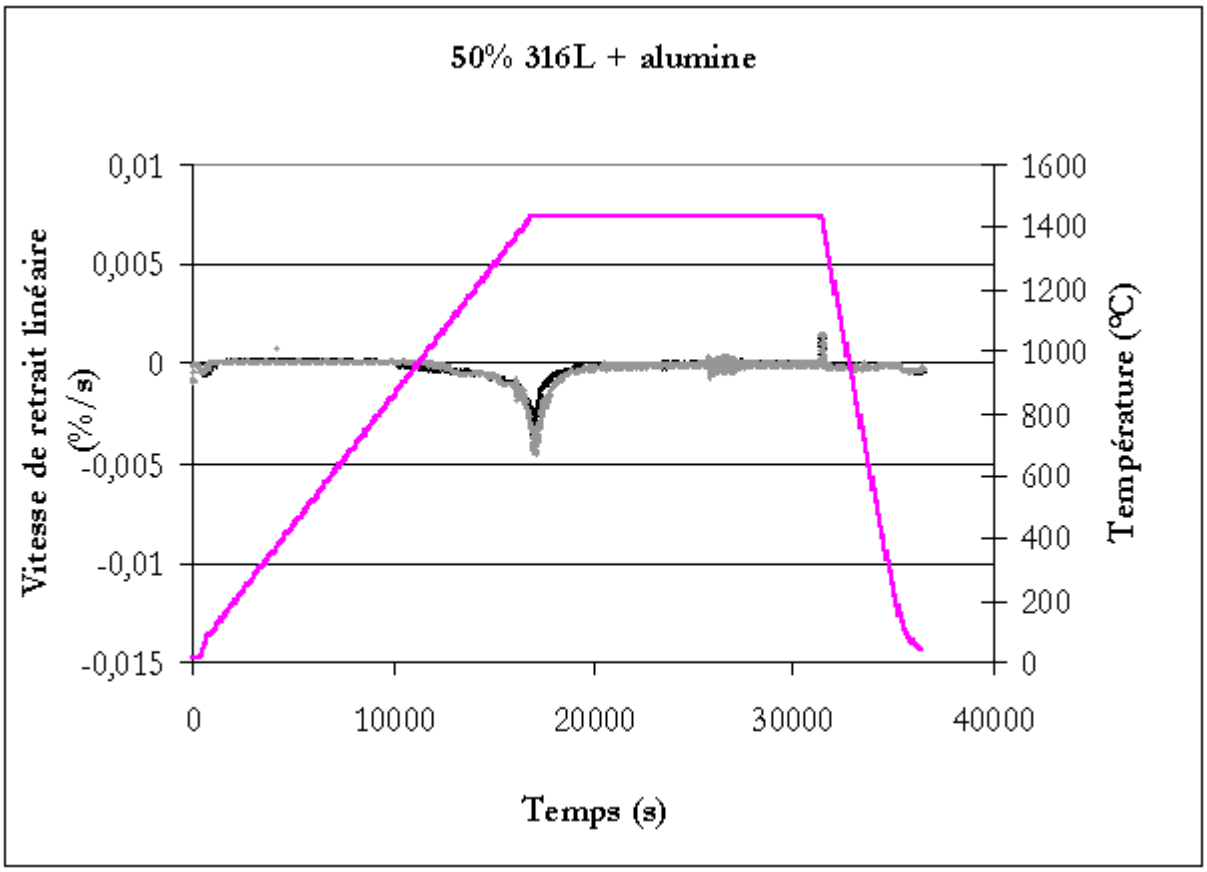

5% 316L + alumine
Vitesse de retrait linéaire (%/s)
0,01
0,005
0
-0,005
-0,01
-0,015
Température (°C)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
10000
20000
30000
40000
Temps (s)

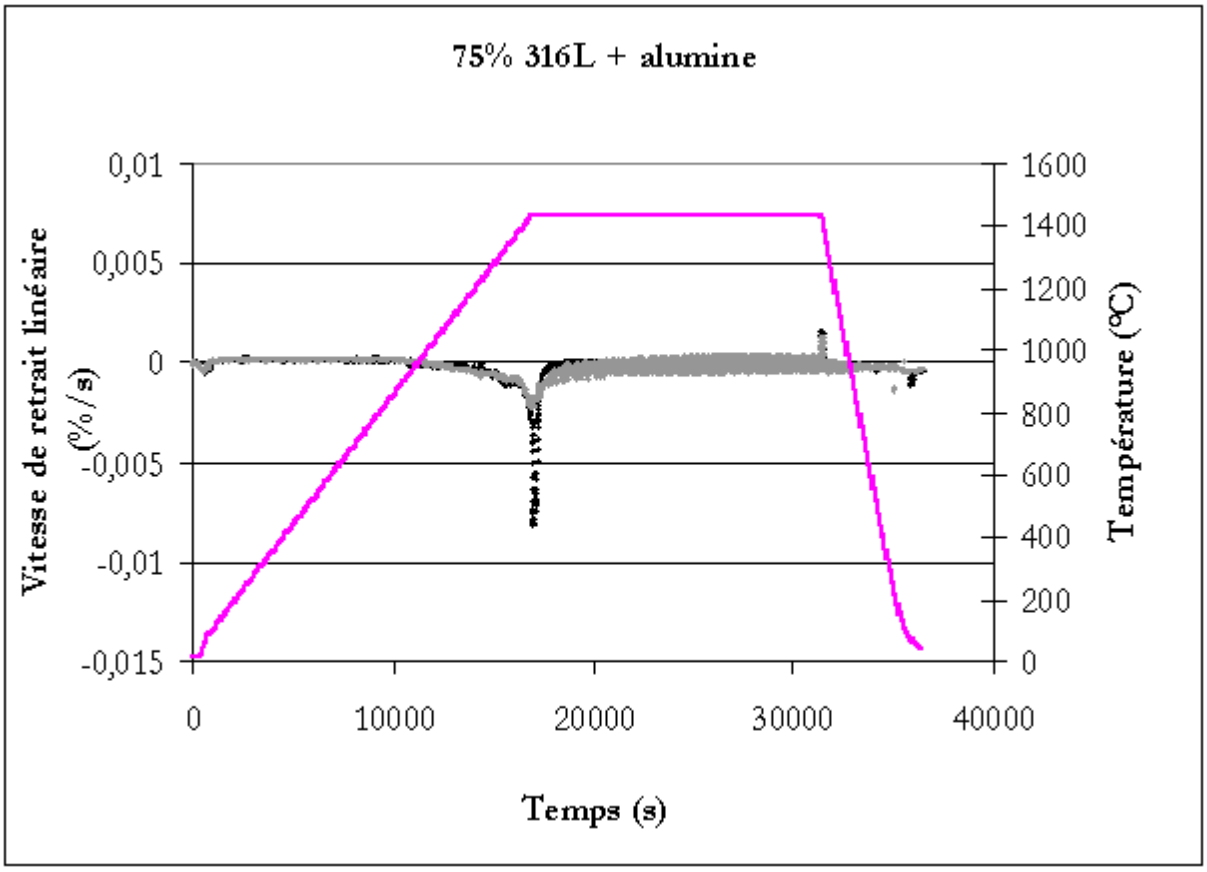

10% 316L + alumine
Vitesse de retrait linéaire (%/s)
0,01
0,005
0
-0,005
-0,01
-0,015
Température (°C)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
10000
20000
30000
40000
Temps (s)

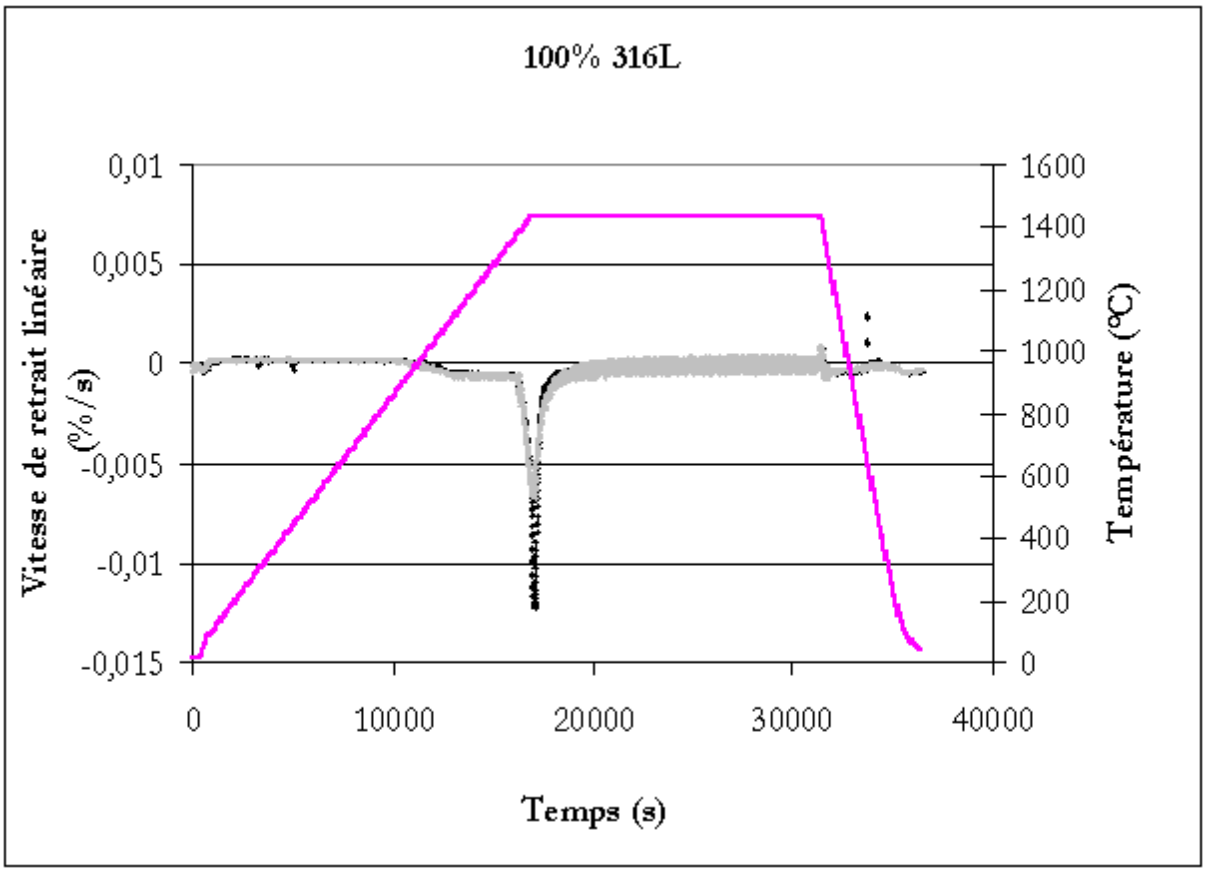

20% 316L + alumine
Vitesse de retrait linéaire (%/s)
0,01
0,005
0
-0,005
-0,01
-0,015
Température (°C)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
10000
20000
30000
40000
Temps (s)


30% 316L + alumine
Vitesse de retrait linéaire (%/s)
0,01
0,005
0
-0,005
-0,01
-0,015
Température (°C)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
10000
20000
30000
40000
Temps (s)

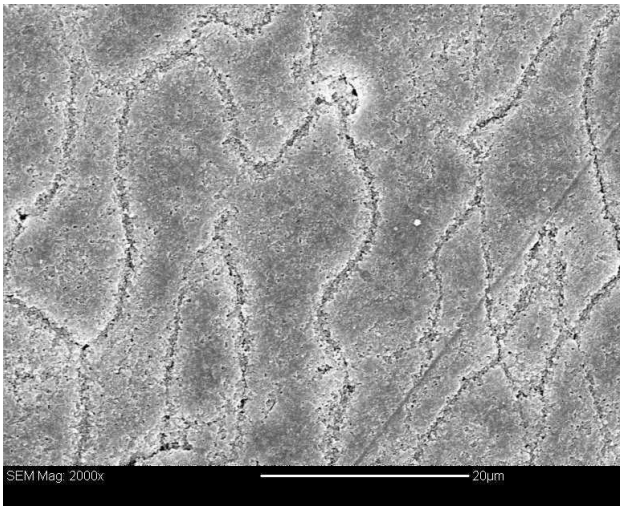
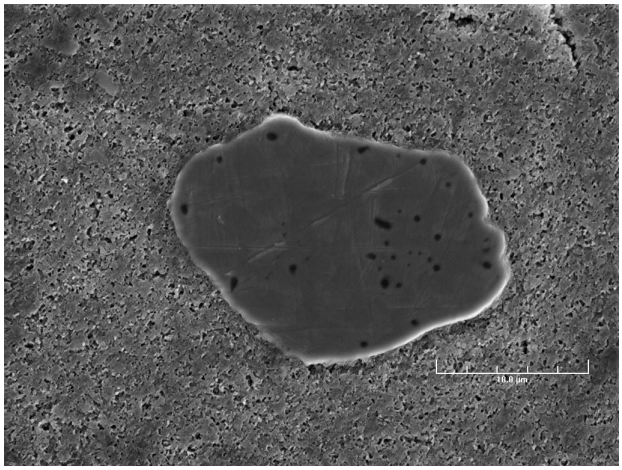
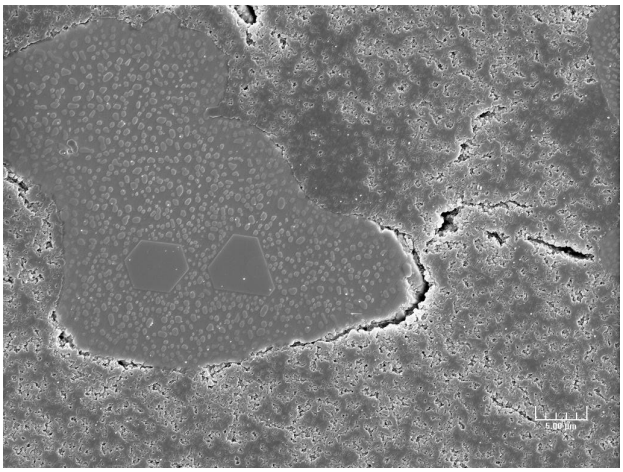
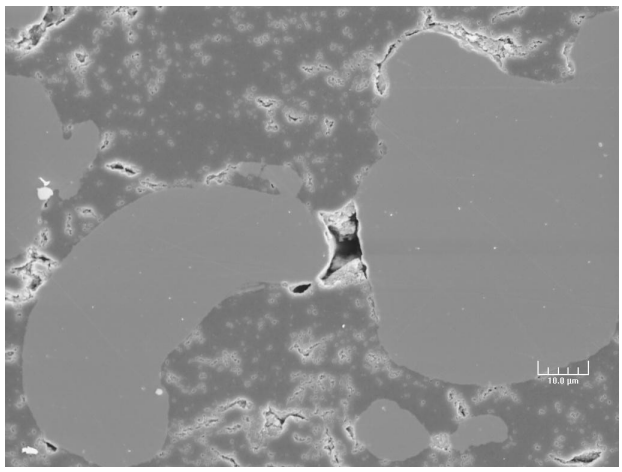

40% 316L + alumine
Vitesse de retrait linéaire (%/s)
0,01
0,005
0
-0,005
-0,01
-0,015
Température (°C)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
10000
20000
30000
40000
Temps (s)

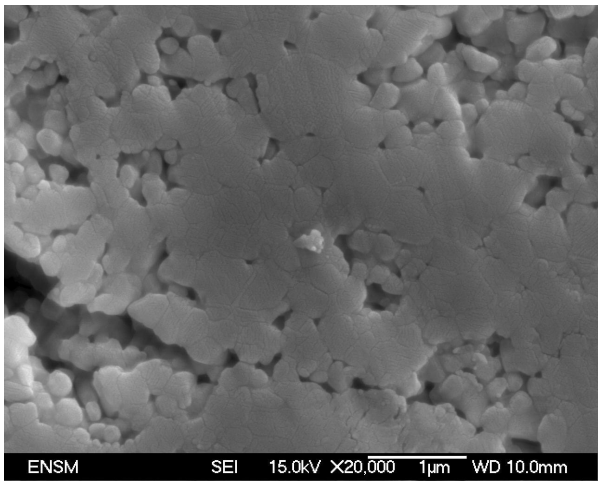
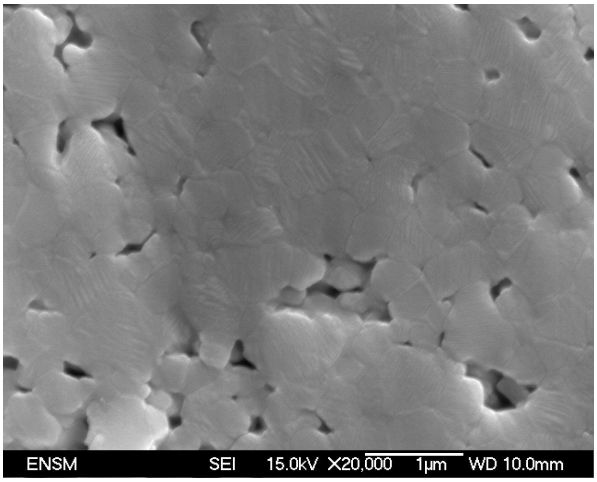
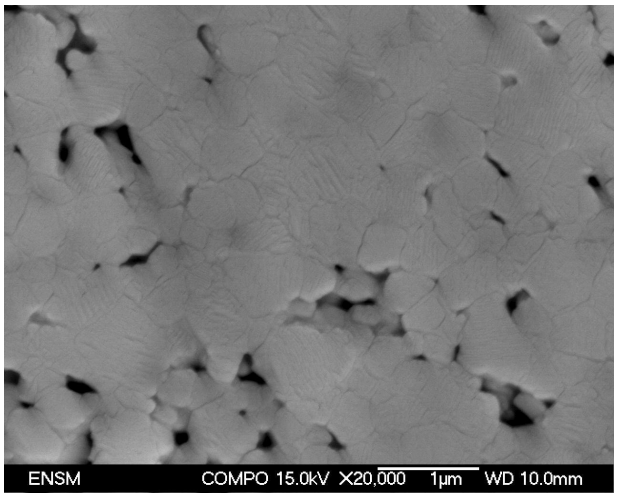
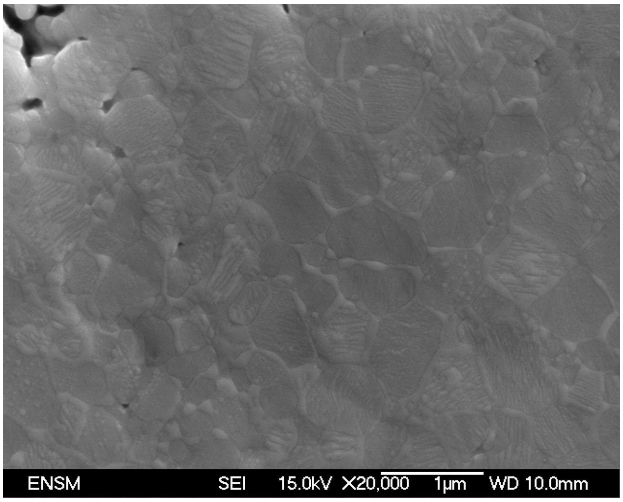
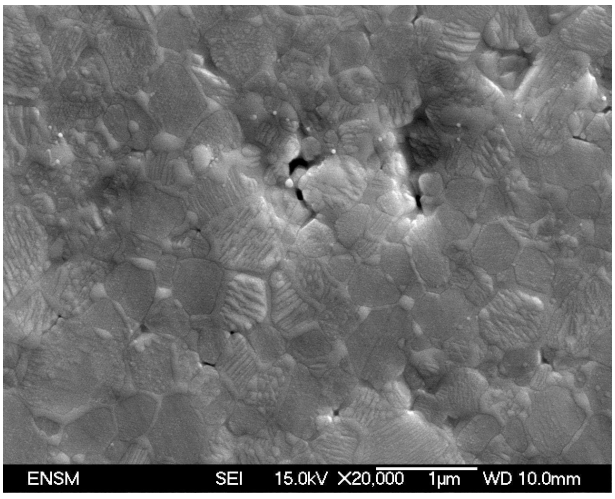
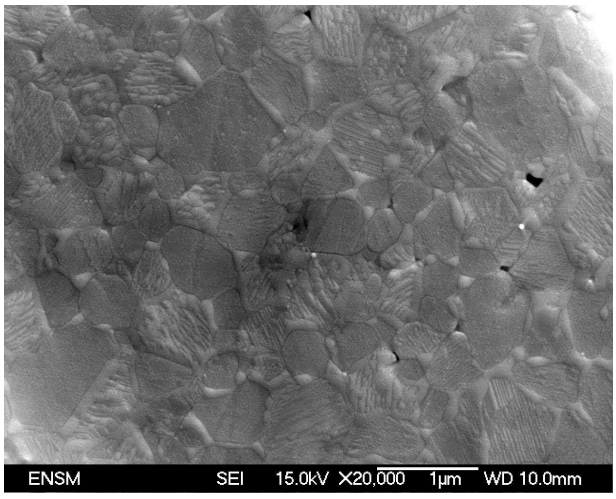

50% 316L + alumine
Vitesse de retrait linéaire (%/s)
Température (°C)
Temps (s)
0,01
0,005
0
-0,005
-0,01
-0,015
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
10000
20000
30000
40000

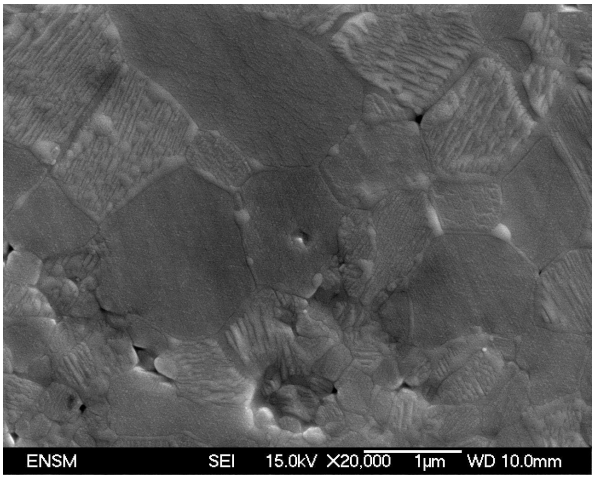
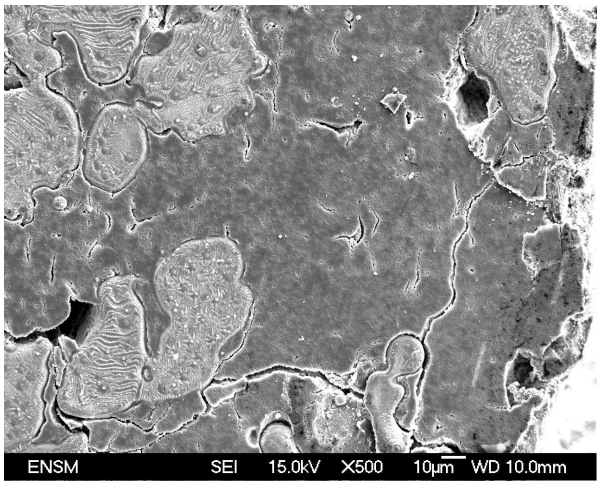
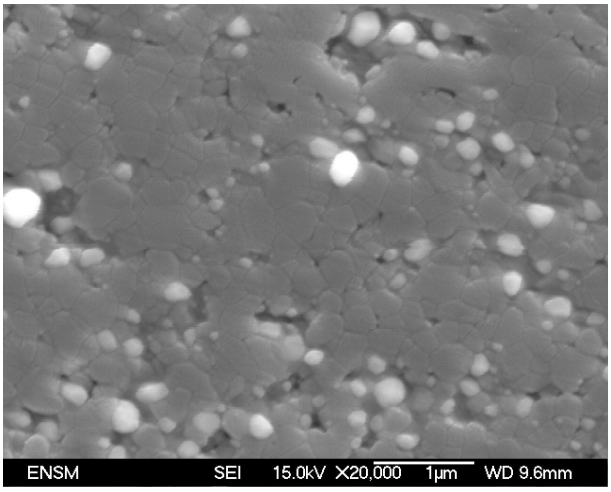
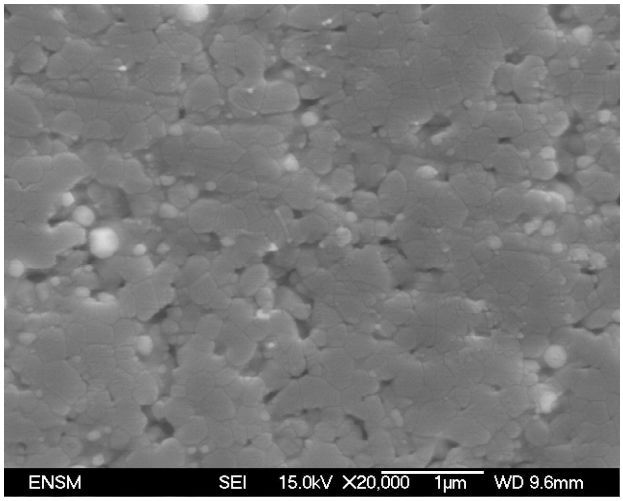
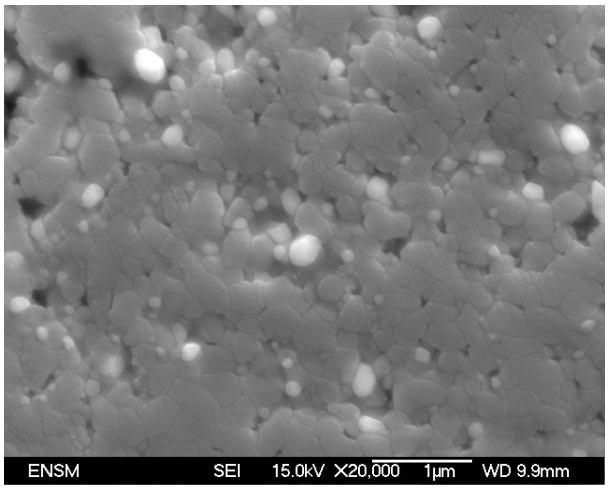
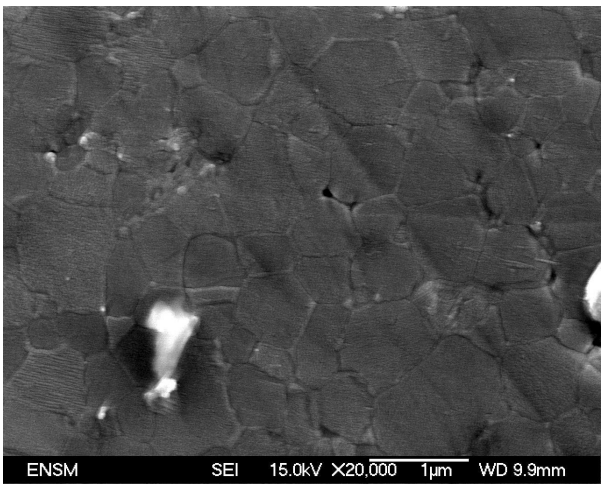

75% 316L + alumine
Vitesse de retrait linéaire (%/s)
Température (°C)
Temps (s)
0,01
0,005
0
-0,005
-0,01
-0,015
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
10000
20000
30000
40000

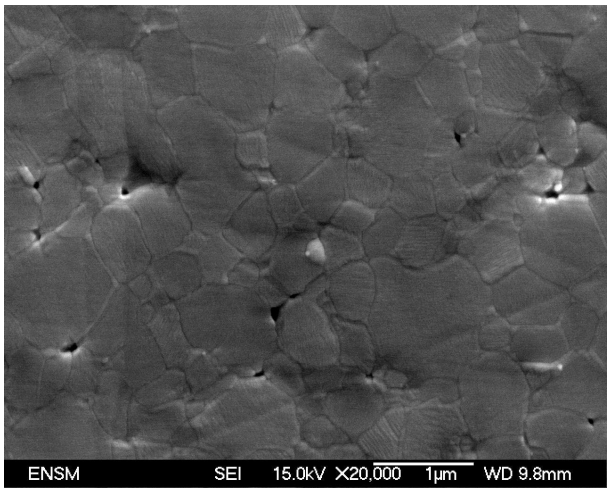
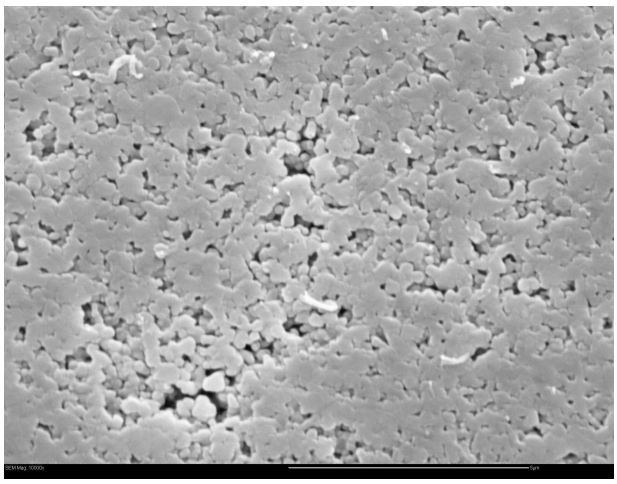
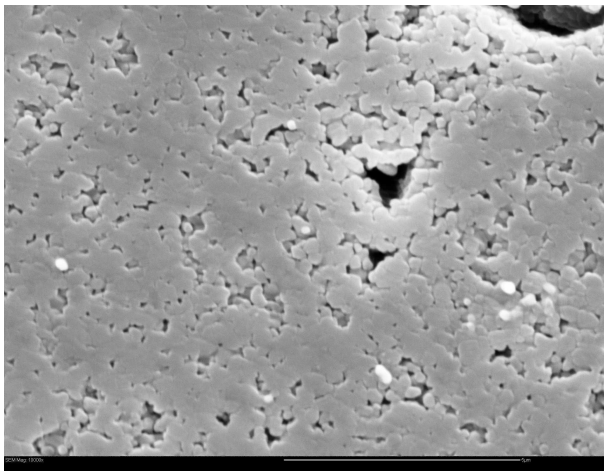
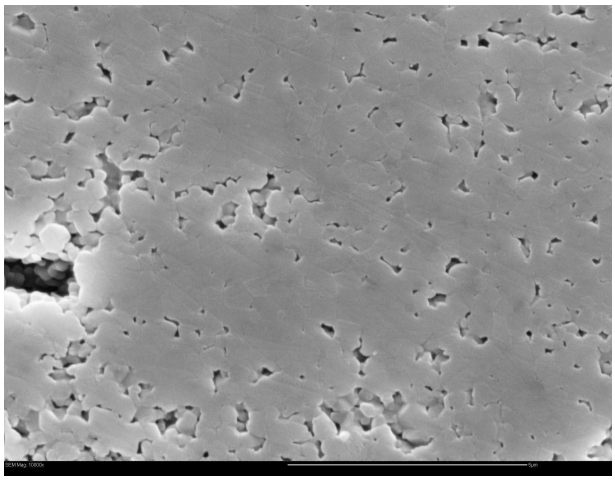
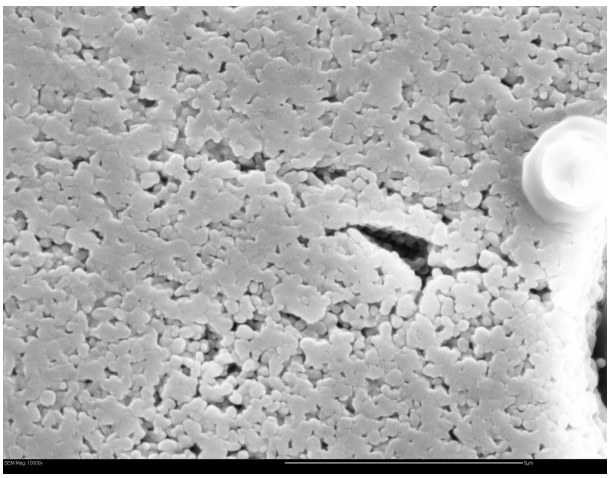
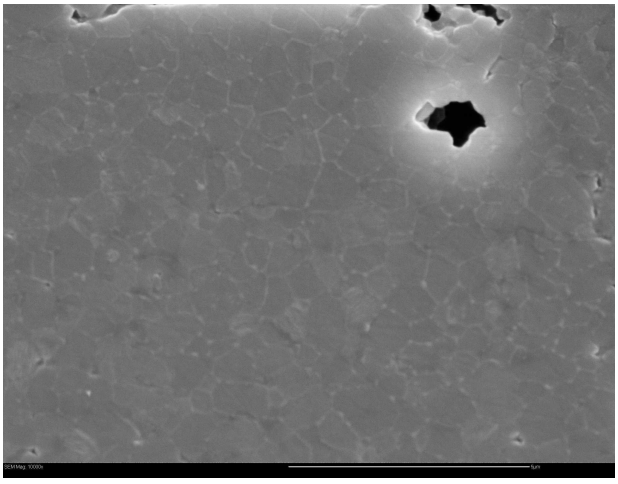

100% 316L
Vitesse de retrait linéaire (%/s)
Température (°C)
Temps (s)
0,01
0,005
0
-0,005
-0,01
-0,015
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
10000
20000
30000
40000

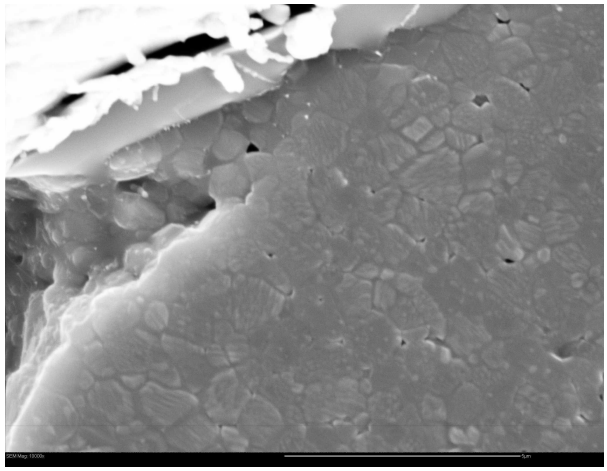
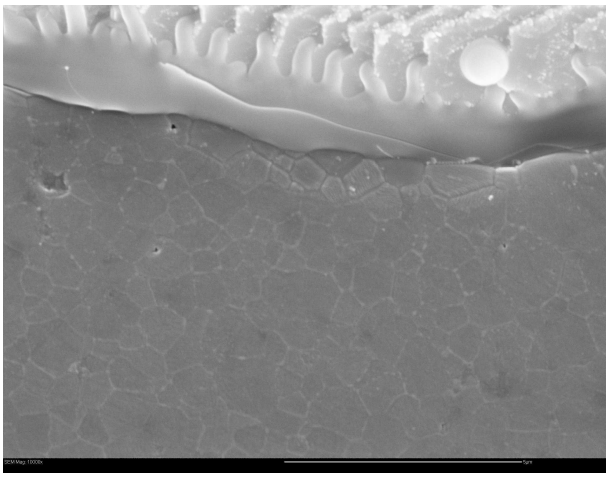
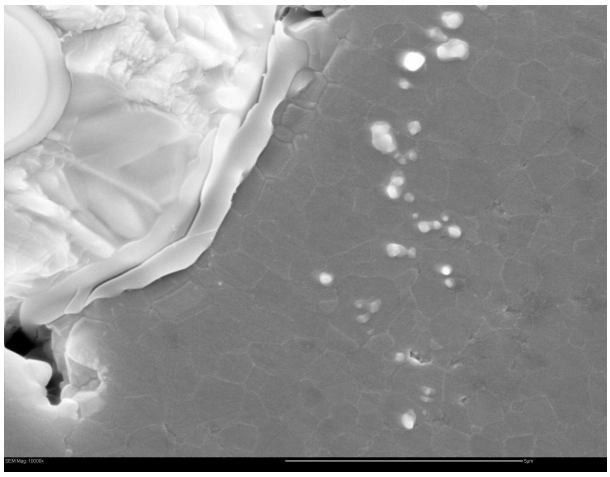
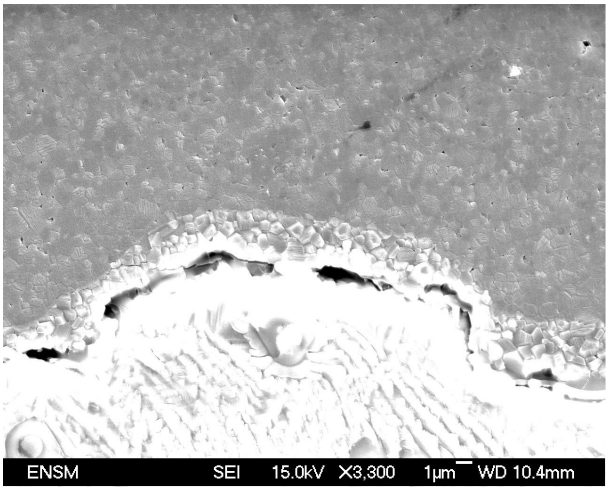
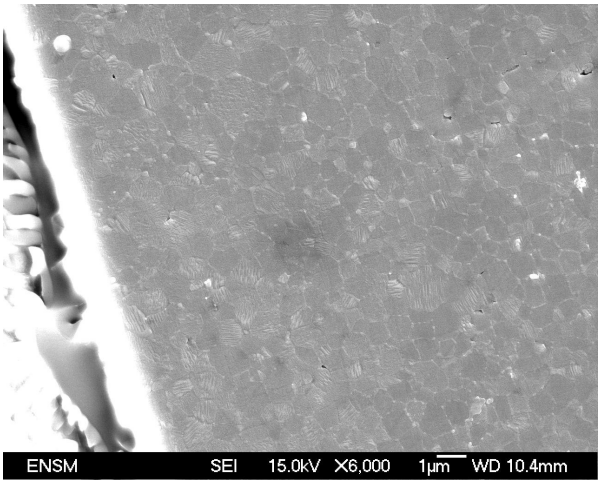
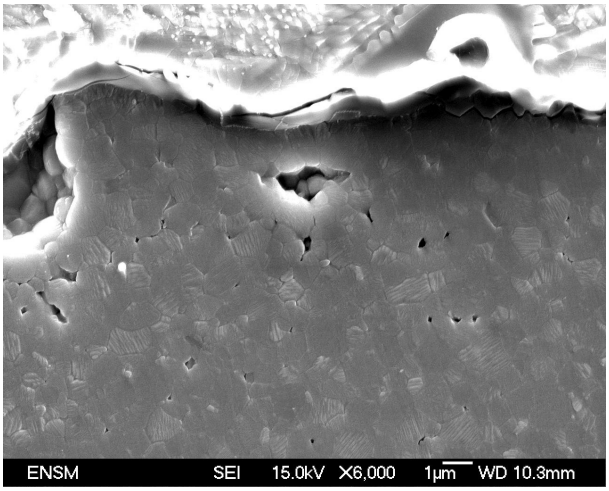
Annexe 15 : Microstructures de composites dispersés à matrice céramique

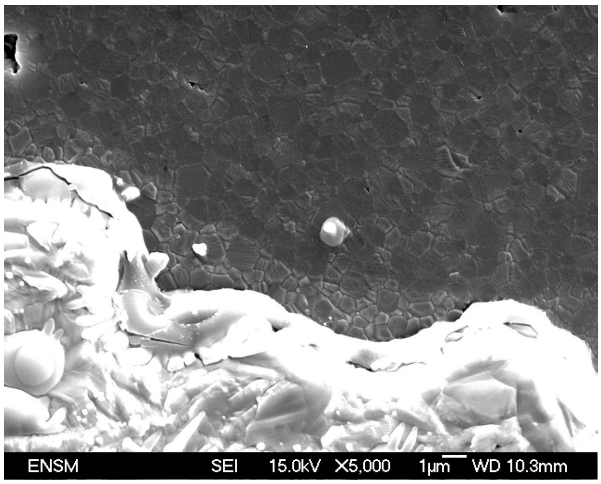
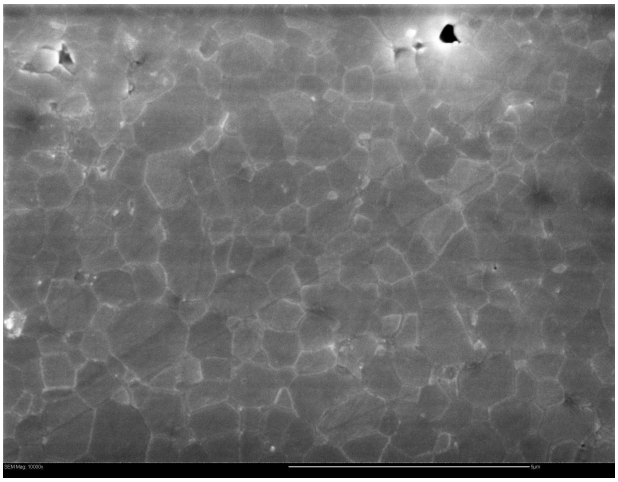
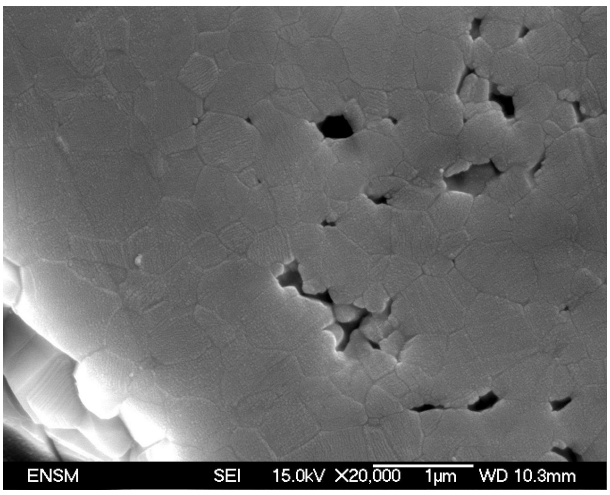
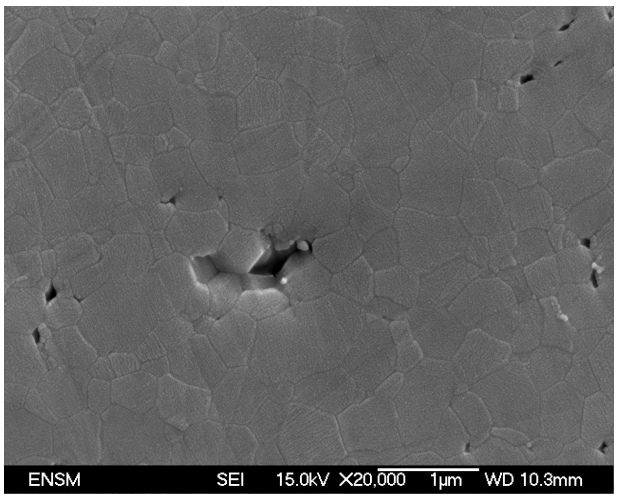
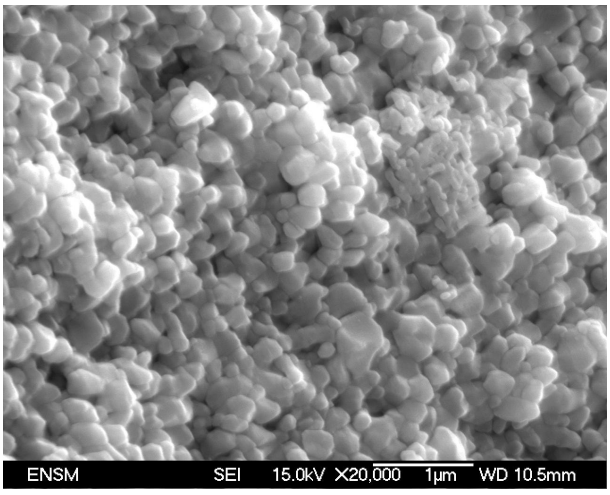
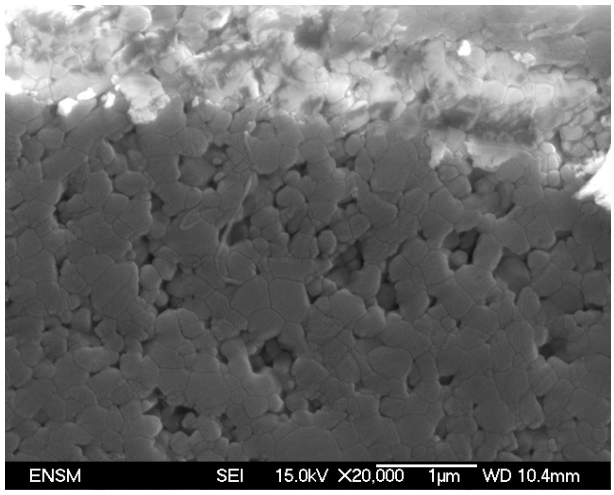
	
Alumine pure non frittée	1% 316L + alumine – frittage interrompu à 1175°C – déliantage Ar/H_2
	
5% 316L + alumine – frittage interrompu à 1175°C – déliantage Ar/H_2	50% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2

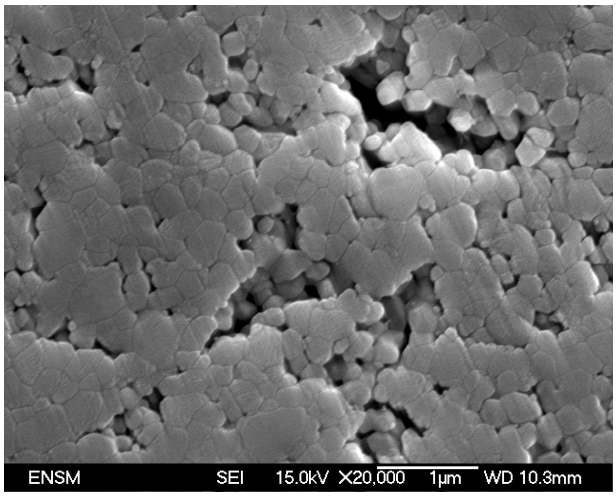
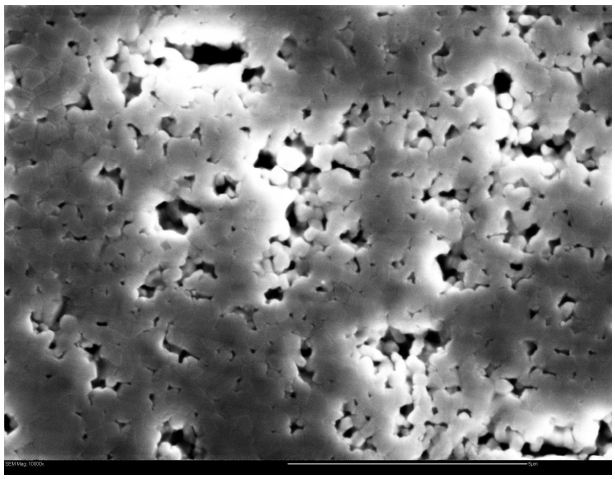
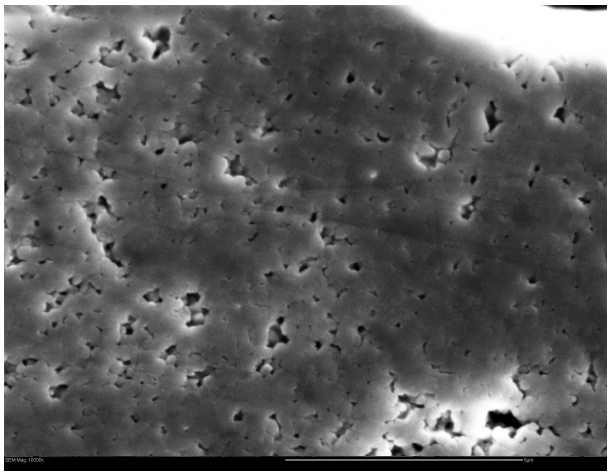
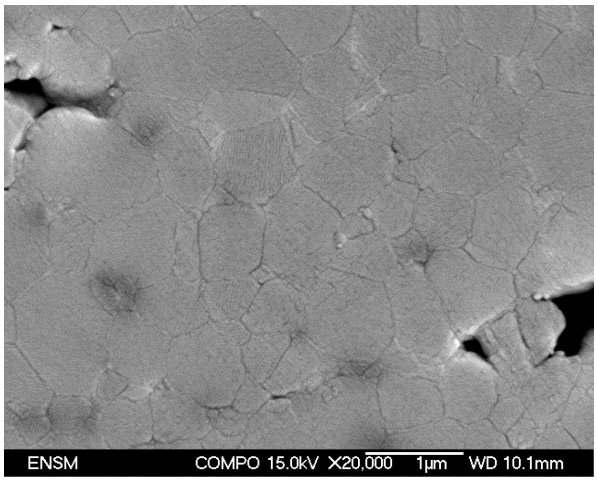
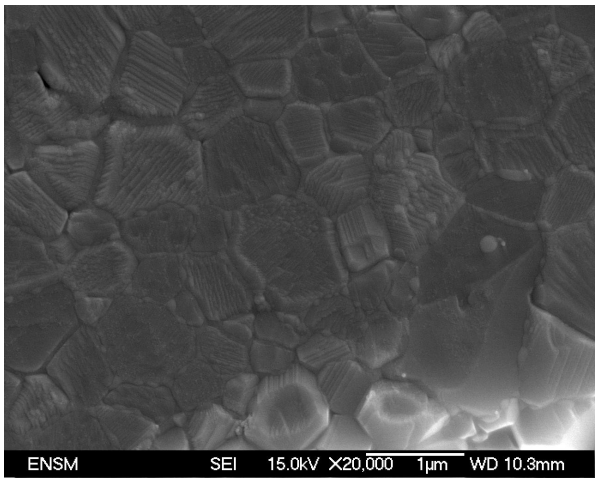
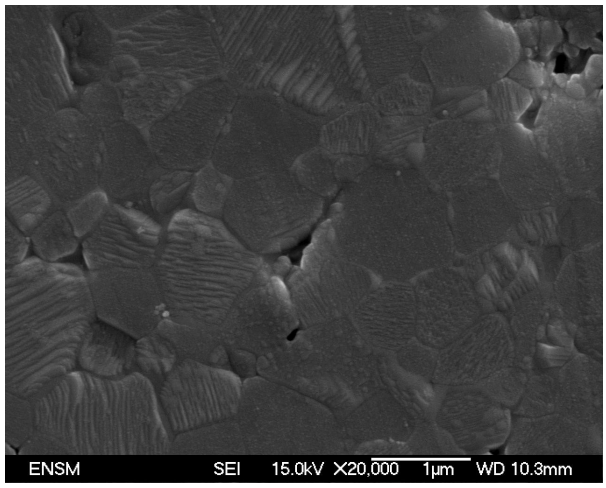
	
40% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	40% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
40% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	40% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
40% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	40% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2

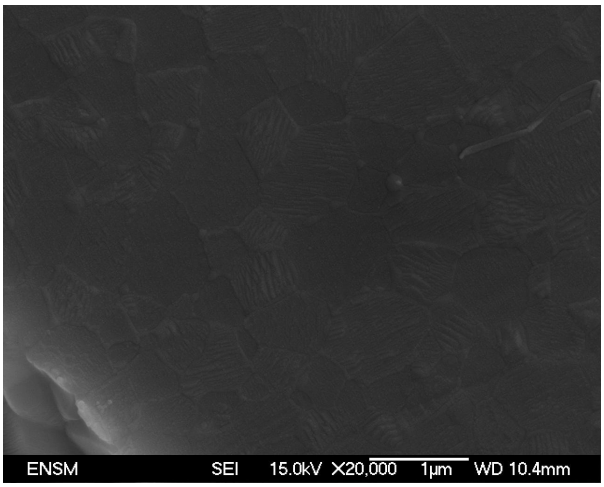
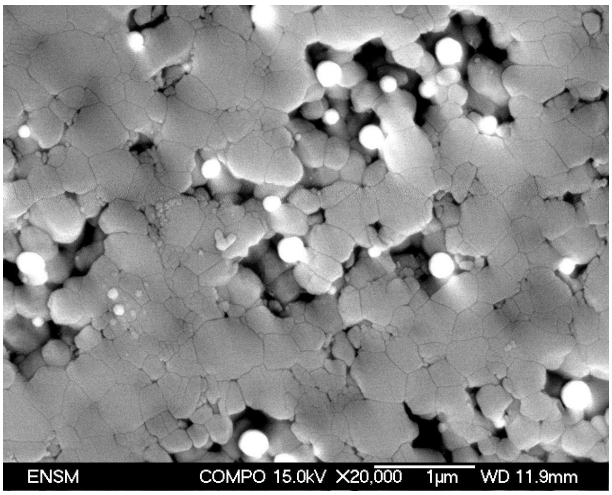
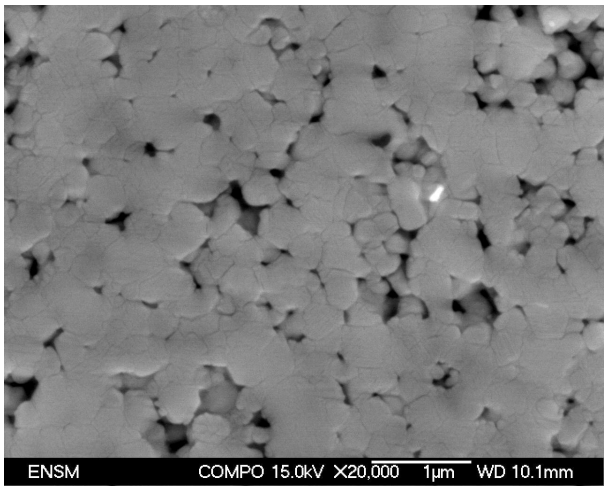
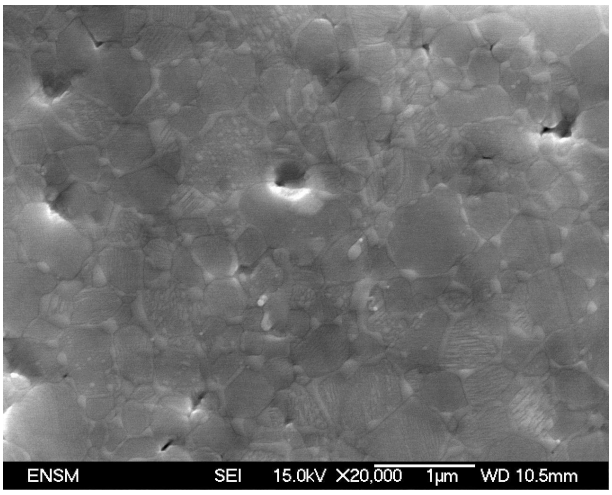
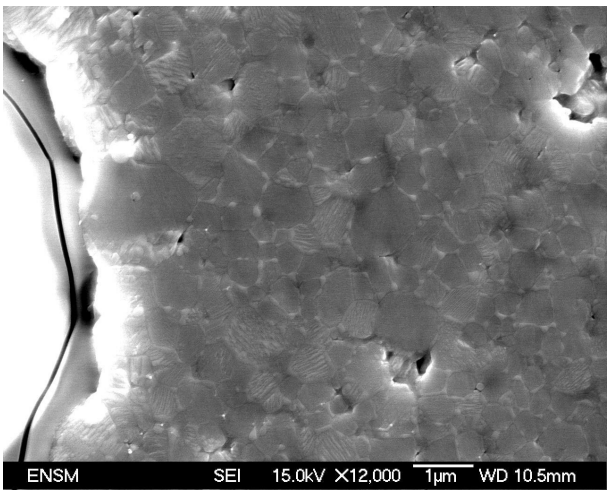
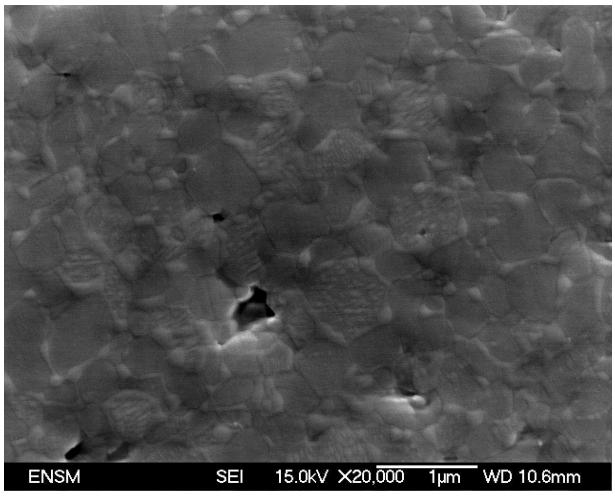
	
40% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	40% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
20% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	20% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
20% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	20% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2

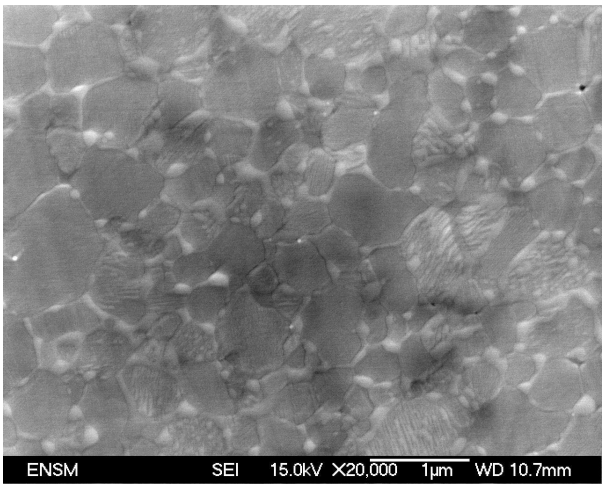
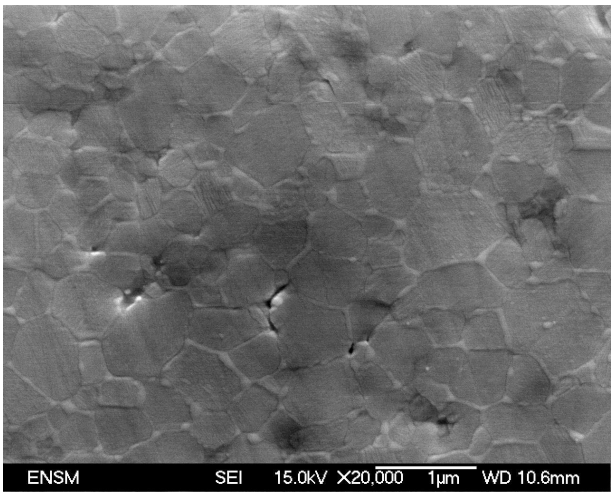
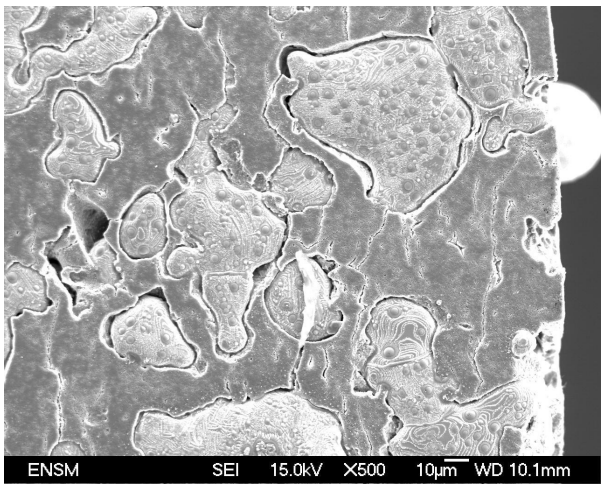
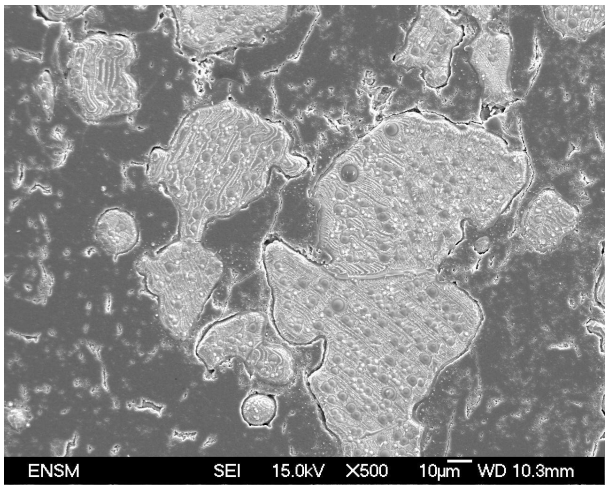
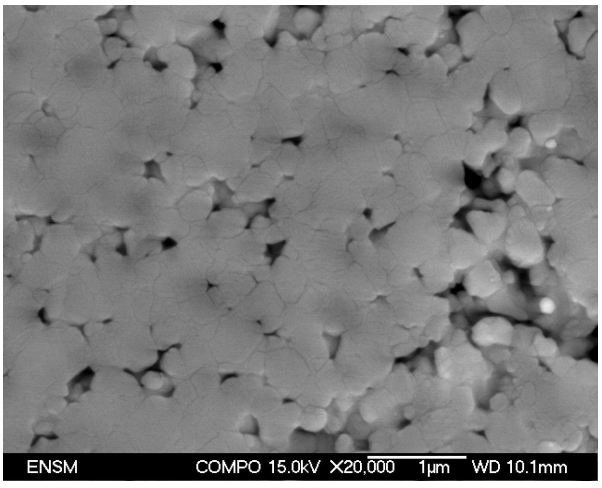
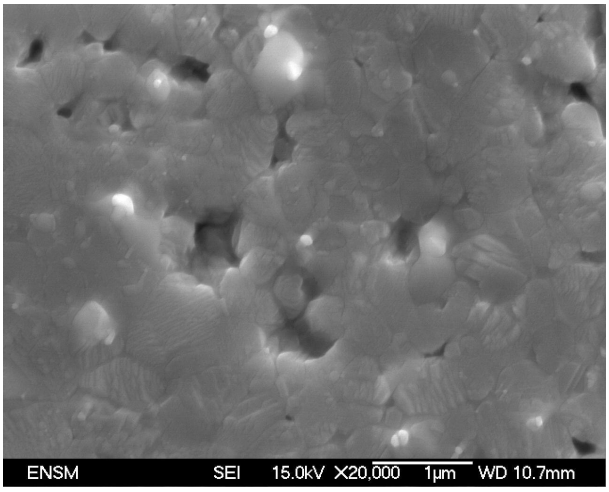
	
20% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	20% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
10% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	10% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
10% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	10% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2

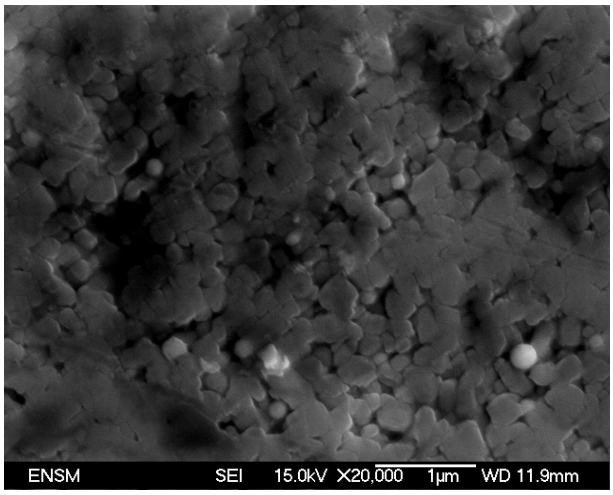
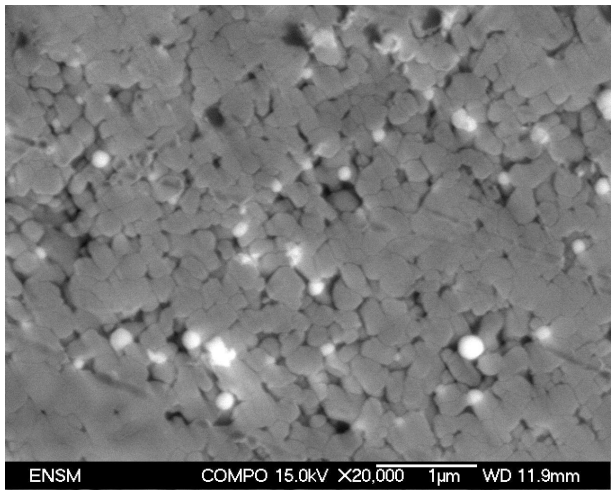
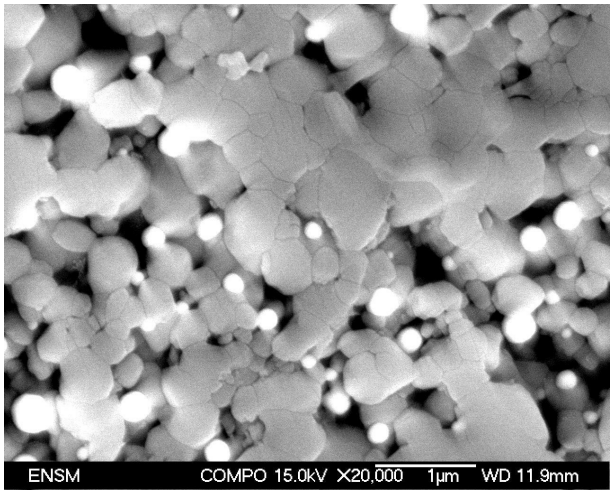
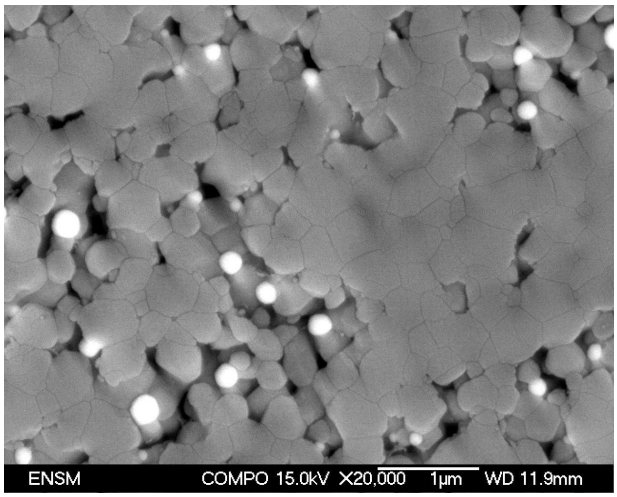
	
10% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	10% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
10% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2

	
5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	Bord 5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
Bord 5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	Bord 5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
Bord rupture 5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	Bord rupture 5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2

	
Bord 5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	Bord 5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
Bord 5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	Centre 5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
Centre 5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	Centre 5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2

	
Centre 5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	Centre 5% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
Bord 30% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	Centre 30% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
Centre 30% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	Centre 30% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2

	
Centre 30% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	Centre 30% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
Bord 30% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	Centre 30% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
Zone intermédiaire 30% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	Zone intermédiaire 30% 316L + alumine – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2

	
Bord alumine pure – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	Bord alumine pure – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2
	
Zone intermédiaire alumine pure – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2	Zone intermédiaire alumine pure – 1410°C / 4h – déliantage Ar/H_2

Annexe 16 : Loi de comportement d'un composite métal / céramique dispersé avec hypothèse d'homogénéisation type Reuss

$$\sigma = \sigma_M = \sigma_C \quad (1)$$

$$\epsilon = F_M \cdot \epsilon_M + F_C \cdot \epsilon_C \quad (2)$$

$$\sigma = F_M \cdot \sigma_M + F_C \cdot \sigma_C \quad (3)$$

$$\epsilon_M = \epsilon_{Me} + \epsilon_{Mp} \quad (4)$$

$$\sigma_C = E_C \cdot \epsilon_C \quad (5)$$

$$\sigma_M = E_M \cdot \epsilon_{Me} \quad (6)$$

$$\sigma_M = \sigma_e + k \cdot \epsilon_{Mp}^n \quad \text{si} \quad \sigma_M \geq \sigma_e \quad (7)$$

Premier cas : déformation élastique du métal, on se ramène au cas du modèle de Reuss pour deux matériaux élastiques dont la solution est classique (Montheillet 2004) :

$$\boxed{\epsilon = \left(\frac{F_M}{E_M} + \frac{F_C}{E_C}\right) \cdot \sigma}$$

Second cas : plasticité du métal, les équations (6), (7) et (2) permettent d'établir la loi homogénéisée, les autres donnent les déformations de chacun des matériaux.

(7) donne $\epsilon_{Mp} = \left(\frac{\sigma - \sigma_e}{k}\right)^{\frac{1}{n}}$

(6) donne $\epsilon_{Me} = \frac{\sigma}{E_M}$

(6), (7) et (2) $\epsilon = F_M \cdot \left[\left(\frac{\sigma - \sigma_e}{k}\right)^{\frac{1}{n}} + \frac{\sigma}{E_M}\right] + \frac{F_C \cdot \sigma}{E_C}$ d'où $\boxed{\epsilon = F_M \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_e}{k}\right)^{\frac{1}{n}} + \sigma \cdot \left(\frac{F_M}{E_M} + \frac{F_C}{E_C}\right)}$

Annexe 17 : Loi de comportement d'un composite métal / céramique dispersé avec hypothèse d'homogénéisation type pseudo-Voigt

$$\epsilon_{Me} = \epsilon_c \quad (8)$$

$$\epsilon = F_M \cdot \epsilon_M + F_C \cdot \epsilon_C \quad (2)$$

$$\sigma = F_M \cdot \sigma_M + F_C \cdot \sigma_C \quad (3)$$

$$\epsilon_M = \epsilon_{Me} + \epsilon_{Mp} \quad (4)$$

$$\sigma_C = E_C \cdot \epsilon_C \quad (5)$$

$$\sigma_M = E_M \cdot \epsilon_{Me} \quad (6)$$

$$\sigma_M = \sigma_e + k \cdot \epsilon_{Mp}^n \quad \text{si} \quad \sigma_M \geq \sigma_e \quad (7)$$

Premier cas : déformation élastique du métal, on se ramène au cas du modèle de Voigt pour deux matériaux élastiques dont la solution est classique (Montheillet 2004) :

$$\boxed{\sigma = (F_M \cdot E_M + F_C \cdot E_C) \cdot \epsilon}$$

Second cas : plasticité du métal, les équations (8), (2), (3), (5), (6) et (7) permettent d'établir la loi homogénéisée, la dernière donnant les contraintes dans chacun des matériaux.

(8), (6) et (7) donnent $\epsilon_{Mp} = \left(\frac{E_M \cdot \epsilon_C - \sigma_e}{k} \right)^{\frac{1}{n}}$

avec (2), on obtient $\epsilon = F_M \cdot \left[\left(\frac{E_M \cdot \epsilon_C - \sigma_e}{k} \right)^{\frac{1}{n}} + \epsilon_C \right] + F_C \cdot \epsilon_C \quad (9)$

(3) et (5) donnent $\sigma = (F_M \cdot E_M + F_C \cdot E_C) \cdot \epsilon_C$ d'où $\epsilon = \frac{\sigma}{(F_M \cdot E_M + F_C \cdot E_C)} \quad (10)$

(9) et (10) conduisent à $\boxed{\epsilon = F_M \cdot \left(\frac{E_M \cdot \sigma}{k \cdot F_M (F_M \cdot E_M + F_C \cdot E_C)} - \frac{\sigma_e}{k} \right)^{\frac{1}{n}} + \frac{\sigma}{(F_M \cdot E_M + F_C \cdot E_C)}}$

car $F_M + F_C = 1$

Annexe 18 : Loi de comportement d'un composite métal / céramique dispersé avec hypothèse d'homogénéisation type Iso-W

L'hypothèse d'homogénéisation postule une répartition égale de l'énergie de déformation dans les deux phases : $\xi_M = \xi_C$. L'énergie nécessaire à la déformation de la céramique étant stockée de manière élastique, on a : $\xi_C = \frac{1}{2} \cdot \sigma_C \cdot \epsilon_C$.

De plus, l'énergie liée à la déformation du métal se divise en deux composantes: d'une part l'énergie élastique stockée dans le matériau, et d'autre part l'énergie dissipée par la déformation plastique. *En élasticité*, le cas obtenu est développé dans l'annexe suivante sous le nom de modèle type pseudo-Iso-W. *En plasticité*, on peut exprimer le travail de déformation élémentaire par unité de déformation plastique par la formule suivante : $W_{Mp} = \sigma_{Mp} \cdot d\,\epsilon_{Mp}$, le travail lié à la déformation plastique étant constant une fois la plasticité atteinte, et égal à : $W_{Me} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_e^2}{E_M}$ (voir Figure 85).

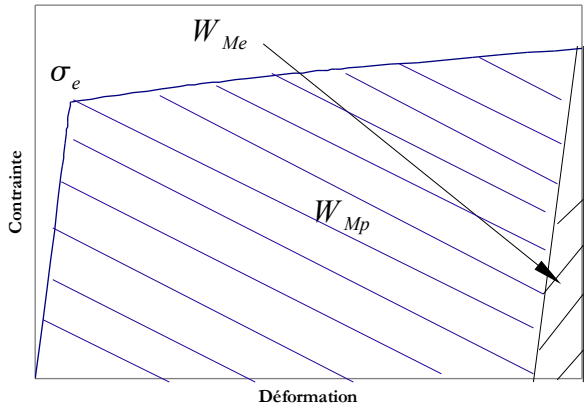


Figure 85 : Courbe contrainte / déformation de l'acier et énergies de déformation associées

En rappelant que l'acier suit une loi de comportement de type Ludwik en plasticité : $\sigma_M = \sigma_e + k \cdot \epsilon_{Mp}^n$, on a : $W_{Mp} = (\sigma_e + k \cdot \epsilon_{Mp}^n) \cdot d\,\epsilon_{Mp}$. On peut alors obtenir l'expression de l'énergie totale de déformation plastique du métal par intégration par rapport à ϵ_{Mp} :

$$\xi_M = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_e^2}{E_M} + \sigma_e \cdot \epsilon_{Mp} + \frac{k}{(n+1)} \cdot \epsilon_{Mp}^{(n+1)} = \frac{1}{2} \cdot \sigma_C \cdot \epsilon_C \quad (11)$$

Les équations suivantes restent les mêmes :

$$\epsilon = F_M \cdot \epsilon_M + F_C \cdot \epsilon_C \quad (2)$$

$$\sigma = F_M \cdot \sigma_M + F_C \cdot \sigma_C \quad (3)$$

$$\epsilon_M = \epsilon_{Me} + \epsilon_{Mp} \quad (4)$$

$$\sigma_C = E_C \cdot \epsilon_C \quad (5)$$

$$\sigma_M = E_M \cdot \epsilon_{Me} \quad (6)$$

$$\sigma_M = \sigma_e + k \cdot \epsilon_{Mp}^n \quad \text{si} \quad \sigma_M \geq \sigma_e \quad (7)$$

En substituant les différentes équations, on obtient le système simplifié suivant, non linéaire, qui ne peut pas être résolu de manière analytique :

$$\begin{cases} \epsilon = F_C \cdot \left[\dfrac{1}{E_C \cdot E_M} \cdot \sigma_e^2 + \dfrac{2 \cdot \sigma_e}{E_C} \cdot \left(\dfrac{\sigma_M - \sigma_e}{k} \right)^{\frac{1}{n}} + \dfrac{2 \cdot k}{(n+1) \cdot E_C} \cdot \left(\dfrac{\sigma_M - \sigma_e}{k} \right)^{\frac{(n+1)}{n}} \right] + F_M \cdot \left(\dfrac{\sigma_M - \sigma_e}{k} \right)^{\frac{1}{n}} + \dfrac{F_M}{E_M} \cdot \sigma_M \\ \sigma = E_C \cdot F_C \cdot \left[\dfrac{1}{E_C \cdot E_M} \cdot \sigma_e^2 + \dfrac{2 \cdot \sigma_e}{E_C} \cdot \left(\dfrac{\sigma_M - \sigma_e}{k} \right)^{\frac{1}{n}} + \dfrac{2 \cdot k}{(n+1) \cdot E_C} \cdot \left(\dfrac{\sigma_M - \sigma_e}{k} \right)^{\frac{(n+1)}{n}} \right] + F_M \cdot \sigma_M \end{cases} \quad (12)$$

Annexe 19 : Loi de comportement d'un composite métal / céramique dispersé avec hypothèse d'homogénéisation type pseudo-Iso-W

L'hypothèse d'homogénéisation postule une répartition égale de l'énergie de déformation élastique dans les deux phases : $\eta_M = \eta_C$, équivalent à $\frac{1}{2}\cdot\sigma_M\cdot\epsilon_{Me} = \frac{1}{2}\cdot\sigma_C\cdot\epsilon_C$ d'où $\epsilon_{Me} = \left(\frac{E_C}{E_M}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\epsilon_C$ (13).

$$\epsilon = F_M\cdot\epsilon_M + F_C\cdot\epsilon_C \quad (2)$$

$$\sigma = F_M\cdot\sigma_M + F_C\cdot\sigma_C \quad (3)$$

$$\epsilon_M = \epsilon_{Me} + \epsilon_{Mp} \quad (4)$$

$$\sigma_C = E_C\cdot\epsilon_C \quad (5)$$

$$\sigma_M = E_M\cdot\epsilon_{Me} \quad (6)$$

$$\sigma_M = \sigma_e + k\cdot\epsilon_{Mp}^n \quad \text{si} \quad \sigma_M \geq \sigma_e \quad (7)$$

Premier cas : déformation élastique du métal ((7) n'est pas valide et ϵ_{Mp} est nul)

(13) et (2) donnent : $\epsilon = \left(F_M\cdot\left(\frac{E_C}{E_M}\right)^{\frac{1}{2}} + F_c\right)\cdot\epsilon_C$ (14)

(13), (2), (4) et (5) donnent : $\sigma = \left(F_M\cdot E_M\cdot\left(\frac{E_C}{E_M}\right)^{\frac{1}{2}} + F_C\cdot E_C\right)\cdot\epsilon_C$ (15)

et finalement avec (14) et (15) : $\boxed{\sigma = \left(\frac{F_M\cdot E_M\cdot E_C^{\frac{1}{2}} + F_C\cdot E_C\cdot E_M^{\frac{1}{2}}}{F_M\cdot E_C^{\frac{1}{2}} + F_C\cdot E_M^{\frac{1}{2}}}\right)\cdot\epsilon}$

Second cas : plasticité du métal

d'après (2) et (4) : $\epsilon = F_M\cdot(\epsilon_{M_e} + \epsilon_{M_p}) + F_c\cdot\epsilon_C$

avec (6) et (13) : $$\epsilon = F_M \cdot \left(\epsilon_{M_p} + \frac{\sigma_M}{E_M} \right) + \frac{F_C}{(E_M \cdot E_C)^{\frac{1}{2}}} \cdot \sigma_M$$

en prenant en compte (7) : $$\epsilon = F_M \cdot \left[\left(\frac{\sigma_M - \sigma_e}{k} \right)^{\frac{1}{n}} + \frac{\sigma_M}{E_M} \right] + \frac{F_C}{(E_M \cdot E_C)^{\frac{1}{2}}} \cdot \sigma_M \quad (16)$$

De même, avec (3), (5) et (13) : $$\sigma = F_M \cdot \sigma_M + F_C \cdot E_C \cdot \left(\frac{E_M}{E_C} \right)^{\frac{1}{2}} \epsilon_{M_e}$$

D'où, avec (6) : $$\sigma = \left(F_M + \frac{F_C \cdot (E_C \cdot E_M)^{\frac{1}{2}}}{E_M} \right) \cdot \sigma_M \quad (17)$$

Et en combinant (16) et (17) :

$$\boxed{\epsilon = \frac{1}{(E_M \cdot E_C)^{\frac{1}{2}}} \cdot \left(\frac{F_M \cdot E_C^{\frac{1}{2}} + F_C \cdot E_M^{\frac{1}{2}}}{F_C \cdot E_C^{\frac{1}{2}} + F_M \cdot E_M^{\frac{1}{2}}} \right) \cdot \sigma + F_M \cdot \left[\frac{E_M^{\frac{1}{2}}}{k \cdot (F_M \cdot E_M^{\frac{1}{2}} + F_C \cdot E_C^{\frac{1}{2}})} \cdot \sigma - \frac{\sigma_e}{k} \right]^{\frac{1}{n}}}$$

Annexe 20 : Loi de comportement d'un composite métal / céramique dispersé avec hypothèse d'homogénéisation type Eshelby

L'hypothèse d'homogénéisation postule une forme particulière du champ de contraintes dans le matériau qui constitue la matrice; on a donc une relation entre la contrainte appliquée à l'infini sur la matrice et celle ressentie dans l'inclusion : $$\sigma_I = \frac{K_I \cdot (3 \cdot K_m + 4 \cdot \mu_m)}{K_m \cdot (3 \cdot K_I + 4 \cdot \mu_m)} \cdot \sigma_\infty \quad (18)$$

Il y a donc deux possibilités pour l'application de cette relation car la matrice peut être céramique ou métallique.

- Matrice céramique et inclusions métalliques :

$$\text{(18) se traduit par} \quad \sigma_M = \frac{K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_C)}{K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_C)} \cdot \sigma \quad (19)$$

Les équations suivantes restent les mêmes :

$$\epsilon = F_M \cdot \epsilon_M + F_C \cdot \epsilon_C \quad (2)$$

$$\sigma = F_M \cdot \sigma_M + F_C \cdot \sigma_C \quad (3)$$

$$\epsilon_M = \epsilon_{Me} + \epsilon_{Mp} \quad (4)$$

$$\sigma_C = E_C \cdot \epsilon_C \quad (5)$$

$$\sigma_M = E_M \cdot \epsilon_{Me} \quad (6)$$

$$\sigma_M = \sigma_e + k \cdot \epsilon_{Mp}^n \quad \text{si} \quad \sigma_M \geq \sigma_e \quad (7)$$

Premier cas : déformation élastique du métal, où l'on se ramène au cas classique de l'inclusion d'Eshelby

(19) et (6) donnent $$E_M \cdot \epsilon_M = \frac{K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_C)}{K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_C)} \cdot \sigma$$

en prenant en compte (2) : $$E_M \cdot \left(\frac{\epsilon - F_C \cdot \epsilon_C}{F_M} \right) = \frac{K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_C)}{K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_C)} \cdot \sigma$$

et avec (5) : $$\frac{E_M}{F_M}\cdot\left(\epsilon-\frac{F_C}{E_C}\cdot\sigma_C\right)=\frac{K_M\cdot(3\cdot K_C+4\cdot\mu_C)}{K_C\cdot(3\cdot K_M+4\cdot\mu_C)}\cdot\sigma \quad (20)$$

De plus, (19) et (3) donnent $$F_C\cdot\sigma_C=\left(1-\frac{F_M\cdot K_M\cdot(3\cdot K_C+4\cdot\mu_C)}{K_C\cdot(3\cdot K_M+4\cdot\mu_C)}\right)\cdot\sigma \quad (21)$$

D'où, en combinant (20) et (21) : $$\boxed{\epsilon=\left[\frac{1}{E_C}+\frac{F_M\cdot K_M\cdot(3\cdot K_C+4\cdot\mu_C)}{K_C\cdot(3\cdot K_M+4\cdot\mu_C)}\cdot\left(\frac{1}{E_M}-\frac{1}{E_C}\right)\right]\cdot\sigma}$$

Second cas : plasticité du métal

(19) et (3) donnent $$\left(\frac{\sigma-F_C\cdot\sigma_C}{F_M}\right)=\frac{K_M\cdot(3\cdot K_C+4\cdot\mu_C)}{K_C\cdot(3\cdot K_M+4\cdot\mu_C)}\cdot\sigma$$

en prenant en compte (5) $$F_C\cdot E_C\cdot\epsilon_C=\left[1-\frac{F_M\cdot K_M\cdot(3\cdot K_C+4\cdot\mu_C)}{K_C\cdot(3\cdot K_M+4\cdot\mu_C)}\right]\cdot\sigma$$

avec (2) $$E_C\cdot(\epsilon-F_M\cdot\epsilon_M)=\left[1-\frac{F_M\cdot K_M\cdot(3\cdot K_C+4\cdot\mu_C)}{K_C\cdot(3\cdot K_M+4\cdot\mu_C)}\right]\cdot\sigma$$

(4) donne $$E_C\cdot(\epsilon-F_M\cdot(\epsilon_{M_e}+\epsilon_{M_p}))=\left[1-\frac{F_M\cdot K_M\cdot(3\cdot K_C+4\cdot\mu_C)}{K_C\cdot(3\cdot K_M+4\cdot\mu_C)}\right]\cdot\sigma$$

avec (6) et (7) $$E_C\cdot\left[\epsilon-F_M\cdot\left(\frac{\sigma_M}{E_M}+\left(\frac{\sigma_M-\sigma_e}{k}\right)^{(\frac{1}{n})}\right)\right]=\left[1-\frac{F_M\cdot K_M\cdot(3\cdot K_C+4\cdot\mu_C)}{K_C\cdot(3\cdot K_M+4\cdot\mu_C)}\right]\cdot\sigma$$

enfin, (19) permet d'obtenir la loi de comportement :

$$\boxed{\epsilon=\left[\frac{1}{E_C}+\frac{F_M\cdot K_M\cdot(3\cdot K_C+4\cdot\mu_C)}{K_C\cdot(3\cdot K_M+4\cdot\mu_C)}\cdot\left(\frac{1}{E_M}-\frac{1}{E_C}\right)\right]\cdot\sigma+F_M\cdot\left[\frac{(3\cdot K_C+4\cdot\mu_C)}{k\cdot K_C\cdot(3\cdot K_M+4\cdot\mu_C)}\cdot\sigma-\frac{\sigma_e}{k}\right]^{(\frac{1}{n})}}$$

- Matrice métallique et inclusions céramiques :

(18) se traduit par $$\sigma_C=\frac{K_C\cdot(3\cdot K_M+4\cdot\mu_M)}{K_M\cdot(3\cdot K_C+4\cdot\mu_M)}\cdot\sigma \quad (22)$$

Les équations suivantes restent les mêmes :

$$\epsilon = F_M \cdot \epsilon_M + F_C \cdot \epsilon_C \quad (2)$$

$$\sigma = F_M \cdot \sigma_M + F_C \cdot \sigma_C \quad (3)$$

$$\epsilon_M = \epsilon_{Me} + \epsilon_{Mp} \quad (4)$$

$$\sigma_C = E_C \cdot \epsilon_C \quad (5)$$

$$\sigma_M = E_M \cdot \epsilon_{Me} \quad (6)$$

$$\sigma_M = \sigma_e + k \cdot \epsilon_{Mp}^n \quad \text{si} \quad \sigma_M \geq \sigma_e \quad (7)$$

Premier cas : déformation élastique du métal, où l'on se ramène au cas classique de l'inclusion d'Eshelby (déjà calculé pour le composite inverse précédemment) :

$$\boxed{\epsilon = \left[\frac{1}{E_M} + \frac{F_C \cdot K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_M)}{K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_M)} \cdot \left(\frac{1}{E_C} - \frac{1}{E_M} \right) \right] \cdot \sigma}$$

Second cas : plasticité du métal

(22) et (5) donnent $E_C \cdot \epsilon_C = \frac{K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_M)}{K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_M)} \cdot \sigma$

en prenant en compte (2) $\frac{E_C}{F_C} \cdot (\epsilon - F_M \cdot \epsilon_M) = \frac{K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_M)}{K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_M)} \cdot \sigma$

avec (4) $\frac{E_C}{F_C} \cdot \left[\epsilon - F_M \cdot (\epsilon_{M_e} + \epsilon_{M_p}) \right] = \frac{K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_M)}{K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_M)} \cdot \sigma$

en ajoutant (6) et (7), on a($\frac{E_C}{F_C} \cdot \left[\epsilon - F_M \cdot \left(\frac{\sigma_M}{E_M} + \left(\frac{\sigma_M - \sigma_e}{k} \right)^{(\frac{1}{n})} \right) \right] = \frac{K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_M)}{K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_M)} \cdot \sigma$ 23)

De plus (3) et (22) donnent

$$\sigma_M = \left(\frac{1}{F_M} - \frac{F_C}{F_M} \cdot \frac{K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_M)}{K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_M)} \right) \cdot \sigma \quad (24)$$

D'où, en combinant (23) et (24), on obtient la loi de comportement :

$$\epsilon = \left[\frac{1}{E_M} + \frac{F_C \cdot K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_M)}{K_M \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_M)} \cdot \left(\frac{1}{E_C} - \frac{1}{E_M} \right) \right] \cdot \sigma$$

$$+ F_M \cdot \left[\frac{1}{F_M \cdot k} \left(1 - \frac{F_C \cdot (3 \cdot K_C + 4 \cdot \mu_C)}{K_C \cdot (3 \cdot K_M + 4 \cdot \mu_C)} \right) \cdot \sigma - \frac{\sigma_e}{k} \right]^{(\frac{1}{n})}$$

Annexe 21 : Modes de chargement d'une fissure

Les modes de chargement d'une fissure sont les différents types de contraintes susceptibles de conduire à la propagation d'une fracture dans un matériau. On distingue trois modes différents (voir Figure 85 extraite de (Wikipedia, the free encyclopedia 2009) et (Schneider 1991)) :

- Mode I : qualifié de mode d'ouverture ou de tension, il correspond à une déformation globale normale au plan de la fissure. Dans le cas de la propagation d'une fissure dans un matériau fragile, il s'agit du mode le plus favorable à l'endommagement (Boch & Fantozzi pas de date).

- Mode II : aussi appelé mode de glissement ou de cisaillement; dans ce cas, le déplacement est dans le plan de la fissure, avec une direction perpendiculaire au front de cette dernière.

- Mode III : le mode de déchirement correspond à un déplacement est dans le plan de la fissure, dans la direction du front de cette dernière.

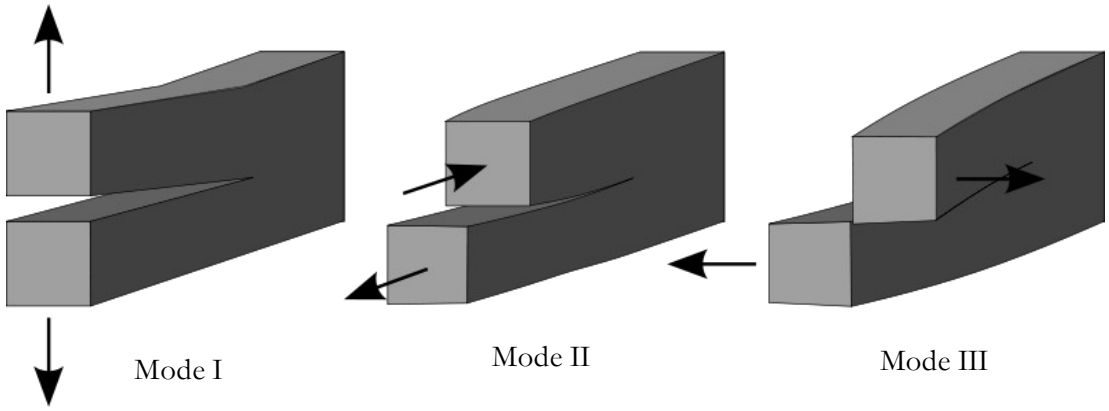
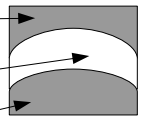
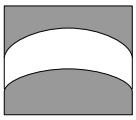
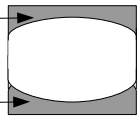
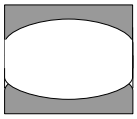
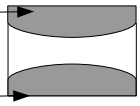
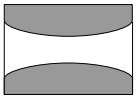
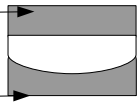
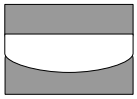
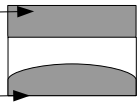
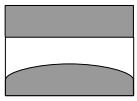


Figure 86 : Modes de chargement d'une fissure

Annexe 22 : Fissuration à vert d'échantillons multicouches acier inoxydable / alumine (2% d'ajouts organiques, 2/3 PVA + 1/3 PEG)

Résultats d'examen à la loupe binoculaire après compaction et après déliantage.

Architecture utilisée	Type d'interfaces	État après compaction	Type de déliantage	État après déliantage
316L : 3,5 g Alumine : 2,5 g 316L : 3,5 g 	Tassées courbes	Fissure Ø 	400°C - air	Délamination des couches
316L : 3,5 g Alumine : 2,5 g 316L : 3,5 g 	Tassées courbes	Fissure Fissure 	400°C - air	Délamination des couches
316L : 3,5 g Alumine : 2,5 g 316L : 3,5 g 	Tassées courbes	Ø Ø 	400°C - air	Délamination des couches
316L : 3,5 g Alumine : 2,5 g 316L : 3,5 g 	Tassée courbe + tassée plane	Ø Fissure 	400°C - air	Délamination des couches
316L : 3,5 g Alumine : 2,5 g 316L : 3,5 g 	Tassée courbe + tassée plane	Ø Ø 	400°C - air	Délamination des couches