



**HAL**  
open science

# Propriétés réfractaires des composites céramiques alumine-nitriture de bore

Alain Abreal

► **To cite this version:**

Alain Abreal. Propriétés réfractaires des composites céramiques alumine-nitriture de bore. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1994. Français. NNT : . tel-01163637

**HAL Id: tel-01163637**

**<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01163637>**

Submitted on 15 Jun 2015

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

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

N° d'ordre : 103 TD

**THESE**

présentée

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR EN SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX**

de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris  
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

par

**Alain ABREAL**

**PROPRIETES REFRACTAIRES  
DES  
COMPOSITES CERAMIQUES  
ALUMINE-NITRURE DE BORE**

Soutenue le 17 janvier 1994 à Saint-Etienne

**Composition du jury:**

**M. G. BERANGER**

*Président et Rapporteur*  
Professeur, Univ. Tech. de Compiègne

**Mlle F. NARDOU**

*Rapporteur*  
Professeur, Université de Limoges

**MMe D. GOEURIOT**

Chargée de recherche, E.N.S. des Mines  
de St-Etienne

**M. M. BOUSSUGE**

Docteur habilité, E.N.S. Mines de Paris

**M. J. SCHOENNAHL**

Docteur Ingénieur, Directeur de Recherche  
Réfractaires hors verrerie, Saint-Gobain  
Directeur de recherche, E.N.S. des Mines  
de St-Etienne

**M. F. THEVENOT**



N° d'ordre : 103 TD

**THESE**

présentée

pour obtenir le titre de

ÉCOLE NATIONALE  
SUPERIEURE DES MINES  
158 cours Auriol  
42023 ST-ETIENNE CEDEX 2

**C.I.D.E.M.**

**DOCTEUR EN SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX**

de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris  
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

par

**Alain ABREAL**

**PROPRIETES REFRACTAIRES  
DES  
COMPOSITES CERAMIQUES  
ALUMINE-NITRURE DE BORE**

Soutenue le 17 janvier 1994 à Saint-Etienne



**Composition du jury:**

**M. G. BERANGER**

*Président et Rapporteur*  
Professeur, Univ. Tech. de Compiègne

**Mlle F. NARDOU**

*Rapporteur*  
Professeur, Université de Limoges

**MMe D. GOEURIOT**

Chargée de recherche, E.N.S. des Mines  
de St-Etienne

**M. M. BOUSSUGE**

Docteur habilité, E.N.S. Mines de Paris

**M. J. SCHOENNAHL**

Docteur Ingénieur, Directeur de Recherche  
Réfractaires hors verrerie, Saint-Gobain

**M. F. THEVENOT**

Directeur de recherche, E.N.S. des Mines  
de St-Etienne

1942

1942

# ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	HIRTZMAN
Directeur de la recherche	:	M. Michel	SOUSTELLE
Directeur de l'enseignement et de la formation	:	M. Albert	MATHON
Secrétaire général	:	M. Jean.Claude	PIATEK

## PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

**C.I.D.E.M.**

## PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

MM.	DIBENEDETTO	Dominique	Génie des procédés
	PRADEL	Jean	Sciences humaines
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

## DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

## MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés

## PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

## PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

MM.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales)
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)



Ce travail a été réalisé à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, au sein de l'Équipe de Céramiques Spéciales du Département de Matériaux sous la direction de Madame Dominique GOURIOT que je remercie vivement pour son aide et sa disponibilité, et surtout pour sa collaboration lors de discussions vives, mais très productives.

Je remercie Monsieur, G. BERANGER d'avoir accepté d'être le président du jury ainsi que Mlle F. NARDOU, tous deux rapporteurs, pour avoir effectué la tâche ingrate d'examiner mon mémoire. Je remercie également Messieurs M. BOUSSUGE et G. SCHOENHIL pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer au jury de ma thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur Patrice GOURIOT, pour ses conseils toujours profitables ainsi que Monsieur François THEVENOT, directeur de recherches et responsable de l'Équipe Céramiques de m'avoir accueilli dans son équipe et d'avoir permis cette collaboration avec l'École Polytechnique de Montréal.

Je tiens en effet à remercier tout particulièrement, le professeur M. RIGAUD du CIREP à Montréal pour son accueil et son soutien pour l'aboutissement de cette étude ainsi que Marin LAÇACE et Bruno ROBERT pour leur aide, indispensable, à la préparation des tests de corrosion.

Également, de grands remerciements à destination de nos techniciens Madame Danielle CHAVANNE et Messieurs René COUTTE et Gaby BRAYET ainsi qu'à notre secrétaire Marie-claude MARTHAIS, dont l'aide et le soutien se sont avérés continuellement efficaces.

Enfin, que mes collègues chercheurs, les deux Eric, Maryse, Françoise, Arielle, Christophe, Jean-François, François, César, Cécile, Carole, Alice, Daniel et Djamal, trouvent ici l'expression de mon amitié pour l'ambiance si agréable qu'ils ont su apporter au cours de ces trois années.





# SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

## CHAPITRE A: Poudres, Matériel et Techniques expérimentales

### A. POUDRES

1. POUDRES DE BASE DES COMPOSITES.....	7
1.1. Alumine	
1.2. Nitrure de bore	
2. REFERENCES DES DIFFERENTS ADDITIFS.....	8

### B. ELABORATION DES COMPOSITES $Al_2O_3$ -BN

1. PREPARATION DES POUDRES COMPOSITES.....	9
1.1. Désintégrateur à ultra-sons	
1.2. Mélangeur à rouleaux	
1.3. Cuves à attrition ou "attriteur"	
1.4. Séchage	
1.5. Tamisage	
2. PRESSAGE A CHAUD.....	11
2.1. Presse à chaud DEGUSSA	
2.1.1. Pressage	
2.1.2. Traitement des données	
2.2. Presse à chaud GOLIATH de LPA INDUSTRIE	
2.1.1. Pressage	
2.1.2. Traitement des données	

### C. CARACTERISATION DES COMPOSITES $Al_2O_3$ -BN

1. PROPRIETES MECANIQUES.....	14
1.1. Usinage et polissage	
1.2. Flexion 3 points	
1.3. Microdureté	
1.4. Module d'Young	
2. ANALYSE MICROSTRUCTURALE AU MEB.....	17
3. DENSITE.....	18
4. RESISTANCE A L'OXYDATION.....	18

5. RESISTANCE AUX CHOCS THERMIQUES.....	19
6. RESISTANCE A LA CORROSION DANS L'ACIER LIQUIDE.....	19
6.1. Produits utilisés	
6.2. Montage	
6.2.1. Le système de chauffe	
6.2.2. Le système de fixation	
6.2.3. Le contrôle de la température	
6.2.3.1. Sonde de température	
6.2.3.2. Régulation de la température	

## **D. METHODOLOGIE DE LA RECHERCHE**

1. INTRODUCTION.....	25
2. DEFINITIONS.....	25
2.1. Facteurs	
2.2. Plan d'expériences	
2.3. Domaine expérimental	
2.4. Matrice d'expériences	
2.5. Réponses	
3. TRAITEMENT MATHEMATIQUE.....	26
4. LIMITATIONS DE LA METHODOLOGIE DE LA RECHERCHE.....	27

## **CHAPITRE B: Elaboration - Frittage**

### **A. ELABORATION DES POUDRES COMPOSITES**

1. DISPERSION.....	31
1.1. Le milieu	
1.2. Les dispersants	
1.2.1. L'ester phosphorique	
1.2.2. Le polyvinyl pyrrolidone (PVP)	
1.3. Dispersion séparée de l'alumine et du BN	
1.4. Conclusion	
2. PROCEDES DE DISPERSION ET DE MELANGE.....	37
2.1. Matrice d'expériences	
2.2. Réponses	
2.3. Résultats	
2.4. Les ultra-sons	
2.5. Séchage et tamisage	
2.6. Plaquettes de BN	
2.6.1. Morphologie et structure du BN	
2.6.2. Influence de la taille des plaquettes	
2.6.2.1. Broyage des plaquettes	
2.6.2.2. Observations des poudres broyées	
2.6.2.3. Influence de la taille des plaquettes sur les propriétés des échantillons AB64	
2.7. Conclusion	

## B. COMPRESSION A CHAUD - DENSIFICATION

1. PHASES DE DENSIFICATION.....	55
2. OPTIMISATION DE LA COMPRESSION A CHAUD.....	58
2.1. Pression	
2.2. Température	
3. ETUDE DES PARAMETRES DE FRITTAGE.....	59
3.1. Tests	
3.2. Poudre	
3.3. Résultats	
3.3.1. Densité	
3.3.2. Résistances mécaniques	
4. INFLUENCE DES CONCENTRATIONS EN ALUMINE ET EN NITRURE DE BORE.....	62
4.1. Introduction	
4.2. Densification	
4.3. Résistance en flexion	
4.4. Microstructures	

## C. ADDITIONS D'AIDES AU FRITTAGE

1. FRITTAGE REACTIF.....	66
1.1. Addition de $B_2O_3$	
1.1.1. Introduction	
1.1.2. Addition de $B_2O_3$ à la poudre composite	
1.2. Addition d' $AlN$ et de $B_2O_3$ - Frittage réactif	
1.2.1. Introduction	
1.2.2. Thermodynamique	
1.2.3. Expériences réalisées	
1.2.4. Résultats	
1.2.5. Interprétation	
1.2.6. Conclusion	
2. ADDITION DE $Y_2O_3$ .....	75
2.1. Intérêt de l'ajout de $Y_2O_3$ - Bibliographie	
2.1.1. Frittage de l'alumine en présence de $Y_2O_3$	
2.1.1.1. Diffusion cationique	
2.1.1.2. Cinétique	
2.1.2. Frittage interagglomérats	
2.1.3. Formation d'ytrogrenat	
2.1.3.1. Réactivité	
2.1.3.2. Microstructure	
2.1.3.4. Résistance du YAG à la corrosion par l'acier liquide	
2.1.4. Conclusion	
2.2. Optimisation du taux d'ajout de $Y_2O_3$	
2.2.1. Préparation des barbotines	
2.2.2. Densification	
2.2.2.1. Densités	
2.2.2.2. Courbes de densification	
2.2.3. Résistance mécanique	

2.2.4. Conclusion-Optimum: Ajout de 0,5 %pds Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
2.3. Etude de la compression à chaud	
2.3.1. Préparation des poudres	
2.3.2. Cycles de compression	
2.3.3. Influences de la pression et de la température sur AB <sub>x</sub> Y <sub>0,1</sub>	
2.3.3.1. Nuance AB73Y <sub>0,1</sub>	
2.3.3.2. Nuance AB82Y <sub>0,1</sub>	
2.3.4. Influences de la pression et de la température sur AB <sub>x</sub> Y <sub>0,5</sub>	
2.3.4.1. Résultats	
2.3.4.2. Interprétation	
2.4. Conclusion	
3. ADDITION DE Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	97
3.1. Echantillons préparés	
3.2. Densification	
3.3. Propriétés mécaniques	
3.3.1. Résistance mécanique	
3.3.2. Module d'Young	
3.4. Conclusion	
<b>D. CONCLUSION.....</b>	<b>100</b>

## CHAPITRE C: Comportement à chaud - Corrosion

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>105</b>
<b>A. OXYDATION</b>	
1. INTRODUCTION.....	106
1.1. Etude bibliographique	
1.2. Etude thermodynamique	
1.3. Tests d'oxydation	
2. OXYDATION DES COMPOSITES SANS AJOUT.....	110
2.1. Oxydation en montée de température	
2.2. Oxydation isotherme	
2.2.1. Analyse des surfaces oxydées	
2.2.2. Cinétiques d'oxydation	
2.2.3. Interprétation - Mécanismes d'oxydation	
2.2.3.1. Parallèlement à l'axe de pression	
2.2.3.1.1. Ouverture des fissures	
2.2.3.1.2. Origine de la microstructure et réactivité du B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
2.2.3.1.3. Oxydation	
2.2.3.2. Perpendiculairement à l'axe de pression	
2.3. Conclusion	

<b>3. OXYDATION DES COMPOSITES ALUMINE-BN DOPES.....</b>	<b>123</b>
3.1. Additifs choisis	
3.2. Elaboration et propriétés des échantillons dopés	
3.3. Oxydation isotherme	
3.3.1. Courbes thermogravimétriques	
3.3.2. Epaisseurs des couches oxydées	
3.4. Interprétation de l'influence des ajouts sur l'oxydation	
3.4.1. Addition de chaux	
3.4.2. Addition de silice	
3.4.3. Addition d'oxyde d'yttrium	
3.4.3.1. Cinétiques d'oxydation	
3.4.3.2. Mécanismes	
3.4.3.2.1. Perpendiculairement à l'axe de pression	
3.4.3.2.2. Parallèlement à l'axe de pression	
3.4.4. Addition d'oxyde de néodyme	
3.4.4.1. Oxydation sous oxygène	
3.4.4.2. Oxydation sous air	
3.4.4.3. Mécanismes	
3.4.4.3.1. $\text{NdAlO}_3$ : catalyseur de l'oxydation	
3.4.4.3.2. Dissolution de l'alumine par le composé NAB	
3.5. Conclusion	

## **B. CORROSION PAR L'ACIER ET LE LAITIER**

<b>1. CORROSION DES COMPOSITES SANS AJOUT.....</b>	<b>147</b>
1.1. Résultats	
1.1.1. Influence des teneurs en alumine et BN	
1.1.2. Influence de la porosité	
1.2. Interprétation	
1.2.1. Dissolution de l'alumine dans le laitier	
1.2.1.1. Bibliographie	
1.2.1.2. Application à la corrosion par le laitier	
1.2.2. Corrosion chimique de l'acier sur les composites sans ajout	
1.2.2.1. Oxydation du BN par $\text{FeO}$	
1.2.2.2. Formation de la phase spinelle $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	
1.2.3. Mécanisme de corrosion à l'interface acier-laitier	
1.3. Conclusion	
<b>2. CORROSION DES COMPOSITES DOPES.....</b>	<b>156</b>
2.1. Addition d' $\text{AlN}$ et de $\text{B}_2\text{O}_3$	
2.2. Addition de silice	
2.2.1. Choc thermique	
2.2.2. Perte de matière	
2.2.3. Remarque	
2.3. Addition de chaux	
2.4. Addition d'oxyde d'yttrium	
2.5. Addition d'oxyde de néodyme	
<b>3. CONCLUSION.....</b>	<b>164</b>

## **C. CHOCS THERMIQUES**

1. INTRODUCTION.....	164
1.1. Analyse thermo-élastique	
1.2. Analyse énergétique	
1.3. Microfissuration	
1.4. Application	
2. DETERMINATION EXPERIMENTALE DE $\Delta T_c$ .....	170
2.1. Tests	
2.2. Résultats et interprétation	
3. CONCLUSION.....	173
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>175</b>

**CONDENSE**

La sidérurgie canadienne, désireuse de construire une chaîne de production d'acier bas carbone par coulée continue horizontale a lancé un projet d'étude, notamment sur des produits susceptibles de résister au cours de cette application, comme les composites alumine-nitride de bore.

Dans un premier temps, il s'agissait d'élaborer de tels composites dont les caractéristiques intéressantes de résistances à la corrosion et aux chocs thermiques étaient déjà connues. Puis, il fallait déterminer le comportement à chaud de ces composites céramiques en vue de leur utilisation future. De plus, plusieurs additions d'oxydes ont été effectuées afin d'améliorer les propriétés de ces matériaux.

Pour maintenir le coût des composites céramiques à un niveau acceptable, le travail a été effectué sur des poudres industrielles, de l'alumine PECHINEY P 772 SB et du nitride de bore hexagonal GREPSI.

Après avoir déterminé le milieu liquide des barbotines, l'azéotrope butanone-éthanol ainsi que des dispersants suffisamment efficaces, 0,8%pds ( $/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) d'ester phosphorique pour la barbotine d'alumine et 2%pds de Polyvinyl Pyrrolidone ( $/\text{BN}$ ) pour la barbotine de nitride de bore. Plusieurs plans d'expériences ont été menés pour optimiser la qualité de la poudre de nitride de bore après broyage ainsi que les temps de mélange des barbotines en fonction du matériel dont dispose le laboratoire. Les résultats ont montré qu'il faut partir d'une poudre homogène de BN (dont les plaquettes mesurent environ  $4 \mu\text{m}$ , en fonction de la poudre GREPSI initiale) et avoir un cycle de mélange de près de 48 heures afin d'obtenir, après compression à chaud, des échantillons homogènes dont la cohésion est assurée par une matrice stratifiée d'alumine qui enferme les plaquettes de BN. La compression à chaud est, en effet, le seul moyen d'obtenir une densification et des résistances mécaniques suffisantes. Les poudres sont pressées à chaud à  $1750^\circ\text{C}$  sous 40 MPa en atmosphère d'azote.

Les densifications peuvent être accrues par l'adjonction d'additifs. Ainsi, l'adjonction d' $\text{AlN}$  et de  $\text{B}_2\text{O}_3$  permet d'augmenter les densités par frittage réactif de ces additifs, mais il y a apparition de phases secondaires, l'oxynitride d'aluminium  $\gamma \text{AlON}$  et le borate d'aluminium  $9 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ . L'addition d'oxyde d'yttrium est plus intéressante car elle permet d'accroître la densification et la résistance mécanique de ces composites tout en



permettant d'abaisser de 200 °C la température de compression à chaud, et ce avec un taux de seulement 0,5 %pds d'oxyde d'yttrium par rapport à l'alumine.

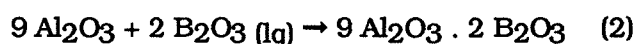
La caractérisation des composites alumine-nitride de bore, en vue de leur utilisation dans la fabrication de l'acier s'est déroulée en trois étapes en fonction des tests effectués.

- L'analyse en thermogravimétrie a montré que ces composites s'oxydaient à partir de 1100°C. Les analyses en diffraction des rayons X décrivent ce mécanisme en deux étapes successives:

- oxydation du nitride de bore



- réaction entre le  $\text{B}_2\text{O}_3$  formé et l'alumine pour former le composé  $9 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$  (A9B2):



La cristallisation de l'A9B2 s'accompagne d'une forte augmentation de volume qui ouvre des fissures sur l'atmosphère. De plus, il y a également apparition d'une porosité ouverte très importante entre les barrettes d'A9B2, qui laisse également passer l'oxygène. Ces phénomènes engendrent ainsi une oxydation au coeur du matériau.

L'étude de l'oxydation a consisté à déterminer les mécanismes mis en jeu, et notamment l'influence de l'orientation des plaquettes de BN. En effet, si l'oxydation a lieu parallèlement à l'axe de pression de la compression à chaud, il y a effectivement formation de cristaux d'A9B2 dans la totalité de la couche oxydée. Mais, si l'oxydation a lieu dans la direction orthogonale à cet axe de pression, l'oxydation des plaquettes de nitride de bore est alors plus rapide et il y a formation d'une grande quantité de  $\text{B}_2\text{O}_3$  liquide, qui migre en surface, où il n'y a pas assez d'alumine pour consommer la totalité du  $\text{B}_2\text{O}_3$  en A9B2. Cet excès de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , liquide dès 470°C obture la porosité ouverte et stoppe alors l'oxydation des composites.

Différents oxydes, silice, chaux, oxydes d'yttrium et de néodyme ont alors été ajoutés pour tenter de réduire la formation d'A9B2, en stabilisant l'alumine sous d'autres composés respectifs, la mullite, des aluminates de chaux, l'yttrigrenat ou encore l'aluminate de

néodyme. Les études cinétiques et phénoménologiques effectuées à 1300°C, sous oxygène et sous air, ont montré que, hormis l'oxyde de néodyme, l'addition de ces oxydes diminue sensiblement le taux d'oxydation parallèlement à l'axe de pression, essentiellement par formation d'une couche liquide protectrice. L'oxydation des composites dopés par l'oxyde de néodyme est catastrophique dans l'oxygène et, bien qu'étant plus faible, elle est encore plus rapide que pour les échantillons non dopés dans l'air confiné.

Les études de résistance à la corrosion ont été effectuées à l'Ecole Polytechnique de Montréal, chez le professeur RIGAUD, dans l'acier liquide 1008 avec un laitier à base de chaux et de silice, particulièrement corrosif envers l'alumine du composite. Ces tests ont été effectués à 1580°C en étudiant simultanément les effets de corrosion chimique et d'érosion en mettant l'acier en mouvement grâce à un chauffage inductif, et en faisant tourner les échantillons. Ils ont montré que la teneur en alumine ne doit pas excéder 50 %vol afin de limiter la dissolution par le laitier. Les différents oxydes testés en résistance à l'oxydation ont également été étudiés en corrosion. Dans ce cas de figure, c'est l'oxyde de néodyme qui s'avère le plus bénéfique car il y a formation d'un verre azoté ( $\text{Nd}_2\text{AlO}_3\text{N}$ ), visqueux et protecteur, que la faible pression partielle d'oxygène dans l'acier (environ  $10^{-8}$  atm) ne parvient pas à oxyder. Les autres oxydes, qui formaient des couches liquides protectrices en oxydation, s'avèrent moins bons que les composites non dopés car ces phases liquides sont éliminées dans l'acier et le laitier et ne protègent donc plus le matériau.

De plus, les phases obtenues par réaction entre l'alumine et ces oxydes lors de la compression à chaud, diminuent la résistance des composites à la fissuration, provoquée par le choc thermique ascendant lors de leur trempe dans l'acier en fusion.

Enfin les tests de chocs thermiques par trempe à l'huile n'ont pas permis d'endommager les composites, même pour des trempes de 1200°C. Au contraire, il semble même que le traitement thermique subi par les échantillons dopés par  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , lors des tests de chocs thermiques, chauffage à 1200°C dans l'air en 30 minutes, puis trempe dans l'huile, permette une vitrification de la surface, qui peut cicatriser les endommagements subis par le matériau.

Cette étude a donc permis de déterminer une nuance optimale 60 %pds alumine-40%pds BN dont l'aptitude à la tenue à la corrosion est très bonne. De plus, l'addition de différents oxydes apporte de nets avantages:

- l'oxyde d'yttrium permet de densifier plus aisément les composites.
- l'oxyde d'yttrium décroît significativement le taux d'oxydation par formation d'une couche vitreuse en surface.

- l'oxyde de néodyme améliore très nettement la résistance à la corrosion dans l'acier liquide par formation d'un verre azoté.

## INTRODUCTION

La mise en forme de l'acier nécessite l'utilisation de produits réfractaires qui, non seulement doivent résister à 1600°C mais encore posséder de bonnes propriétés de résistance à la corrosion par les métaux liquides et une bonne résistance aux chocs thermiques. Aujourd'hui, la coulée continue remplace peu à peu la sidérurgie dite conventionnelle. De nouveaux problèmes liés à ce mode d'élaboration, ont également apparus. C'est pourquoi J. POIRIER, G. PROVOST, M.C. KAERLE et D. MANSUY (ref. 1) ont établi un récapitulatif des différentes exigences de la coulée continue. Les pièces sont soumises à 4 grands types de sollicitations:

- l'usure du canal de coulée
- le processus d'engraissement
- la corrosion de l'insert de la busette par la poudre de lingotière
- l'oxydation lors du préchauffage et au cours de la coulée

Du point de vue des matériaux, la busette, par exemple, peut être érodée par la coulée par décrochage de matière, ou bien oxydée par des gaz issus de la désoxydation de l'acier. Pour limiter ce problème, il est possible de rajouter une couverture de poudre (laitier) afin de limiter l'oxydation de l'acier. Mais ce laitier introduit de nouveaux mécanismes de corrosion, notamment la dissolution du matériau, principalement à l'interface acier-laitier.

Enfin, pour ne pas endommager le matériau réfractaire par un choc thermique trop violent, lors du passage de l'acier et pour que ce dernier ne soit pas figé dans un "point froid", il est nécessaire de préchauffer les pièces de coulée. Or ce préchauffage peut également détériorer le matériau par oxydation.

Toutes ces exigences limitent singulièrement le nombre de produits postulants pour la coulée continue de l'acier. Ils doivent en résumé, posséder les propriétés suivantes:

- une surface qui limite la formation de bouchons
  - soit par formation de phases fusibles qui peuvent être érodées
  - soit grâce à la propriété de non-mouillabilité par les métaux fondus

- un des constituants doit être suffisamment résistant pour que l'usure de la pièce autorise une durée de vie suffisante.

Les matériaux qui se prêtent le mieux à cette application sont donc les composites alumine-graphite dont le coût de revient est très attractif.

Toutefois, pour certaines applications spécifiques, comme dans le cas de l'élaboration d'aciers bas carbone, le graphite doit être exclu. Il peut alors être remplacé par le nitrure de bore hexagonal dont les propriétés de non-mouillabilité par les métaux fondus et de résistance aux chocs thermiques, ainsi que son caractère de lubrifiant, sont très semblables à ceux du graphite (ref. 2).

Cette étude va donc traiter des composites alumine-BN qui sont déjà utilisés pour la fabrication d'une bague qui sert de joint pour assurer l'étanchéité entre le four et la lingotière (fig. I1) (ref. 3), en coulée continue horizontale. De tels composites pourraient être envisagés pour d'autres pièces, busette, insert de vanne-tiroir...

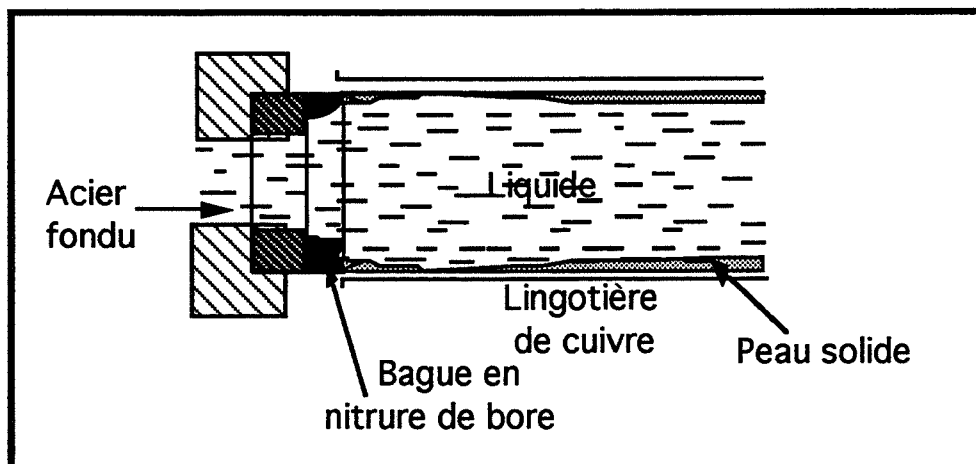


fig. Intro.1: Section en croix d'un moule pour la coulée continue horizontale de l'acier

Après avoir discuté du procédé d'élaboration des poudres composites et notamment, de l'influence de la taille des plaquettes de BN hexagonal, une part importante de ce mémoire traitera de la compression à chaud de ces poudres ainsi que de l'influence de certains ajouts  $AlN-B_2O_3$  pour réaliser du frittage in situ, puis,  $Y_2O_3$  et  $Nd_2O_3$ .

Enfin, la dernière partie présentera les propriétés des composites compte tenu du cahier des charges lié à leur application en coulée continue de l'acier. L'accent sera mis sur leur tenue à l'oxydation, d'abord sans ajout, puis avec des additions d'oxydes  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,

$Y_2O_3$  et  $Nd_2O_3$ . Ces additifs ont pour but de protéger les composites de l'oxydation en formant des composés réfractaires avec l'alumine afin de limiter sa réaction avec l'anhydride borique, produit lors de l'oxydation du nitrure de bore. Les résultats obtenus seront appliqués ensuite, à la tenue des composites avec/sans addition d'oxyde en corrosion ainsi qu'en résistance aux chocs thermiques.

Les tests de corrosion ont été réalisés au CIREP, à l'Ecole Polytechnique de Montréal, dans le cadre d'une collaboration avec l'Equipe Céramiques de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.



# Chapitre A

Poudres, Matériel  
et  
Techniques  
expérimentales





## A. POUDRES

### 1. POUDRES DE BASE DES COMPOSITES

#### 1.1. Alumine

L'alumine employée pour réaliser les différents échantillons de composite alumine-BN nous a été fournie par l'usine d'alumine PECHINEY à Gardanne (France, dept 13) sous la référence P 772 SB.

Il s'agit d'une alumine obtenue selon le procédé Bayer dont les caractéristiques sont les suivantes:

##### Impuretés :

- Na <sub>2</sub> O :	450 ppm
- SiO <sub>2</sub> :	625 ppm
- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	235 ppm
- CaO :	430 ppm

##### Granulométrie :

- Surface BET :	7 m <sup>2</sup> /g
- d50 laser :	0,64 μm

#### 1.2. Nitrure de bore

Le nitrure de bore utilisé est fabriqué par GREPSI (Lyon, France). Ses principales caractéristiques sont:

##### Composition :

- B :	42,6 %
- N :	> 52,0 %
- O <sub>2</sub> :	2,7 %
- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	2,5 %
- H <sub>2</sub> O :	0,5 %

##### Granulométrie :

- Surface BET :	2,4 m <sup>2</sup> /g
- Densité:	2,25

La morphologie du nitrure de bore a été observée au MEB. Il se présente sous forme de plaquettes dont les dimensions sont 8 μm x 0,4 μm (fig. A.1-2).

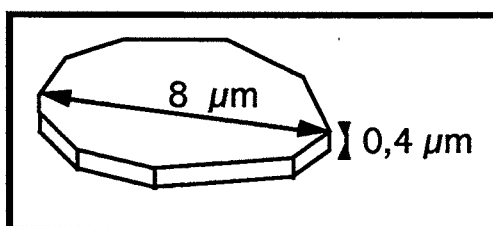


fig. A.1 : Morphologie moyenne des plaquettes de BN

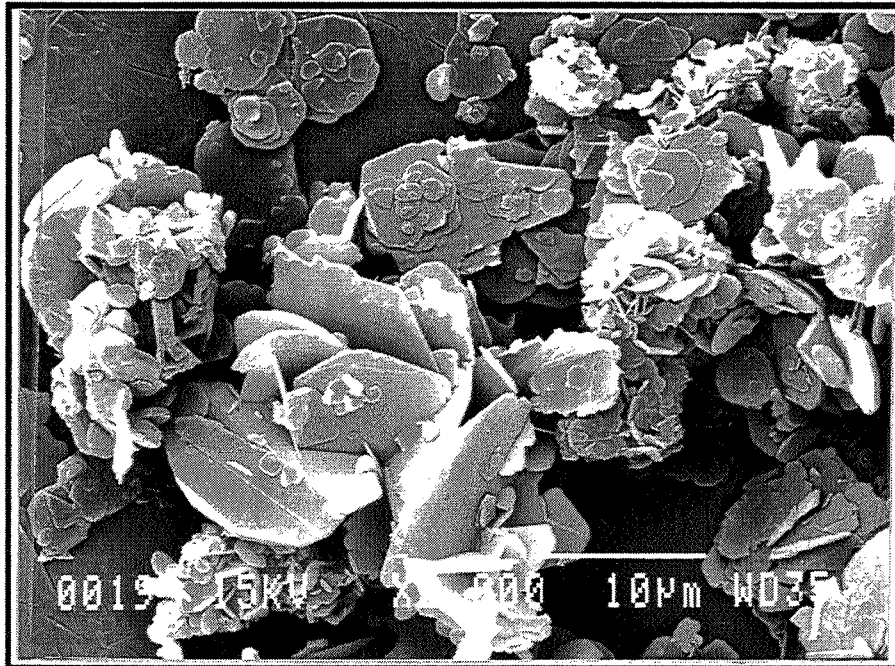


fig. A.2 : Morphologie des plaquettes de BN, photographie MEB

## **2. REFERENCES DES DIFFERENTS ADDITIFS (Tableau A1)**

Voici la liste des différents produits utilisés comme additifs pour le frittage ou pour les résistances à l'oxydation et à la corrosion des composites alumine-nitride de bore:

<b>PRODUIT</b>	<b>REFERENCE</b>
<b>AlN</b>	<b>STARCK - grade C</b>
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>PROLABO</b>
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>RHONE-POULENC</b>
<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>PROLABO - norme RECTAPUR</b>
<b>CaO</b>	<b>PROLABO</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>PROLABO</b>

Tableau A1 : Références des différentes poudres d'additifs

## ***B. ELABORATION DES COMPOSITES $Al_2O_3$ -BN***

### **1. PREPARATION DES POUDRES COMPOSITES**

#### **1.1. Désintégrateur à ultra-sons**

Le rôle du désintégrateur à ultra-sons VIBRA-CELL que nous avons utilisé est complémentaire de celui du mélangeur à rouleaux puisqu'il agit au niveau des agglomérats qu'il détruit. Il facilite ainsi la fixation des dispersants sur les grains des différentes poudres.

Pour cela, il transforme l'énergie électrique de 50 à 60 kHz en énergie ultrasonique à 20 kHz à l'aide d'un transducteur céramique.

Le mouvement est transmis par une sonde en titane qui provoque une succession de compressions dans la barbotine. Un phénomène de cavitation ainsi que des microbulles peuvent apparaître à une fréquence de résonance, en raison des variations locales de pression. Le générateur de 600 W peut fournir des énergies de cavitation de  $600 \text{ W/cm}^2$  au bout de la sonde (pour comparaison l'énergie de cavitation d'un bain à ultra sons est de  $1 \text{ W/cm}^2$ ).

#### **1.2. Mélangeur à rouleaux**

Il s'agit de deux rouleaux parallèles animés d'un mouvement rotatif dont la vitesse est réglable jusqu'à 120 tr/min. Les barbotines sont préparées dans des pots en polyéthylène, dans lesquels on rajoute des billes d'alumine de diamètre 5 mm de manière à remplir le pot à environ 50 % de son volume. Puis on le place sur les rouleaux dont la rotation permet aux billes de décomposer les agglomérats et d'effectuer un mélange de bonne qualité.

#### **1.3 Cuves à attrition ou "attriteur" (fig. A3)**

L'attrition est un mécanisme de cisaillement des grains. Elle sert à broyer les agrégats et les grains afin d'obtenir des poudres fines et de granulométrie homogène. L'appareil que l'on appelle communément "attriteur" (Netzsch type PR 015) est en fait constitué d'une cuve de 500 ml en acier inoxydable (recouverte de polyéthylène pour empêcher la pollution des barbotines par les éléments métalliques de la cuve) et d'un axe rotatif mû par un moteur sur lequel sont fixés six bras, recouverts de manchons en teflon, qui imposent un mouvement

aux billes d'attrition. Ces billes d'alumine de 2 mm de diamètre, ont un mouvement ascendant sur le bord de la cuve et descendant autour de l'axe, auquel s'ajoute une rotation d'ensemble.

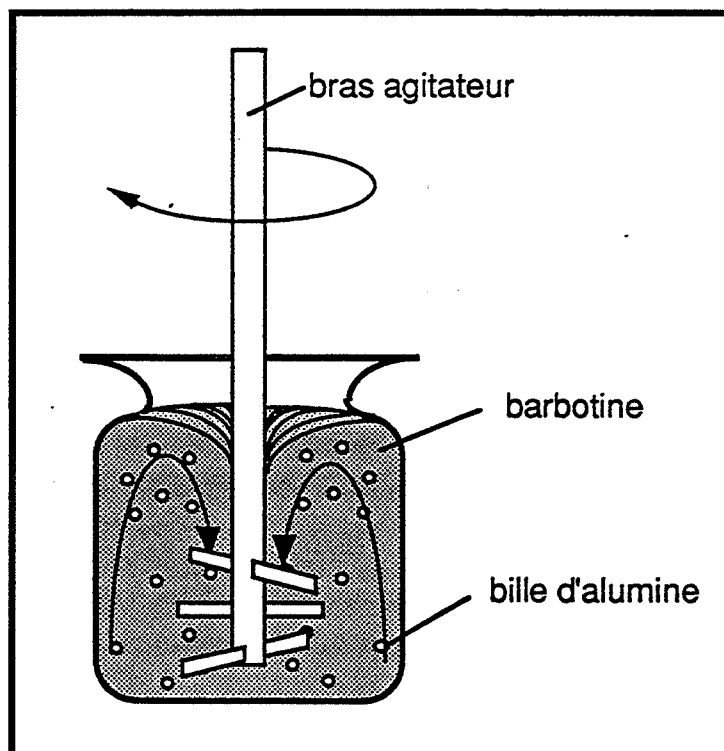


fig. A3: Schéma de l'"attriteur" et mouvement des billes

### **1.4. Séchage**

Le séchage des barbotines est effectué dans une étuve sous vide primaire à 130 °C. Les barbotines sont placées dans des plats en PYREX dont le fond est suffisamment large pour permettre une évaporation rapide du solvant .

### **1.5. Tamisage**

Les premières poudres ont été tamisées à 400  $\mu\text{m}$  mais une étude sur l'influence du tamisage a montré que tamiser plus fin permettait d'améliorer l'homogénéité du composite après frittage de sorte qu'il est effectué, dans ce que l'on appellera le procédé optimisé, à 200  $\mu\text{m}$ .

## **2. PRESSAGE A CHAUD**

La mise en forme et le frittage des composites sont réalisés par compression à chaud. Au laboratoire, nous avons utilisé deux presses à chaud, une presse DEGUSSA pour la plupart des échantillons, elle ne nécessite qu'une quinzaine de grammes pour fournir des échantillons de 20 mm de diamètre et une presse GOLIATH de L.P.A. INDUSTRIE pour obtenir des éprouvettes de dimensions supérieures (45 mm de long) pour les tests de corrosion dans l'acier liquide et les chocs thermiques.

La poudre est placée dans des matrices de graphite dont le diamètre interne est 20 mm pour la presse DEGUSSA et 50 mm pour la GOLIATH, préalablement recouvertes de papier graphite PAPYEX de CARBONE-LORRAINE pour faciliter le démoulage de l'échantillon. La poudre est alors comprimée à froid dans une presse uniaxiale QUIRI sous une pression de 40 MPa.

### **2.1. Presse à chaud DEGUSSA**

#### **2.1.1. Pressage**

La matrice et la poudre sont alors disposées dans une presse DEGUSSA (type VS PgR 7/10) de 30 kW. Un pilotage informatique à l'aide d'un compatible IBM PC XT (OLIVETTI M19 avec le système d'acquisition et de contrôle HP 3497A) permet de réguler la pression à l'aide de vérins pneumatiques jusqu'à une force de 20 kN, ainsi que la température en fixant la puissance du courant électrique dans le résistor de graphite alimenté par un générateur basse tension-haute intensité, qui permet d'atteindre 2200°C. Un flux d'azote est maintenu lors du cycle de compression à chaud pour limiter l'oxydation du BN et protéger le résistor de graphite.

#### **2.1.2 Traitement des données**

L'ordinateur qui pilote la presse reçoit en réponse :

- la température mesurée par un pyromètre à radiation infra-rouge IRCON 22B30 équipé de deux modules d'échelle MODLINE II 9/16 et 15/30 qui couvrent l'intervalle 900°C-3000°C. La mesure est effectuée sur la surface externe de la matrice de carbone. Une seconde visée est possible à l'intérieur même de la matrice à quelques millimètres

de l'échantillon à l'aide d'un pyromètre optique à disparition de filament KELLER type PD 10AF3 (fig. A4), pour éventuellement corriger la température programmée. L'écart entre la température imposée et celle mesurée varie d'une manipulation à l'autre (gradient de température, vieillissement du résistor...) mais le programme de pilotage nous permet d'apporter des rectifications sur la température.

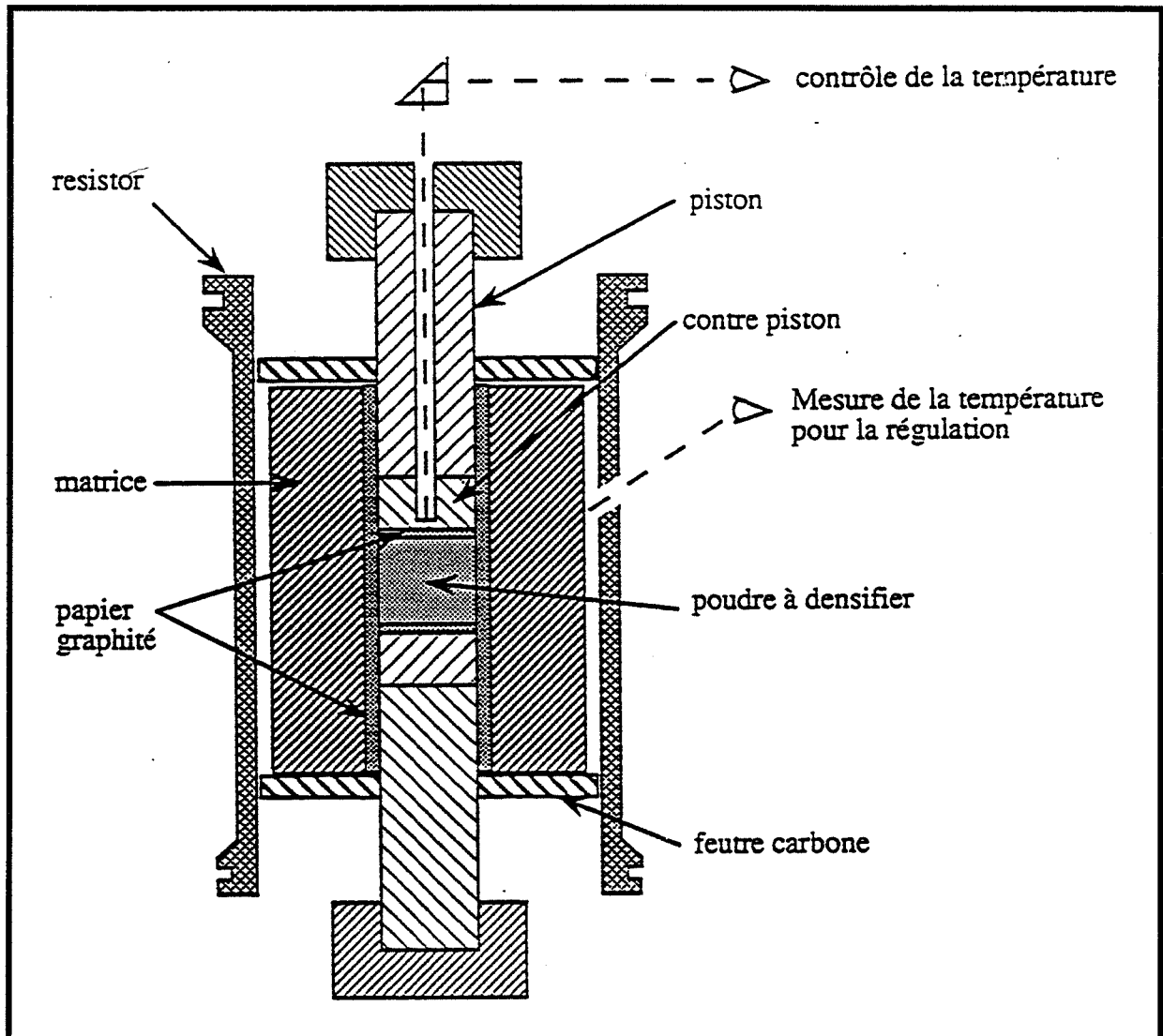


fig. A4 : Intérieur de la presse et prises de température

- le retrait de l'échantillon au cours de la compression grâce à un capteur de déplacement linéaire inductif IFELEC L50R alimenté par un module IFELEC GDL. Le capteur permet un suivi dilatométrique de l'ensemble échantillon et pistons et délivre une tension de 0 à 2 V selon le déplacement du piston inférieur (jusqu'à 50mm).

- la pression grâce à un capteur de force complété par un programme informatique qui, en fonction du diamètre de la matrice transforme la force exercée sur le piston en pression.

Un programme exécuté sous LOTUS 123 permet d'obtenir la dérivée du déplacement par rapport au temps. Cette dérivée représente donc la vitesse de déplacement des pistons. Elle est directement liée aux étapes de densification dont on peut ainsi étudier les températures et les intensités.

## **2.2. Presse à chaud GOLIATH de LPA INDUSTRIE (fig. A5)**

### **2.2.1. Pressage**

Cette presse peut exercer une charge maximale de 10 000 daN. On peut ainsi presser sous 40 MPa des disques de 50 mm de diamètre, jusqu'à 2 000°C grâce à ses éléments chauffants constitués de 2 demi-cylindres usinés, en graphite.

Le pilotage est effectué à l'aide d'un logiciel conçu par J.F. ROY (ref. 4), sous le langage ASYST, qui fonctionne sur un OLIVETTI 300 compatible AT. Le transfert des données est, quant à lui, opéré par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition KEITHLEY 570.

### **2.2.2. Traitement des données**

Plus récente, cette presse est équipée de nouveaux capteurs:

- La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre à dilatation de pseudo-monocristaux de graphite de CARBONE-LORRAINE.
- La mesure de déplacement est effectuée à partir d'un réseau et de cellules photoélectriques. Le système de mesure est constitué d'une règle optique formée par un réseau de traits (pas=20  $\mu$ m). Si on la déplace par rapport à un réticule palpeur, les cellules photoélectriques génèrent deux signaux sinusoïdaux déphasés de 90° et un signal de référence. Ce système permet d'obtenir la valeur du déplacement avec une précision de 3  $\mu$ m pour une course de 120 mm (course maximale du piston).

Enfin les données recueillies par l'ordinateur sont transcrites pour être lues puis exploitées sous LOTUS.



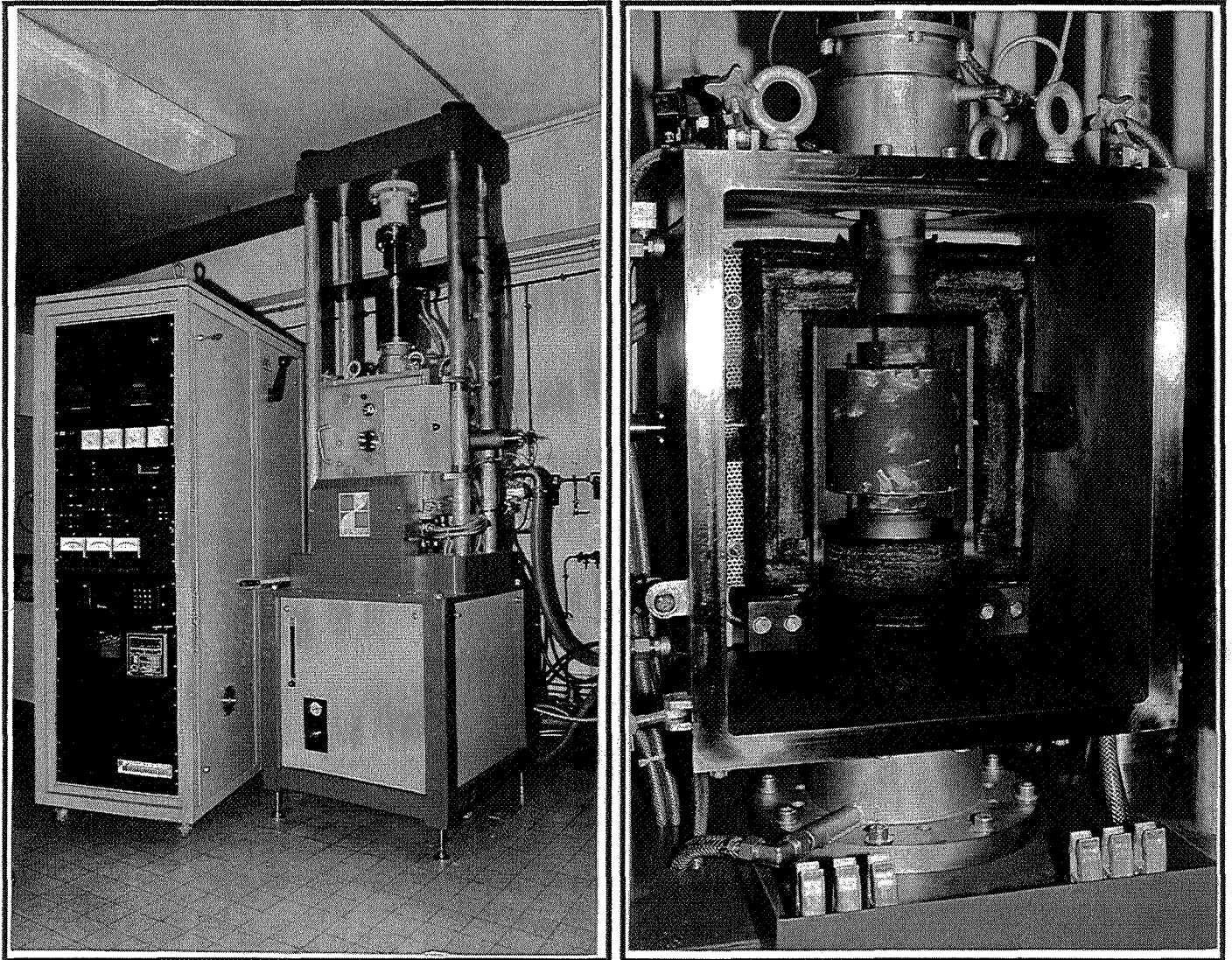


fig. A5 : Presse à chaud GOLIATH  
a) Vue d'ensemble, b) Four et creuset de graphite

## ***C. CARACTERISATION DES COMPOSITES $Al_2O_3$ -BN***

### **1. PROPRIETES MECANIQUES**

#### **1.1. Usinage et polissage**

Les échantillons obtenus après compression à chaud se présentent sous la forme de pastilles cylindriques de 20 mm de diamètre sur 15 mm de hauteur environ. Pour effectuer des tests de résistance mécanique, il faut les usiner en forme d'éprouvettes parallélé-

pipédiques de  $20 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$ . Le tronçonnage est effectué avec une scie diamantée à vitesse d'avancée réduite ( $5 \text{ mm/min}$ ) pour ne pas endommager le matériau.

Les barrettes sont ensuite polies sur du papier SiC 1000. La face en tension, sur laquelle les défauts sont plus pénalisants est ensuite chanfreinée sur ce même papier puis polie sur un tapis de feutre à l'aide d'une suspension aqueuse d'alumine de  $1 \mu\text{m}$ . On observe, en microscopie optique, un réseau blanc formé par l'alumine du composite dont l'aspect permet d'effectuer un polissage identique sur l'ensemble des échantillons, un poli miroir étant impossible à obtenir du fait de l'arrachement des plaquettes de BN.

Compte tenu de l'orientation des plaquettes de BN perpendiculairement à l'axe de pression, la découpe des échantillons dépend de cet axe de compression. Le schéma de la figure A6 indique les deux catégories de faces coexistantes dans le composite, perpendiculaire et parallèle à l'axe de pression. Cette figure sera rappelée, dès que cela sera nécessaire pour aider la compréhension du texte et expliciter clairement quelles faces ou quelles directions sont présentées.

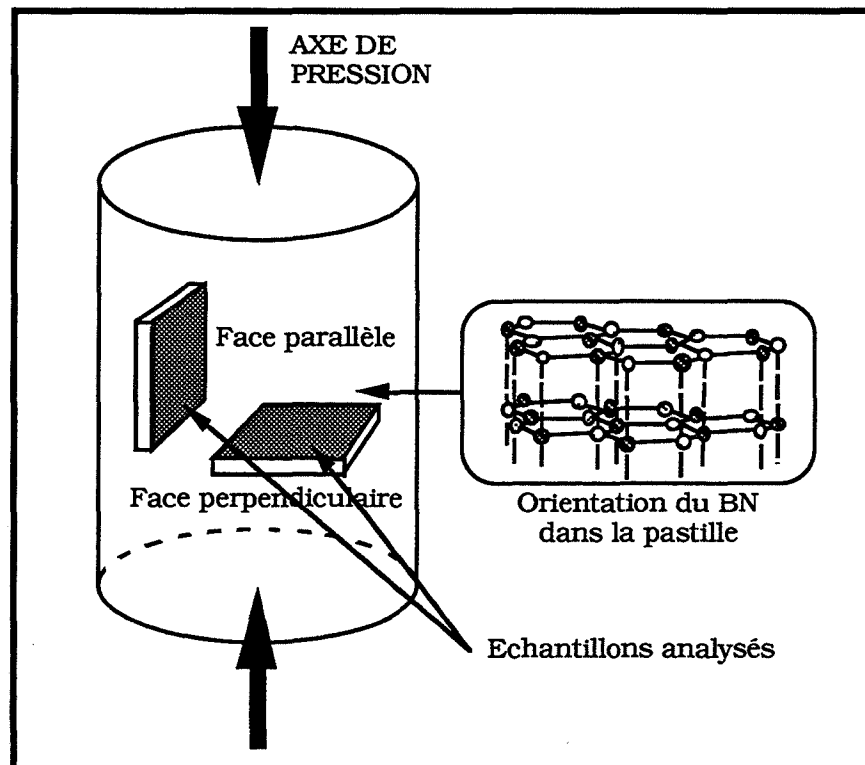


fig. A6: Pastille de composite après compression à chaud avec l'orientation des plans (001) du BN perpendiculaire à l'axe de pression Possibilité de découpe d'échantillons selon deux directions privilégiées

### **1.2. Flexion 3 points**

De part la taille des éprouvettes que l'on peut obtenir dans la presse à chaud DEGUSSA, nous ne pouvons appliquer le test mécanique de la flexion 4 points et nous contenter de la flexion 3 points. L'appareil de flexion, fabriqué en alumine, est constitué de deux platines et de trois cylindres qui servent de points d'appui sur lesquels on applique une force à l'aide d'une machine d'essais mécaniques polyvalente INSTRON 0004 dont la vitesse de déplacement vertical est maintenu constant à 0,1 mm/min. Les barrettes sont usinées de sorte que la face en tension lors du test soit une face perpendiculaire à l'axe de compression à chaud (fig. A6). La charge appliquée lors de l'essai de flexion est donc parallèle à cet axe et par conséquent, perpendiculaire aux plaquettes de BN.

Les faciès confirment que la rupture se produit par traction et non par cisaillement. Dans ce cas, la contrainte à la rupture au niveau de la face en tension peut être calculée à partir de la formule suivante:

$$\sigma_f = \frac{3 PL}{2 b h^2}$$

où  $\sigma_f$  : contrainte de rupture en flexion [MPa]

P : charge à la rupture [N]

b : largeur de l'éprouvette [mm]

h : hauteur de l'éprouvette [mm]

L : distance entre les deux points d'appui inférieurs [mm].

### **1.3. Microdureté**

La dureté des composites est mesurée par indentation Vickers, à l'aide d'un microduremètre avec une charge de 300g. La dureté Vickers est alors, automatiquement calculée, à partir des dimensions de l'empreinte selon la relation:

$$H_v = \frac{18,544 \cdot P}{D^2}$$

où P: charge appliquée [N]

D: dimension de la diagonale de l'empreinte [ $\mu\text{m}$ ].

### **1.4. Module d'Young**

Les modules d'Young sont principalement mesurés à l'aide d'un instrument GRINDO-SONIC MK4i dont la méthode est basée sur la détermination des fréquences de résonance mécanique. Les barrettes sont frappées en leur centre et un détecteur piézo-électrique, placé au 1/4 de la longueur transmet un signal à l'appareil qui mesure alors la fréquence de l'onde transmise. Ensuite, à partir des dimensions spécifiques de l'éprouvette, on calcule le module d'Young.

Cette méthode ne s'applique pas aux modules d'Young trop faibles (< 50GPa). Dans ce cas, ils sont calculés à partir des courbes contraintes-déformations.

## **2. ANALYSE MICROSTRUCTURALE AU MEB**

Les faciès de rupture sont observés au microscope à balayage JEOL JSM-840 après métallisation à l'or. On peut ainsi déterminer les causes de rupture et examiner les défauts produits par le procédé d'élaboration. Les principaux critères d'analyses fournis par le MEB sont:

- l'orientation des plaquettes de BN
- la taille des pores
- la taille des grains
- la répartition du BN par rapport à l'alumine

Une sonde de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) est couplée sur le MEB. Elle permet d'analyser semi-quantitativement les éléments (dont le N° atomique est supérieur ou égal à 6), grain par grain.

### **3. DENSITE**

La mesure de densité permet de définir l'influence des paramètres, température et pression, ou bien l'ajout d'un agent de frittage sur la densification du composite. La mesure de densité consiste à peser successivement l'échantillon tel quel et plongé dans de l'eau distillée. On déduit ainsi la masse et le volume de l'échantillon à partir de la poussée d'Archimède:

$$\text{Vol} = \frac{m_{\text{ech.}} - m_{\text{éch.plongé dans l'eau}}}{\text{Densité de l'eau}}$$

Les densités sont alors ramenées à la densité théorique de l'échantillon en tenant compte des proportions d'alumine et de BN, de densités respectives 3,98 et 2,27, mais également des masses des différents ajouts et des variations de volume qu'ils engendrent lors de la formation de produits secondaires au cours du frittage, lorsque cela est possible.

Les mesures effectuées au pycnomètre à hélium indiquent que la porosité élevée des composites alumine-nitride de bore est essentiellement fermée (pas de porosité ouverte mesurable). La méthode de mesure par poussée d'Archimède permet donc de mesurer la densité apparente des composites.

### **4. RESISTANCE A L'OXYDATION**

Les tests de résistance à l'oxydation ont été effectués de deux manières distinctes:

- Sous balayage d'oxygène dans une thermobalance NETZSCH ATS 429 avec de petits cubes de 5 mm de côté. On travaille avec des cubes et non des plaques pour pouvoir étudier sur le même échantillon l'épaisseur oxydée dans les deux directions privilégiées de ce matériau isotrope transverse que sont les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe de pression.
- Sous atmosphère statique (air) dans un four VECTSTAR VHT3 sur des parallélépipèdes de 10 x 10 x 5 mm<sup>3</sup>.

## **5. RESISTANCE AUX CHOCS THERMIQUES**

Les tests de résistance aux chocs thermiques consistent à mesurer la charge à la rupture en flexion de barrettes préalablement soumises à une trempe à l'huile. Les échantillons sont usinés et polis (cf C.1.1.) puis chauffés à la température désirée dans un four vertical ADAMEL-LHOMARGY. Cette montée en température est conduite lentement en descendant les échantillons au centre du four à la vitesse de 50 cm/h pour éviter le choc thermique ascendant. Lorsque la température souhaitée est atteinte, l'éprouvette est lâchée dans un bain de 1,5 l d'huile agitée à 25°C. Les éprouvettes sont ensuite brisées en flexion 3 points pour déterminer la résistance en flexion en fonction de la trempe  $\Delta T$ .

## **6. RESISTANCE A LA CORROSION DANS L'ACIER LIQUIDE**

Les tests de corrosion dans l'acier ont été effectués à l'Ecole Polytechnique de Montréal sur le montage réalisé par Marin LAGACE au cours de sa maîtrise (ref. 5)(fig. A7-A9). Le montage des tests de corrosion est constitué d'un four à induction dans lequel on fait fondre de 10 à 10,5 kg d'acier et 800 g de laitier dans un creuset d'alumine afin d'y plonger des éprouvettes de composites alumine-BN pour observer leur résistance aux chocs thermiques et à la corrosion par l'acier et le laitier à 1580°C.

### **6.1. Produits utilisés**

L'acier utilisé est un acier sans additif 1008, à 0,8%pds de carbone. Toutefois, lors du test, il est nécessaire de lui adjoindre du ferrosilicium (32,5 g) de manière à le calmer lorsque les gerbes de FeO sont trop importantes.

Pour que le test soit le plus sélectif possible, le laitier a été choisi particulièrement corrosif vis-à-vis de l'alumine des composites. Il s'agit du laitier VITRACAST 969A de CHICAGO VITREOUS Ltd. dont la composition est décrite dans le tableau A2.

### **6.2. Montage**

Le montage se décompose principalement en deux parties:

- Le système de chauffe
- Le système de fixation des échantillons

Composants	Pourcentages
SiO <sub>2</sub>	34,3 ± 2,0
CaO	33,0 ± 2,0
MgO	1,3 ± 0,5
Na <sub>2</sub> O	5,8 ± 1,0
F <sub>2</sub>	8,6 ± 1,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4 ± 0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0 ± 1,0
MnO	1,3 ± 0,5
C	6,1 ± 1,5

Tableau A2: Composition du laitier VTRACAST 969A

### **6.2.1. Le système de chauffe**

Le four à induction, d'une puissance maximale de 50 kW est constitué d'un serpentin de cuivre refroidi par une circulation d'eau dans lequel passe un courant de 2200 Hz. Ce courant provoque par effet de peau, l'échauffement puis la fusion de l'acier.

A l'intérieur du four, on installe un creuset d'alumine de 20 cm de diamètre, 25,5 cm de haut et 1,5 cm d'épaisseur. Il est placé à 30 cm du sommet du four afin que l'acier soit situé dans la zone la plus chaude.

Lors de la mise sous tension, l'induction provoque un échauffement très localisé, sur la surface de l'acier. L'alumine du creuset sur laquelle il repose est alors soumise à de fortes contraintes thermiques puisque le reste du creuset n'est chauffé que par rayonnement (qui n'intervient de manière significative, que pour les températures élevées d'après la loi des corps gris). Il est donc nécessaire de maintenir le creuset d'alumine en compression pour limiter sa dilatation au contact de l'acier. On comble donc le four avec de la poudre de mullite dont la granulométrie est choisie afin d'obtenir une excellente compaction. De plus, cette poudre a pour but de protéger le four des éventuelles fuites d'acier qui pourraient survenir lors de la fissuration du creuset, au cours du refroidissement de l'acier.

**6.2.2. Le système de fixation (fig. A7c) et A9)**

Le montage est basé sur le principe du doigt tournant. Les échantillons sont fixés sur des bras que l'on peut descendre jusqu'à ce que les éprouvettes plongent dans l'acier. Un moteur entraîne ces bras dans un mouvement de rotation à la vitesse de 2 tr/min. Ce test allie donc à la corrosion chimique, un effet d'érosion. Il se rapproche ainsi de celui réalisé par KINGERY (ref. 6 et 7) en convection forcée.

Ces bras sont constitués de plusieurs parties qui sont successivement de haut en bas:

- Le bras proprement dit, en aluminium
- Le porte échantillon en mullite-cordiérite
- la rallonge en magnésie-graphite

Ces bras sont maintenus au-dessus du four pendant la chauffe de l'acier, leur matériau doit donc résister à l'oxydation et ne pas être sensible à la fréquence d'induction, l'aluminium correspond à ces critères et a donc été choisi.

La température à la surface du laitier atteint 1300°C. La partie inférieure des bras d'aluminium risquerait de fondre lors des tests car ils sont descendus proches du four lorsque les échantillons trempent dans le métal en fusion. Il est donc nécessaire d'avoir recours à un autre matériau plus réfractaire, le choix s'est porté sur des composites mullite-cordiérite dans lesquels la mullite, sous forme vitreuse assure une bonne résistance aux chocs thermiques.

Ce montage a été conçu à l'origine pour des éprouvettes dont la longueur devait dépasser 15 cm. Or les échantillons préparés dans la presse à chaud sont des disques de 50 mm de diamètre et d'environ 15 mm d'épaisseur dont on ne peut usiner que des éprouvettes de 45 mm de longueur, au mieux. Il a donc fallu préparer des rallonges entre les porte-échantillons de mullite-cordiérite et les échantillons. Ces rallonges sont usinées dans des blocs de magnésie-graphite. Pendant le test, elles sont au contact du laitier et ne peuvent être réutilisées, le choix du matériau a donc été effectué à partir de considérations économiques. Il fallait un matériau peu cher, facilement usinable, et qui résiste bien aux chocs thermiques.



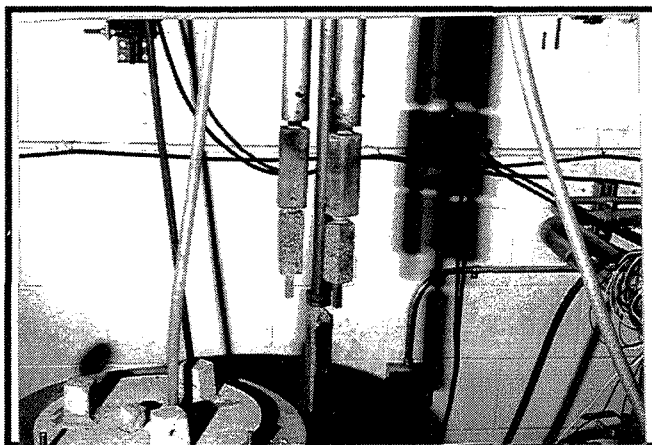
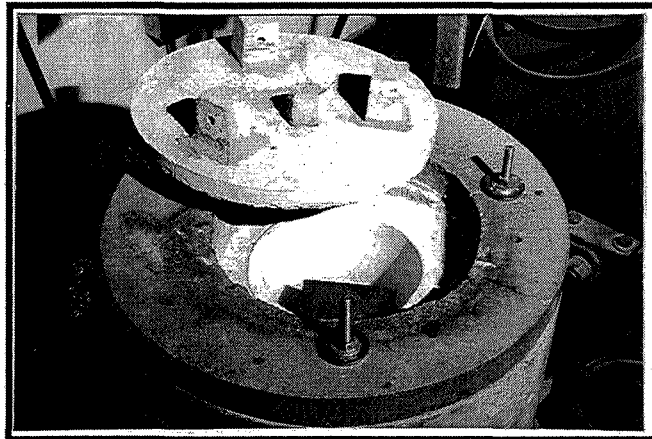
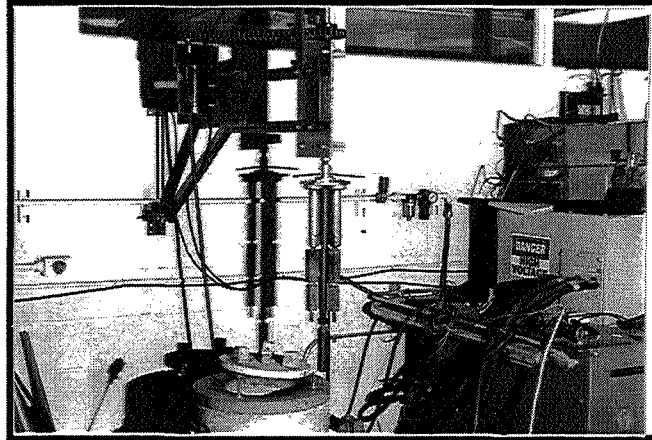


fig. A7 : Montage du test de corrosion  
a) Vue d'ensemble, b) Four et creuset, c) supports des échantillons

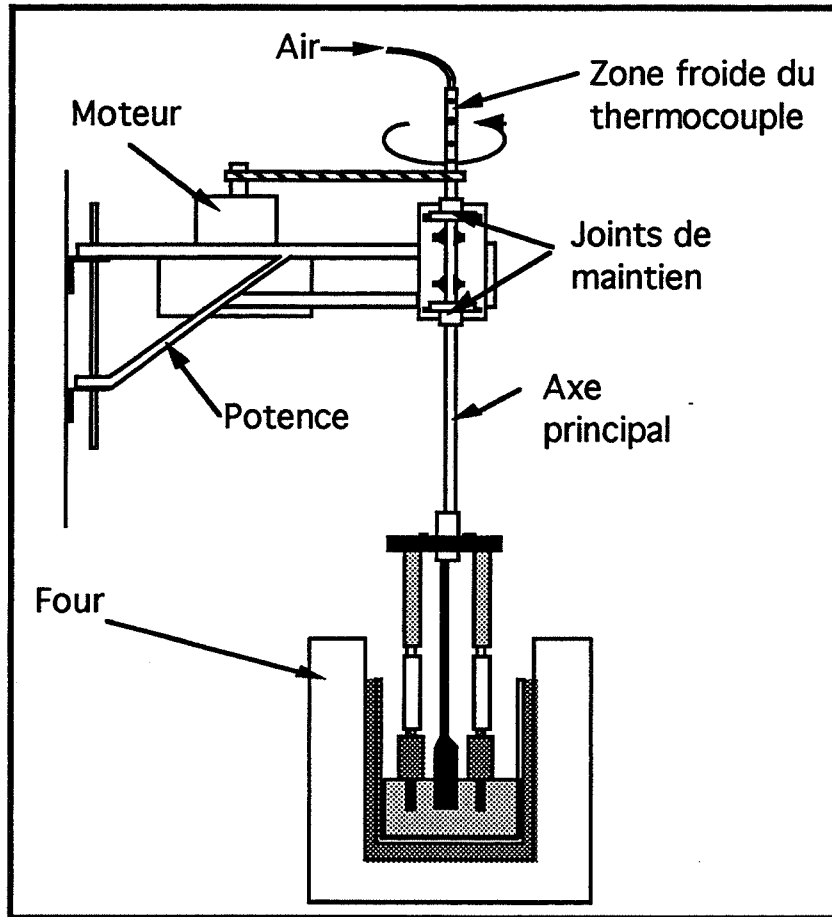


fig. A8 : Schéma du montage des tests de corrosion

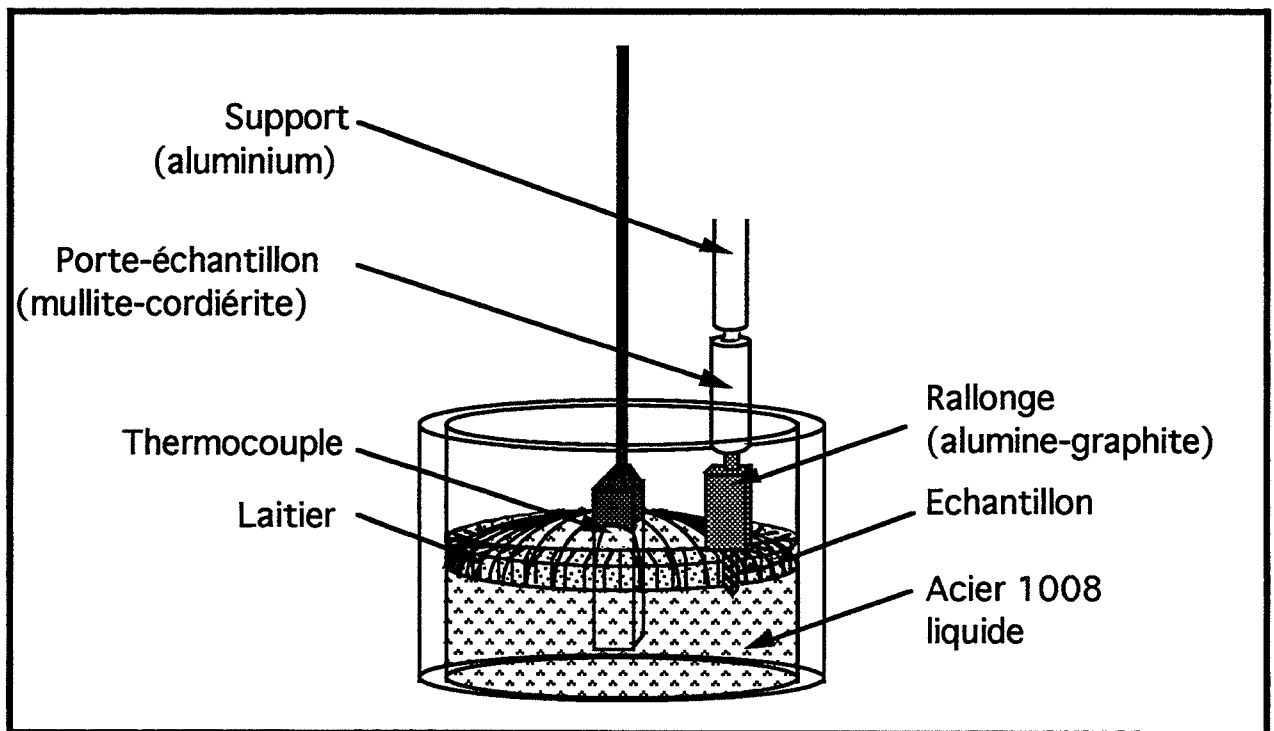


fig. A9 : Schéma du test de corrosion

**6.2.3. Le contrôle de la température**

**6.2.3.1. Sonde de température**

Le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un thermocouple de platine dont la soudure froide est refroidie par une circulation d'air à la température ambiante. Cette sonde est plongée au fond du creuset lorsque l'acier s'est liquéfié. Elle est donc protégée par une gaine d'alumine puis par une seconde gaine de 1 cm d'épaisseur de magnésie-graphite que l'on a préalablement cokéfiée pour éliminer les produits organiques qui, en brûlant forment des bulles de gaz qui font gonfler le laitier. Cette sonde reste immobile au cours du test.

**6.2.3.2. Régulation de la température**

La sonde doit être étalonnée au début de chaque test. L'origine est fixée sur la température de fusion de l'acier. Lorsque l'on plonge le thermocouple dans le bain d'acier juste après sa fusion, le refroidissement occasionné provoque la solidification de l'acier. En diminuant la puissance du champ inductif (40% de la puissance totale contre 60% pour faire fondre le métal), il est alors possible de refaire fondre le métal lentement afin de pouvoir suivre l'évolution de la température du bain. Lorsque la température de fusion est atteinte, on observe sur le moniteur de contrôle la courbe de liquidus de l'acier aux alentours de 1510°C (fig. A10) (cette température est mesurée par rapport à la température de la soudure froide, il convient donc de rajouter 20°C pour obtenir la température réelle, 1530°C).

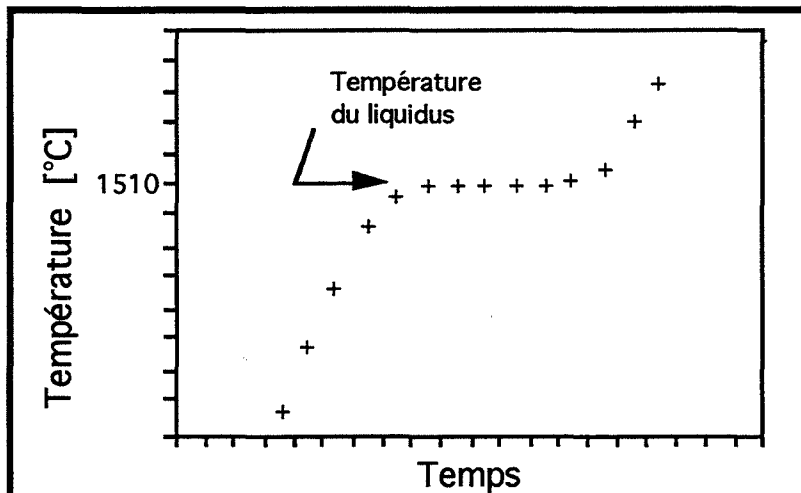


fig. A10: Evolution de la température du bain d'acier  
Etalonnage de la sonde de thermocouple

On fait alors le zéro de la sonde pour que tous les tests soient effectués à 50°C au dessus de la température de fusion de l'acier. Compte tenu du décalage dû au thermocouple, la température est alors de 1580 °C.

## ***D. METHODOLOGIE DE LA RECHERCHE***

### **1. INTRODUCTION**

Les outils mathématiques et informatiques sont des plus considérablement développés dans l'industrie où temps est synonyme d'argent. Dans la recherche, ils peuvent également apporter une aide précieuse en diminuant, de manière notoire, le nombre d'essais à entreprendre pour déterminer l'influence d'un facteur sur une propriété bien précise. La méthodologie de la recherche, si elle ne se substitue pas aux qualités de déduction et de compréhension du chercheur, lui permet de mieux s'investir dans ce travail en diminuant le nombre d'essais qu'une approche ordinaire aurait nécessité (ref. 8).

Nous nous basons donc sur les travaux du professeur R. PHAN-TAN-LUU et de son équipe (ref. 9-10) qui ont étudié et mis en pratique divers plans expérimentaux, en fonction des objectifs envisagés (ref. 11).

### **2. DEFINITIONS**

La méthodologie de la recherche emploie une terminologie dont nous nous proposons de donner la signification.

#### **2.1. Facteurs**

Nous appelons facteurs, tous les paramètres qui peuvent avoir ou sont supposés avoir une influence sur le phénomène étudié.

#### **2.2. Plan d'expériences**

Le plan d'expériences est une suite d'expériences à effectuer, déterminée par la stratégie expérimentale adaptée.

### **2.3. Domaine expérimental**

Le domaine expérimental est l'espace déterminé par les facteurs. La bibliographie, et l'expérience acquise dans le laboratoire sont des aides déterminantes dans sa définition.

### **2.4. matrice d'expériences**

Au plan d'expériences est associé une matrice d'expériences dans laquelle on attribue aux différents facteurs un poids -1, 0 ou 1. Ces poids définissent les points expérimentaux puisque -1 représente la valeur la plus faible d'un facteur dans le domaine expérimental, 0 sa valeur moyenne et +1, sa valeur maximale.

### **2.5. Réponses**

Les réponses sont les valeurs des propriétés étudiées pour les échantillons, obtenues lors des essais expérimentaux déterminés par la matrice d'expériences. Dans l'ensemble de cette étude, les réponses seront principalement la densité et la résistance en flexion 3 points.

## **3. TRAITEMENT MATHÉMATIQUE**

Le traitement mathématique a pour but de déterminer pour chacune des réponses Y une relation polynomiale qui détermine leurs variations en fonction des facteurs  $X_i$  :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$$

Selon l'évolution des réponses, les modèles polynomiaux choisis peuvent être du premier degré, du second degré avec ou sans les termes rectangles, éventuellement du troisième degré...

On obtient ainsi une loi du type :

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + B_{11} X_1^2 + B_{22} X_2^2 + B_{12} X_1 X_2 + \dots$$

Hormis certains plans d'expériences très particuliers (ex: plan de RECHTSCHAFFNER), la démarche peut être séquentielle. On se contente dans un premier temps d'un minimum d'essais pour obtenir une variation linéaire de la réponse en fonction des facteurs. On effectue des points tests et si les réponses obtenues en ces points ne vérifient pas la loi précédemment calculée, on effectue de nouveaux essais pour obtenir un polynôme du second degré, d'abord sans, puis avec les termes rectangles si cela s'avère nécessaire. On passe ensuite au degré 3...

Dans notre cas, nous avons choisi d'essayer directement un modèle du second degré avec les termes rectangles, en utilisant la matrice de RECHTSCHAFFNER, dérivée des matrices factorielles à 3 niveaux (figure A11).

Le programme NEMROD permet de calculer les coefficients du modèle à partir des réponses expérimentales et d'obtenir dans le domaine expérimental des courbes d'iso-réponses afin d'analyser les influences respectives des facteurs.

#### **4. LIMITATIONS DE LA METHODOLOGIE DE LA RECHERCHE**

- Le domaine expérimental doit être bien déterminé. Il doit en effet comporter un extremum de la réponse pour optimiser l'influence des facteurs.
- La réponse ne doit pas comporter de discontinuité dans le domaine expérimental puisque sa représentation mathématique est de nature polynomiale, et donc continue .
- La surface de réponse ne doit pas être très complexe pour que l'expression polynomiale représente bien la réalité.

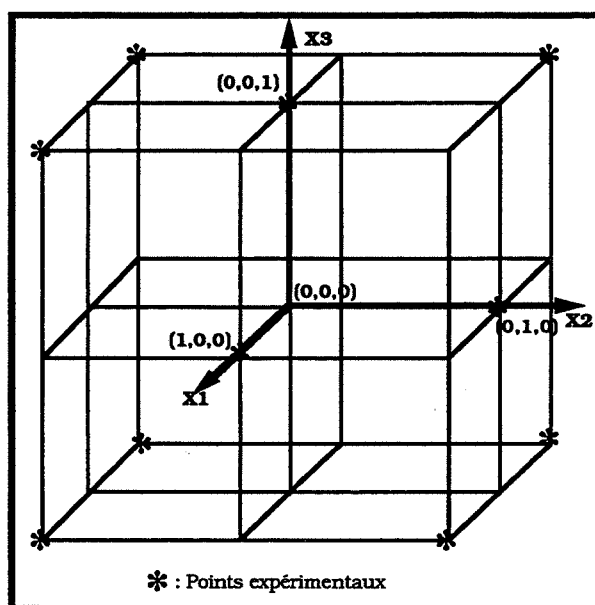


fig. A11: Plan d'expériences de RECHTSCHAFFNER



# Chapitre B

Elaboration

Frittage





## **A. ELABORATION DES POUDRES COMPOSITES**

Le choix des poudres utilisées s'est porté sur des poudres industrielles pour se rapprocher de la finalité sidérurgique des composites alumine-BN. Afin d'obtenir une poudre composite homogène, on s'intéressera tout d'abord à l'optimisation de leur dispersion.

### **1. DISPERSION**

#### **1.1. Le milieu**

L'élément principal d'une barbotine est le milieu dispersif qui doit être chimiquement compatible avec les produits en suspension et permettre la dispersion d'un maximum de poudre (ou matière sèche), tout en maintenant une viscosité suffisamment faible. La viscosité est en effet le principal critère des barbotines stables, elle doit être minimale pour que la suspension soit de bonne qualité.

Ainsi l'eau, qui a tendance à hydrolyser le nitrure de bore est à proscrire.

La bibliographie (ref. 12-14) a permis d'effectuer une liste de milieux potentiels, tous d'origine organique:

- l'éthanol
- le méthanol
- la butanone (ou MEK : méthyl éthyl ketone)

Une étude de viscosité réalisée à l'aide d'un appareil HAAKE RV12, sur des barbotines constituées de ces produits et de BN à raison de 20 % massique de matière sèche a permis de montrer que la butanone est le meilleur milieu (tableau B1). Cette étude a été effectuée en présence d'ester phosphorique (BEYCOSTAT PE 8312) à raison de 0,8 %pds par rapport au BN, à 520 tr/min.

Mais la butanone s'évapore trop rapidement. Pour limiter son évaporation, on peut utiliser un mélange de plusieurs produits tel l'azéotrope 66 %vol butanone - 34 %vol éthanol (ref. 14). L'azéotrope est préférable aux autres proportions car sa composition demeure constante quelque soit le degré d'évaporation. Par la suite, on entendra par azéotrope, le mélange butanone-éthanol présenté ci-dessus.

milieu	éthanol	méthanol	butanone	66% butanone- 34%éthanol
viscosité (mPa.s)	11,4	7,9	3,7	6,3

Tableau B1: Viscosité des barbotines de BN à 520 tr/min en fonction du milieu

## **1.2. Les dispersants**

L'azéotrope butanone-éthanol ne supporte pas une concentration de matière sèche supérieure à 25%pds pour le BN. Il est donc nécessaire d'y adjoindre des dispersants pour augmenter la quantité de matière sèche admissible par l'azéotrope.

### **1.2.1. L'ester phosphorique**

L'ester phosphorique est un bon dispersant de l'alumine (ref. 13). Il libère des ions  $H^+$  (fig. B1) qui viennent se fixer sur la poudre pour charger la surface des grains positivement. Il y a ainsi répulsion électronique entre les différents grains.

De plus, les têtes chargées négativement de l'ester phosphorique se fixent sur la poudre alors que leurs chaînes aliphatiques, non polaires, s'étendent dans le milieu organique apolaire empêchant ainsi les grains de se rapprocher et de s'accoller (gênes stériques). Il y a ainsi dispersion par le phénomène de la double couche (fig. B2).

Ce phénomène s'applique parfaitement à l'alumine dont la surface possède des atomes d'oxygène chargés négativement du fait de la polarisation de la liaison Al-O. Une étude entreprise sur l'ester phosphorique (ref. 13) montre que la proportion de dispersant qu'il faut ajouter à la barbotine pour obtenir une viscosité minimale est de 0,8 % massique par rapport à l'alumine.

Ce mécanisme a pu être mis en évidence par des essais qualitatifs d'électrophorèse. Un mélange de 100 g d'alumine et de 0,8 %pds d'ester phosphorique a été dispersé dans 100 g d'azéotrope. Deux électrodes de graphite distantes de 25 mm ont alors été plongées dans la barbotine au repos et soumises à une différence de potentiel de 12 V pendant 30 min. Une couche assez résistante d'alumine est apparue sur la cathode. Ce qui montre que globalement, le grain d'alumine recouvert d'ester phosphorique est chargé positivement (fig. B3).

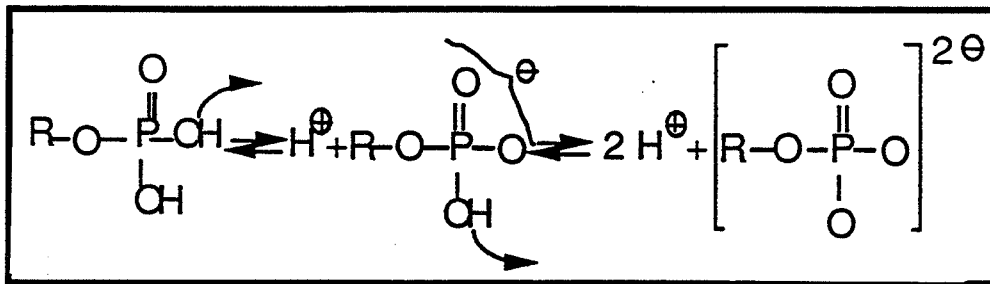


fig. B1: Caractère acide des phosphates ester

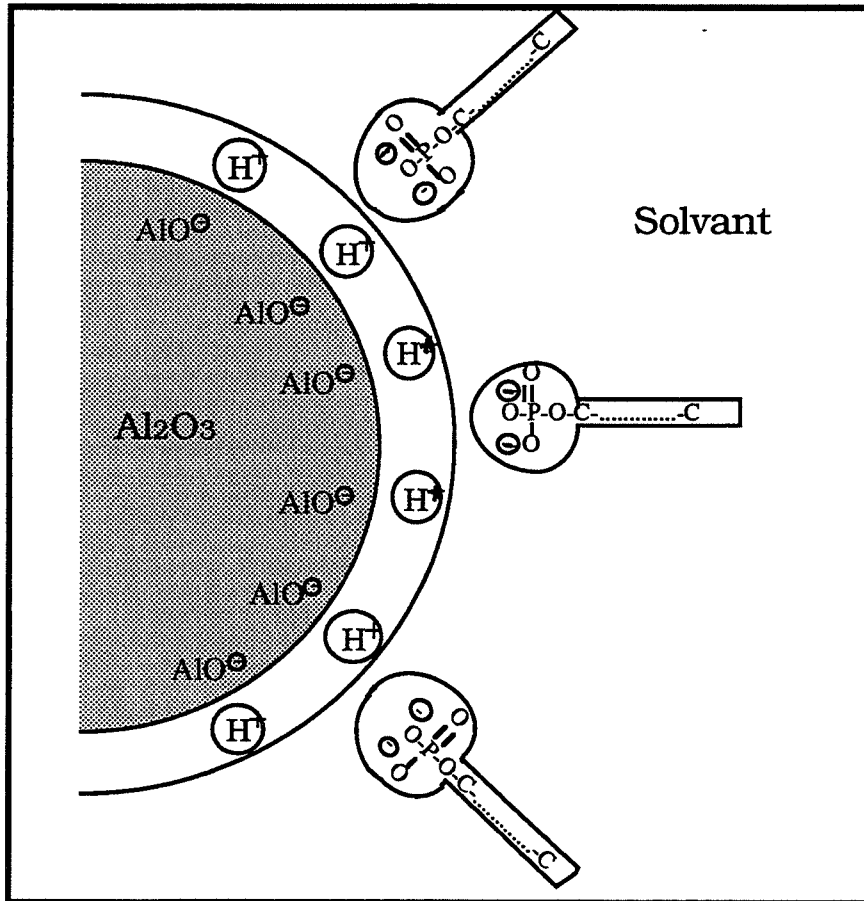


fig. B2: Fixation du phosphate ester sur les grains d'alumine dont la surface est recouverte d'ions  $H^+$

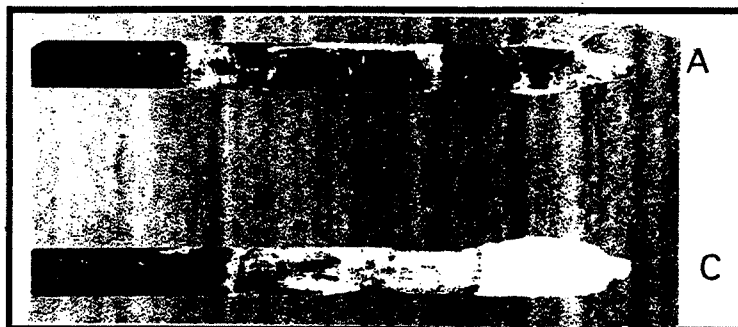


fig. B3: Dépôt d'alumine sur la cathode lors du test d'électrophorèse

### 1.2.2. Le polyvinyl pyrrolidone (PVP)

Le test d'électrophorèse décrit précédemment a été appliqué au nitrure de bore. L'ester phosphorique ne s'adsorbe pas ou peu sur le BN (pas de dépôt sur les électrodes) à cause du caractère covalent de la liaison B-N qui ne confère à la surface qu'une faible polarité.

D'autres dispersants ont alors été envisagés et celui qui retient le plus notre attention est le **POLYVINYL PYRROLIDONE (PVP)** dont la structure polymérique (fig. B4) permet d'assurer des gênes stériques entre les grains. En effet, le PVP est un corps organique de grande masse moléculaire (40 000 pour le PVP de PROLABO utilisé). Les chaînes aliphatiques éloignent les grains les uns des autres. A. MOCELLIN (ref. 15) indique qu'il disperse bien l'alumine pour une concentration massique de 2 %. Nous le testons sur le BN.

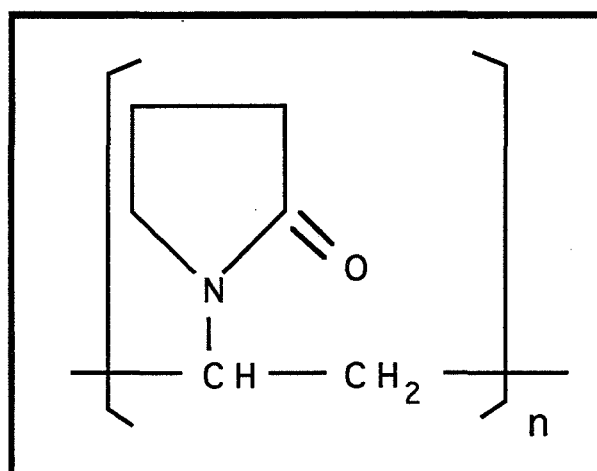


fig. B4: formule semi-développée du PVP

Des mesures de viscosité ont été réalisées sur des barbotines contenant 20 g de BN et 60 g d'azéotrope après 15 h de mélangeur à rouleaux en faisant varier la concentration de PVP de 0 à 3,3 %. Elles montrent que dans ce domaine, la viscosité décroît lorsque la concentration de PVP augmente (fig. B5). Toutefois, pour ne pas introduire trop de produits carbonés dans le composite, on se limitera à 2 %pds de PVP par rapport au BN.

Des essais d'électrophorèse effectués sur des barbotines de BN et de PVP, ont confirmé le caractère stérique de la dispersion par le PVP. Aucun dépôt de BN n'a été constaté sur l'une ou l'autre des électrodes, même après 24 h. Il n'y a donc pas apparition de charge à la surface de la poudre, la répulsion des grains ne peut donc pas être d'origine électrostatique. Il y a seulement éloignement stérique des grains.

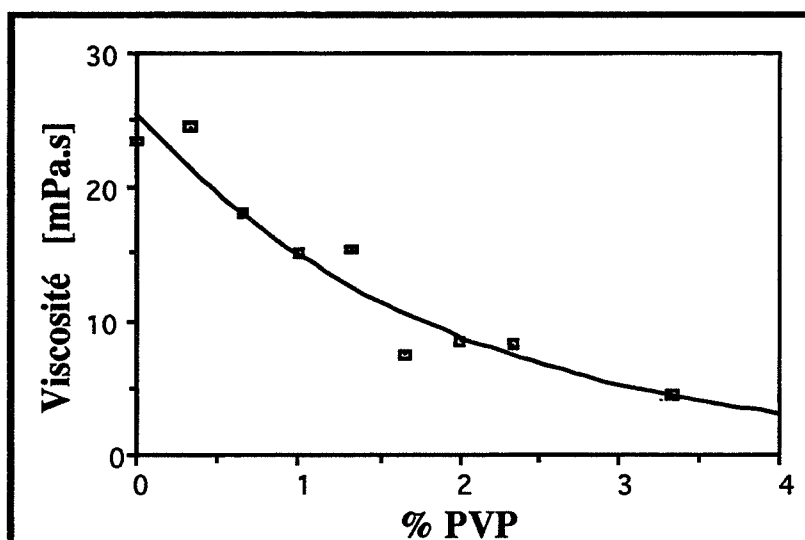


fig. B5: Viscosité des barbotines de BN en fonction du taux massique d'ajout de PVP

### 1.3. Dispersion séparée de l'alumine et du BN

Une nouvelle étude a été alors entreprise pour évaluer l'influence de la concentration de dispersant ainsi que l'ordre d'incorporation des produits dans les barbotines alumine-BN. Le rapport de masse entre l'alumine et le BN est de 60%  $Al_2O_3$  - 40% BN, poudre AB64), afin d'avoir un rapport volumique 47%  $Al_2O_3$  - 53% BN pour se situer près du centre du domaine de la nuance commercialisée par Union Carbide (ref. 2).

Le PVP, à raison de 2 %pds est aussi bien un dispersant du BN que de l'alumine (ref. 15). Deux séries de mesures ont été réalisées en modifiant les caractéristiques du mélange. La première est effectuée sur le mélange global alumine - ester phosphorique - BN - PVP maintenu 15 heures au mélangeur à rouleaux. La seconde série a consisté à mélanger séparément les poudres et leur dispersant respectif, alumine et ester phosphorique d'une part, nitrure de bore et PVP d'autre part, pendant 15 h au mélangeur à rouleaux, les deux barbotines n'étant mélangées que brièvement par un agitateur magnétique avant la mesure de viscosité (Tableau B2).

Les mesures furent réalisées sur:

essais 1 à 4: 0,48 g d'ester (0,8 % massique), x g de PVP( x = 0, 0,4, 0,8 et 1,2 g soit 0, 1, 2 et 3% massique), 60 g d'alumine et 40 g de BN, le tout mélangé dans 140 g d'azéotrope.

essais 5 à 7: barbotine 1: 100 g d'azéotrope, x g (x=0,4, 0,8 et 1,2 g) de PVP et 40 g de BN,  
 + barbotine 2: 80 g d'azéotrope, 0,48 g d'ester ( 0,8 % massique) et 60 g d'alumine.

No essai	1	2	3	4	5	6	7
viscosité à 512 tr/min (mPa/s)	25,7	10,4	6,8	6,3	5,0	4,3	5,1

Tableau B2: Etude de l'influence du PVP et du mode de mélange des barbotines

A quantité égale de dispersant, la viscosité est plus faible lorsque le PVP n'est mélangé qu'au nitrure de bore. Il peut alors se fixer convenablement sur le BN pour assurer une dispersion optimale. De plus, il ne semble pas que le PVP se désorbe par la suite, du BN pour se fixer sur l'alumine.

Les deux barbotines doivent donc être préparées séparément. D'une part, on prépare la barbotine de BN à 40-50 % de matière sèche et 2 %pds de PVP par rapport au BN, et d'autre part la barbotine d'alumine à 60 %pds de matière sèche avec 0,8% d'ester phosphorique. En fonction de la nuance désirée, il est nécessaire que la barbotine de BN soit plus ou moins diluée de manière à pouvoir disperser la totalité de la poudre de nitrure de bore lors de son incorporation. Ainsi pour les nuances à 50 ou 40 %pds de BN, les barbotines de BN ne contiennent que 40 % de matière sèche. On compense avec la barbotine d'alumine de sorte que lorsqu'elles sont mélangées, elles ne forment plus qu'une seule barbotine dont la concentration en matière sèche atteint 43 %pds.

#### **1.4. Conclusion**

Cette étude sur la dispersion de poudres d'alumine et de nitrure de bore a permis de déterminer un milieu dispersif pour préparer la poudre composite par voie humide.

Le procédé consiste donc à utiliser:

- comme milieu: l'azéotrope éthanol-butanone
- comme dispersants : l'ester phosphorique à 0,8 %pds pour l'alumine  
le Polyvinyl Pyrrolidone à 2 %pds pour le BN

Deux barbotines d'alumine et de BN doivent être préparées séparément avant d'être mélangées pour former une poudre composite par voie humide.

## **2. PROCÉDES DE DISPERSION ET DE MELANGE**

Après avoir préparé le mélange des deux barbotines, il faut l'homogénéiser par un procédé que l'on cherche à optimiser.

Trois modes de mélange sont étudiés:

- le mélangeur à rouleaux
- le broyeur par attrition
- le désintégrateur à ultra-sons associé à un agitateur magnétique

Afin d'évaluer l'influence de ces procédés, nous nous sommes placés dans des conditions de dispersion des poudres défavorables: la barbotine qui sera traitée ne contient pas de dispersant.

Pour connaître l'influence de chacun de ces procédés et optimiser leur temps d'application, nous avons recours à un plan d'expériences (cf chap A, §.D). Les trois paramètres seront les temps d'application de ces modes de mélange.

### **2.1. Matrice d'expériences**

Les études réalisées par D. GOEURIOT (ref. 16) et E. ESPERANCE (ref. 17) ont permis de centrer ce plan d'expériences sans essais préliminaires et d'obtenir directement des résultats satisfaisants.

L'ordre d'application des différents procédés est fixé ainsi:

- phase 1: mélangeur à rouleaux
- phase 2: attrition
- phase 3: ultra-sons + agitation magnétique

Le mélangeur à rouleaux est choisi en première position car il est nécessaire d'utiliser ce mélangeur avant toute attrition afin de bien désagglomérer les poudres. Sa vitesse est réglée à 55 % de sa vitesse maximale (120 tr/min).



La vitesse de rotation du bras d'attrition est fixée à 100 tr/min. Cette vitesse est faible pour seulement mélanger convenablement les poudres. Une attrition trop poussée a tendance à briser les plaquettes de BN et à engendrer une pollution par les débris des billes d'attrition.

Enfin, la barbotine est soumise aux ultra-sons de manière à bien défloculer la poudre. Leur réglage est choisi de manière à ne pas trop chauffer pour ne pas évaporer l'azéotrope. Il est donc réglé sur 60% de sa puissance avec des impulsions d'ultra-sons fixées à 0,4 s par seconde.

Pour obtenir des courbes du second ordre pour trois paramètres, on utilise la matrice d'expériences de RECHTSCHAFFNER (Tableau B3) qui limite à 10 le nombre d'essais à effectuer.

Ces procédés sont appliqués sur des barbotines (80%pds  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20 %pds BN), soit une proportion 30 %vol BN - 70%vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , riches en matière sèche (50 %pds). Cette étude est réalisée sur une nuance riche en alumine afin que les propriétés mécaniques soient suffisamment élevées pour mesurer des différences supérieures aux incertitudes expérimentales et pour pouvoir observer les grains d'alumine entre les plaquettes de BN sur les faciès de rupture.

Le mode d'incorporation des poudres dans la suspension est identique pour tous les essais.

### **2.2. Réponses**

Après avoir choisi la matrice d'expériences, il est nécessaire de fixer les paramètres qui feront figures de réponse et dont les valeurs seront à optimiser.

Comme il est insuffisant d'observer directement la poudre obtenue après mélange, la caractérisation et la mesure des réponses sont effectuées sur le composite fritté sous charge. Une fois mélangée, la poudre composite est séchée rapidement dans une étuve sous vide. On en prélève 15 g pour les fritter dans une presse à chaud DEGUSSA suivant le programme température-pression représenté sur la figure B6 (ref. 16) sous atmosphère d'azote.

Mélangeur à rouleaux		Attrition		Ultra-sons	
	temps (h.min)		temps (h)		temps (min)
-	15.00	-	0	-	0
+	72.00	+	8	-	0
+	72.00	-	0	+	12
-	15.00	+	8	+	12
+	72.00	0	4	0	6
0	43.30	+	8	0	6
0	43.30	0	4	+	12
+	72.00	-	0	-	0
-	15.00	+	8	-	0
-	15.00	-	0	+	12

Tableau B3: Matrice d'expériences relative au mélange des poudres en barbotine

Les réponses sont:

- la densité
- la résistance à la rupture:  $\sigma_f$
- la dureté Vickers  $H_v$
- l'analyse au MEB selon divers critères: l'orientation des plaquettes de BN, la répartition granulométrique des grains, le rapport surfacique BN/alumine, le diamètre des pores et surtout l'homogénéité de la répartition du BN. Ces critères sont pondérés par différents coefficients selon leur importance et fournissent une note sur 160. Plus la note est élevée, meilleure est la qualité de l'échantillon fritté et donc le mélange des poudres.

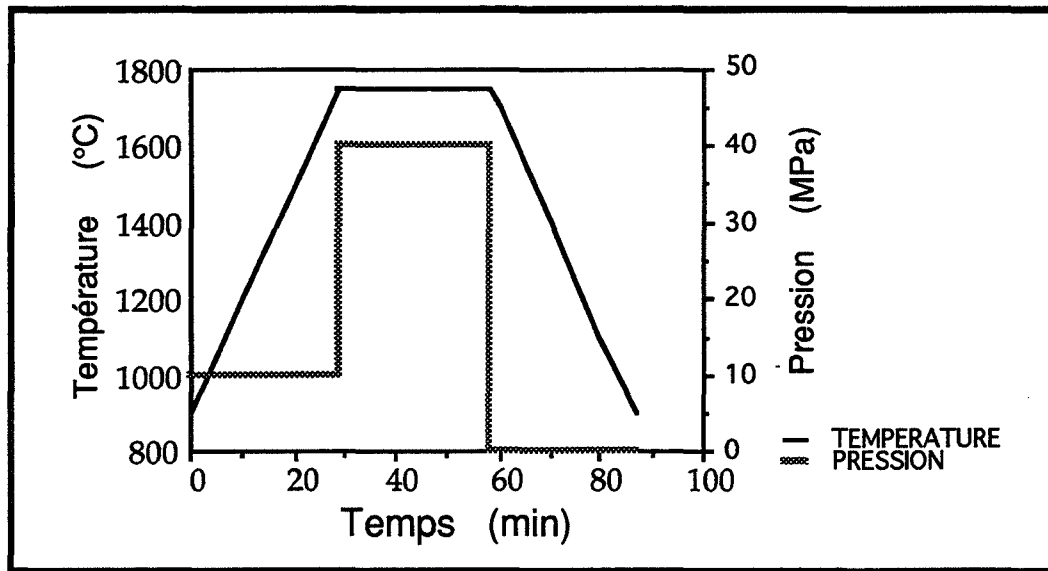


fig. B6 : Programme de frittage sous charge

Mélangeur à rouleaux	Attriteur	Ultra-sons	Densité (% dth)	$\sigma_f$ (MPa)	Dureté Vickers	Analyse au MEB
-	-	-	93,6	182 ± 11	3,1 ± 0,8	37
+	+	-	93,3	228 ± 9	4,8 ± 1,1	59
+	-	+	94,2	208 ± 14	3,3 ± 0,5	102
-	+	+	93,4	213 ± 13	3,4 ± 0,4	55
+	0	0	93,4	218 ± 15	5,1 ± 0,7	103
0	+	0	93,5	231 ± 9	4,9 ± 0,5	73
0	0	+	93,7	250 ± 9	5,0 ± 0,6	111
+	-	-	93,3	204 ± 14	4,0 ± 0,5	51
-	+	-	93,6	241 ± 14	3,7 ± 0,6	101
-	-	+	93,4	181 ± 12	3,8 ± 0,5	65

Tableau B4: Réponses du plan d'expériences sur le mélange

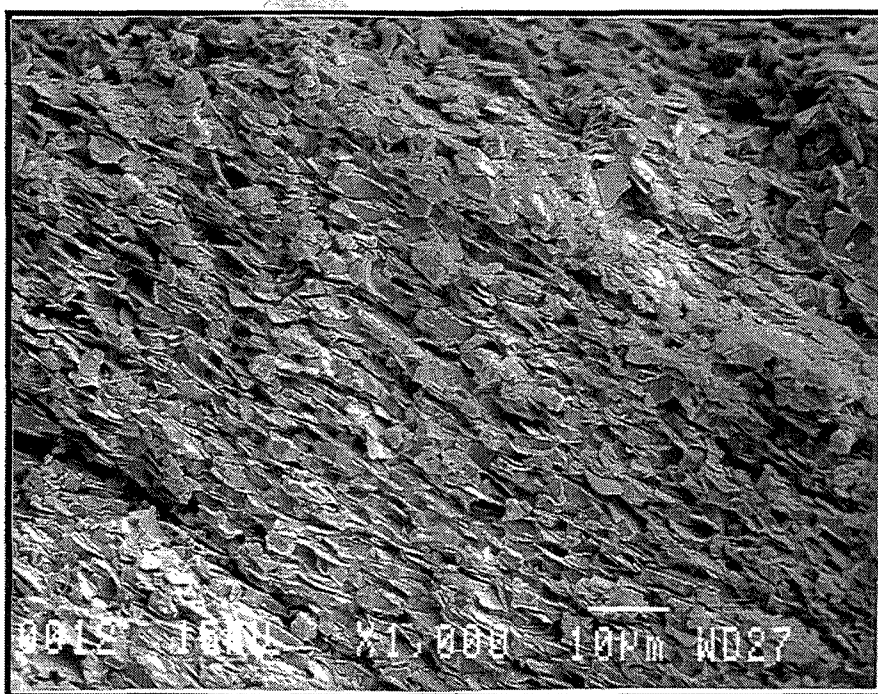
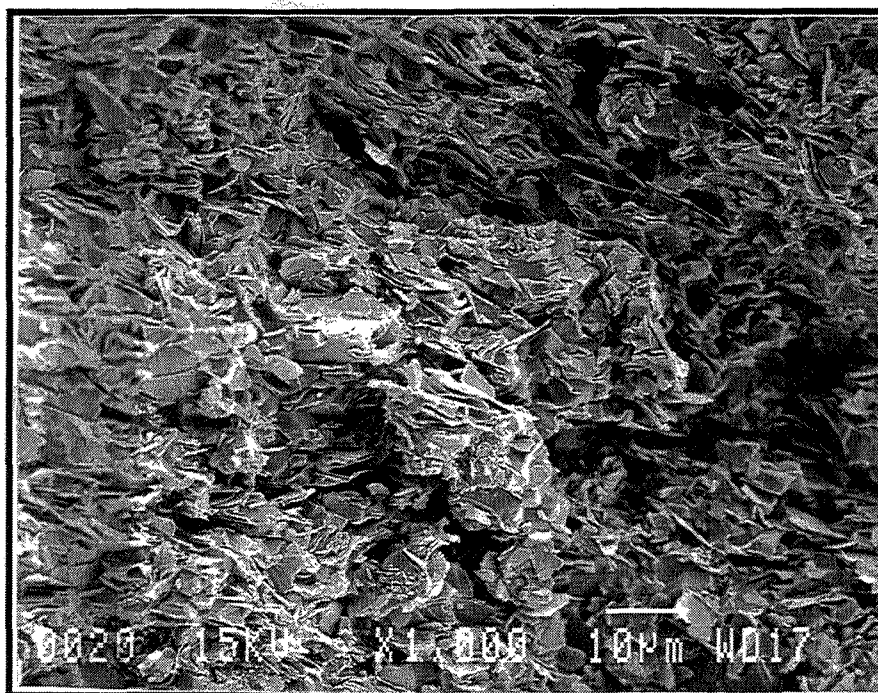


fig. B7: Photographies de faciès de rupture des échantillons (-,-,-) et (0,0,+) du plan d'expériences sur les mélanges

### **2.3. Résultats (Tableau B4)**

Toutes les réponses présentent un maximum dans le domaine expérimental et permettent d'optimiser le mélange en vue d'obtenir une meilleure répartition du BN ainsi que des caractéristiques mécaniques plus élevées.

Les ultra-sons se sont révélés apparemment inefficaces puisque l'analyse mathématique des réponses fournit à partir des valeurs des propriétés mécaniques, une durée optimale d'ultra-sons négative. Mais il est à souligner que ces essais ont été réalisés sans dispersant, ce qui diminue considérablement le rôle des ultra-sons qui consiste à désagglomérer préalablement les poudres de manière à ce que les dispersants soient adsorbés sur les grains.

L'analyse au MEB, pour le moins subjective, s'avère centrée sur le domaine des caractéristiques maximales. Elle est donc exploitable car en accord avec des tests plus quantitatifs. Les photographies au MEB (fig. B7) représentent les échantillons (-,-,-) et (0,0,+) dont les caractéristiques sont extrêmes. Le premier, qui n'a pratiquement pas subi de mélange, n'est pas homogène et comporte énormément de défauts alors que le second, plus centré dans le domaine expérimental, a les propriétés mécaniques les plus élevées et la meilleure homogénéisation.

La superposition des domaines de valeurs optimales pour les différentes réponses pour un temps d'ultra-sons nul (fig. B8) permet de définir un domaine de compromis. Pour des raisons de commodité, les durées de mélangeur à rouleaux et d'attrition sont choisies de manière à ce qu'elles approchent au total, 48 heures, y compris la préparation des barbotines. On fixe donc:

- Mélangeur à rouleaux: 42 heures
- Attrition: 5 heures

#### **Remarque:**

Les valeurs présentées comme isoréponses dans la figure B8 sont obtenues après traitement mathématique des données expérimentales. Elles représentent des valeurs optimisées des différentes propriétés sélectionnées et peuvent donc être supérieures aux valeurs expérimentales des points testés (valeurs présentées dans le tableau B4).

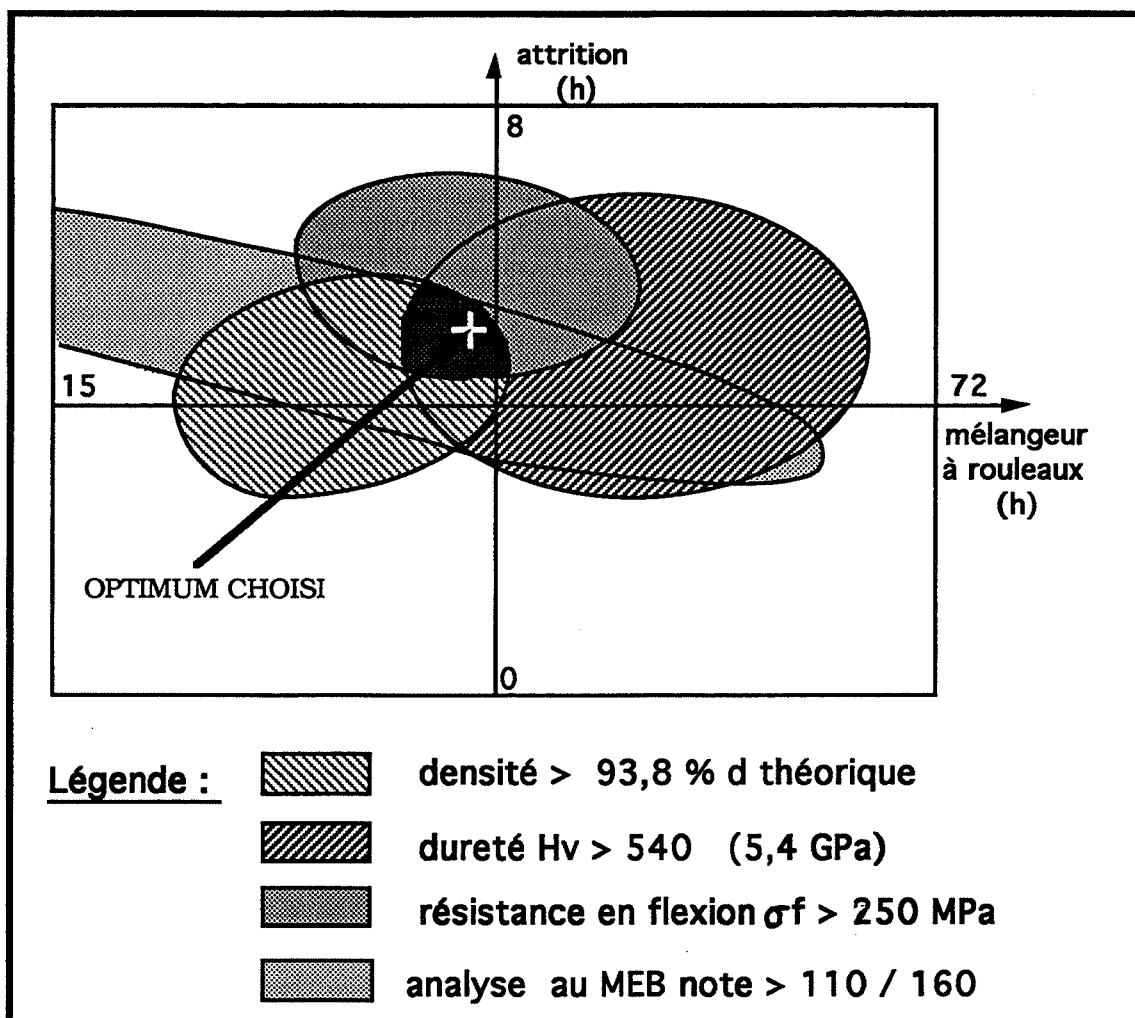


fig. B8: Optimisation du mélange pour un temps d'ultra-sons nul

## 2.4. Les ultra-sons

La presse à chaud GOLIATH permet de préparer des pastilles de composite de 50 mm de diamètre sur environ 15 mm de hauteur pour les échantillons testés en corrosion. Or un tel volume représente plus de 100 g de poudre composite, soit près de 200 g de poudre brute dans la barbotine, en tenant compte des pertes occasionnées par leur fixation sur les billes de mélange et d'attrition. Pour pouvoir préparer des barbotines avec autant de matière sèche, dont le taux est maintenu à 43 %, il est nécessaire d'avoir recours aux ultra-sons avant le mélange des deux barbotines.

En effet, la barbotine de BN, après introduction de 40 à 50% de matière sèche, malgré l'adjonction préalable de 2% de PVP, est très pâteuse, et ne peut ainsi être mélangée à celle d'alumine. Il est nécessaire de la soumettre à la sonde à ultra-sons pendant 10 minutes, à 90 % de la puissance maximale, avec des impulsions de 0,4 s par seconde, en maintenant

une agitation magnétique, de manière à effectuer un brassage de la barbotine et un renouvellement de la poudre en contact avec la sonde.

Cette étape au désintégrateur à ultra-sons s'avère également profitable pour la barbotine d'alumine. Les deux barbotines sont donc soumises à une désintégration par les ultra-sons avant d'être mélangées.

## **2.5. Séchage et tamisage**

Le séchage doit être effectué sous vide primaire de manière à ce qu'il soit le plus rapide possible.

Le tamisage, quant à lui, a fait l'objet d'une étude particulière. En effet, on a montré que le PVP permet d'augmenter sensiblement la quantité de BN que l'on peut disperser dans l'azéotrope. Cependant, les échantillons qui ont été comprimés à chaud à partir d'une poudre mélangée avec du PVP montrent un faciès de rupture très particulier, formé de monticules dont les dimensions sont de 200 à 400  $\mu\text{m}$  (fig. B9). Il s'agit d'agglomérats formés lors du séchage des barbotines à l'étuve lors du tamisage, car leurs dimensions coïncident avec les mailles du tamis utilisé, soit 400  $\mu\text{m}$ .

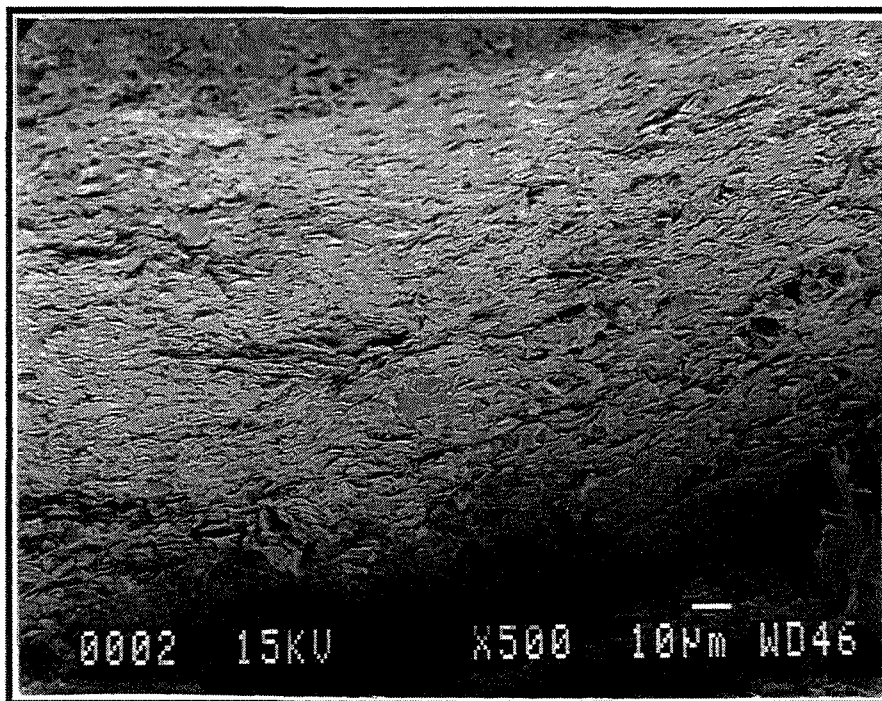


fig. B9: Monticule dû au caractère liant du PVP  
Agglomérat de 200  $\mu\text{m}$  observé au MEB sur le faciès d'un échantillon AB64  
Rupture inter-agglomérat

Les agglomérats créés par le PVP sont donc très fragilisants puisque d'une part, il y a difficulté de frittage inter-agglomérats mais surtout à cause des plaquettes de BN tangentielles à ces agglomérats, qui ne vérifient plus l'isotropie transverse induite par la pression uniaxiale de la presse à chaud comme on le présentera au §.3..

L'étude du tamisage effectuée par fractionnement de poudre composite alumine-BN à 60 %pds d'alumine (pour des granulométries > à 400 µm, entre 200 et 400 µm, entre 125 et 200 µm et < à 125 µm), a montré qu'un tamisage plus fin peut briser ces agglomérats et permet également d'obtenir un matériau plus homogène (écart type de la résistance à la rupture très faible pour GR < 125 µm (Tableau B5)). Il est plus pratique de briser ces agglomérats par une légère attrition à sec, avant de tamiser.

Toutefois, un tamisage même à 125 µm ne permet pas d'améliorer la densification qui est comprise entre 90,2 et 90,9 % dth selon la granulométrie de la poudre.

Echantillon	Densité [ % d th ]	Sigma f [ MPa ]
400 µm < GR	90,9	137 ± 49
200 < GR < 400	90,2	133 ± 29
125 < GR < 200	90,2	168 ± 19
GR < 125 µm	90,6	187 ± 3

Tableau B5: Influence du tamisage sur la densité et la résistance mécanique

## **2.6. Plaquettes de BN**

La poudre initiale de nitrure de bore (BN GREPSI) comporte des plaquettes qui atteignent 60 µm ainsi que des agrégats (fig. A2), sources de défauts dans les composites. De plus leur taille a une influence sur les contacts entre les grains d'alumine et donc sur la frittabilité du composite. C'est pourquoi, afin d'éliminer ces défauts et d'homogénéiser la granulométrie de la poudre, nous avons entrepris l'étude de son broyage et de ses incidences sur les composites pressés à chaud.

### **2.6.1. Morphologie et structure du BN**

Le nitrure de bore GREPSI se présente généralement sous forme de plaquettes de 0,4



$\mu\text{m}$  d'épaisseur et  $8 \mu\text{m}$  de diamètre (cf chap. A §.A.1.2). Lorsque la plasticité de l'alumine est suffisamment importante (à  $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ ), la pression uniaxiale exercée, de  $40 \text{ MPa}$ , parvient à orienter ces plaquettes perpendiculairement à sa direction et confère ainsi au matériau une structure isotrope transverse. Mais, si une plaquette vient à s'orienter parallèlement à cet axe de pression, elle introduit automatiquement un défaut d'au moins  $8 \mu\text{m}$ . En effet, l'étude des faciès de rupture montre nettement que les fissures se propagent dans les zones qui présentent ce type de défaut structurel.

Il est toutefois difficile d'établir si les fissures sont inter ou intragranulaire pour les plaquettes de BN car deux mécanismes de propagation peuvent être mis en jeu.

- Si l'on se réfère à la structure du nitrure de bore hexagonal (fig. B10), il possède une structure similaire à celle du graphite à ceci près que les plans 001 sont directement superposables, il n'y a pas de décalage au niveau des hexagones. Comme pour le graphite, il y a une grande différence de distance interatomique selon les directions cristallographiques a et c ( $d_{\text{BN}}$  selon a =  $0,250 \text{ nm}$  et  $d_{\text{BN}}$  selon c =  $0,333 \text{ nm}$ ). Bien que l'on n'ait pu obtenir les énergies de ces liaisons, on peut penser, par analogie avec le graphite qu'elles sont plus faibles entre les atomes de deux plans 001 successifs qu'entre atomes d'un même plan. La rupture peut donc se produire par clivage basal sans trop de dépense d'énergie (fig. B11-B12), elle est alors intragranulaire.

De plus, lors du retrait en fin de pressage à chaud, intervient la "délamination" de ces plaquettes (ref. 18), comme le montre la figure B12.

- Mais, si la plaquette n'est pas soudée suffisamment énergiquement à l'alumine, la fissure peut se propager à l'interface BN-alumine. La fracture est alors intergranulaire (fig. B11).

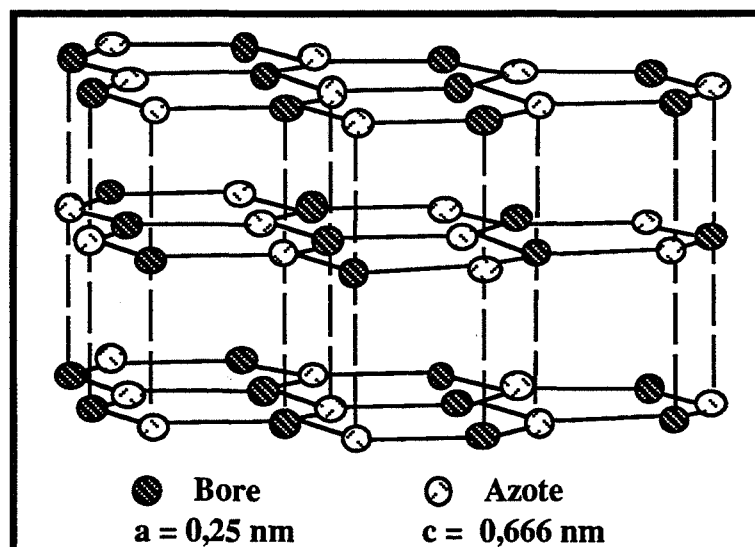


fig. B10: Structure du BN hexagonal

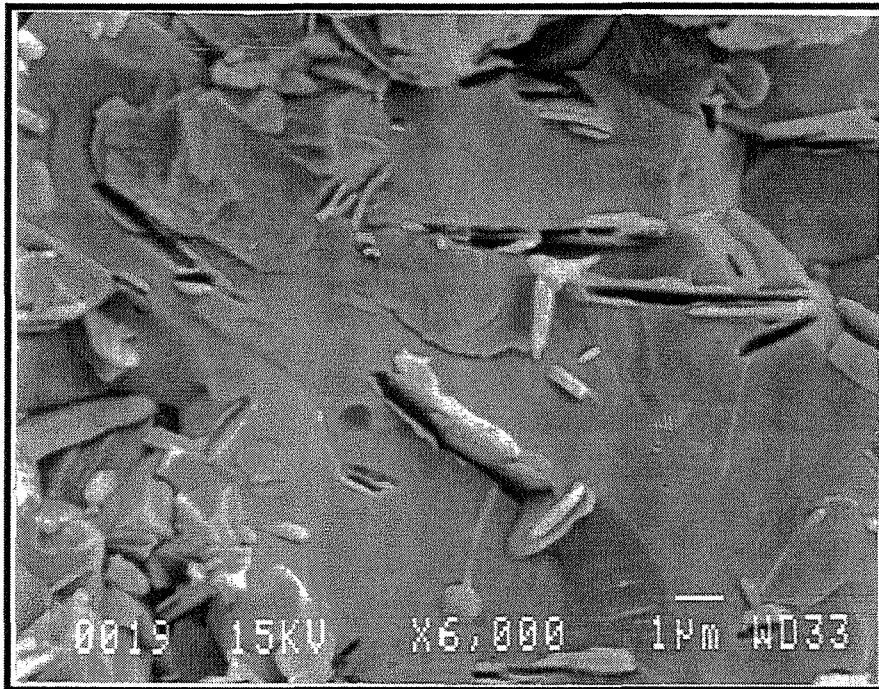


fig. B11: Fractures intragranulaires par clivage basal dans les plaquettes de BN et intergranulaires, pour la nuance AB91 (90 %pds  $Al_2O_3$ -10 %pds BN)

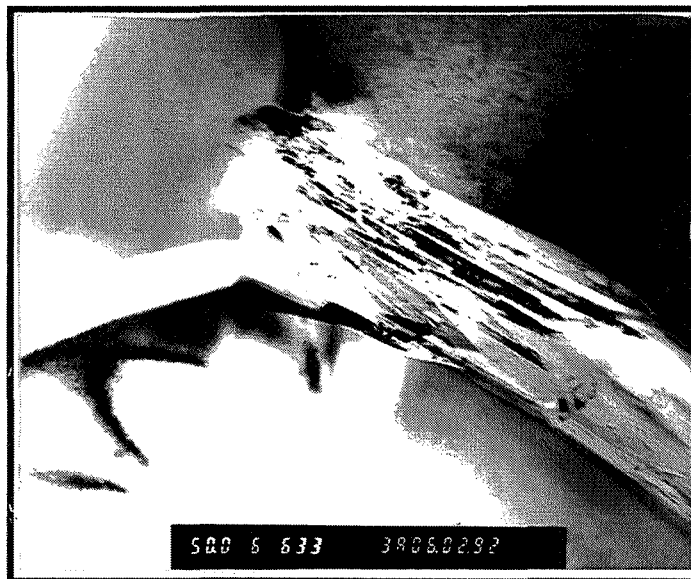


fig. B12: Photographie en transmission d'un grain de BN  
Séparation des plaquettes lors du retrait de la pression  
en fin de pressage à chaud

Ainsi, une plaquette mal orientée dissipe moins d'énergie qu'une plaquette bien orientée qui impose aux fissures qui se propagent parallèlement à l'axe de pression, soit de briser les liaisons BN des plans 001, soit de contourner la plaquette (phénomène de déviation de fissure). Ces plaquettes mal orientées représentent donc le principal défaut à éliminer pour obtenir une parfaite isotropie transverse, et une résistance mécanique accrue.

### **2.6.2. Influence de la taille des plaquettes**

La cohésion du matériau est assurée par la matrice d'alumine qui constitue un squelette rigide. Il y a formation de strates successives d'alumine et de BN reliés par des ponts d'alumine. On s'intéresse donc à l'influence de la taille des plaquettes, pour voir si une diminution de leurs dimensions facilite l'apparition de ces "ponts" et améliore ainsi les propriétés mécaniques du composite.

#### **2.6.2.1. Broyage des plaquettes**

Cette étude a débuté par un plan d'expériences relatif à l'attrition des plaquettes de BN afin de définir leurs conditions de broyage. L'attrition, étant le procédé le plus efficace à notre disposition, elle a été retenue pour cette étude préliminaire.

Le plan de RECHTSCHAFFNER, qui avait été très satisfaisant pour l'optimisation du procédé de mélange (cf. § A.2.), a de nouveau été choisi (Tableau B6). Il permet d'étudier simultanément l'influence des 3 paramètres:

- le temps d'attrition
- l'intensité de l'attrition (vitesse de rotation du bras)
- la quantité de dispersant

Pour obtenir des résultats significatifs, les paramètres autres que ceux choisis pour le plan d'expériences sont fixés pour tous les essais. Les suspensions sont donc toutes constituées de:

- 120 g d'azéotrope
- 30 g de BN

soit une quantité de 20% de matière sèche. Cette valeur a été choisie afin de pouvoir préparer une barbotine suffisamment fluide même pour les tests sans dispersant. Ces

valeurs conduisent à des ajouts de PVP de 0, 0,6 et 1,2 g, soient respectivement 0, 2, et 4 %pds par rapport au BN. On a donc centré le plan d'expériences sur la quantité de dispersant que l'on avait choisi au préalable (cf chap. B § 1.2.2.).

Les suspensions sont dispersées aux ultra-sons pendant 10 min sous une légère agitation mécanique puis placées dans le broyeur attriteur avec 350 g de billes d'alumine.

	temps d'attrition		intensité de l'attrition		% dispersant	
		temps (h.min)		vitesse (tr/min)		%pds/BN
1	-	0:30	-	50	-	0
2	+	7.30	+	350	-	0
3	+	7.30	-	50	+	4
4	-	0.30	+	350	+	4
5	+	7.30	0	200	0	2
6	0	4.00	+	350	0	2
7	0	4.00	0	200	+	4
8	+	7.30	-	50	-	0
9	-	0.30	+	350	-	0
10	-	0.30	-	50	+	4

Tableau B6: Matrice d'expériences relative à l'attrition des plaquettes de BN

Pour limiter l'évaporation du solvant, l'"attriteur" est refroidi par une circulation d'eau froide. Néanmoins, la quantité de solvant évolue au cours du temps et la viscosité des barbotines attritées pendant 7 h 30 s'accroît (il y a alors davantage de contacts entre la poudre et les billes, et l'attrition devient plus efficace).

La régulation de la quantité de solvant n'est pas commode. Il faudrait démonter constamment l'"attriteur" pour le peser et connaître ainsi la perte de solvant. Ce qui nuierait

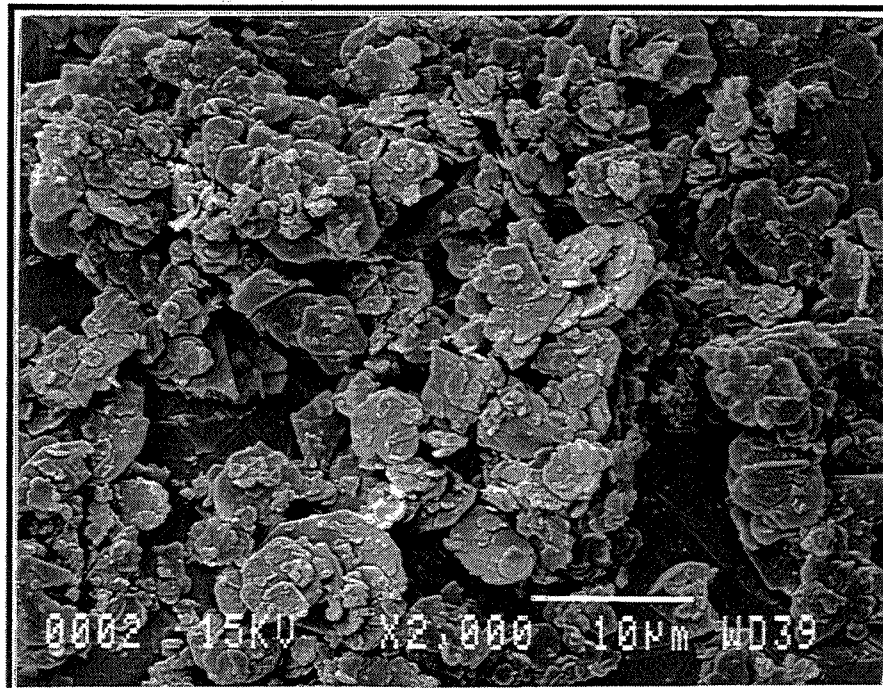
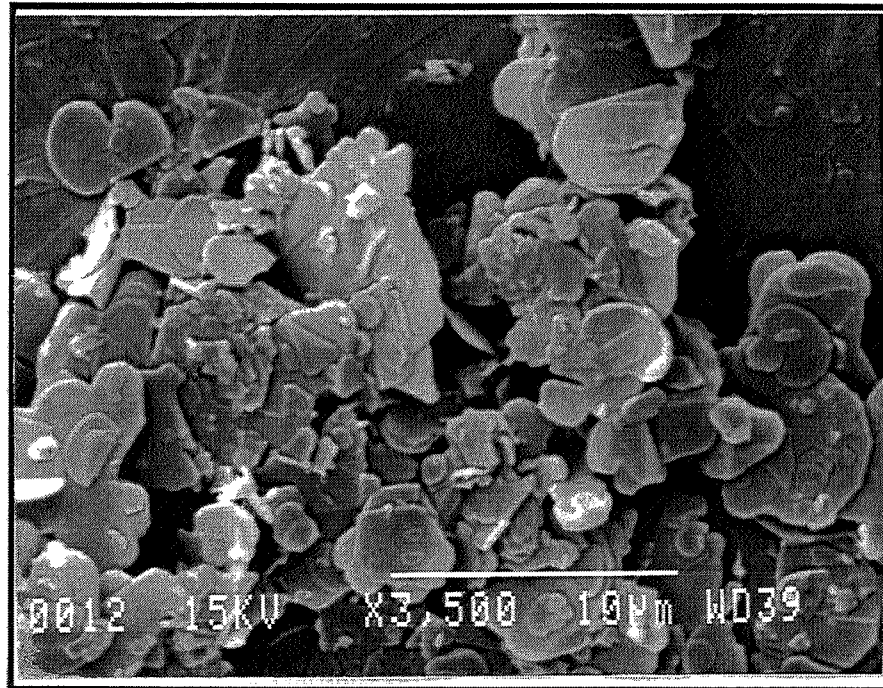


fig. B13: Poudres de BN attritées  
a) (-,+,+) très homogène    b) (+,+,-) pleine de débris

à l'étude du temps d'attrition puisqu'il y aurait de nombreuses interruptions. L'évaporation de l'azéotrope éthanol-butanone n'est donc pas étudiée en tant que telle mais seulement considérée comme un paramètre dont l'influence est quantifiée au sein de la durée d'attrition.

### **2.6.2.2. Observations des poudres broyées**

L'observation des poudres obtenues dans ce plan d'expériences a été effectuée au MEB. Il en ressort plusieurs constatations (fig. B13):

- Une attrition même légère (-,-,X) (c'est à dire 0 h 30 à 50tr/min) permet de briser les grosses plaquettes (60  $\mu\text{m}$ ) et de désagréger les amas de petites particules observés dans la poudre brute.

L'attrition est donc nécessaire pour ne pas avoir de gros défauts susceptibles de nuire aux propriétés mécaniques.

- Une attrition prolongée (+,+,X) (7h30, 350 tr/min) conduit à une poudre dont les grains font environ 4  $\mu\text{m}$  de "diamètre" parsemés d'une multitude de débris issus de l'attrition.

L'attrition doit être modérée pour obtenir une poudre homogène, sans un excès de débris.

L'essai 4 (0h30, 350 tr/min) apparaît comme le meilleur compromis. La vitesse est suffisamment élevée pour briser les grains jusqu'à des "diamètres" de 3 ou 4  $\mu\text{m}$  et l'attrition de courte durée, pour ne pas avoir une proportion de débris trop importante.

- Le dispersant agit au niveau des agglomérats. Les poudres broyées en présence de PVP sont moins riches en agglomérats de plaquettes qui ont la forme de roses des sables. Or, les poudres qui ont été attritées sans dispersant montrent de nombreuses plaquettes, qui, protégées au sein de ces agglomérats, n'ont pas été attritées. Leur diamètre est toujours compris entre 8 et 10  $\mu\text{m}$  comme les particules initiales.

L'attrition doit donc être effectuée d'une manière vélocité et brève en présence de dispersant. Elle permet de modifier la taille des plaquettes de BN et peut ainsi avoir une influence sur le frittage des composites alumine - BN.

**2.6.2.3. Influence de la taille des plaquettes sur les propriétés des échantillons AB64**

Trois essais sont effectués pour étudier la densité et le comportement mécanique des composites alumine-BN lorsque les tailles des plaquettes sont différentes.

On a donc attrité dans l'azéotrope de la poudre brute de BN pour ensuite la mélanger à l'alumine selon le procédé optimisé pour obtenir des composites AB64. L'attrition a été effectuée selon les paramètres suivants:

- 30 min à 350 tr/min : essai optimisé par le plan d'expérience (poudre 1)
- 16 h à 300 tr/min (poudre 2)
- 24 h à 300 tr/min (poudre 3)

L'observation des poudres montre que la taille de la poudre 1 est de l'ordre de 4 µm (cf plan d'expériences), alors que les poudres 2 et 3 sont légèrement plus petites (≈ 3 µm). Comme ces deux dernières poudres sont très voisines, seuls les composites issus des poudres 1 et 2 ont été pressés à chaud, dans les conditions habituelles (1750°C, 40 MPa, 30 min).

On note dans le tableau B7 qu'il y a une légère croissance de la densification lorsque la taille des plaquettes diminue. Les plus gros pores observés au MEB sont dus à l'effet de voute des plaquettes dont les dimensions influent directement sur leur taille. Ainsi, en broyant les plaquettes, on diminue la taille de ces pores et la densification est plus élevée.

Echantillon	Densité (% dth)	Sigma f (MPa)
Référence	90,8	157 ± 10
BN 4 mic (plan) (poudre 1)	91,5	173 ± 8
BN attrité 16 h (poudre 2)	91,7	178 ± 10

Tableau B7: Résistance mécanique en fonction de l'attrition du BN

Si l'on compare les valeurs de résistance obtenues en flexion 3 points des composites élaborés avec les poudres 1 et 2 ainsi qu'avec la poudre brute (référence), on constate une légère amélioration de la résistance mécanique des échantillons lorsque la taille des plaquettes décroît.

Ce phénomène peut s'expliquer de trois manières:

- La densification est plus élevée.

- Les plaquettes sont plus petites, 4  $\mu\text{m}$  au lieu de 8  $\mu\text{m}$ , elles créent donc à l'intérieur du composite des défauts plus petits. Mais, cet effet est contrebalancé par la difficulté d'orienter des plaquettes de dimensions inférieures. On sait, en effet, que les fissures se propagent selon les directions des plaquettes mal orientées.

- les plaquettes sont plus petites, il peut donc y avoir davantage de pontages entre les strates d'alumine. Le squelette d'alumine présente alors une plus grande continuité, ce qui est favorable aux propriétés mécaniques.

### **2.7. Conclusion (fig. B14)**

L'ensemble de cette étude sur la dispersion de poudre d'alumine et de nitrure de bore a permis d'élaborer un procédé de préparation de ces poudres composites afin de les fritter sous charge par la suite.

Le procédé consiste donc à utiliser:

comme milieu dispersif : l'azéotrope butanone-éthanol

comme dispersants: l'ester phosphorique à 0,8 %pds pour l'alumine  
le polyvinyl pyrrolidone à 2 %pds pour le BN

Dans un premier temps, il est préférable d'attriter les plaquettes de BN en présence de 2 %pds de PVP pendant 30 min à la vitesse de 350 tr/min afin de diminuer la taille des plaquettes et de resserrer leur répartition granulométrique.

Pour élaborer les poudres composites, on prépare séparément deux barbotines d'alumine et de BN. On dissout les dispersants respectifs dans l'azéotrope. Puis on y verse lentement les poudres céramiques sous agitation magnétique à hauteur de 40 à 50 %pds de matière sèche pour le BN et 50 à 60 %pds pour l'alumine. Les deux barbotines sont soumises à la sonde à ultra-sons pendant 10 minutes à 90% de sa puissance maximale avec des impulsions de 0,4 s par seconde.



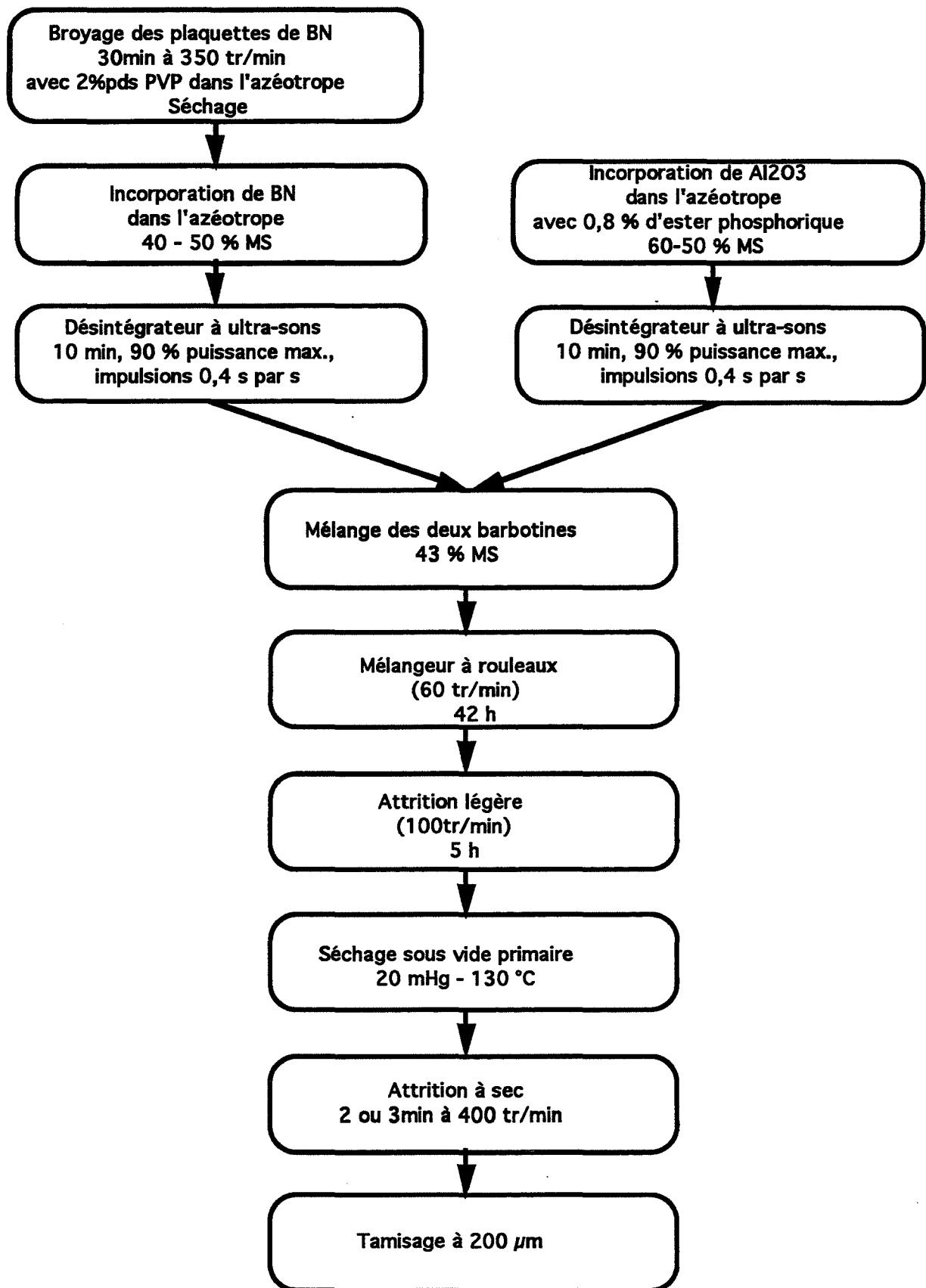


fig. B14: Procédé complet d'élaboration et de mélange des barbotines d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BN

Les deux barbotines ainsi fluidisées sont alors mélangées, puis placées sur le mélangeur à rouleaux pour 42 heures, à 60 tr/min environ, après y avoir incorporé des billes d'alumine. Enfin le mélange est attrité pendant 5 heures avec une vitesse du bras de 100 tr/min.

Le mélange est ensuite séché puis légèrement attrité (2 ou 3 min à 400 tr/min) pour être tamisé à 200  $\mu\text{m}$ .

## ***B. COMPRESSION A CHAUD - DENSIFICATION***

Pour avoir une bonne résistance à la corrosion par l'acier des composites alumine - nitrure de bore, il est nécessaire d'avoir un matériau le plus dense possible afin de limiter la pénétration de l'acier. Or, l'ensemble des auteurs est unanime sur la difficulté de densifier de tels matériaux (ref. 2, 16 et 19) (Union Carbide (ref. 2) commercialise des nuances qui n'excèdent pas 92% de la densité théorique) et ils ont tous recours au pressage à chaud. Il est donc intéressant de se préoccuper de la densification de ces composites pour parvenir à l'augmenter

### **1. PHASES DE DENSIFICATION**

Nous avons comparé les suivis dilatométriques (vitesses de densification) de composites alumine-BN avec celles de l'alumine et du nitrure de bore seuls, pour un cycle de compression à chaud à 1750°C sous 40 MPa pendant 30 minutes, avec des vitesses de montée et de descente en température de, respectivement, 30°C/min et 50 °C/min, sous azote.

La densification des composites alumine-BN se décompose en trois étapes successives (fig. B15):

- entre 1100°C et 1400°C: il s'agit du pic de densification dû au frittage de l'alumine (fig. B15b)) par identification avec la courbe de référence de l'alumine. Dans cette zone de température, le BN ne se densifie pas. Le frittage de la matrice d'alumine peut être mis en évidence par l'observation des faciès de rupture des échantillons AB91 pressés sous 10 MPa

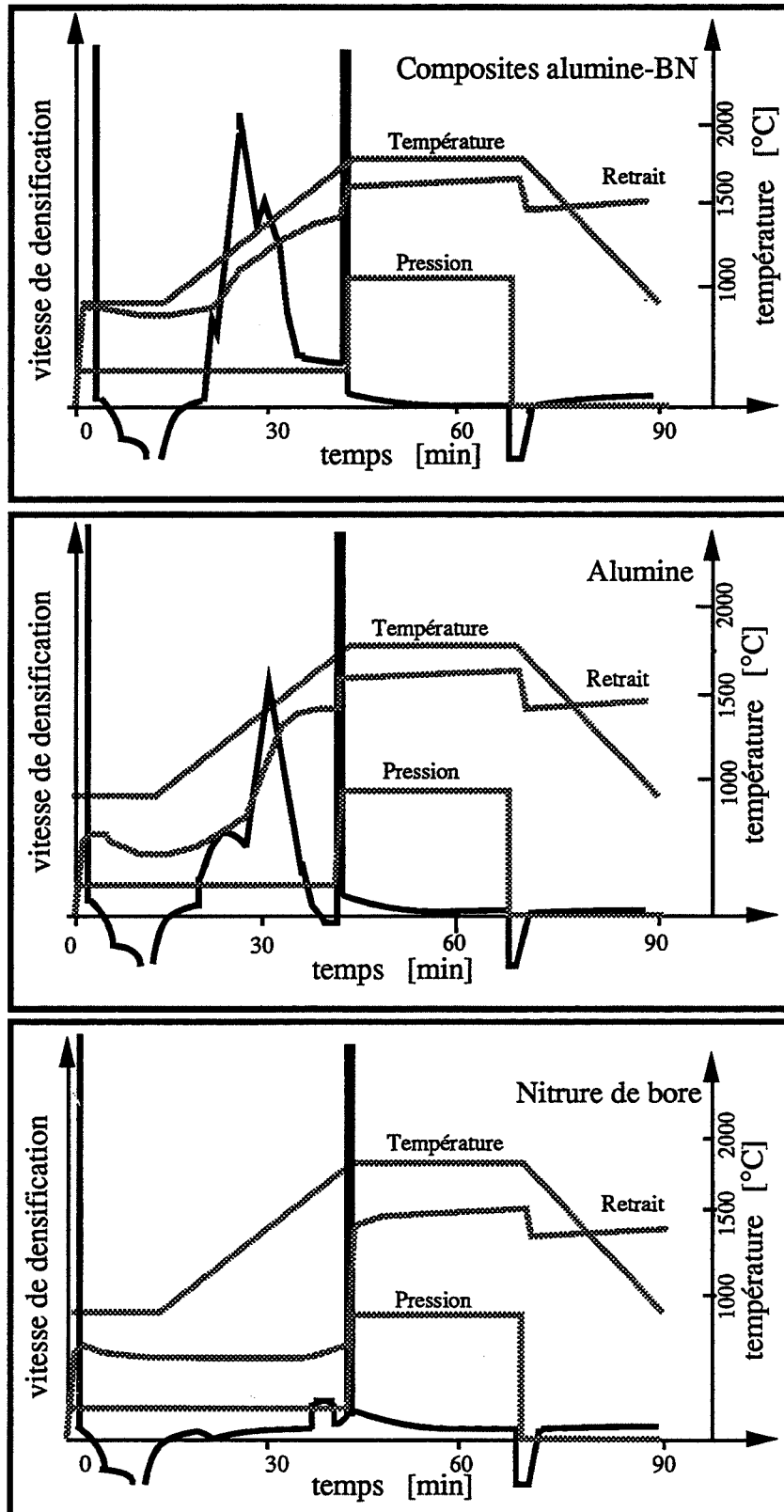


fig. B15: Cycles de compression et courbes de retrait en fonction de la température et de la pression

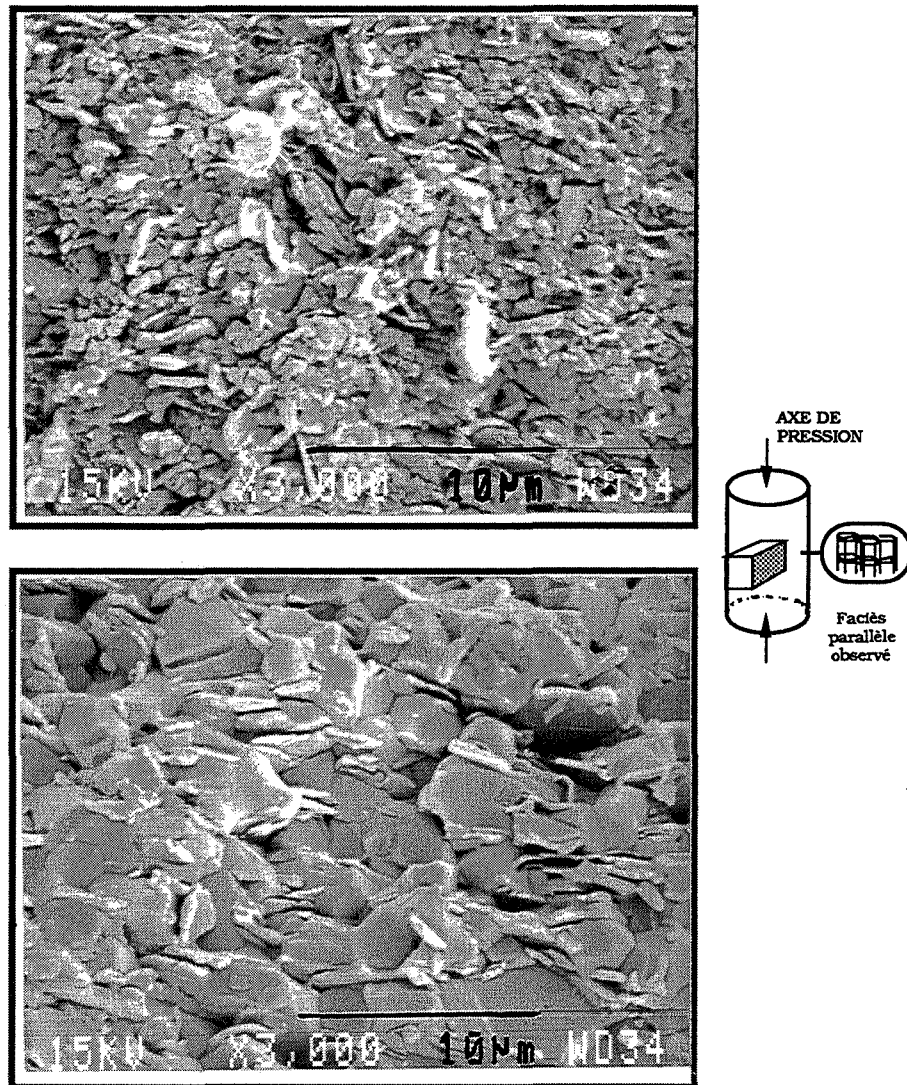


fig. B16: Microstructures des composites AB91  
frittés sous charge sous 10 MPa, sous azote, pendant 10 min  
a) à 1400°C      b) ref: AB91 fritté à 1750°C pendant 30min

sous azote, pendant 10 minutes, à 1100°C et 1400°C (fig. B16a)). L'échantillon pressé à 1400°C présente une porosité moindre que celui fritté à 1100°C. On note également qu'il y a coalescence des grains d'alumine qui de 0,2  $\mu\text{m}$  initialement, ont légèrement grossi pour atteindre 0,3 à 0,5  $\mu\text{m}$  à 1100°C et qui atteignent 1  $\mu\text{m}$  à 1400°C. L'orientation des plaquettes, dans ces deux matériaux est encore aléatoire.

- entre 1500°C et 1700°C, il y a une légère densification supplémentaire, présente uniquement pour les échantillons composites et le nitrure de bore seul. Elle est due au réarrangement des plaquettes de BN perpendiculairement à l'axe de pression.

- à 1750°C, la densification est accélérée par la montée en pression de 10 à 40 MPa qui

favorise l'orientation des plaquettes de BN (fig. B16 b)). De plus, la plasticité de l'alumine est alors suffisante pour permettre les glissements de ses grains.

### Remarque:

Il est à souligner que le nitrure de bore ne fritte pas, si ce n'est grâce à l'anhydride borique présent sur sa surface (le BN GREPSI contient 2,7 % d'oxygène). Mais l'utilisation d'alcool dans l'azéotrope pour le mélange des poudres, élimine ce  $B_2O_3$  en formant du méthyl éthyl borate qui s'élimine à basse température. Aucun des pics de densification observé ne peut donc être attribué au frittage favorisé par  $B_2O_3$ .

## **2. OPTIMISATION DE LA COMPRESSION A CHAUD**

### **2.1. Pression**

Le cycle utilisé lors de la dispersion des poudres était celui préconisé par D. GOEURIOT dans sa thèse (ref. 16)(fig. B6). Toutefois, les auteurs ne sont pas d'accord quant à la pression utilisée pour densifier les composites alumine-BN: ainsi D. LEWIS, R.R. INGEL, W.J. Mc DONOUGH et R.W. RICE (ref. 19) préconisent une pression de 35 MPa et G.W. SHAFFER (ref. 2), une pression comprise seulement entre 12,4 et 17,2 MPa. De plus, la mise en pression à 40 MPa (ref. 16) n'était effectuée que lors du palier de température à 1750°C. Nous ne savons donc pas quel effet pourrait avoir la mise en pression avant d'atteindre le domaine de température où l'alumine se fritte. Il est donc intéressant d'étudier les influences de la pression et de son instant d'application sur la densification des composites.

### **2.2. Température**

La température est fixée entre 1600 °C et 1800 °C par G.W.SHAFFER (ref. 2). Mais il s'agit d'un brevet, le domaine de température est donc large. Les autres auteurs D. GOEURIOT (ref. 16) et D. LEWIS, R.R. INGEL, W.J. Mc DONOUGH et R.W. RICE (ref. 19) sont davantage précis en indiquant une température de palier comprise entre 1700 et 1750°C, domaine suffisamment élevé pour avoir orientation des plaquettes de BN. R.W. RICE, P.F. BECHER, S. W. FREIMAN et W.J. McDONOUGH (ref. 20) signalent également que les propriétés mécaniques du composite sont améliorées lorsque la température de compression augmente.

### 3. ETUDE DES PARAMETRES DE FRITAGE

#### 3.1. Tests

Six échantillons ont été pressés à chaud en faisant varier les températures et les pressions sans modifier, ni le temps du palier principal (30 min), ni les vitesses de montée en pression (30 MPa/min) et en température (30 °C/min)(fig. B17).

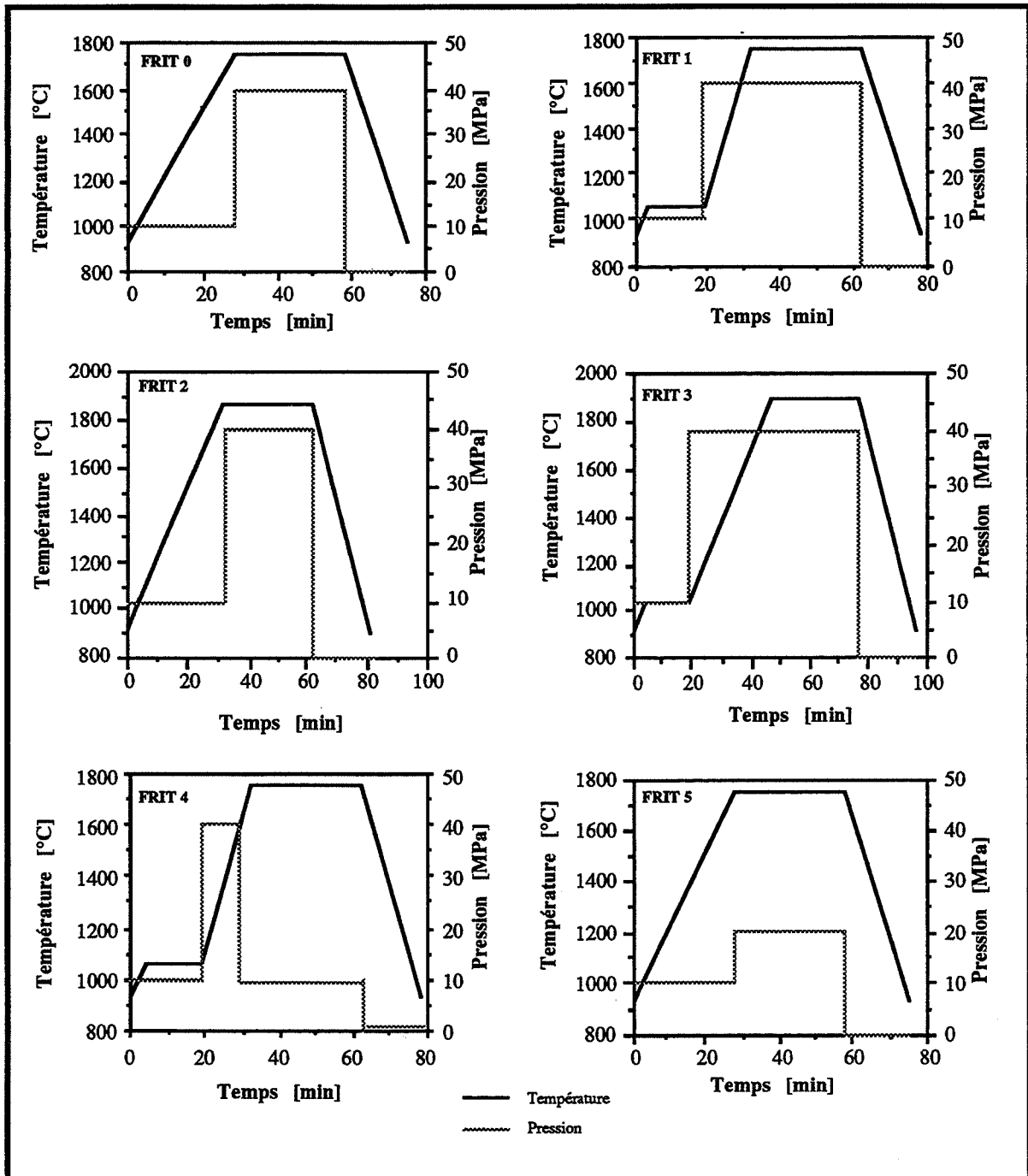


fig. B17: Cycles de compression à chaud

### **3.2. Poudre**

Une quantité de poudre composite d'alumine-BN, AB64, a été préparée à partir d'une barbotine concentrée à 43,5 %pds de matière sèche, pour l'ensemble des essais afin qu'ils soient comparables. Cette poudre a été choisie relativement riche en BN (inhibiteur de frittage) afin de nous placer dans un cas défavorable pour mieux différencier les influences de la température et de la pression en fonction du cycle de compression à chaud.

Ces deux suspensions sont passées aux ultra-sons pendant 10 min (Puissance: 9- durée d'ultra-sons : 0,4 s par seconde) sous une légère agitation magnétique. Puis elles sont mélangées avant d'être installées sur le mélangeur à rouleaux pour 42 h. L'attrition n'a pas été effectuée car l'attriteur était indisponible.

### **3.3. Résultats**

#### **3.3.1. Densité**

Bien que les densités des échantillons FRITx, répertoriées dans le tableau B8, soient voisines, il ressort tout de même quelques points:

- La température n'influe pas, dans le domaine choisi, sur la densité puisque des essais similaires à 1750 °C et 1900 °C donnent des densités égales.

- Les densités des essais FRIT 0 et FRIT 1 d'une part et FRIT 2 et FRIT 3 d'autre part sont voisines (environ 91,2 % dth), l'instant de mise en pression n'a donc pas d'influence sur la densité.

No Test	Densité [% dth]	Sigma f [MPa]
FRIT 0	91,4	128 ± 8
FRIT 1	91,2	117 ± 4
FRIT 2	91,3	129 ± 10
FRIT 3	90,8	136 ± 7
FRIT 4	86,8	58 ± 12
FRIT 5	89,3	75 ± 9

Tableau B8: Propriétés des échantillons frittés en fonction du cycle de compression à chaud

- L'influence de la pression est importante pendant le palier puisqu'on obtient respectivement: 86,8 % dth, 89,3 % dth et 91,4 % dth pour des pressions de 10, 20 et 40 MPa. C'est donc ce paramètre qui permet d'obtenir la meilleure densification possible. L'observation au MEB d'un faciès de rupture de l'échantillon FRIT5, dont la pression de mise en forme n'était que de 20 MPa montre des aspérités importantes qui indiquent une mauvaise cohésion (fig. B18), entre des zones d'orientations différentes de plaquettes de BN.



fig. B18: Faciès de rupture de FRIT5  
Mauvaise orientation des plaquettes de BN

### **3.3.2. Résistances mécaniques**

Au regard des résultats des résistances mécaniques rassemblées dans le tableau B8, on formule des conclusions analogues à celles effectuées précédemment sur la densité des échantillons frittés.

- Une augmentation de température au-delà de 1750 °C ainsi que la mise en pression n'influent pas de manière significative sur la résistance en flexion.

- Une diminution de la pression lors du palier diminue fortement la densité du composite, la cohésion entre les grains, et donc, la charge à la rupture en flexion.



Les paramètres de frittage seront maintenus à un palier de 30 min à 1750°C sous une pression de 40 MPa (FRIT 0).

## **4. INFLUENCE DES CONCENTRATIONS EN ALUMINE ET EN NITRURE DE BORE**

### **4.1. Introduction**

Le brevet d'UNION CARBIDE présenté par G.W. SHAFFER (ref. 2) protège les composites dont les proportions en alumine varient entre 50 et 90 %pds. Ce domaine encadre d'ailleurs, les nuances comprises entre 30 et 50 %vol de BN (environ 20 à 36 %pds de BN) étudiées par R.W. RICE et al. (ref. 19 et 20) et la nuance 30 %vol de BN étudiée par D. GOEURIOT (ref. 16) pour laquelle, l'alumine semble assurer une tenue mécanique acceptable, compte tenue de son utilisation, 160 MPa parallèlement à l'axe de pression, et le BN apporte une bonne résistance aux chocs thermiques (ref. 16) ( $\Delta T_c = 400-850^\circ\text{C}$  contre  $200-250^\circ\text{C}$  pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Les études suivantes seront donc effectuées dans ce domaine pour déterminer les qualités des différentes nuances AB55 à AB91 (50-50 à 90-10 %pds  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -BN, respectivement).

### **4.2. Densification**

La figure B19 présente les densités d'échantillons frittés sous charge en fonction du taux d'alumine. Il s'agit de densités apparentes puisqu'aucune porosité ouverte n'a pu être mise en évidence.

S'il est indéniable que la densification croît avec la concentration en alumine au-delà de 70%pds d'alumine, il est surprenant de remarquer la faible évolution de densité entre 50 et 70 % pds d'alumine.

D'après le § B.1., la densification des composites alumine-BN s'effectue en deux étapes, entre 1100°C et 1400°C, par le frittage des grains d'alumine, puis à 1750°C, lorsque la viscosité de l'alumine est suffisamment faible, par l'orientation des plaquettes de BN sous l'effet de la pression.

-Pour les nuances pauvres en alumine (AB55 et AB64), l'orientation des plaquettes se fait de proche en proche, par contacts, lors de la montée en pression à 40 MPa, tel un

château de cartes qui s'effondre. Il peut donc y avoir densification. Toutefois, il demeure un certain nombre de plaquettes qui maintiennent une porosité importante par effet de voûte.

-Pour les nuances les plus riches en alumine (AB82 et AB91), les plaquettes occupent un volume suffisamment faible pour être bien dispersées au milieu des grains d'alumine. Ainsi, lors de la compression à chaud, il n'y a que très peu de plaquettes entre lesquelles peuvent subsister des pores. Le taux de densification est alors corrélé au taux d'alumine, car, plus il y a d'alumine, plus la dispersion des plaquettes est bonne et plus le frittage des grains d'alumine est important.

-Pour la nuance AB73, il s'agit d'un cas intermédiaire, pour lequel il y a "trop" de grains d'alumine ou "trop" de plaquettes de BN. La poudre composite ressemble alors à un château de cartes entre lesquelles on aurait placé des billes (d'alumine). Lors de la montée en pression, les plaquettes ont bien tendance à s'orienter mais elles sont gênées dans leur mouvement par les grains d'alumine sur lesquels elles viennent s'appuyer comme une planche de balançoire sur son axe. Elles ne peuvent donc pas s'orienter convenablement, et maintiennent ainsi une porosité importante dans le matériau. En ce sens, on peut dire qu'il y a trop de grains d'alumine. Ou bien, ce sont les plaquettes qui sont encore trop nombreuses pour glisser suffisamment sur les grains d'alumine et créent des voûtes. La nuance AB73 se trouve donc être la composition pour laquelle la densification des composites alumine-BN est la plus difficile.

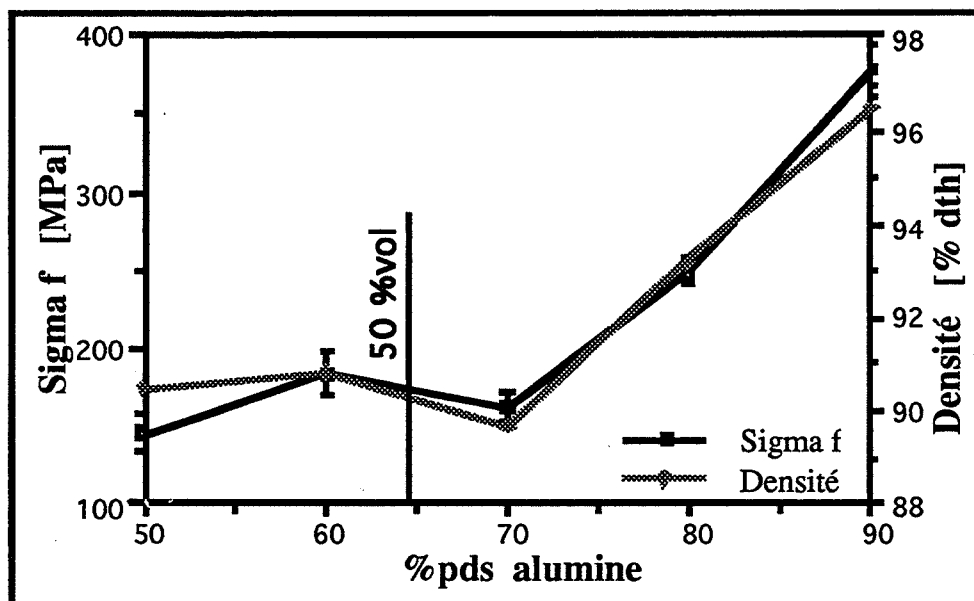


fig. B19: Densités relatives et résistance en flexion des composites ABxy en fonction des concentrations en alumine et en BN

### **4.3. Résistance en flexion**

La courbe de résistance en flexion en fonction des concentrations en alumine (fig. B19) suit précisément celle des densités car ces deux caractéristiques ont la même origine, l'existence de plaquettes mal orientées. D'une part, elles peuvent engendrer des pores et diminuer ainsi la densification et d'autre part, elles diminuent la résistance mécanique (cf. § A.2.6.).

### **4.4. Microstructures (fig. B20)**

L'observation au MEB des faces polies perpendiculairement à l'axe de pression (cf chap. A. § C.1.1.), permet de découvrir les grains d'alumine ainsi que leur répartition par rapport aux plaquettes de BN. Elle permet ainsi de distinguer trois catégories de composites alumine-BN:

#### **-la nuance AB55**

Elle est constituée de plaquettes de BN et de grains d'alumine dispersés dont la taille n'excède pas 2  $\mu\text{m}$ . Sur la surface polie, on aperçoit principalement les plaquettes de BN qui occupent plus de 50 % du volume.

#### **-les nuances AB64 et AB73**

Ces nuances sont proches du mélange 50-50 %vol. Elles sont donc constituées d'un mélange de plaquettes de BN et de grains d'alumine, légèrement plus gros (entre 2 et 4  $\mu\text{m}$ ). Il commence à y avoir un réseau entre les grains d'alumine dans le plan des photographies.

#### **-les nuances AB82 et AB91**

Il s'agit de matrices d'alumine dans lesquelles sont dispersées des plaquettes de BN. Ces dernières ne sont observées que sur leur tranche, entre les grains d'alumine. Les 30 %vol de plaquettes présents dans AB82 limitent la coalescence des grains d'alumine dont les grains ont une taille de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$  alors que les grains d'alumine de la nuance AB91 peuvent croître davantage et atteindre 10  $\mu\text{m}$  (fig. B21).

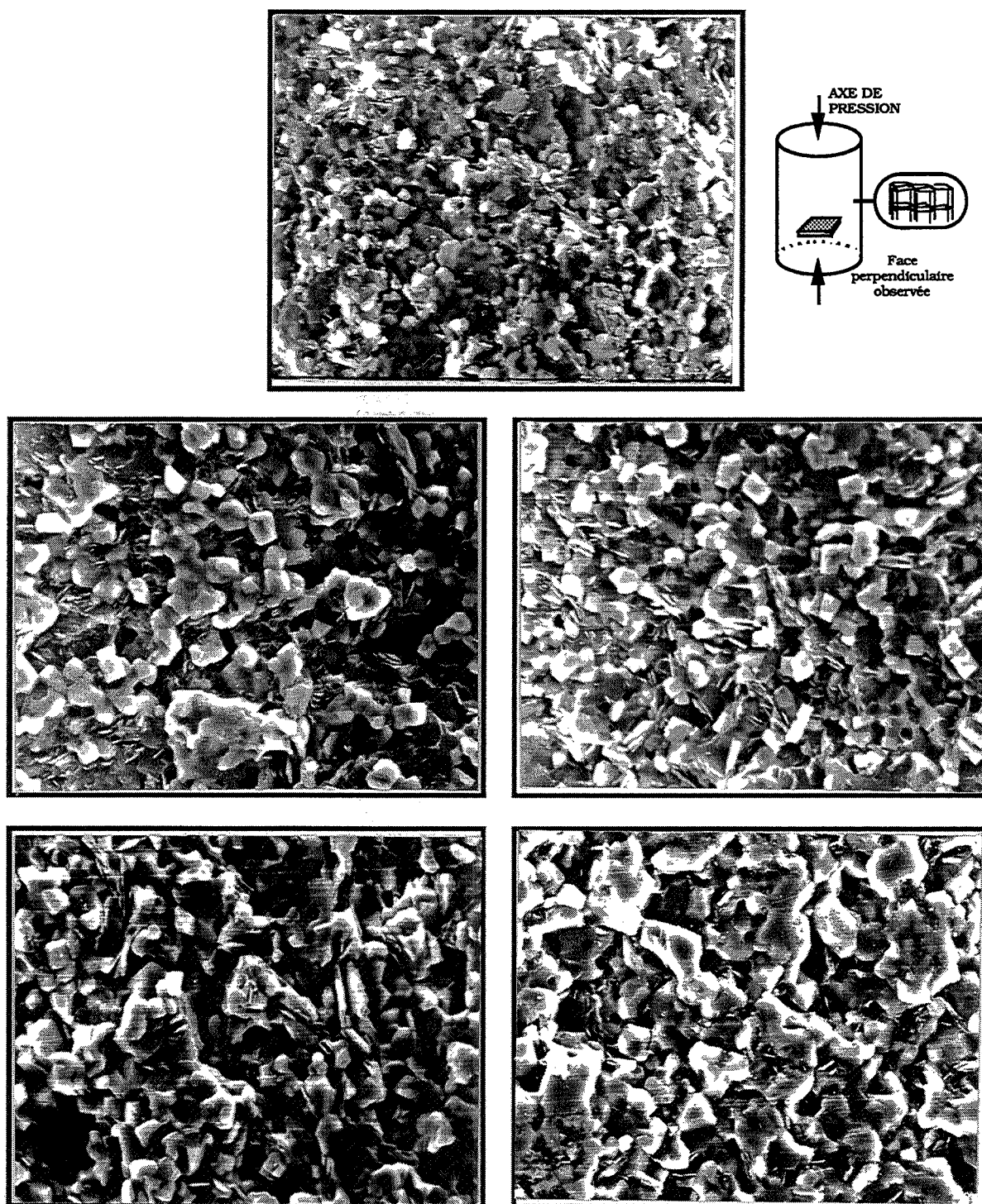


fig. B20: Microstructures des composites ABxy en fonction du taux de BN

- a) AB55
- b) AB64
- c) AB73
- d) AB82
- e) AB91

10 μm

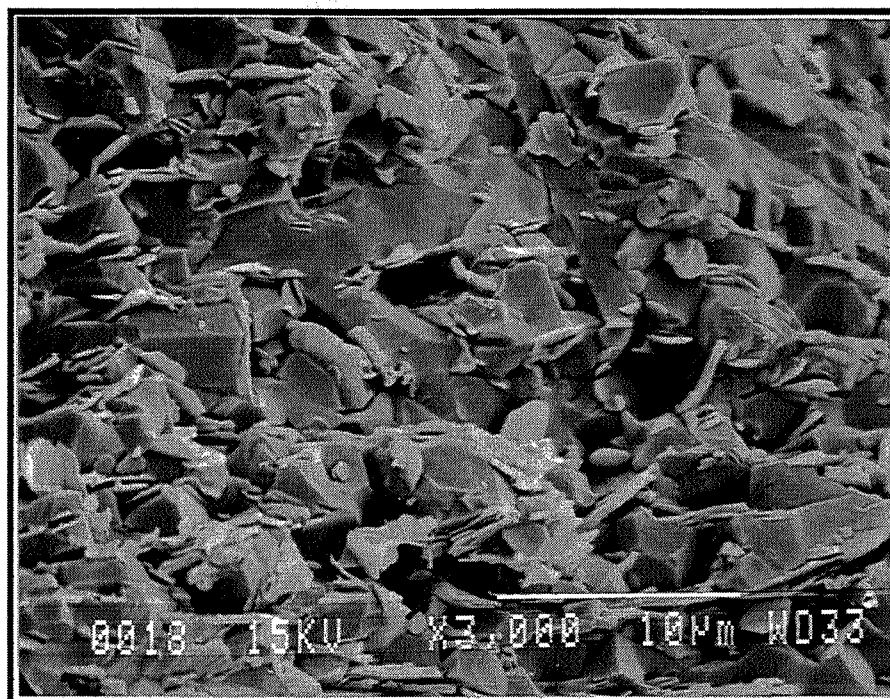


fig. B21: Microstructure du composite AB91  
Coalescence des grains d'alumine de 0,2 à 10 µm

## ***C. ADDITION D'AIDES AU FRITTAGE***

### **1. FRITTAGE REACTIF**

#### **1.1. Addition de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

##### **1.1.1. Introduction**

L'intérêt de l'addition de l'anhydride borique réside dans la fusibilité du B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont la température de fusion est de 470°C comme l'indique le diagramme de phases du pseudo-binaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fig. B22). Cette température de fusion en fait d'ailleurs le principal agent de frittage du nitrure de bore. Ainsi, A. LIPP, K.A. SCHWETZ et K. HUNOLD (ref. 3) indiquent avoir obtenu une densité de 2,2, soit une densité de 97 % de la densité théorique du BN (2,27), grâce à l'addition de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De plus, l'anhydride borique réagit chimiquement avec l'alumine pour donner deux composés 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A2B), et 9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A9B2), plus stable thermodynamiquement en excès d'alumine (fig. B22). B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourrait ainsi avoir une incidence favorable sur les liaisons entre les grains d'alumine et les plaquettes de BN et ainsi accroître les propriétés mécaniques des composites.

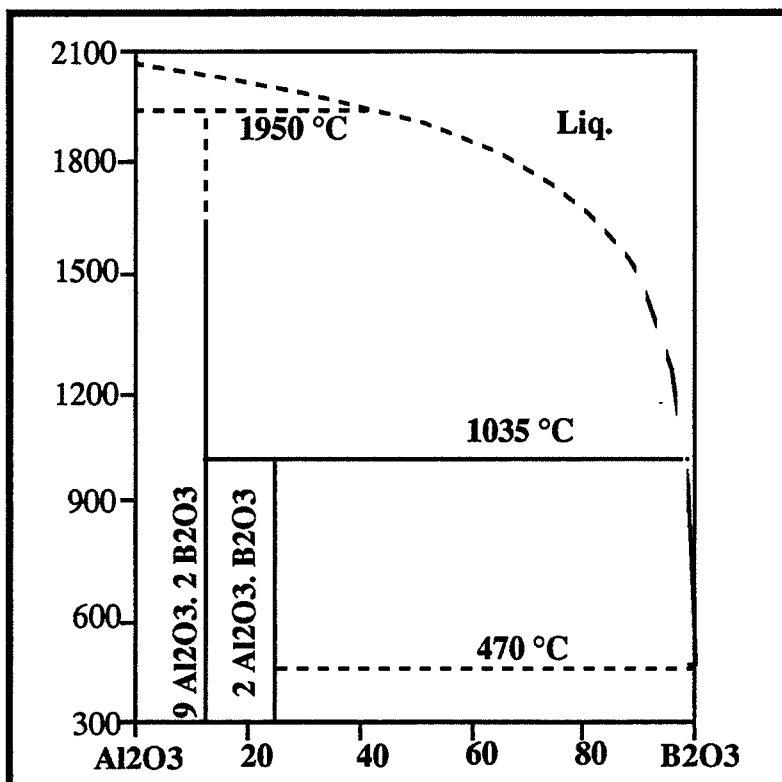


fig. B22: Diagramme de phase du binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

### 1.1.2. Addition du $\text{B}_2\text{O}_3$ à la poudre composite

L'anhydride borique réagit avec les alcools pour donner du méthyl éthyl borate. Ce produit se présente sous un aspect "meringué", qui rend l'anhydride, impropre à être mélangé dans l'éthanol, avec les autres poudres du composite. Par contre, il est possible de mélanger  $\text{B}_2\text{O}_3$  à l'azéotrope en début de mélange, car la réaction précédente est alors nettement limitée.

D'autres solvants, non alcooliques, ont également été testés afin de pouvoir mélanger le  $\text{B}_2\text{O}_3$  à la poudre composite préalablement mélangée selon le cycle optimisé. Les choix se sont portés sur la butanone qui avait été reconnue comme le meilleur milieu dispersif pour le nitrure de bore, et sur l'hexane dont la réactivité chimique est plus faible.

Nous avons testé différents types de mélanges à partir de poudre AB64 avec:

- 2 %pds de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , mélangé à la poudre composite dans l'azéotrope, pendant 16 heures au mélangeur à rouleaux

- 1%pds de  $B_2O_3$ , additionné sous agitation magnétique (600 tr/min), pendant 2 minutes:
  - à sec
  - dans des solvants non alcooliques (butanone, hexane)

Les poudres, une fois séchées, sont ensuite comprimées à chaud à 1750 °C, 30 minutes sous 40 MPa.

Compte tenu des réactions possibles entre  $B_2O_3$  et  $Al_2O_3$ , les densités n'ont pas été étudiées dans cette étude préliminaire. Quant aux résistances mécaniques, elles indiquent qu'aucun solvant ne permet de maintenir ces propriétés aux valeurs du blanc de référence (Tableau B9).

Mélange	Sigma f [MPa]
référence sans $B_2O_3$	157 ± 10
16 h azéotrope	127 ± 4
butanone	97 ± 3
hexane	102 ± 14
à sec	119 ± 10

Tableau B9: Résistances mécaniques en fonction du milieu de mélange du  $B_2O_3$

L'observation macroscopique montre que les échantillons, après pressage à chaud, dont les mélanges ont été effectués à sec, ou dans la butanone, présentent des taches millimétriques auxquelles on peut imputer les faibles résistances mécaniques. Dans l'hexane, l'homogénéité de la poudre est bien meilleure mais il y a de nombreux agglomérats de plaquettes de BN (fig. B23) qui font chuter la résistance mécanique.

La meilleure homogénéité macroscopique ainsi que la résistance la plus proche de celle de l'échantillon de référence (Tableau B9) sont obtenues pour l'échantillon pour lequel l'anhydride borique a été mélangé à la poudre composite, au mélangeur à rouleaux dans l'azéotrope. On considérera donc que le  $B_2O_3$  n'est que partiellement éliminé par le solvant au cours des 47 heures de mélange et qu'il est ainsi possible de le disperser au cours du cycle optimisé. Cette hypothèse sera vérifiée par analyse en diffraction X des phases présentes après compression à chaud.

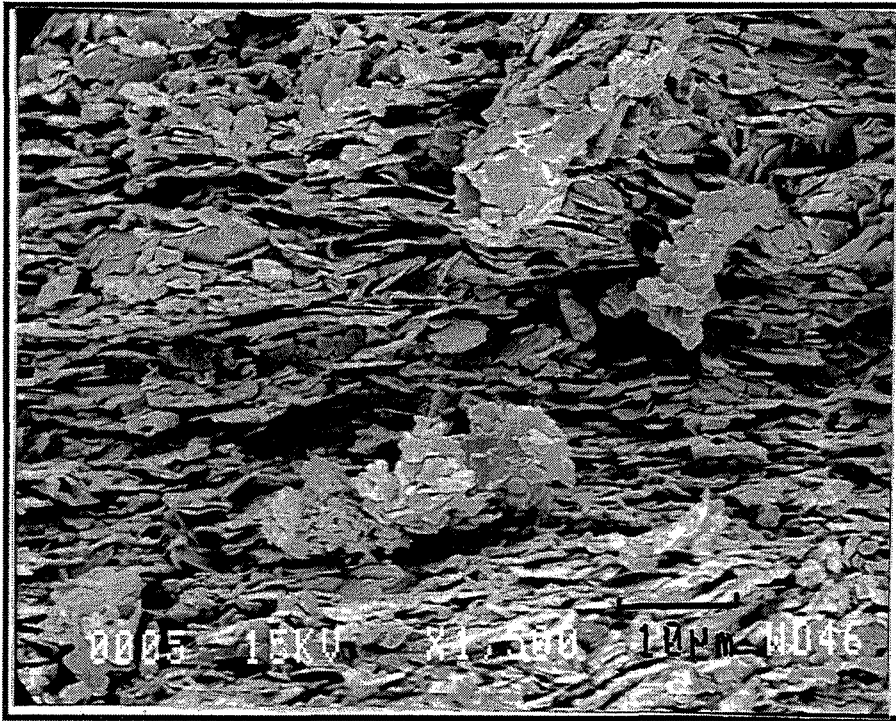


fig. B23: agglomérats de plaquettes dus au mélange dans l'hexane

## **1.2. Addition d'AlN et de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Frittage réactif**

### **1.2.1. Introduction**

Le frittage réactif est un procédé applicable à certains systèmes céramiques (mullite-zircone...) permettant d'atteindre des densités élevées et des microstructures fines. Dans notre cas, la synthèse in situ des phases du composite est possible suivant la réaction:



Dans ces conditions, l'anhydride borique, liquide dès 470°C (fig. B22) peut migrer et aller boucher la porosité. De plus la présence de cette phase fluide, facilite le glissement des plaquettes les unes sur les autres et résorbe ainsi la porosité observée par effet de voûte entre les plaquettes de BN. Le frittage réactif peut donc être envisagé comme un procédé qui permet de densifier davantage les composites.

### **1.2.2. Thermodynamique**

Thermodynamiquement, la formation d'alumine et de nitrure de bore peut être obtenue



nue sous atmosphère d'azote jusqu'à une température d'au moins 1600°C. De plus la pression exercée sur la poudre au cours du frittage sous charge permet d'annihiler la réaction dans le sens de la consommation de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du BN (ref.16). Le frittage réactif est donc envisageable.

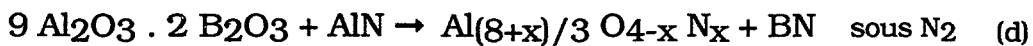
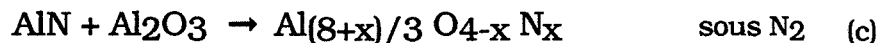
Cependant, en se basant sur les données thermodynamiques, COBLENZ W.S. et LEWIS III D. (ref. 21) ont tenté cette synthèse à partir d'un mélange stoechiométrique d'AlN et de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, par compression à chaud à une température approximative de 1600°C. Ils ont montré qu'il n'est pas possible d'obtenir une réaction complète. Le mélange final est constitué d'alumine, de nitrures de bore et d'aluminium, et aussi de borate d'aluminium A9B2. De plus, ils signalent une perte importante de masse (fusibilité de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Les données thermodynamiques permettent d'expliquer l'existence de ces phases, dans le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BN-AlN-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fig. B24). Aux alentours de 1360°C (1630 K), il y a compétition entre la synthèse (a) et la réaction parasite de formation d'A9B2 (réaction (b)).



- Au-dessous de 1360°C, il y a réaction entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pour donner de l'A9B2.
- Au-dessus de 1360°C, l'A9B2 formé réagit à son tour avec l'AlN pour donner Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et BN.

En outre, si l'on considère le diagramme du binaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN (fig. B25), il peut également y avoir apparition d'oxynitride d'aluminium AlON γ, selon les réactions (c) et/ou (d). Au-delà de 1700°C, la formation d'oxynitride est également envisageable à partir du borate d'aluminium selon la réaction (d):



### **1.2.3. Expériences réalisées**

Deux nuances de poudres ont été préparées, AB73-10 et AB82-10, pour lesquelles le suffixe -10 précise qu'il y a 10 %pds d'ajout par rapport à la masse totale. Ainsi, pour 100g de poudre composite AB73-10, il y a:

- 70% de 90g = 63g d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 30% de 90g = 27g de BN
- et 10 % d'(AlN et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en proportion stoechiométrique de la réaction (a) = 10g

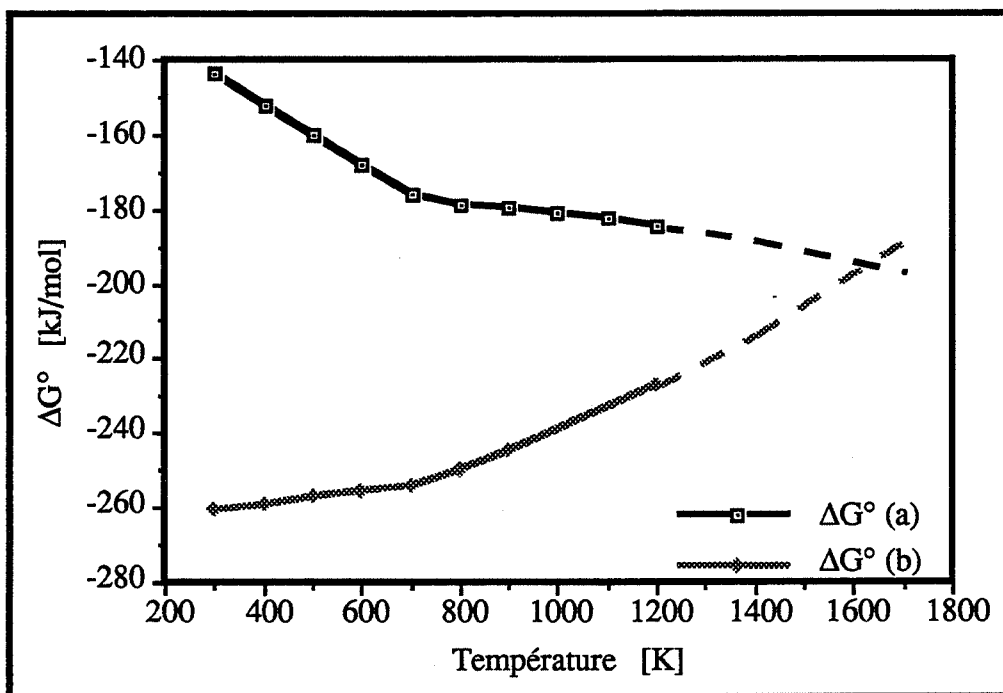


fig. B24: Enthalpie libre standard des réactions (a) et (b) les activités sont prises égales à 1

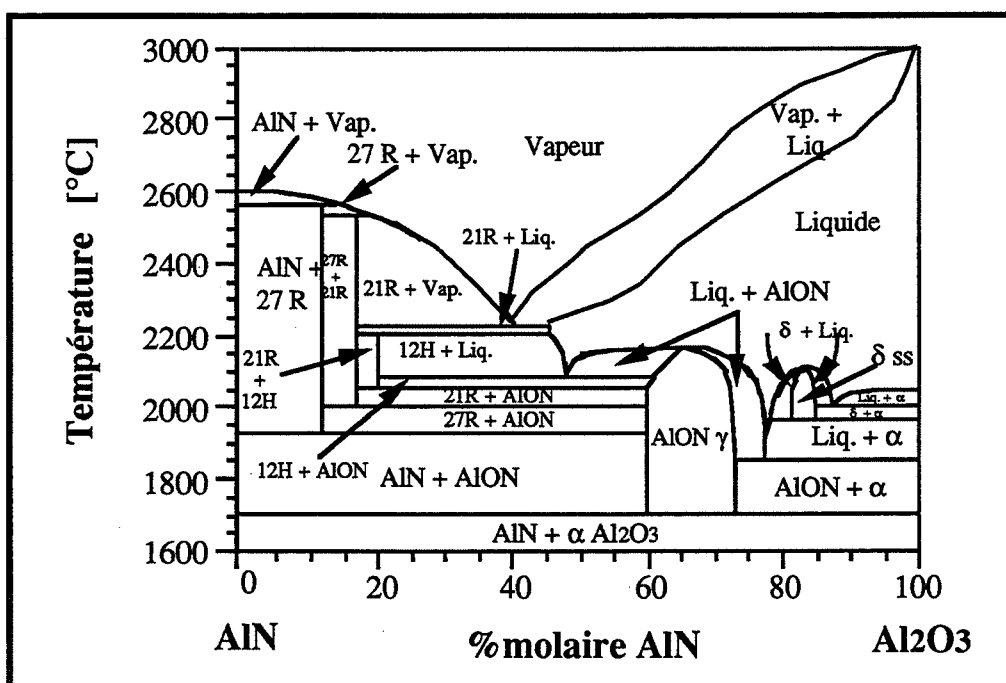


fig. B25: Diagramme du pseudo-binaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN (ref. 22)

D'après les résultats sur le mélange de l'anhydride borique présentés au § 1.1., les ajouts sont incorporés en début du cycle optimisé avec d'une part, la barbotine des nitrures, avec 2 %pds de PVP par rapport à la masse totale de nitrures et d'autre part, la barbotine d'oxydes, avec 0,8 %pds d'EP / à la masse totale d'oxydes.

Si une partie du  $B_2O_3$  est éliminée par réaction avec l'éthanol, le composite comportera un excès d'AlN qui conduira à la formation d'AlON.

Le mélange à sec du  $B_2O_3$  et de l'AlN a été envisagé mais il conduit à des composites peu homogènes. Il a donc été abandonné.

Le diagramme de phases du pseudo-binaire  $Al_2O_3$ -AlN (fig. B25) indique que l'oxynitride d'aluminium  $\gamma$ AlON (que l'on notera simplement AlON) ne se forme, thermodynamiquement qu'à partir de 1700°C. Toutefois, D. GOEURIOT (ref. 16) signale avoir obtenu de l'AlON dès 1650°C par frittage naturel d'alumine et de nitrure d'aluminium. Trois températures de compression à chaud, 1650 °C, 1750 °C et 1850 °C sont donc choisies de manière à définir l'influence de la température sur les formations du borate d'aluminium A9B2 et de l'AlON.

#### **1.2.4. Résultats**

L'analyse des spectres de diffraction X permet, à partir de la mesure des intensités des pics de déterminer la composition des différents mélanges compressés à chaud. Pour chaque fritté, on détermine les deux rapports:

$$R = \frac{I_{\text{pic 400 AlON}}}{I_{\text{pic 113 Al}_2\text{O}_3}}$$

$$R' = \frac{I_{\text{pics 240 + 231 A9B2}}}{I_{\text{pic 113 Al}_2\text{O}_3}}$$

L'utilisation de courbes d'étalonnage permet ensuite de remonter aux compositions.

Après avoir déterminé les proportions de borate A9B2 et d'AlON, les autres concentrations sont calculées en émettant comme hypothèses:

- il n'y a pas d'élimination d'anhydride borique, ni au cours du mélange, ni lors de la compression à chaud.
- l'AlON répond à la composition  $2 Al_2O_3 - AlN$ .
- l'AlN a totalement réagi

Ceci rend les valeurs incertaines, mais nous considérerons surtout leurs évolutions en fonction de la température de frittage (Tableau B10).

L'échantillon AB73-10 pressé à 1850°C a fondu et son spectre de diffraction X est inexploitable. Il existe en effet dans le pseudo-ternaire un eutectique entre l'AlON et l'alumine  $\alpha$ , à 1850°C. La présence de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous la forme d'A9B2, conduit à l'abaissement de sa température et ainsi à la fusion de cet échantillon.

Plusieurs remarques peuvent être formulées au regard des tableaux B10 et B11:

- Globalement, il y a un gain notable en nitrure de bore au cours du frittage réactif. Ce gain est en revanche inexistant en ce qui concerne l'alumine, car cette dernière est plutôt consommée par les différentes réactions "parasites", formations d'AlON et d'A9B2.

- plus la température est élevée, plus il y a formation d'AlON .

- les échantillons pressés à chaud ne renferment qu'un seul composé annexe, soit de l'A9B2, soit de l'AlON.

- le borate A9B2 n'est présent (ou du moins décelable par diffraction des rayons X) que pour la nuance AB73-10.

- les taux de densification montrent que la nuance AB73-10 est plus dense que AB73.

### **1.2.5. Interprétation**

Nous pouvons confirmer le schéma réactif abordé dans l'introduction. A basse température (< 1360°C), l'anhydride borique, liquide, réagit avec l'alumine et forme de l'A9B2 selon la réaction (b). Au-dessus de cette température, le nitrure d'aluminium, en excès à cause à l'élimination d'une partie du B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par l'éthanol et surtout à cause de la réaction (b), peut à son tour réagir pour former du nitrure de bore et de l'alumine en consommant une partie du borate d'aluminium, alors moins stable (fig. B24). Enfin, au-dessus de 1650°C, le nitrure d'aluminium restant réagit avec l'A9B2 et/ou l'alumine pour donner de l'AlON.

Pour la nuance AB82-10, le frittage de l'alumine, qui intervient entre 1100°C et 1400°C, doit emprisonner les grains d'A9B2 dans une matrice d'alumine et ainsi le protéger du nitrure d'aluminium, de sorte qu'il ne disparaît pas totalement.

chapitre B: Additions d'aides au frittage: Frittage réactif

	AlN	+ B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ BN	→	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ A <sub>9</sub> B <sub>2</sub>	+ AlON	+ BN
AB82-10									
1650°C	0,073	0,037	0,392	0,406		0,387	0	0,017	0,440
1850°C	0,073	0,037	0,392	0,406		0,324	0	0,042	0,440
AB73-10									
1650°C	0,073	0,037	0,343	0,605		0,315	0,007	0	0,650
1750°C	0,073	0,037	0,343	0,605		0,295	0,004	0,027	0,667
1850°C	0,073	0,037	0,343	0,605		----- a fondu -----			

Tableau B10: Composition molaire des échantillons pressés à chaud en fonction de la composition initiale et de la température d'élaboration

Echantillon	densité théorique (à partir de la comp.)	densité mesurée	d / dth
AB82-10			
1650°C	3,61	3,34	92,4
1850°C	3,58	3,38	94,0
AB73-10			
1650°C	3,35	3,13	93,5
1750°C	3,38	3,11	92,1
	rappels	AB82 AB73	93,7 89,7

Tableau B11: densités et densités relatives des échantillons avec ajouts d'AlN et de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pressés à chaud

### **1.2.6. Conclusion**

Le but souhaité est atteint, à savoir que l'on peut densifier davantage les composites alumine-BN par réaction in situ, pour une nuance moyenne (AB73), tout en limitant la formation du borate d'aluminium A9B2.

## **2. ADDITION DE Y2O3**

Le paragraphe précédent a présenté une méthode pour améliorer la densification des composites alumine-BN, en préconisant le frittage réactif de nitrure d'aluminium et d'anhydride borique.

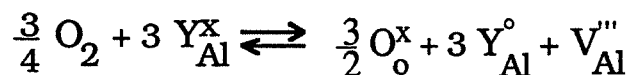
Toutefois, si la densité se rapproche de la densité théorique, il est délicat de faire réagir la totalité de l'anhydride borique pour former du BN et non du borate d'aluminium A9B2 qui fragilise le matériau. D'autres voies sont donc explorées dont notamment l'ajout d'additif de frittage tel l'oxyde d'yttrium.

### **2.1. Intérêt de l'ajout de Y2O3- Bibliographie**

#### **2.1.1. Frittage de l'alumine en présence de Y2O3**

##### **2.1.1.1. Diffusion cationique**

A partir de mesures de conductivités électriques, B. LESAGE, A.M. HUNTZ et al (ref. 23-24) ont montré que l'alumine dopée par l'yttrium possède une conduction ionique pour des pressions élevées d'oxygène ( $P_{O_2} > 0,21$  atm). Cette propriété est la manifestation macroscopique du mécanisme lacunaire présent dans l'alumine dopée (ref. 23-26):



L'yttrium III dont le rayon ionique est nettement supérieur à celui de l'aluminium III ( $r_{Y^{3+}} = 0,093$  nm contre  $r_{Al^{3+}} = 0,05$  nm), agit donc comme donneur électronique.

Pour 3 atomes d'yttrium, il se fixe donc 1,5 atomes d'oxygène. La stoechiométrie  $M_2O_3$  de l'alumine n'est plus vérifiée. Il apparaît alors des lacunes d'aluminium,  $V_{Al}'''$ . Elles ont pour effet d'accélérer les mécanismes diffusionnels et ainsi aider au frittage de l'alumine.

### **2.1.1.2. Cinétique**

L'addition d'oxyde d'yttrium est donc bénéfique au frittage de l'alumine. Mais ce gain de densification peut s'effectuer avec une diminution conjointe de la cinétique du frittage qui est supérieure à celle de l'alumine pure pour un ajout de 0,1 % mais décroît lorsque la quantité d'ajout augmente et atteint 1 % (ref. 25).

### **2.1.2. Frittage interagglomérats**

L'oxyde d'yttrium est connu pour ses qualités d'agent de frittage de nitrures comme AlN et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En ce qui concerne le nitrure d'aluminium, D. BERNACHE-ASSOLANT (ref.27) a montré son rôle favorable au frittage inter-agglomérats. Or les principaux défauts observés dans les composites alumine-BN sont les agglomérats formés lors du séchage de la poudre, à cause du caractère liant du PVP. La compression à chaud à 1750°C sous 40 MPa ne leur permet pas de fritter entre eux et les fractures observées après les tests mécaniques montrent que la rupture intervient entre ces agglomérats. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourrait ainsi améliorer la cohésion dans les composites et accroître leur résistance mécanique.

### **2.1.3. Formation d'yttrigrenat (YAG)**

#### **2.1.3.1. Réactivité**

D'après le diagramme de phase du binaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fig. B26)(ref. 28), un faible ajout d'oxyde d'yttrium dans l'alumine conduit à la formation d'un composé mixte de formule 3 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En fait, il existe deux composés qui ont cette même formule développée:

- l'ytthroalumite : Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

- l'yttrigrenat : Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(AlO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

mais seul l'yttrigrenat (ou YAG) a pu être mis en évidence lors d'ajout de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'alumine.

#### **2.1.3.2. Microstructure**

La solution solide d'yttrium dans l'alumine est très limitée (ref. 29 et 30)(< 270 ppm en

masse (ref. 29)). Lorsque la teneur en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est supérieure à 270 ppm, il y a apparition de précipités d'yttrigrenat qui peuvent être intragranulaires (ref. 24, 26 et 31) de formes arrondies, ou intergranulaires de forme ovale et essentiellement situés loin des points triples (ref. 25).

#### **2.1.3.4. Résistance du YAG à la corrosion par l'acier liquide**

Enfin, le YAG possède une bonne résistance à la corrosion par les aciers liquides (fig. B27)(ref. 32-34), meilleure que BN + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ref. 34).

D'autre part, l'yttrium, en tant qu'ajout peut migrer en surface, où en se concentrant, il doit améliorer la résistance à la corrosion des composites. cet enrichissement peut atteindre 570 fois sa teneur initiale (ref. 29).

#### **2.1.4. Conclusion**

L'addition d'oxyde d'yttrium doit permettre d'obtenir une meilleure densification par pressage à chaud des composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'annihiler leur perte de résistance occasionnée par la présence de gros agglomérats.

De plus, la formation de l'yttrigrenat doit accroître leur résistance à la corrosion par l'acier liquide.

Toutes ces qualités font de l'oxyde d'yttrium, un additif de choix dans la perspective de l'utilisation des composites alumine-nitride de bore en sidérurgie.

### **2.2. Optimisation du taux d'ajout de Y2O3**

D'après la bibliographie, la vitesse de frittage de l'alumine n'est accrue par un ajout de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que si celui-ci n'excède pas 1%pds (ref. 25). Cette étude sur l'optimisation de la quantité d'ajout d'aide de frittage se limitera donc au domaine 0-1%pds par rapport à l'alumine.

Compte tenu de la température de compression de notre composite, 1750°C, et de la faible frittabilité du nitride de bore, nous considérons que c'est le frittage de la matrice d'alumine (et l'orientation des plaquettes) qui entraîne la densification du matériau. Il est ainsi plus explicite d'étudier l'influence du taux d'ajout d'oxyde d'yttrium par rapport à la



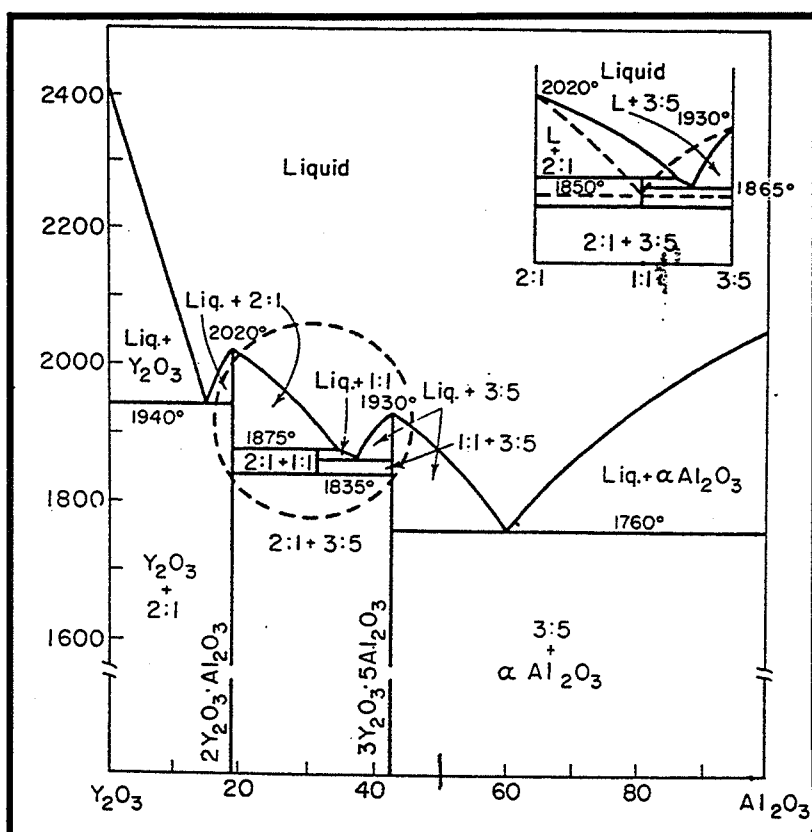


fig. B26: Diagramme de phase du binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  (ref. 28)

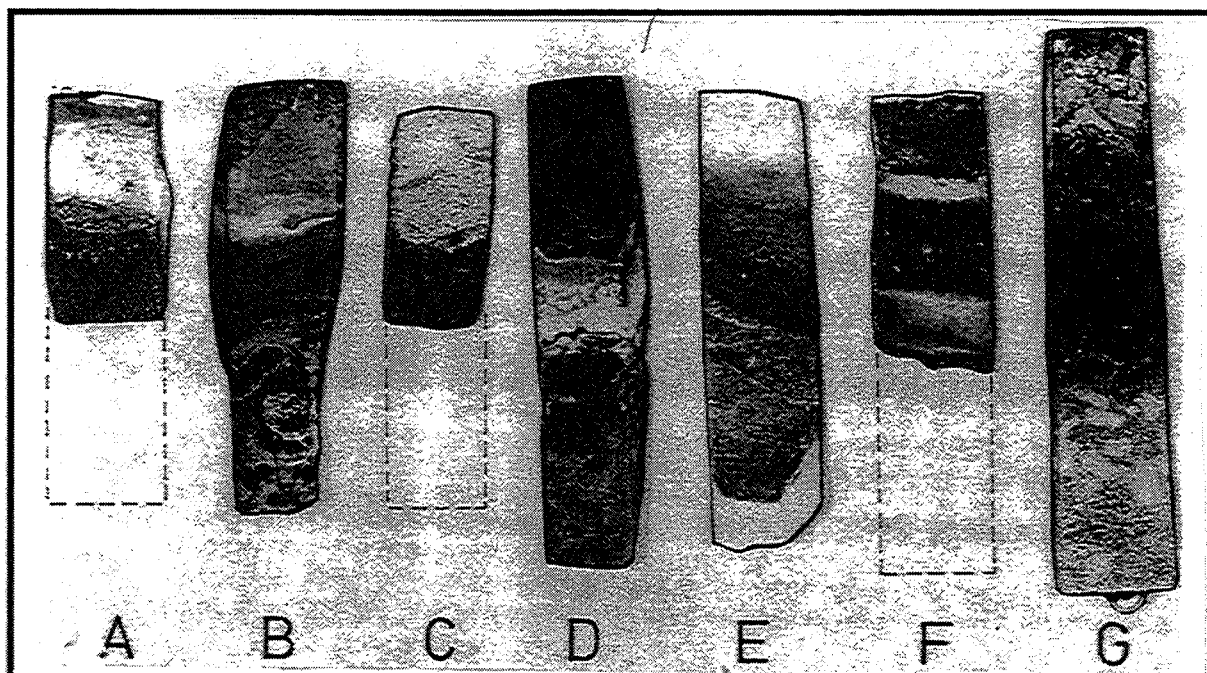


fig. B27 : Aspects de produits corrodés à 1650°C pendant 1 h dans l'acier liquide (ref. 32-34)  
 A-RBSN, B-Si3N4/Y2O3, C-Si3N4/BN, D-Sialon, E-YAG, F-SiC, G-mullite/alumine/graphite

masse d'alumine et non par rapport à la masse totale du composite. La nomenclature des échantillons comprimés à chaud représentera donc par AB<sub>x</sub>Yt, le pourcentage massique t de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport aux x %pds d'alumine du composite.

### **2.2.1. Préparation des barbotines**

Douze barbotines ont été préparées avec des proportions d'alumine de 60, 70 et 80 % pds auxquelles on a rajouté 0; 0,2 ; 0,5 ou 0,8 % pds Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport à l'alumine.

L'oxyde d'yttrium est inséré dans la barbotine d'alumine, avant le mélange des deux barbotines.

- première barbotine : 20 g azéotrope  
+ 1% pds PVP/BN  
+ 6; 9 ou 12 g de BN.
  
- deuxième barbotine : 20 g azéotrope  
+ 0,8 % pds EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
+ 24; 21 ou 18 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
+ 0 ; 0,2 ; 0,5 ou 0,8 % pds/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les deux barbotines sont ensuite mélangées ensemble, pour former une suspension à 30g de matière sèche (soit 43 %MS). Le mélange est mis pour 24 heures sur le mélangeur à rouleaux puis attrité pendant 5 heures avec une vitesse de 100 tr/min.

Une fois séchée, la poudre est tamisée à 400 µm.

### **2.2.2. Densification**

#### **2.2.2.1. Densités (fig. B28)**

Les densités des échantillons pressés à chaud qui contiennent de l'oxyde d'yttrium sont supérieures à celles des nuances AB<sub>x</sub> quelle que soit la teneur en alumine des composites. L'oxyde d'yttrium joue un rôle important dans les processus diffusionnels favorable au frittage de l'alumine en augmentant la plasticité du matériau et en permettant ainsi un meilleur glissement des grains et des plaquettes qui s'orientent alors plus facilement perpendiculairement à l'axe de pression.

De plus, il y a des précipités de YAG aux points triples qui occupent une partie de la porosité (fig. B29). Ces précipités sont fortement fissurés, voire brisés, sans doute à cause de coefficients de dilatation très différents de ceux du composite.

La légère diminution de densité constatée entre AB64 et AB73 alors que la proportion d'alumine augmente n'est pas observée en présence de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pour l'ensemble des nuances étudiées, AB64 à AB82, il existe une quantité optimale d'ajout d'oxyde d'yttrium, soit 0,5%pds d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour laquelle, les densités sont les plus élevées.

### **2.2.2.2. Courbes de densification (fig. B30)**

Bien que les densités des échantillons frittés soient voisines, les courbes de retrait de la figure B30 présentent des écarts importants car la densité à cru des différentes pastilles ne sont pas égales, notamment à cause de la pression initiale exercée par la presse à chaud lors du démarrage du cycle. C'est pourquoi, on ramène la valeur des déplacements des pistons à 0, lorsque la pression atteint 10 MPa en début de montée en température. Les vitesses de variations du retrait (pentes des courbes) en fonction de la température demeurent comparables.

- Pour l'ensemble des nuances, l'yttrium intervient sur le frittage de l'alumine en abaissant la température de début de frittage d'environ 200°C et en diminuant la vitesse de retrait (ref. 25). Cette diminution est particulièrement nette sur les courbes de retrait des composites AB82 pour lesquels, du fait de la présence d'une plus grande quantité d'alumine, l'influence de l'yttrium sur la vitesse du frittage de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est davantage marquée.

- De plus, pour les nuances AB73 et AB64, pour lesquelles il y a davantage de plaquettes de BN, les courbes de retrait indiquent une diminution de près de 200°C de la température de vitesse de retrait maximale. En effet, ces nuances sont très sensibles à la plasticité de l'alumine quant à l'orientation des plaquettes. Or, en présence d'yttrium, l'apparition de lacunes dans les grains d'alumine accroît leur plasticité à basse température (< 1700 °C) et permet ainsi une certaine orientation des plaquettes pour des températures plus faibles. Alors que pour la nuance AB82 (environ 30 %vol BN), la dispersion des plaquettes est déjà suffisante pour qu'il n'y ait pas trop de résistance de leur part, pour s'orienter (pas de formation de voûtes). Et l'yttrium a donc moins d'incidence sur l'orientabilité des plaquettes de BN.

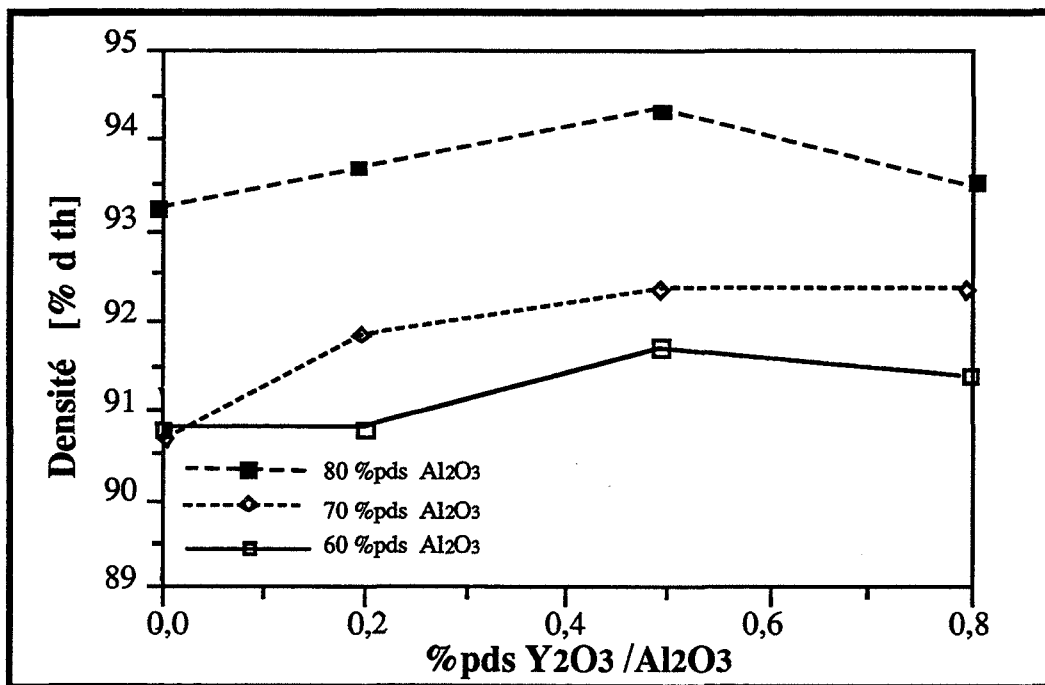


fig. B28: Courbes de densités en fonction des pourcentages massiques d'alumine et de Y2O3

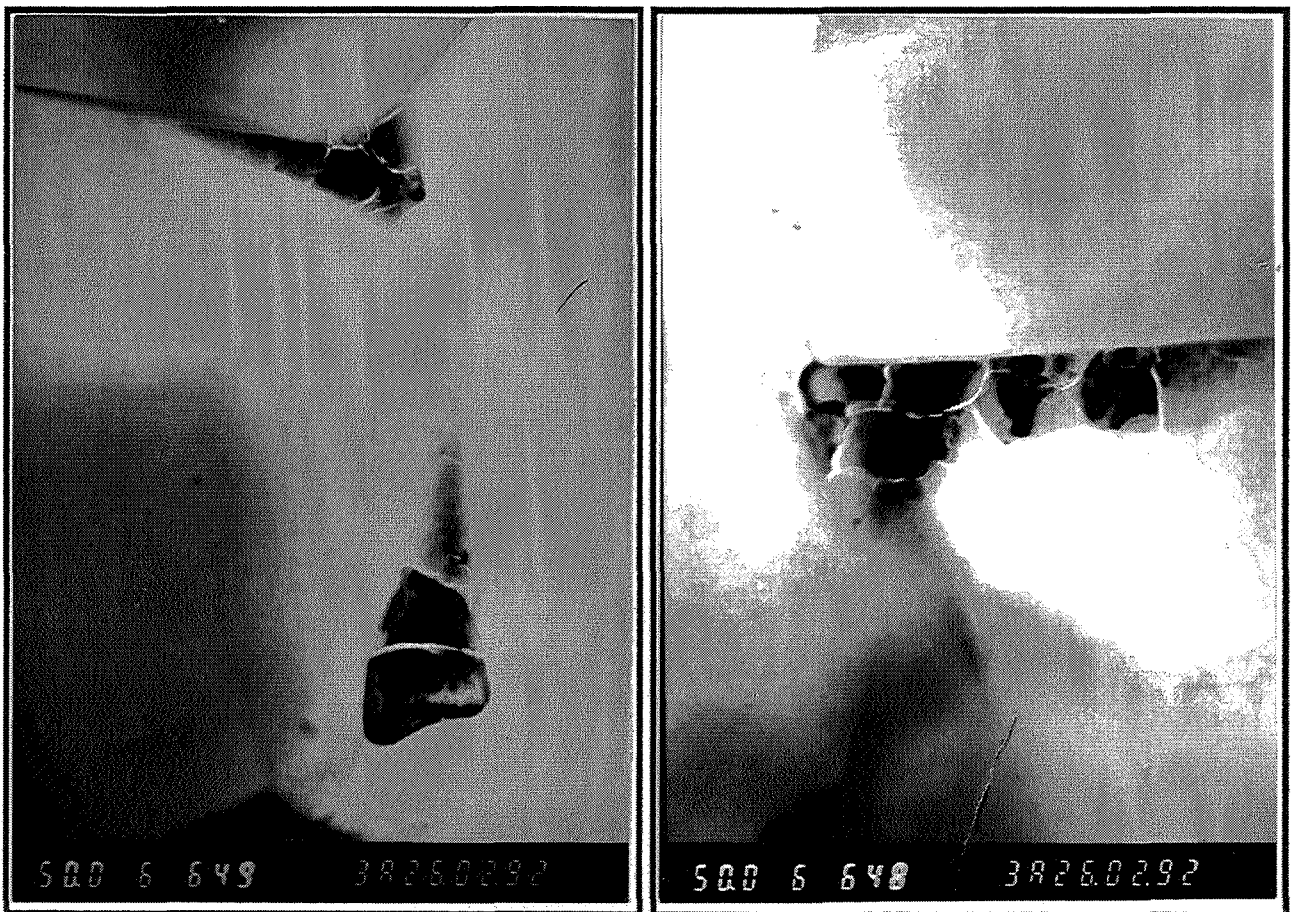


fig. B29: Précipités de YAG observés au microscope à transmission

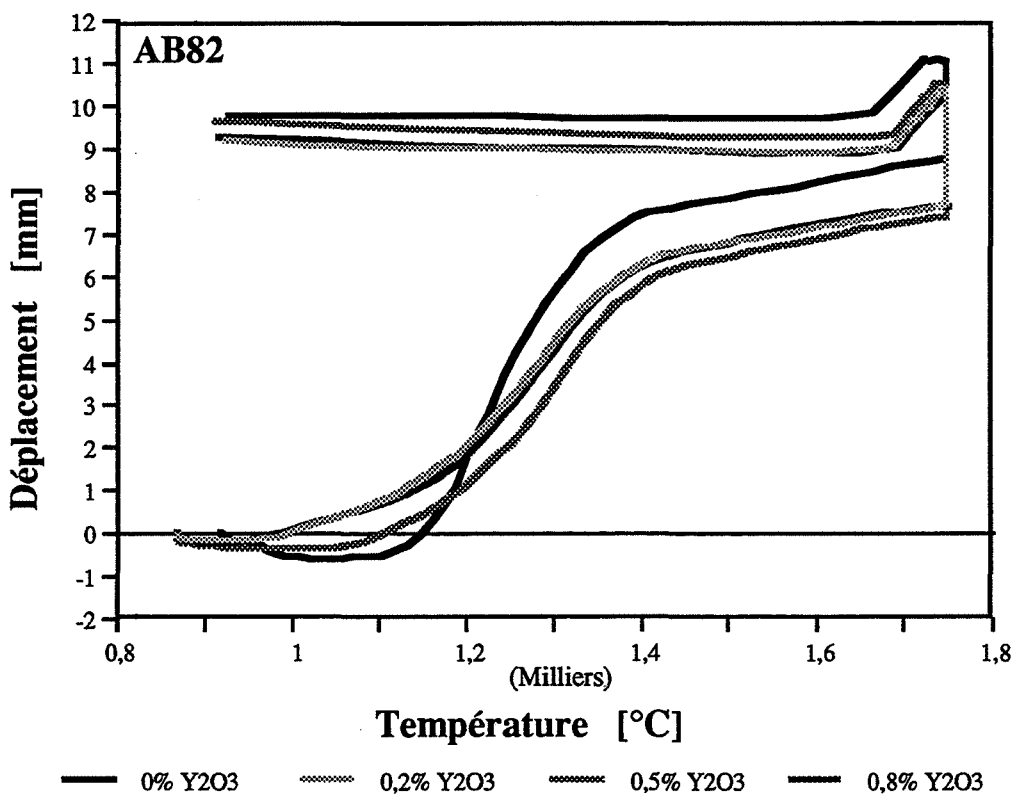
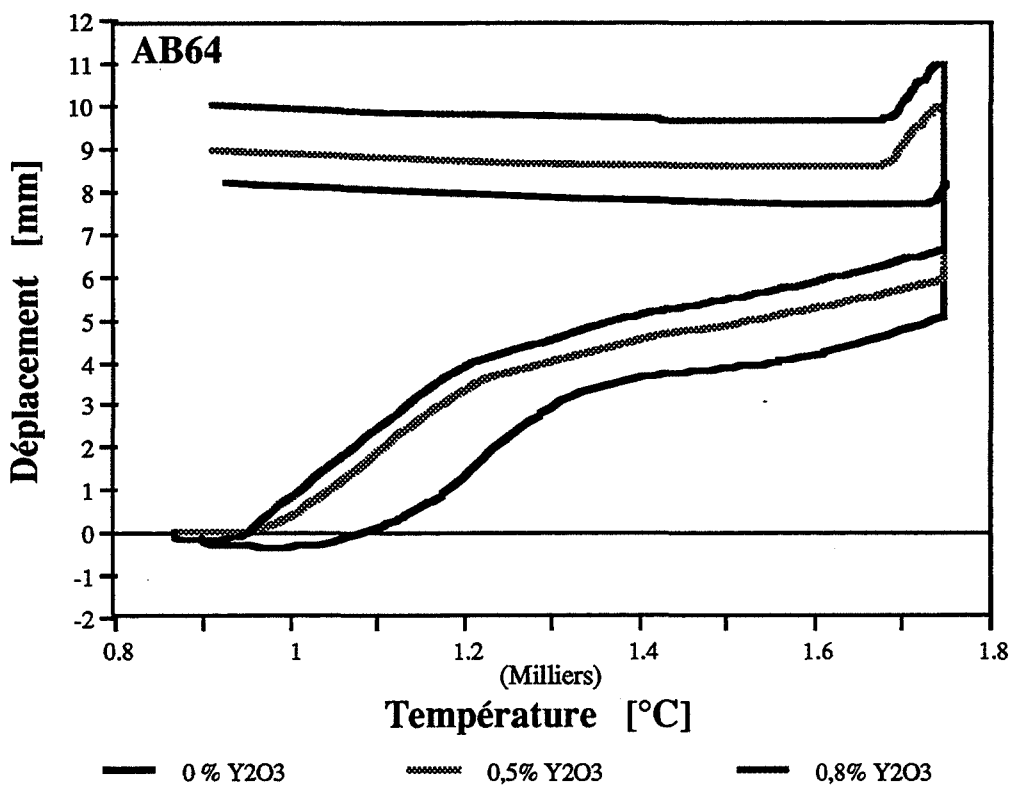


fig. B30: Courbes de densification pour les échantillons à 60 et 80%pds d'alumine en fonction du pourcentage d'addition de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### **2.2.3. Résistance mécanique ( fig. B31)**

- Les études antérieures (§ A.4.) ont montré qu'il y a augmentation de la résistance mécanique lorsque le pourcentage d'alumine augmente: sauf dans l'intervalle 60-70%pds d'alumine. Ce phénomène est également observé avec ajout d'oxyde d'yttrium bien qu'il améliore la densification.

- Pour les nuances 60 %pds et 70 %pds d'alumine, les résistances en flexion semblent légèrement supérieures à celle des composites sans additif en relation avec le taux de densification plus élevé en présence d'ajout.

D'autres mécanismes peuvent être également avancés. Les précipités de YAG observés aux points triples peuvent également absorber une partie de l'énergie des fissures en se fracturant et accroître ainsi la résistance du composite. Mais surtout, la rupture des composites non dopés intervient par délaminage des plaquettes de BN orientées perpendiculairement à l'axe de pression. Or, il y a formation de précipités de YAG de formes ovales aux interfaces  $Al_2O_3-Al_2O_3$  (ref. 24-26). Ils peuvent ainsi exercer un mécanisme d'encrage et retenir les grains d'alumine. Ce qui augmente la résistance des composites.

- Pour les nuances AB82Yt, l'oxyde d'yttrium semble sans effet puisque les résistances mécaniques  $\sigma_f$  sont égales quelle que soit la teneur de l'ajout. D'ailleurs les faciès de rupture de ces échantillons (fig. B32) sont très similaires à ceux des échantillons non dopés (fig. B7),

### **2.2.4. Conclusion-Optimum: Ajout de 0,5 %pds Y2O3**

Bien que la résistance mécanique ne soit guère augmentée, un ajout de 0,5%pds de  $Y_2O_3$  par rapport à  $Al_2O_3$  présente un intérêt quant à l'accroissement de densité du matériau qui est a priori favorable à la résistance à l'oxydation et à la corrosion par l'acier liquide.

#### **Remarque:**

Toutefois, cette quantité d'ajout ne permet pas de densifier le matériau par frittage sans charge. Un test a été effectué sur une pastille de 20 mm de diamètre de poudre composite, mise en forme par pressage uniaxial sous une pression de 40 MPa puis densifiée en pressage isostatique à 4000 bars. La densité à crû atteinte est de l'ordre de 60-65 % de la densité théorique. Après frittage naturel à 1750°C, on obtient un produit peu dense et très friable. Le frittage conduit même à une dédensification du matériau.

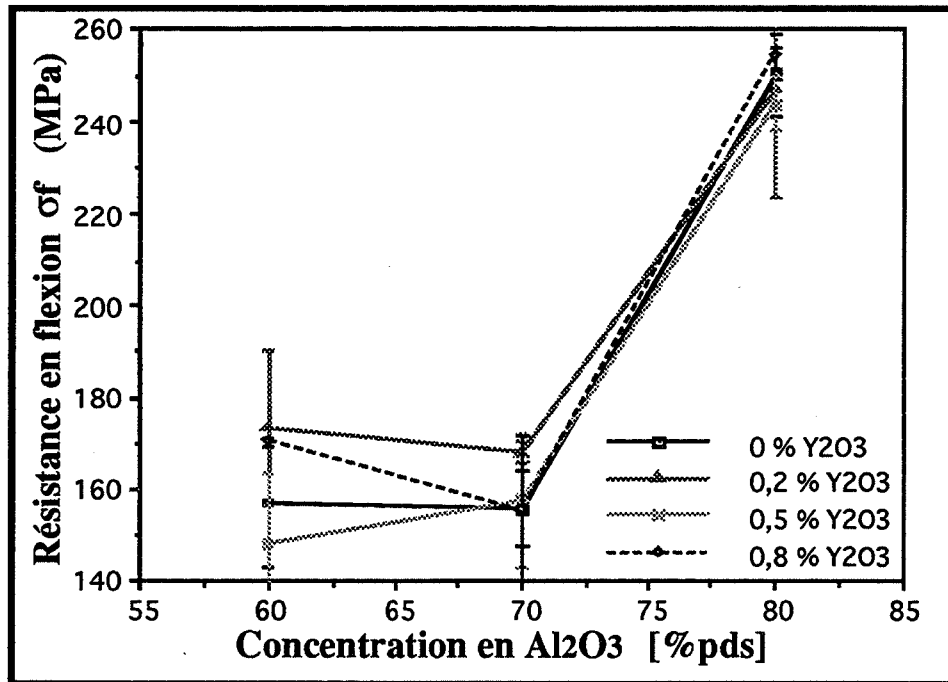


fig. B31 : Résistance mécanique en flexion 3 points en fonction des pourcentages massiques d'alumine et d'oxyde d'yttrium

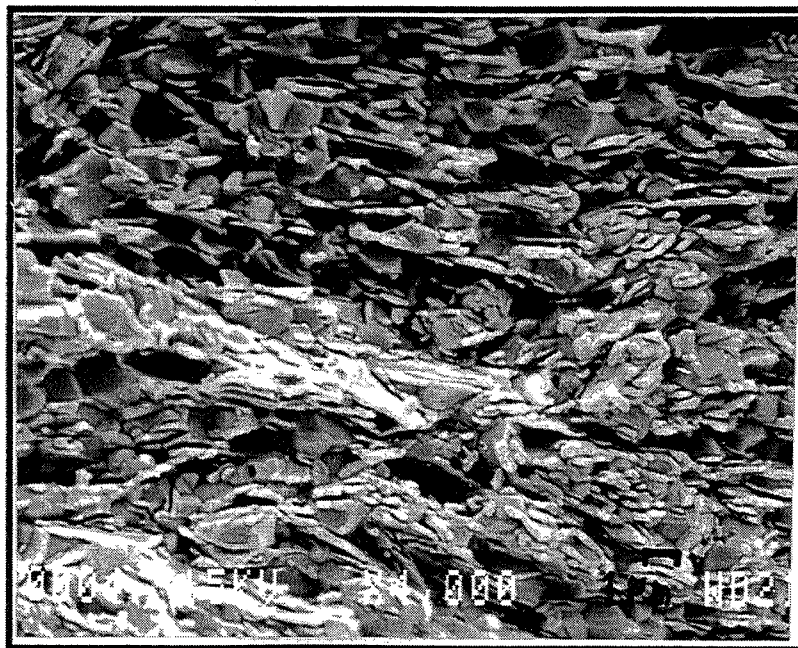


fig. B32: Faciès de rupture de l'échantillon AB82Y0,5

sition du liant, qui intervient en dessous de la température de frittage de l'alumine, entraîne une désolidarisation des grains qui ne peuvent ainsi plus fritter du fait du manque de contacts entre eux. On obtient alors un produit peu dense et très friable.

### **2.3. Etude de la compression à chaud**

Les courbes de densification (fig. B30) ont montré que l'addition d'oxyde d'yttrium permet de diminuer sensiblement la température de début de frittage des composites alumine-BN, ainsi que celle de vitesse de retrait maximale dans le cas des composites ayant au moins 30 %pds de BN. Cette amélioration du frittage nous a donc incité à définir de nouveaux cycles de compression à chaud avec si possible, une température inférieure à celle choisie jusqu'ici, 1550°C contre 1750°C.

Nous avons également étudié l'influence que peut avoir l'instant de mise en pression, du fait des différences de plasticité des grains d'alumine qui existent entre la température ambiante et 1750°C (ou 1550°C). La montée en pression de 10 à 40 MPa a été appliquée:

- lors du palier à 1750 °C (ou 1550° C)
- avant d'atteindre la température de frittage du composite, à 1050°C. Cette température a été choisie aussi élevée pour des raisons de sécurité, pour le bon fonctionnement de la presse.

Cette étude entreprise parallèlement à celle sur l'influence du taux d'addition de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le frittage des composites alumine-BN a été effectuée avec les pourcentages d'additif de 0.1 % et 0,5 %pds par rapport à l'alumine, 0,1 %pds étant le pourcentage défini comme optimum par Françoise LAURENT-FIEVEZ dans sa thèse (ref. 35) sur le frittage des composites alumine-oxynitride d'aluminium  $\gamma$ .

#### **2.3.1. Préparation des poudres**

Plusieurs essais de compression à chaud sont effectués avec des cycles différents.

Pour pouvoir comparer les densités et les résistances en flexion sans influence du mélange, on prépare suffisamment de poudre pour l'ensemble des essais, soit 120 g de poudre composite selon le procédé optimisé (cf § A.2.7. -fig. B15).

Puisqu'il y a une nette différence de comportement entre les proportions contenant 70 et 80 % pds d'alumine, ces deux nuances sont étudiées en parallèle.



### 2.3.2. Cycles de compression

On a considéré 4 cycles de frittage sous charge (fig. B33) :

- 1750 : la pression est fixée à 10 MPa pendant la montée en température à la vitesse de 30°C/min. Puis on fixe un palier de 30 min à 1750 °C sous une pression de 40 MPa.
- 1750-40 : La pression est fixée à 40 MPa, à 1100°C, puis même cycle de température que 1750.
- 1550 : même cycle que 1750 avec un palier à 1550 °C.
- 1550-40 : même cycle que 1750-40 avec un palier à 1550 °C.

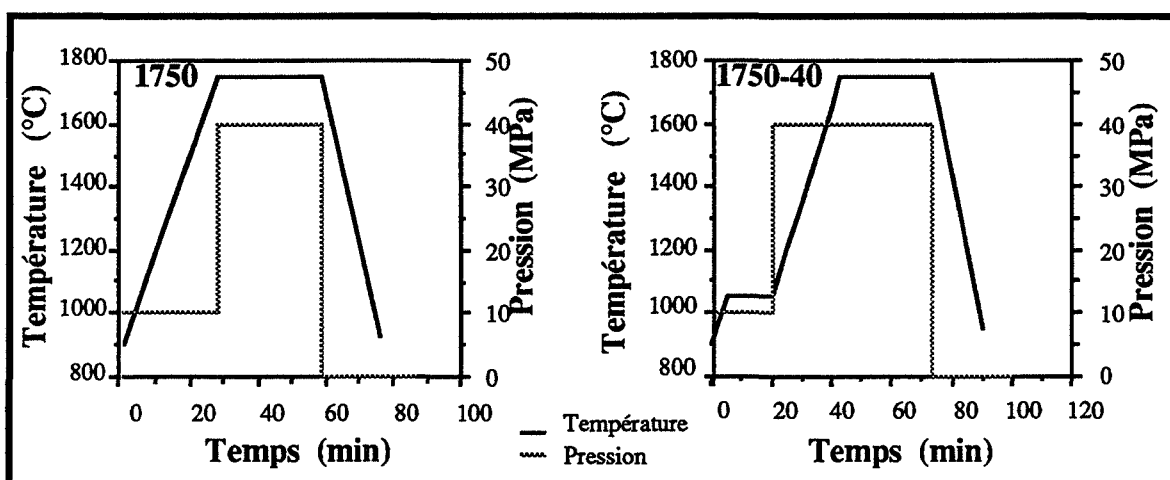


fig. B33 : Cycles de compression à chaud

### 2.3.3. Influences de la pression et de la température (Tableau B12 et fig. B34) sur AB<sub>x</sub>YO<sub>1</sub>

#### 2.3.3.1. Nuance AB73YO<sub>1</sub>

- Si l'on compare les densités des échantillons AB73YO<sub>1</sub> frittés selon les cycles 1750 et 1550, il apparaît que le frittage n'est pas conduit à son terme à 1550°C et que cela a une incidence importante sur la résistance en flexion dont la valeur croît avec le taux de densification.

ECHANTILLON CYCLE	Densité (%dth)	$\sigma_f$ (MPa)
AB73Y0,1 1750	91,5	241 ± 13
AB73Y0,1 1750-40	88,8	125 ± 12
AB73Y0,1 1550	87,8	139 ± 19
AB73Y0,1 1550-40	89,4	175 ± 8
AB73Y0 - 1750 référence	90,6	155 ± 5
AB82Y0,1 1750	92,8	300 ± 58
AB82Y0,1 1750-40	92,7	255 ± 5
AB82Y0,1 1550	92,3	200 ± 11
AB82Y0,1 1550-40	92,4	201 ± 77
AB82Y0 - 1750 référence	93,3	250 ± 9

Tableau B12: Densité et résistance mécanique des échantillons AB73Y0,1 et AB82Y0,1 en fonction du cycle de compression à chaud

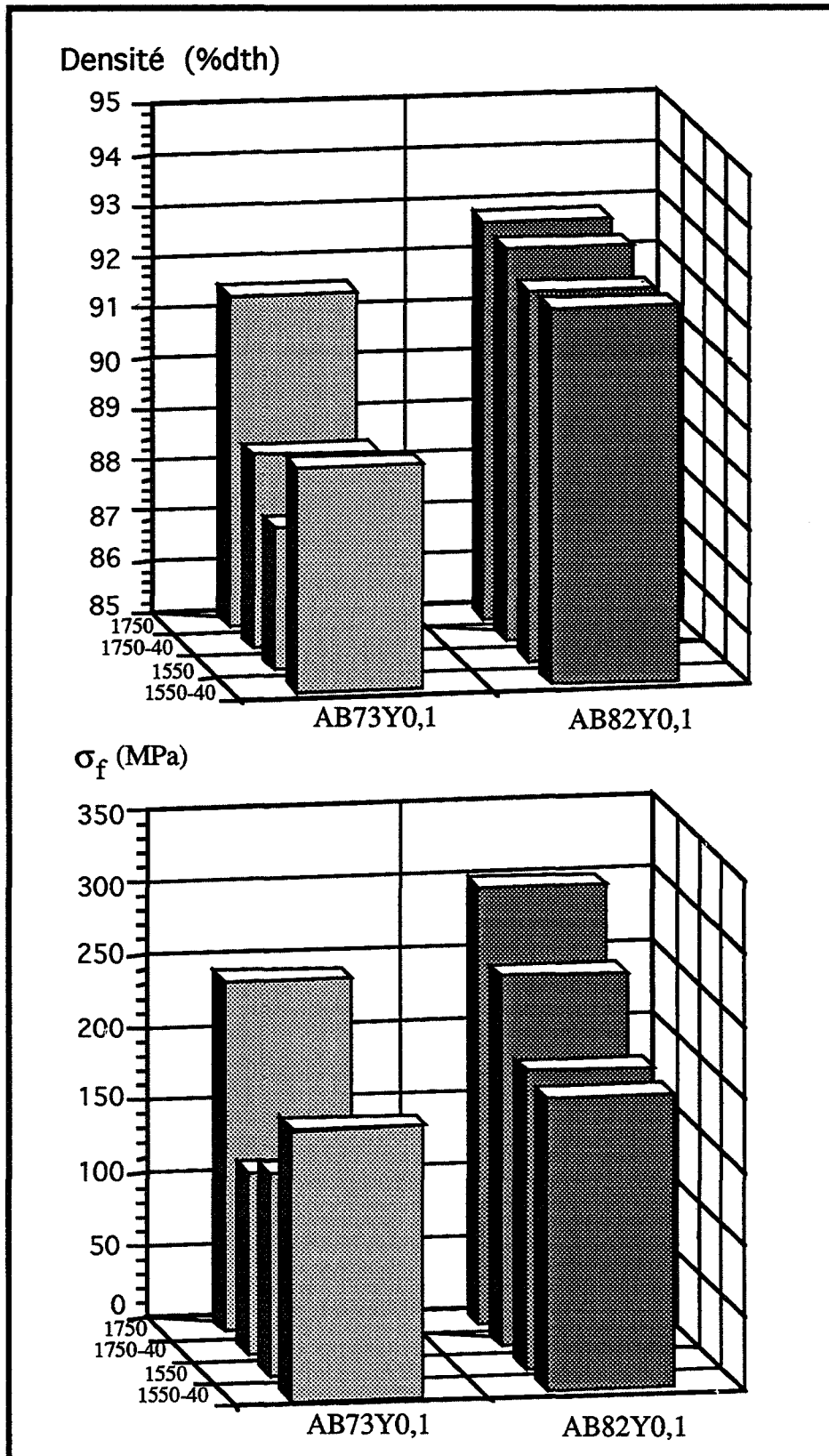


fig. B34: Densité et résistance mécanique des échantillons AB73Y0,1 et AB82Y0,1 en fonction du cycle de compression à chaud

Toutefois, le fait d'appliquer une pression de 40 MPa à 1100°C, pour les cycles dont le palier de température est à 1550°C, est favorable à la densification et à la résistance mécanique du matériau.

Cet avantage ne se retrouve pas à 1750°C. Au contraire, la densité atteinte est plus faible pour l'échantillon 1750-40. Cette différence s'explique par le fait que l'application d'une pression élevée, à basse température ( $< T$  frittage de l'alumine) ne permet pas l'orientation des plaquettes de BN perpendiculairement à l'axe de pression car la plasticité de l'alumine est encore insuffisante. Cette désorientation demeure par la suite, lorsque l'échantillon est porté à 1750°C, or nous avons vu que ceci est défavorable au frittage. La chute du module de rupture entre les échantillons frittés selon les cycles 1750 et 1750-40 se justifie donc par un plus faible taux de densification, ainsi que par le manque d'isotropie transverse du composite.

### **2.3.3.2. Nuance ABS2Y0,1**

- Dans ce cas, les taux de densification des échantillons frittés à 1550°C sont très peu inférieurs à ceux frittés à 1750 °C. Pour ce faible taux de BN (30 %vol), le frittage des composites se rapproche de celui de l'alumine seule. A 1550°C, sous pression, l'alumine a déjà fritté et une augmentation de la température à 1750°C n'a plus qu'une faible incidence.

- A 1750 °C, on retrouve le caractère défavorable de la mise en pression dès 1050°C sur la résistance mécanique des matériaux.

### **2.3.4. Influences de la pression et de la température (Tableau B13 et fig. B35) sur ABxyY0,5**

#### **2.3.4.1. Résultats**

- Contrairement au cas précédent (0,1 % d'ajout), la compression à chaud à 1550°C des composites alumine-BN permet, avec un ajout de 0,5 %pds Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de densifier convenablement le matériau et ce, même pour la nuance avec 30 %pds (44 %vol) de BN (fig. B36 a)). Nous confirmons l'effet bénéfique de l'oxyde d'yttrium dont un ajout de 0,5 %pds permet d'abaisser la température de compression à chaud de 200 °C environ.

- La résistance mécanique en flexion est fortement accrue quelle que soit la teneur en

ECHANTILLON CYCLE	Densité (%dth)	$\sigma_f$ (MPa)
AB73Y0,5 1750	92,1	200 ± 17
AB73Y0,5 1750-40	91,8	220 ± 14
AB73Y0,5 1550	92,0	205 ± 21
AB73Y0,5 1550-40	91,7	215 ± 36
AB73Y0 - 1750 référence	90,6	155 ± 5
AB82Y0,5 1750	93,7	295 ± 43
AB82Y0,5 1750-40	93,6	250 ± 42
AB82Y0,5 1550	93,8	280 ± 13
AB82Y0,5 1550-40	93,1	320 ± 10
AB82Y0 - 1750 référence	93,3	250 ± 9

Tableau B13: Densité et résistance mécanique des échantillons AB73Y0,5 et AB82Y0,5 en fonction du cycle de compression à chaud

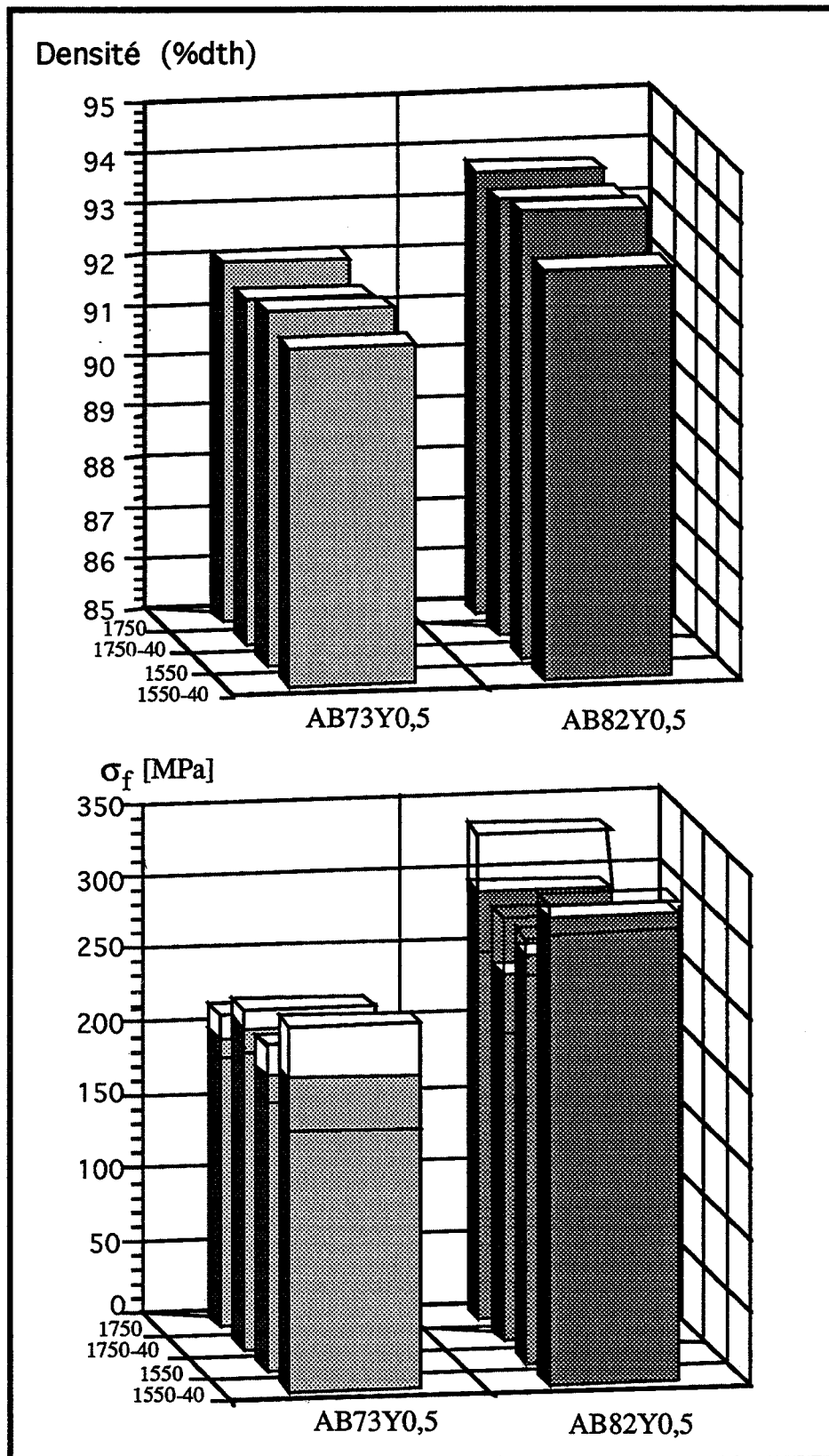


fig. B35: Densité et résistance mécanique des échantillons AB73Y0,5 et AB82Y0,5 en fonction du cycle de compression à chaud

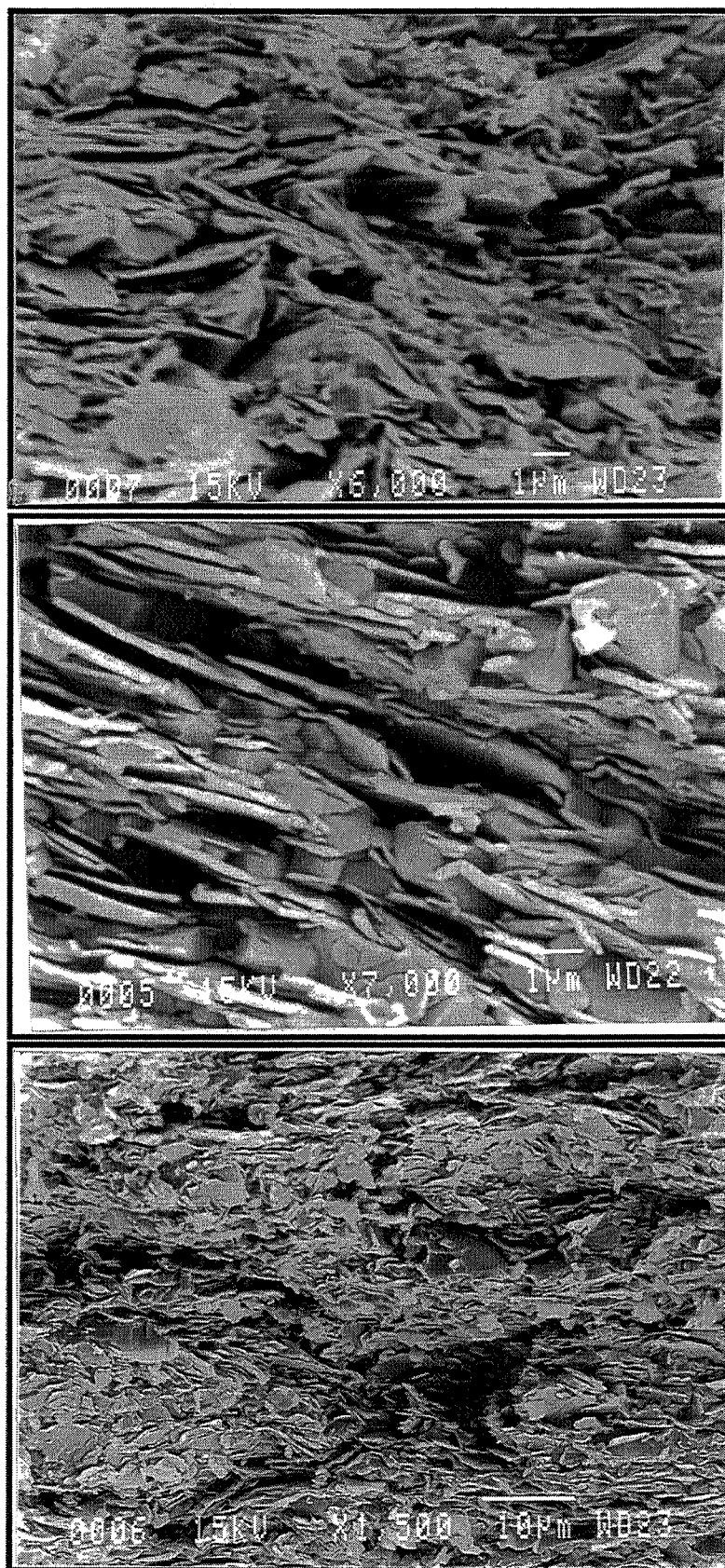


fig. B36: Faciès de rupture des composites AB73Y0,5 selon le cycle de compression à chaud: a) 1550 b)1750 c)1750-40

BN avec addition de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Si l'on peut imputer une partie du gain en résistance mécanique au fait que la densification est plus élevée pour AB73Y0,5, il n'en est pas de même pour la nuance AB82Y0,5. Bien qu'ayant des densités voisines de la densité de l'échantillon de référence sans ajout, les échantillons AB82Y0,5 ont une bien meilleure résistance en flexion. L'oxyde d'yttrium en teneur à 0,5 %pds par rapport à l'alumine a donc une influence bénéfique, sensible sur la résistance à la flexion des composites alumine-BN.

- Quelles que soient la température de compression et la nuance, la densification est légèrement moins élevée pour les cycles où la mise en pression à 40 MPa est programmée en début de cycle mais reste supérieure à celle de la référence. Ce phénomène est néanmoins beaucoup moins marqué que précédemment (avec 0,1 %pds de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) car l'effet défavorable de la non orientation des plaquettes (fig. B36 c)) sur le frittage est compensé par l'effet bénéfique de l'ajout.

#### **2.3.4.2. Interprétation (ref. 17-36)**

D'un point de vue mécanique, les échantillons ont un comportement opposé à nos résultats antérieurs, sans Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: pour que la résistance mécanique soit plus élevée, il fallait avoir une meilleure densification et une bonne orientation des plaquettes de BN pour que la rupture se produise par délaminage des plaquettes.

##### **Sans Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

- Dans le cas d'un matériau bien isotrope transverse, la fissure se propage, lors des essais de flexion, perpendiculairement au plan des plaquettes selon les joints de grains Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Lorsqu'elle rencontre une plaquette, la fissure suit le joint de grain Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BN et ainsi, contourne le BN (fig. B37 a)). Ce cas de figure correspond au renforcement par pontage et la rupture intervient par déchaussement des plaquettes ou "pull out". Cette orientation des plaquettes est donc favorable à la résistance mécanique.

- Lorsqu'une fissure rencontre une plaquette mal orientée, elle va se propager également le long du joint de grain. Mais dans ce cas, d'après le sinus de l'angle  $\alpha$  que fait la plaquette par rapport à l'orientation parfaite (orthogonale à la direction de propagation de la fissure), la fissure continue à progresser dans sa direction originelle (fig. B37 b)). Il y a alors moins de parcours à effectuer au niveau des joints de grains Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la rupture intervient pour des contraintes plus faibles.



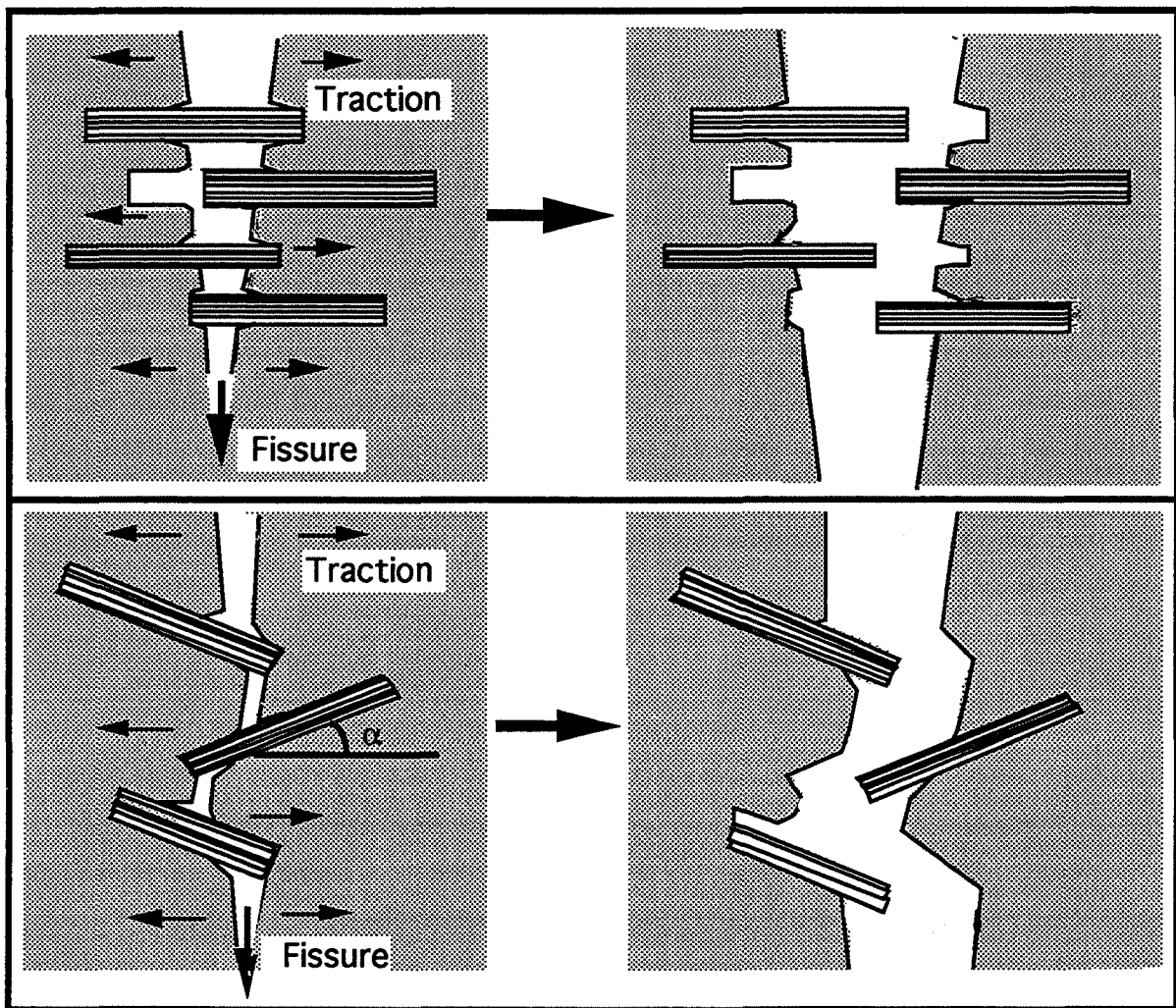


fig. B37: Propagation d'une fissure lors du test de flexion  
 a) dans le cas de plaquettes bien orientées b) dans le cas de plaquettes mal orientées

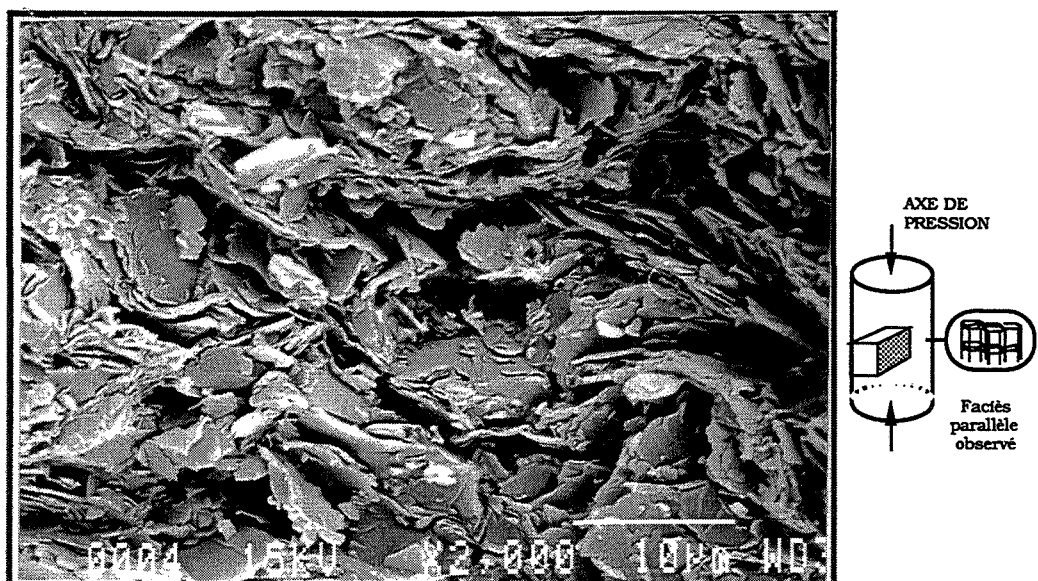


fig. B38: Plaquettes observées sur leurs faces au lieu de leurs tranches sur un faciès de rupture (axe de pression verticale)

Sur les faciès de rupture, on peut alors voir apparaître les faces (001) des plaquettes comme sur la figure B38.

### Avec Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les échantillons AB<sub>x</sub>Y<sub>0,5</sub> pressés sous 40 MPa en début de cycle ont des porosités légèrement plus importantes dues à la présence de voûtes entre les plaquettes de BN, car leur orientation est moins bonne que si la pression est appliquée au début du palier de température. Pourtant, ils présentent une résistance accrue par rapport aux autres grâce à l'oxyde d'yttrium qui améliore la cohésion du matériau pour cette teneur à 0,5 %pds, notamment entre les plaquettes de BN (fig. B39). Sur les faciès de cette figure, on aperçoit le relief plus tourmenté pour l'échantillon sans Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En présence d'oxyde d'yttrium, la rupture est alors, au moins partiellement, transgranulaire. La fissure se propage donc au travers des plaquettes et il y a davantage dissipation d'énergie due aux ruptures des liaisons Bore-Azote que dans le cas du contournement de la plaquette (cas sans Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La contrainte à la rupture est ainsi plus élevée. En effet, d'après la théorie présentée par EVANS (ref. 36), il existe une valeur limite du rapport de l'énergie de rupture de l'interface sur celle de la fibre (ou de la plaquette)  $\Gamma_i/\Gamma_f$  pour lequel, la fissure se propage selon l'interface ou à travers la fibre (fig. B40). Ainsi, le renfort de l'interface BN-BN, et sans doute Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BN, du à la présence d'yttrium, conduit la rupture intergranulaire à devenir transgranulaire.

De plus, dans le cas de plaquettes mal orientées, la fissure qui traverse les plaquettes de BN peuvent rencontrer des espaces dus au phénomène de délaminage et alors se partager selon plusieurs directions. Il y a ainsi des ramifications au niveau des fissures qui peuvent dissiper encore un peu plus d'énergie (fig. B41). Ce qui peut expliquer que la résistance à la rupture soit légèrement plus élevée dans le cas où les plaquettes sont mal orientées.

Enfin, il y a également le phénomène de déviation de fissure, observé notamment sur la figure B36 c). L'orientation plus aléatoire des plaquettes de BN, peut dévier les fissures selon ses plans. Les fissures empruntent alors des chemins plus sinueux et la résistance mécanique du matériau est améliorée.

## **2.4. Conclusion**

L'oxyde d'yttrium s'avère être un additif d'aide de frittage très intéressant pour les composites alumine-BN à raison d'une addition de 0,5 %pds / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il cumule en effet de nombreux effets positifs, il permet:

- de densifier davantage les composites à forte teneur en nitrure de bore (30 %pds), en abaissant même la température de frittage de 200°C.

- d'abaisser la température de frittage des nuances pauvres en BN (20%pds) de près de 200 °C, pour une densité équivalente à celle de l'échantillon sans ajout.

- d'augmenter sensiblement la résistance mécanique des composites dont les plaquettes de BN sont mal orientées jusqu'aux valeurs obtenues pour les composites dont la structure stratifiée est excellente. On peut donc envisager d'utiliser le procédé de mise sous pression isostatique à chaud pour mettre en forme des pièces en alumine-nitrure de bore.

L'oxyde d'yttrium sera donc étudié comme additif en résistance à l'oxydation et à la corrosion, avec notamment une teneur d'ajout de 0,5 %pds /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

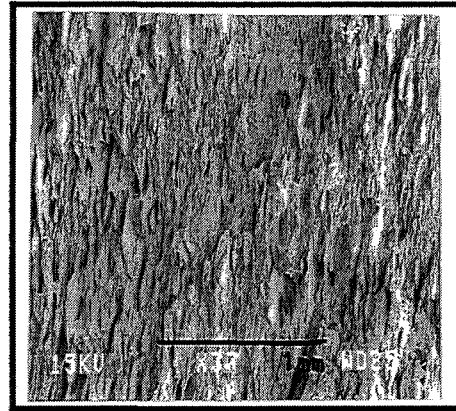
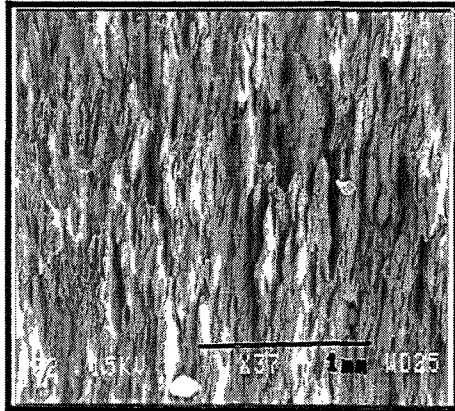


fig. B39: Faciès de rupture d'échantillon pressés sous charge (1800°C-40 MPa)  
a) BN pur  
b) 97,7 vol% BN - 2,3 vol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

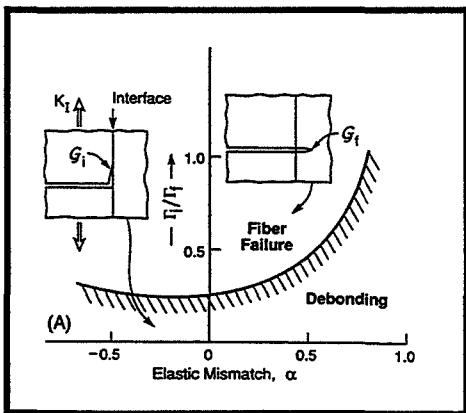


fig. B40 Condition de délaminage d'une fibre perpendiculaire à la fissure (ref. 36)

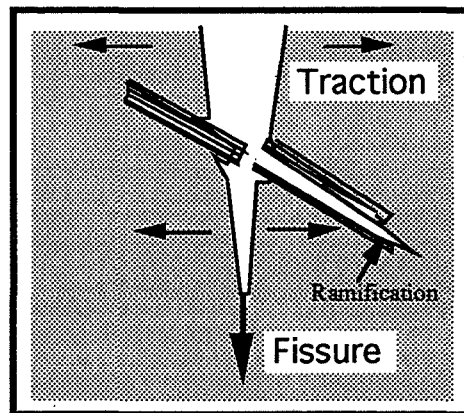


fig. B41: rupture transgranulaire du BN en présence de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ramification des fissures

E: module d'Young en déformation plane.

$$E' = E/(1-\nu^2)$$

indices: f = fibre, m = matrice, i = int = interface

### **3. ADDITION DE Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

L'oxyde de néodyme a été étudié car il conduit à la formation du composé pseudo-binaire, NdAlO<sub>3</sub> et de phases à bas point de fusion avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cet ajout peut donc avoir une influence sur la densification ainsi que sur la résistance à l'oxydation et à la corrosion dans l'acier liquide des composites alumine-nitride de bore. C'est pourquoi cette étude de l'influence de l'oxyde de néodyme a été effectuée rétroactivement.

#### **3.1. Echantillons préparés**

Afin de pouvoir établir un parallèle entre les deux oxydes de néodyme et d'yttrium, les échantillons préparés sont les mêmes que ceux élaborés avec Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c'est-à-dire avec 0, 0,2, 0,5 et 0,8 %pds de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport à l'alumine, plus les ajouts de 2%pds de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui seront testés en corrosion, et ce, pour les trois nuances AB64, AB73 et AB82. Ainsi quinze barbotines ont été préparées, selon le procédé de mélange court, déjà utilisé pour Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

- première barbotine : 20 g azéotrope  
+ 1% pds PVP/BN  
+ 6; 9 ou 12 g de BN.
- deuxième barbotine : 20 g azéotrope  
+ 0,8 % pds EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
+ 24; 21 ou 18 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
+ 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ou 2 %pds Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les deux barbotines sont ensuite mélangées ensemble, pour former une suspension à 30g de matière sèche (soit 43 %MS). Le mélange est mis pour 24 heures sur le mélangeur à rouleaux puis attrité pendant 5 heures avec une vitesse de 100 tr/min. Une fois séchée, la poudre est tamisée à 400 µm.

#### **3.2. Densification**

La figure B42 présente les courbes de retrait lors des compressions à chaud pour la nuance AB64. Il est manifeste que toutes ces courbes sont semblables quelles que soient les teneurs en oxyde de néodyme. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'exerce donc aucune influence sur la densification des composites alumine-BN (fig. B43). Il ne pourra donc pas être considéré comme un ajout

de frittage. Les échantillons avec 2%pds de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont d'ailleurs des densités relatives inférieures, mais ces différences ne sont pas significatives car les mesures de densités ne tiennent pas compte des réactions qui surviennent lors du pressage à chaud, notamment la formation d'aluminate de néodyme NdAlO<sub>3</sub>.

Le seul gain en densité obtenu est relatif à la nuance AB73 pour laquelle la densité sans ajout est assez faible (cf § A.4.). L'oxyde de néodyme doit pouvoir accroître la plasticité du matériau, et ainsi favoriser les glissements des plaquettes. Ce qui réduirait notamment les effets de voûtes du BN, critiques pour la densification de cette nuance (cf § A.4.2.).

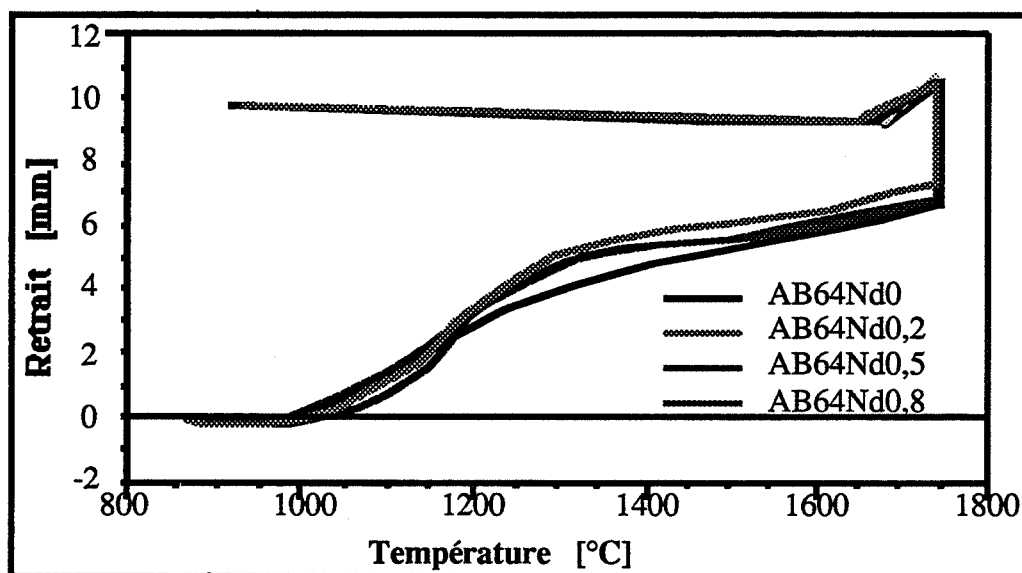


fig. B42: Courbes de retrait des composites AB64 lors du pressage à chaud en fonction du taux d'ajout de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### **3.3. Propriétés mécaniques**

#### **3.3.1. Résistance mécanique (fig. B44)**

Les résistances en flexion mesurées pour les échantillons dopés appartiennent au domaine d'erreur de celle du composite sans ajout, sauf pour AB73, nuance pour laquelle, le léger gain en densité décrit précédemment, permet d'accroître sensiblement la résistance mécanique. Mais, toutes les quantités d'ajout conduisent à des résistances équivalentes.

#### **3.3.2. Module d'Young (fig. B45)**

Le résultat est analogue en ce qui concerne les modules d'Young qui ne sont pas du tout touchés par l'addition de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les nuances AB73 et AB82, et faiblement pour la nuance AB64.

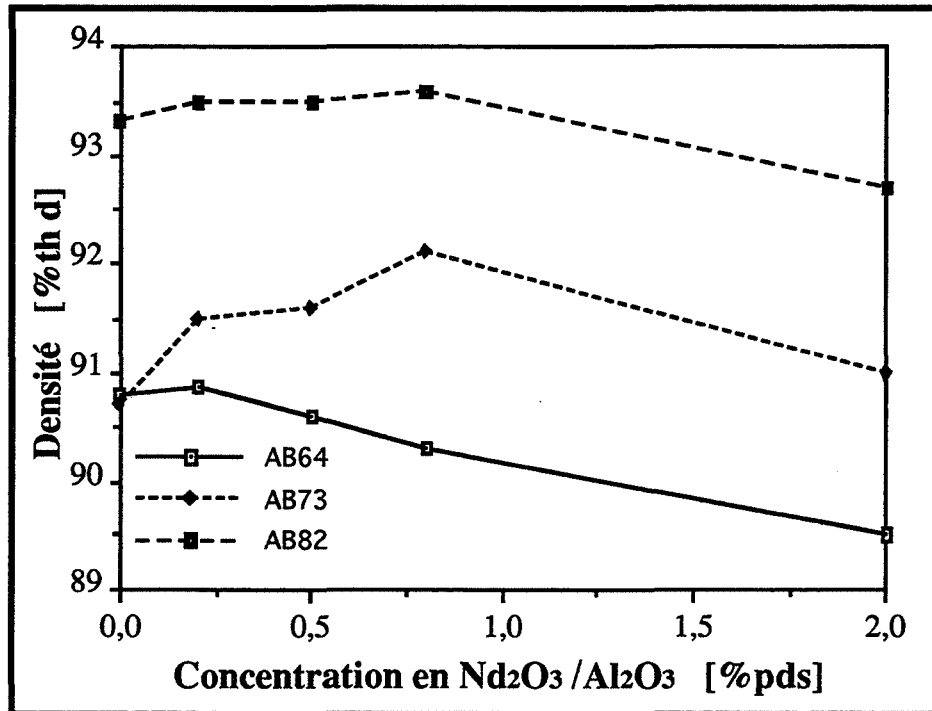


fig. B43: Densités relatives des échantillons pressés à chaud en fonction du taux de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du taux de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

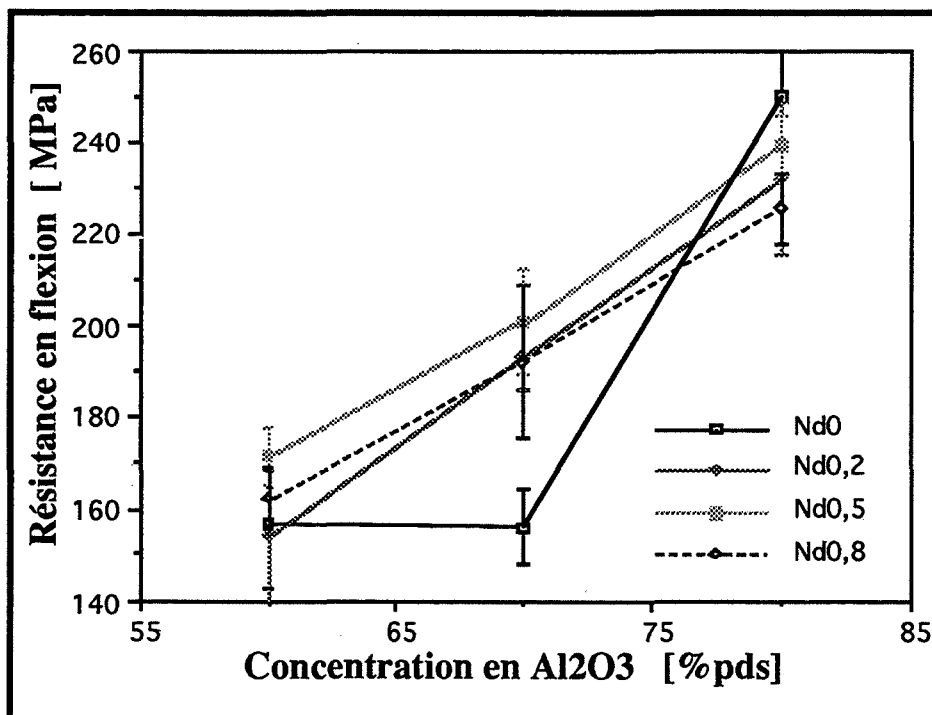


fig. B44: Résistance en flexion des composites AB<sub>x</sub>Nd<sub>t</sub>

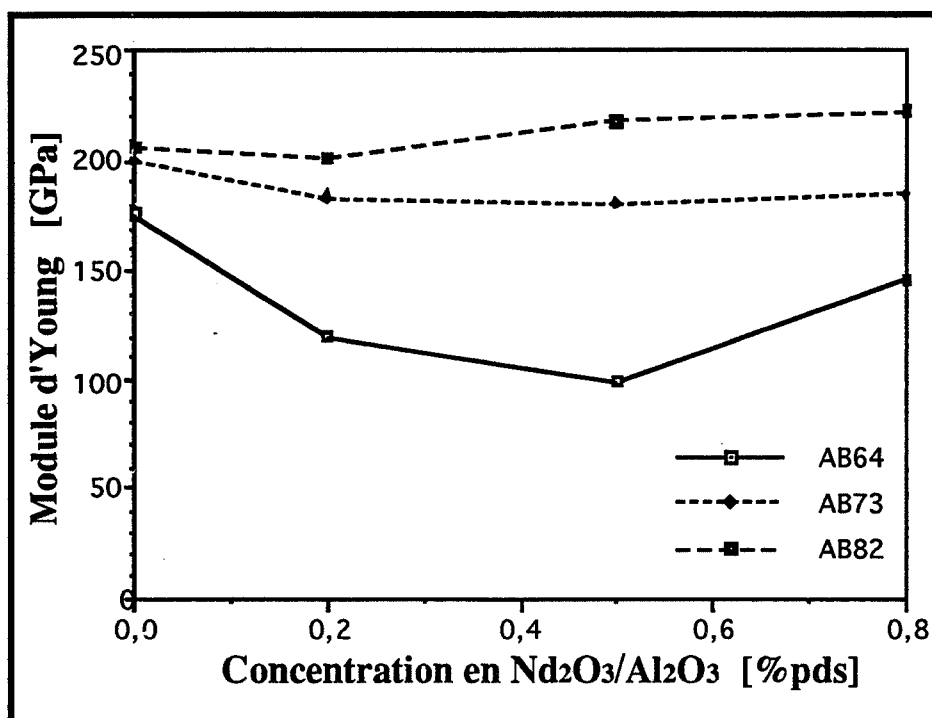


fig. B45: Module d'Young des composites ABxNyNd

### **3.4. Conclusion**

Pour les quantités d'ajout étudiées, l'absence d'influence observée pour l'oxyde de néodyme sur la densification des composites alumine-BN se retrouve en propriétés mécaniques. Il ne pourra donc pas être employé afin de pouvoir modifier les cycles de compression à chaud comme l'oxyde d'yttrium.

## ***D. CONCLUSION***

Ce chapitre relatif à l'élaboration des composites alumine-BN a tout d'abord permis de définir un procédé d'élaboration des poudres composites, puis de vérifier que le mode de compression à chaud optimal des échantillons non dopés est 1750°C-40 MPa, 30 minutes, sous azote, afin d'obtenir des composites frittés avec une très bonne homogénéité (écart type des résistances mécaniques faibles) et une bonne reproductibilité. Après avoir étudié les principaux problèmes rencontrés lors de la densification comme les agglomérats dus au PVP, la taille des plaquettes ainsi que le frittage et la coalescence des grains d'alumine pour former une matrice résistante, diverses solutions ont été proposées. Ainsi, le tamisage doit

être suffisamment fin pour ne pas avoir de gros agglomérats durs qui fragilisent le matériau, les plaquettes brutes de BN doivent être légèrement attritées pour décomposer les agrégats et homogénéiser leur granulométrie, enfin, de l'oxyde d'yttrium a été ajouté à la barbotine d'alumine (avec une teneur de 0,5 %pds /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de manière à aider le frittage de l'alumine. Cet ajout d'oxyde d'yttrium accroît la densification des composites et augmente leur résistance mécanique. Il permet même d'abaisser de près de 200 °C la température de compression à chaud tout en maintenant les propriétés des composites dopés au niveau de celles des alumine-BN sans ajout, frittées à 1750°C.

Ce chapitre apporte donc des résultats positifs. En revanche, certaines voies seront à reconsidérer ultérieurement en fonction des propriétés à chaud des composites. Le frittage réactif permet assurément d'augmenter les densités mais il y a apparition de phases secondaires, AlON et A9B2, dont les influences en oxydation et en corrosion ne sont pas connues. Et l'oxyde de néodyme n'a aucune influence sur la densification et les propriétés mécaniques des composites.





# Chapitre C

Comportement à  
chaud  
Corrosion



## ***INTRODUCTION (ref. 1 et 37)***

Une pièce ou un matériau subit différentes dégradations au cours de son utilisation. Il existe en effet trois types principaux de dégradation:

- la corrosion chimique et électrochimique
- l'érosion mécanique
- la dégradation thermique

Dans le cas d'une pièce utilisée en coulée continue de l'acier, ces trois phénomènes interviennent selon les circonstances.

### **- La corrosion chimique (ou électrochimique)**

La corrosion chimique peut avoir trois origines différentes:

- Pour restreindre le choc thermique ascendant imposé à la pièce lors de l'arrivée de l'acier, il est nécessaire de la préchauffer, par la circulation d'un gaz chaud. Or, même l'utilisation d'un gaz inerte comme l'azote ne permet sans doute pas d'éliminer l'oxygène qui peut venir oxyder les pièces.

- Puis, lors de la coulée, des réactions chimiques peuvent survenir entre le composite d'une part, et l'acier ou le laitier d'autre part.

### **- L'érosion**

L'érosion est difficilement discernable de la corrosion chimique, car elles interviennent simultanément. Elle est provoquée par l'écoulement de l'acier et du laitier.

### **- La dégradation thermique**

La dégradation thermique est due aux contraintes thermomécaniques engendrées par l'évolution de la température au cours du temps. Ces origines sont donc très diverses:

- la fatigue thermique
- le fluage
- les chocs thermiques...

Or, les contraintes thermomécaniques peuvent être modifiées par la corrosion chimique qui peut générer de nouvelles phases dont le comportement à chaud est différent de celui du composite initial.

Il s'agit donc de définir des tests, suffisamment sélectifs, pour pouvoir différencier les comportements des composites alumine-nitride de bore selon les types de dégradation étudiés, dont les effets ne sont pas toujours discernables les uns des autres. C'est pourquoi, ce chapitre ne sera pas fractionné selon le type de dégradation mais en fonction du test:

- l'oxydation sous oxygène et sous air
- la corrosion dans l'acier et le laitier liquides
- les chocs thermiques par trempe à l'huile

## **A. OXYDATION**

Bien que résistants parfaitement aux chocs thermiques, au moins jusqu'à une trempe de 1200 °C (cf § C.), les composites alumine-BN doivent également posséder une bonne résistance à l'oxydation pour que les pièces destinées à la sidérurgie aient une durée de vie suffisamment longue. Or les nitrures sont particulièrement instables vis-à-vis de l'oxydation, surtout à 1580°C. Cette étude va donc consister à déterminer les mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation des composites alumine-BN et à définir des ajouts pour améliorer leur résistance.

### **1. INTRODUCTION**

#### **1.1. Etude bibliographique**

Les nitrures s'oxydent aisément à l'air. Il se forme alors une couche d'oxyde en surface qui peut modifier l'interface entre le nitride et l'atmosphère selon sa nature (ref. 38):

- Si la couche d'oxyde est non protectrice, le nitride est alors toujours au contact avec l'oxygène. Le mécanisme est de type réactionnel et sa cinétique suit une loi linéaire, pour un échantillon plan (ref. 38):

$$\frac{\Delta m}{S} = k t$$

où:  $\Delta m$ : représente la variation de masse  
 S: la surface de l'échantillon plan  
 k: la constante cinétique de la réaction  
 t: le temps

- Si la couche d'oxyde est protectrice, il n'y a plus d'échanges gazeux entre le nitrure et l'atmosphère. Les composés doivent alors migrer à travers la couche d'oxyde pour que l'oxydation progresse. La cinétique du mécanisme est alors contrôlée par la diffusion des espèces, et suit pour un échantillon plan (ref. 38-42), une loi parabolique issue de la première loi de Fick:

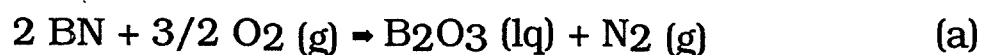
$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k' t$$

Ces deux mécanismes représentent des cas limites. Il peut également se produire des processus intermédiaires, notamment dus à l'évolution de la protection exercée par la couche oxyde. Celle-ci peut, en effet, s'écailler, ou se briser sous l'effet de la pression d'azote et redonner ainsi un mécanisme réactionnel en perdant sa qualité protectrice, ou bien au contraire, accroître sa protection et conduire à partir d'un régime linéaire, à des cinétiques de régimes parabolique, logarithmique ou même asymptotique.

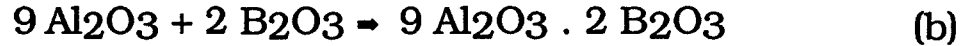
La porosité de la couche d'oxyde superficielle pouvant exister sous des formes diverses, elle peut donc avoir une influence plus difficile à appréhender en accélérant la diffusion des espèces ioniques (ou moléculaires) oxygène et azote (ref. 38, 42 et 43). Notamment, les bulles d'azote qui se forment après saturation à l'intérieur de la couche d'oxyde (en particulier pour les sialons (ref. 42 et 43), la rendent inhomogène et modifient ainsi la diffusibilité des espèces selon le point considéré. La cinétique ne suit plus alors la loi parabolique simple et peut conduire à des formulations de la cinétique d'oxydation très complexes.

### 1.2. Etude thermodynamique

Quelle que soit la température, le diagramme d'existence des espèces (fig. C1) montre que non seulement le nitrure de bore doit s'oxyder pour former du  $B_2O_3$  selon la réaction :



Mais en plus, il y a réaction entre l'anhydride borique  $B_2O_3$ , formé in situ et l'alumine du composite pour donner le borate d'aluminium  $A_9B_2$  de formule  $9 Al_2O_3 \cdot 2 B_2O_3$ , thermodynamiquement plus stable (fig. C2), selon la réaction (b):



Désormais, l'ensemble de ces deux réactions sera appelé "oxydation" des composites alumine-BN, et les cristaux de  $10 \times 1 \times 1 \mu m^3$  observés au MEB "barrettes" d' $A_9B_2$ , .

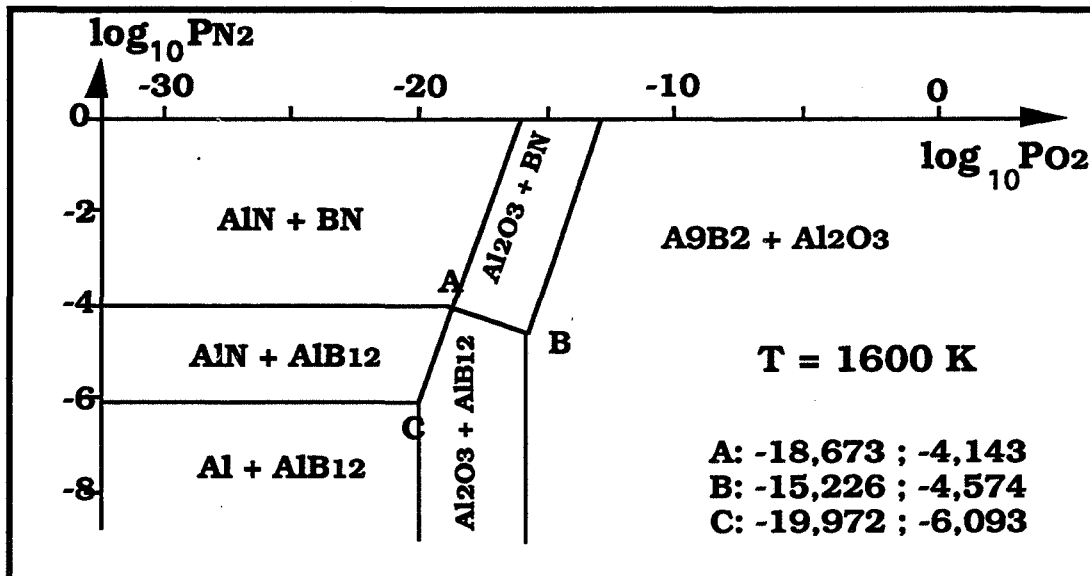


fig. C1: Diagramme d'existence des espèces en fonction des pressions partielles d'azote et d'oxygène

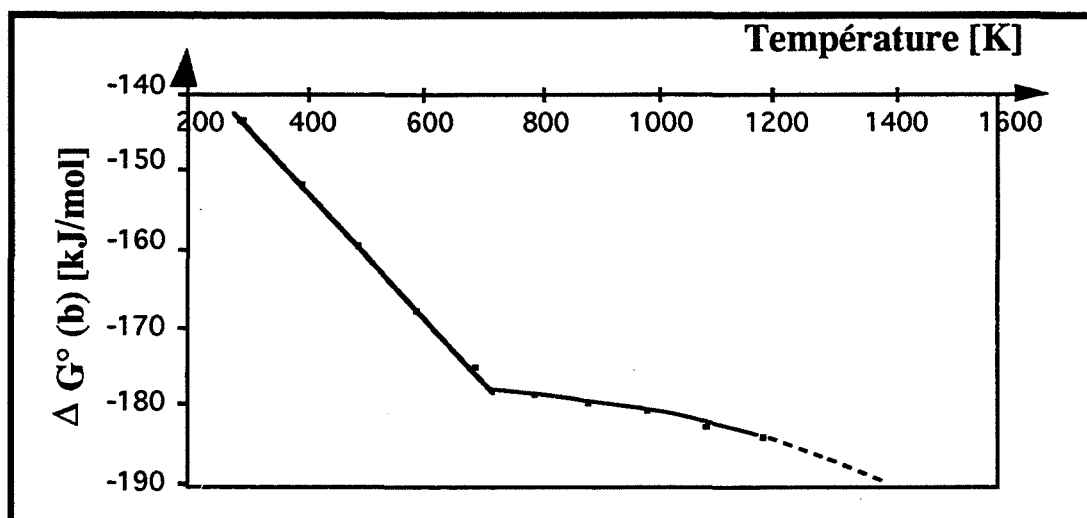


fig. C2: Enthalpie libre de la réaction de formation de l' $A_9B_2$  (activité du liquide = 1)

### **1.3. Tests d'oxydation**

Dans la première partie, nous décrirons et interpréterons les phénomènes observés d'oxydation des composites sans ajout. Comme la température de fusion de l'anhydride borique est seulement de 470 °C, ce produit est particulièrement volatil et une certaine quantité s'échappe dans l'atmosphère au lieu de réagir avec l'alumine. Il n'est donc pas possible d'étudier la cinétique à partir de courbes thermogravimétriques. C'est pourquoi, les régimes cinétiques seront déterminés en étudiant les épaisseurs des couches oxydées en fonction du temps. Cette méthode permet de plus de pouvoir étudier simultanément, c'est-à-dire dans des conditions rigoureusement identiques, l'attaque de l'oxygène dans les deux directions privilégiées de ces composites, parallèlement et perpendiculairement à l'axe de pression et de déterminer ainsi, l'influence de l'orientation des plaquettes de BN.

Il est à souligner que les couches oxydées sont blanches autour d'échantillons gris sombres et que leurs épaisseurs sont particulièrement régulières sur une même surface, ce qui rend cette étude aisée à pratiquer au microscope optique. De plus, il y a proportionnalité entre ces épaisseurs et les  $\Delta m/S$  habituellement mesurées, si la densité des oxydes n'évoluent pas (Annexe 1). Les lois cinétiques ainsi établies sont donc similaires à celles rencontrées dans la bibliographie sur d'autres matériaux, seules les valeurs des constantes cinétiques  $k$  sont modifiées.

Les mesures d'épaisseurs en vue d'effectuer des approches cinétiques ont été pratiquées sur les composites alumine-BN de la nuance AB64 (60 pds alumine - 40 %pds BN) avec ou sans additifs sur des échantillons pressés à 1750°C sous 40 MPa, puis coupés en parallélépipèdes de 10 x 10 x 5 mm<sup>3</sup> et oxydés sous oxygène dans l'ATG ou sous air dans un four.

Dans la deuxième partie, sera abordée l'influence d'ajouts d'oxydes sur la tenue à l'oxydation. Les oxydes étudiés seront Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO et SiO<sub>2</sub>. Cette analyse sera décomposée en deux études:

- La première consistera en suivis thermogravimétriques à 1300°C sous oxygène après une montée à la vitesse de 10 °C/min sous argon, sur des échantillons 5x5x5 mm<sup>3</sup> dont les faces ont été préalablement polies au papier SiC 1000. Cette étude a pour but de déterminer un classement des influences respectives des différents ajouts.

- La seconde, similaire à celle effectuée pour les composites non dopés, nous permettra de déterminer les cinétiques d'oxydation pour les ajouts d'oxydes d'yttrium et de néodyme.



## **2. OXYDATION DES COMPOSITES SANS AJOUTS**

### **2.1. Oxydation en montée de température**

L'échantillon AB64, de  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ , est porté jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$  avec une vitesse de montée de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sous un flux d'oxygène. L'analyse thermogravimétrique montre que l'oxydation des composites alumine-BN n'intervient qu'à partir de  $1100^\circ\text{C}$  (fig. C3).

A partir de  $1100^\circ\text{C}$ , la variation de masse est positive. Elle est due à la réaction d'oxydation dont le bilan massique est positif. En effet, pour deux moles de BN oxydées, le gain de masse en oxygène correspond à  $3 \times 16 = 48 \text{ g}$  alors que la perte occasionnée par l'azote ne représente que  $2 \times 14 = 28 \text{ g}$ . L'augmentation de masse est donc de  $48 - 28 = 20 \text{ g}$ .

A partir de  $1400^\circ\text{C}$  environ, la courbe s'inverse et indique une perte globale de masse. Il s'agit alors de l'élimination de composés borés. En réalité, la température de  $1400^\circ\text{C}$  ne correspond pas à la température minimale de départ de composés volatils car il faut tenir compte des facteurs cinétiques. Il convient donc de considérer non pas les températures mais plutôt le temps qui s'est écoulé entre  $1100^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$ . En effet, nous verrons que, lors des études isothermes d'oxydation à  $1300^\circ\text{C}$ , les courbes thermogravimétriques ne présentent que des pertes de masse.

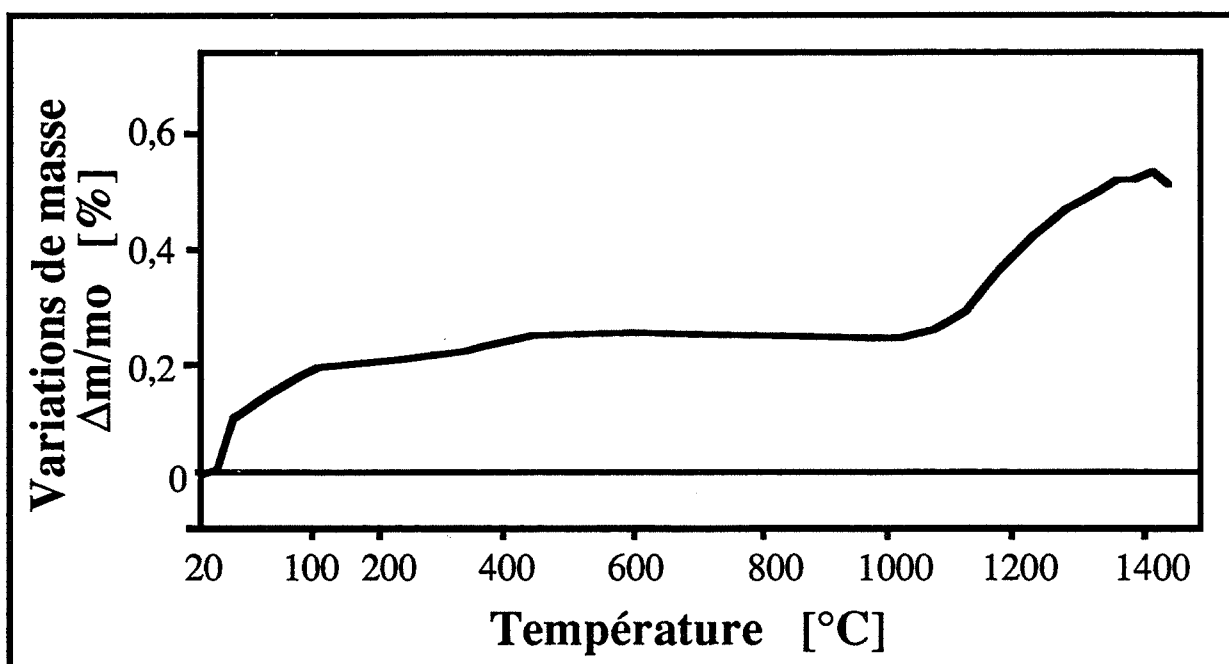


fig. C3: Courbe thermogravimétrique d'oxydation de AB64 en montée en température à la vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sous  $\text{O}_2$

## **2.2. Oxydation isotherme**

### **2.2.1. Analyse des surfaces oxydées**

Les échantillons sont portés à 1300°C sous argon, puis maintenus à cette température pendant 12 heures sous oxygène. L'analyse par diffraction des rayons X confirme la formation du borate d'aluminium A9B2 qui est le seul composé détecté, hormis un résidu d'alumine (fig. C4). Toutefois, il est à noter que les pics les plus intenses ne coïncident pas entre les deux spectres. La texture n'est donc pas la même selon l'orientation initiale des plaquettes, avant oxydation (fig. C5).

- Sur la face parallèle à l'axe de pression (oxydation se développant selon la direction perpendiculaire à l'axe de pression), le pic 002 qui n'a, d'après la fiche ASTM de l'A9B2, qu'une intensité relative de 80% apparaît comme le deuxième pic le plus intense, devant les pics d'intensité relative égale à 100. Il indique donc que les barrettes d'A9B2 sont principalement orientées perpendiculairement à l'axe de pression, comme le confirment les observations effectuées au MEB (fig. C5). La couche oxydée présente des barrettes d'A9B2 perpendiculaires à la surface telles des cheminées verticales.

- Sur le spectre relatif à la face perpendiculaire à l'axe de pression (oxydation selon l'axe de pression), les pics sont tous à peu près d'intensités équivalentes et montrent ainsi que les barrettes d'A9B2 sont, sur cette face, orientées aléatoirement.

### **2.2.2. Cinétiques d'oxydation**

L'observation en microscopie optique des coupes des échantillons oxydés montre que l'oxydation se produit non seulement en surface mais également au coeur des échantillons selon la direction des plaquettes de BN, après pressage à chaud (fig. C6).



fig. C6: Ouverture des fissures au cours de l'oxydation  
a) après 3 h à 1300°C sous O<sub>2</sub>    b) après 6h    c) après 24h

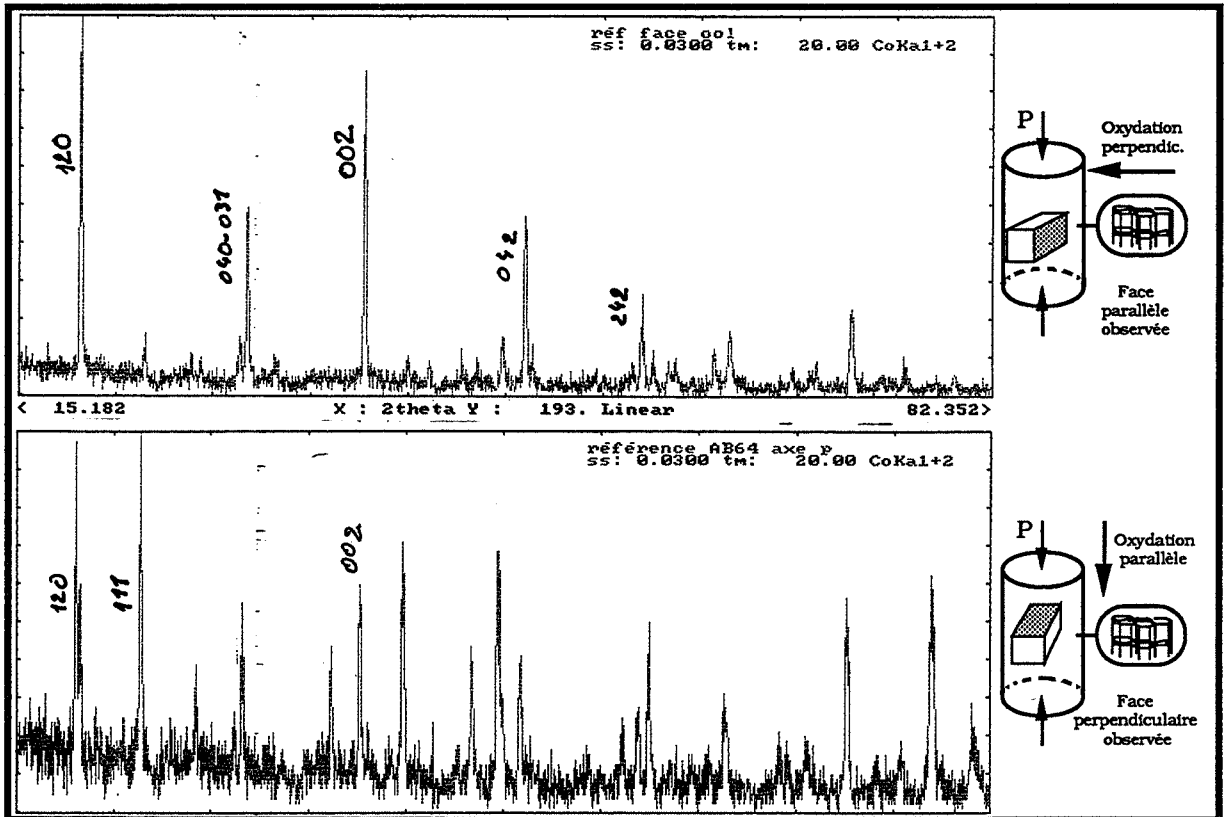


fig. C4: Spectres de diffraction X des surfaces de AB64 oxydé 12h sous oxygène à 1300°C  
 a) face parallèle à l'axe de pression oxydation perpendiculaire  
 b) face perpendiculaire à l'axe de pression oxydation parallèle

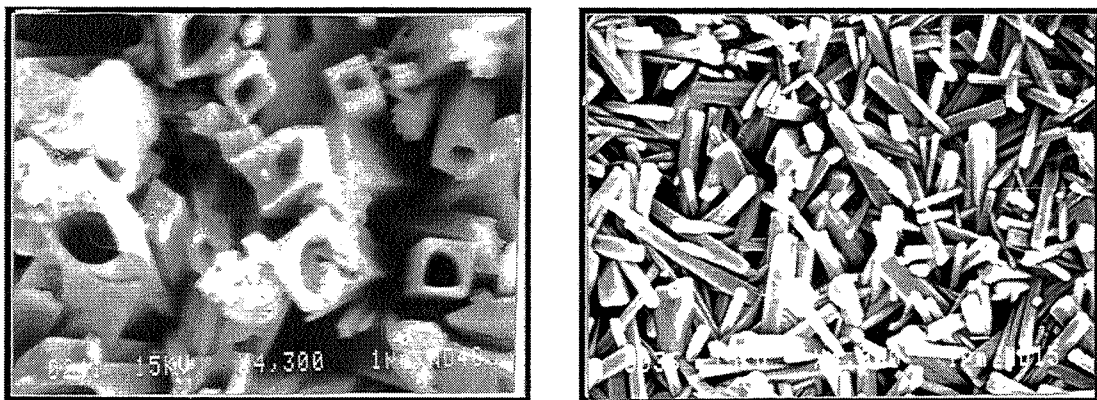


fig. C5: Photographies MEB des surfaces oxydées de AB64-cristaux d'A9B2  
 a) oxydation perpendiculaire à l'axe de pression  
 b) oxydation parallèle à l'axe de pression

Les deux études de cinétiques d'oxydation de surface entreprises selon les deux directions privilégiées du composite (sur des échantillons oxydés pendant différentes durées à 1300°C) ont fourni des résultats très différents (fig. C7):

- Parallèlement à l'axe de pression, la cinétique suit une loi linéaire, qui indique que le mécanisme est régi par une cinétique de type réactionnel:

$$e = k t$$

où  $e$ : épaisseur de la couche oxydée

$k$ : constante cinétique de la réaction

$t$ : temps

- Perpendiculairement à l'axe de pression, l'oxydation semble avoir une vitesse similaire à celle de l'autre direction dans un premier temps avant d'atteindre un palier, pour une épaisseur de 500  $\mu\text{m}$ , après environ 7 heures. L'oxydation est alors bloquée par l'apparition d'une protection efficace au sein du matériau.

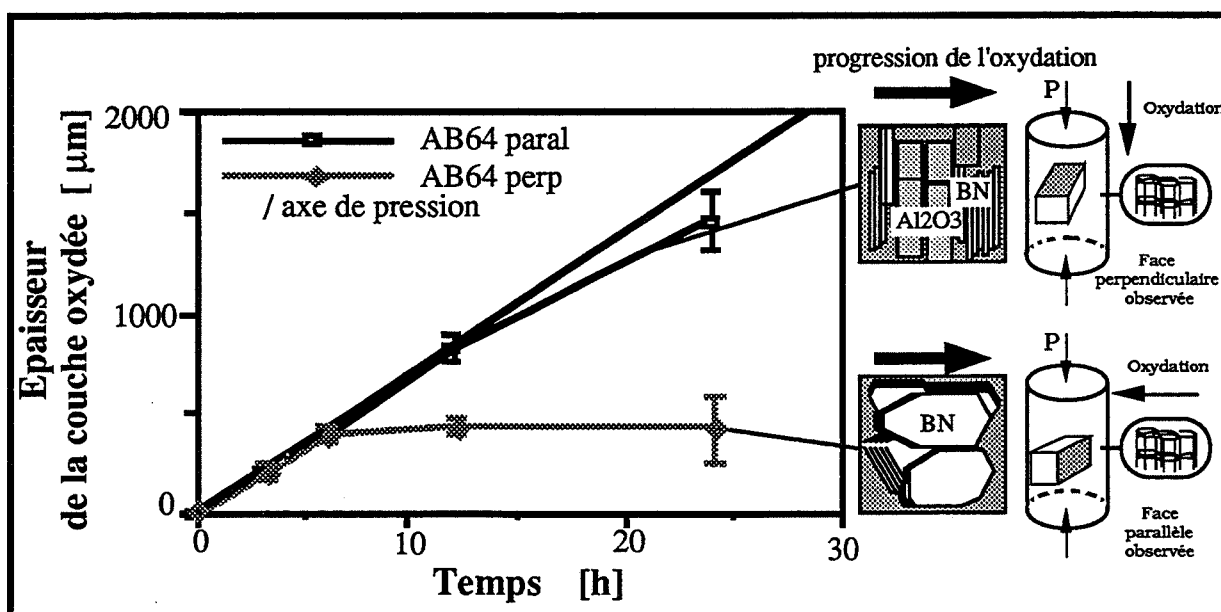


fig. C7: Epaisseurs des couches oxydées en fonction du temps oxydation à 1300°C sous O<sub>2</sub>

Au cours de l'oxydation, les échantillons se fissurent selon les plans des plaquettes de BN (fig. C6), et une partie de l'oxygène qui y pénètre oxyde les composites perpendiculairement à l'axe de pression. Cet oxygène n'intervient donc pas dans l'oxydation parallèle qui ne suit plus exactement une loi linéaire lorsque la durée d'oxydation atteint 24 heures.

### **2.2.3. Interprétation- Mécanismes d'oxydation**

Les analyses effectuées par diffraction X et l'étude des cinétiques d'oxydation montrent que les comportements du composite AB64 en oxydation sont différents selon l'orientation des plaquettes. Les analyses au MEB et à la microsonde électronique permettent d'élaborer une théorie sur les mécanismes qui peuvent intervenir.

#### **2.2.3.1. Parallèlement à l'axe de pression (fig. C8)**

Puisque la cinétique d'oxydation suit une loi linéaire, le mécanisme est uniquement réactionnel. L'oxygène gazeux de l'atmosphère est donc en permanence au contact des réactifs que sont BN et  $Al_2O_3$  par l'intermédiaire d'une porosité ouverte importante qui résulte d'une succession d'étapes.

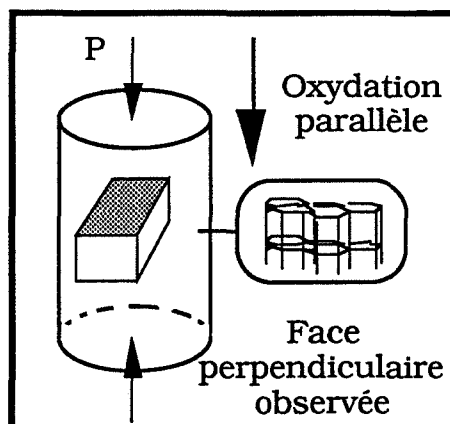


fig. C8: Direction de l'oxydation par rapport à l'orientation des plaquettes après compression à chaud

##### **2.2.3.1.1. Ouverture des fissures**

Nous avons vu que l'oxydation des composites alumine-BN n'intervient pas exclusivement sur les faces externes. Si un échantillon est maintenu plusieurs heures à 1300 °C, des plans parallèles aux plaquettes de BN s'écartent et l'oxygène entre alors par ces fissures. Ces fissures peuvent avoir deux origines:

- La première serait due aux contraintes internes créées par l'échauffement du composite de 20°C à 1300°C. Si l'on répertorie les différentes données sur le BN et l'alumine, il est possible de prendre des valeurs moyennes des caractéristiques de ces produits afin d'avoir une idée des contraintes subies par les plaquettes de BN au cours de cet échauffement

(ref. 2, 3, 44-48) et les appliquer dans la loi de HOOKE en tenant compte du caractère anisotrope du composite (Annexe 2).

Bien que les coefficients de Poisson ne soient pas connus pour le BN, les calculs permettent de déterminer un ordre de grandeur de ces contraintes thermiques:

$$\begin{cases} \sigma_{//} = - 290 \text{ MPa} \\ \sigma_{\perp} = - 1000 \text{ MPa} \end{cases}$$

Les signes négatifs indiquent que les plaquettes de BN sont mises en traction. Et l'on s'aperçoit que soumis à une telle contrainte de 1000 MPa, il est probable que les plans (00l) de ces plaquettes puissent se séparer et créer des fissures dans le matériau.

Les observations au MEB ont permis de déceler des fissures importantes en l'absence de trace d'oxydation (fig. C6 et C9). Ces fissures sont également observées lors d'un test de ressuage d'échantillons chauffés à 1300°C à la vitesse de 10°C/min sous azote, notamment pour la nuance AB64 et surtout AB73. En revanche AB82 n'est pas fissuré.

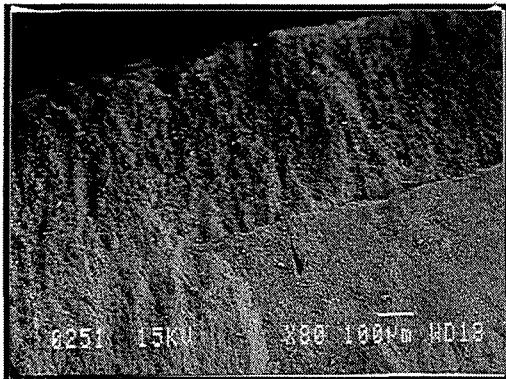


fig. C9: Coupe d'un échantillon AB64 oxydé 3h sous O<sub>2</sub> à 1300°C  
Apparition d'une fissure dans la zone peu oxydée du composite

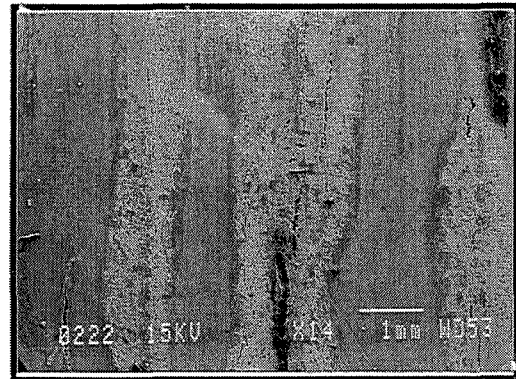


fig. C10: Coupe d'un échantillon AB64 oxydé 6h sous O<sub>2</sub> à 1300°C  
Structure en feuillets selon les plans des plaquettes initiales

- Le deuxième processus d'ouverture peut être facilement observé au MEB. Il s'agit de la formation de barrettes d'A9B2 le long de fissures qui suivent les plans des plaquettes de BN et conserve ainsi globalement la structure en feuillets du composite initial (fig. C10). La formation de l'A9B2 s'accompagne d'une augmentation de volume importante. En effet, si l'on compare les volumes initiaux de 9 molécules de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 4 molécules de BN qui conduisent à la formation d'une molécule de A9B2, il apparaît que la réaction d'oxydation provoque une augmentation de volume de + 8,3 % par rapport au volume initial des réactifs. De plus, l'apparition de cette phase s'accompagne d'une importante porosité ouverte entre les cristaux (fig. C5a)).

Ce mécanisme est résumé par la figure C11 qui présente l'ouverture des fissures et l'oxydation des composites selon les réactions (a) et (b) du § 1.2..

L'ouverture des fissures selon ces deux mécanismes permet à l'oxygène de pénétrer aisément au coeur de l'échantillon. Elle permet donc à l'oxydation d'oeuvrer dans la masse et apparaît comme étant le caractère le plus pénalisant quant à la résistance des composites alumin-BN à l'oxydation.

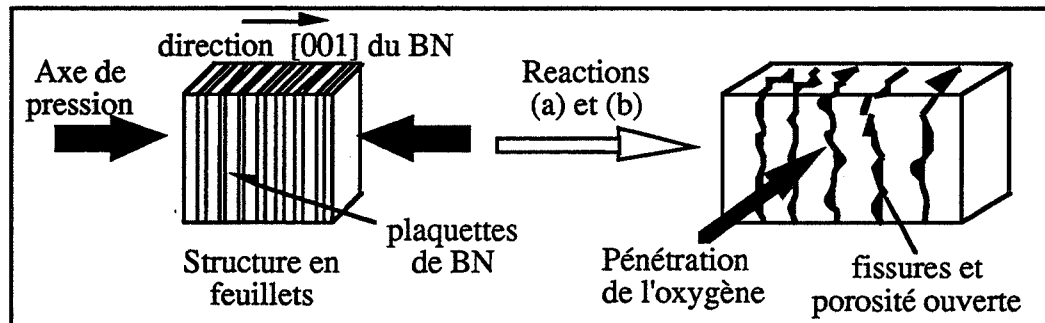


fig. C11: Augmentation de volume et apparition de fissures lors de l'oxydation de AB64 dues à la cristallisation de l'A9B2

#### **2.2.3.1.2. Origine de la microstructure et réactivité du B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

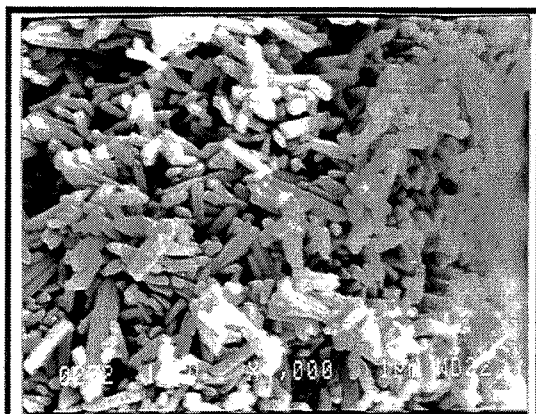
Il est nécessaire de se préoccuper de l'anhydride borique produit par l'oxydation du BN. En effet, il y a formation d'une phase, liquide à 1300°C, qui ne protège pourtant nullement le matériau de l'oxygène gazeux.

Pour expliquer ce phénomène, il convient de se rappeler que sur cette face, les plaquettes de BN sont orientées perpendiculairement à la surface. Ainsi, l'oxygène qui pénètre dans le matériau va attaquer les plaquettes sur les plans (001), les uns après les autres. Il y aura donc entre différentes plaquettes de BN non totalement oxydées, de l'alumine et du B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La cristallisation de l'A9B2 pourra donc s'effectuer le long de ces plaquettes restantes et conduire à un matériau dont les barrettes d'A9B2 sont orientées selon les plans (001) du BN initial.

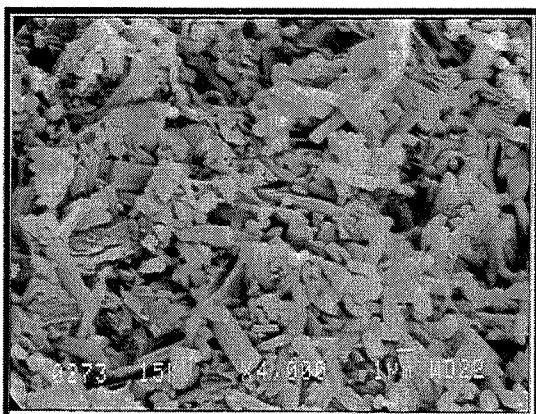
#### **2.2.3.1.3. Oxydation (fig. C12)**

Ce mécanisme peut donc être représenté de la manière suivante:

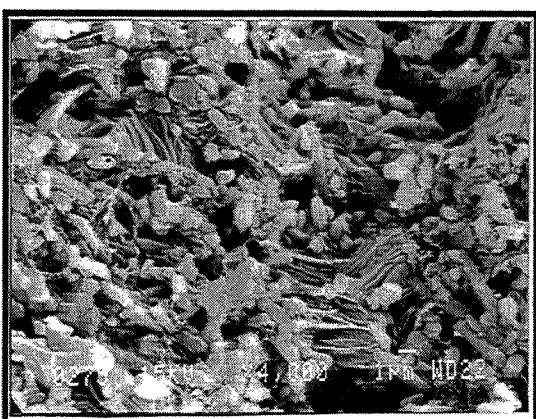
-1) Pénétration de l'oxygène dans le matériau, soit par une fissure préexistante, soit par une



a) Surface A  
Présence exclusive de barrettes de borate  
d'aluminium A9B2



b) zone intermédiaire B  
Présence de cristaux de A9B2 ainsi que de  
petits grains d'alumine  
Absence de plaquettes de BN



c) zone intermédiaire C (proche de  
l'interface d'oxydation)  
Présence de plaquettes de BN  
partiellement oxydées en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de petits  
grains d'alumine  
Absence de barrettes de A9B2

fig. C12: Faciès de rupture de la couche oxydée  
d'un échantillon AB64 oxydé à 1300°C sous O<sub>2</sub>



fissure générée selon les processus précédents, soit encore entre les cristaux de A9B2.

-2) Oxydation du nitrure de bore en  $B_2O_3$

-3) Dissolution des grains d'alumine

En accord avec le diagramme de phase du binaire  $Al_2O_3-B_2O_3$  (fig. C13), la formation de  $B_2O_3$  au sein du composite engendre la dissolution de l'alumine à  $1300^\circ C$ . Dans les zones où les plaquettes de BN ont disparu et qu'il y a donc eu apparition de  $B_2O_3$ , il y a eu diminution de la taille des grains d'alumine puisqu'il n'y a plus de grains de 2 à  $5 \mu m$  comme dans le composite non oxydé, mais seulement des grains qui n'excèdent pas  $1 \mu m$  (fig. C12 c)).

-4) Cristallisation de l'A9B2 sous formes de barrettes et formation d'une porosité importante entre ces cristaux. Des cristaux d'A9B2 sont apparus dès la dissolution de l'alumine et ont atteint leur taille maximale d'environ  $10 \times 1 \times 1 \mu m^3$  (fig. C12 b)), dans l'espace laissé vacant par la dissolution des grains d'alumine entre les plaquettes non totalement oxydées. Par la suite, la phase liquide qui noyait ces cristaux a totalement cristallisé sous forme de barrettes d'A9B2 dans l'espace généré par la cristallisation des grains précédents (fig. C12 a)). La disparition de cette phase liquide a ainsi créé la porosité importante observée entre les barrettes d'A9B2.

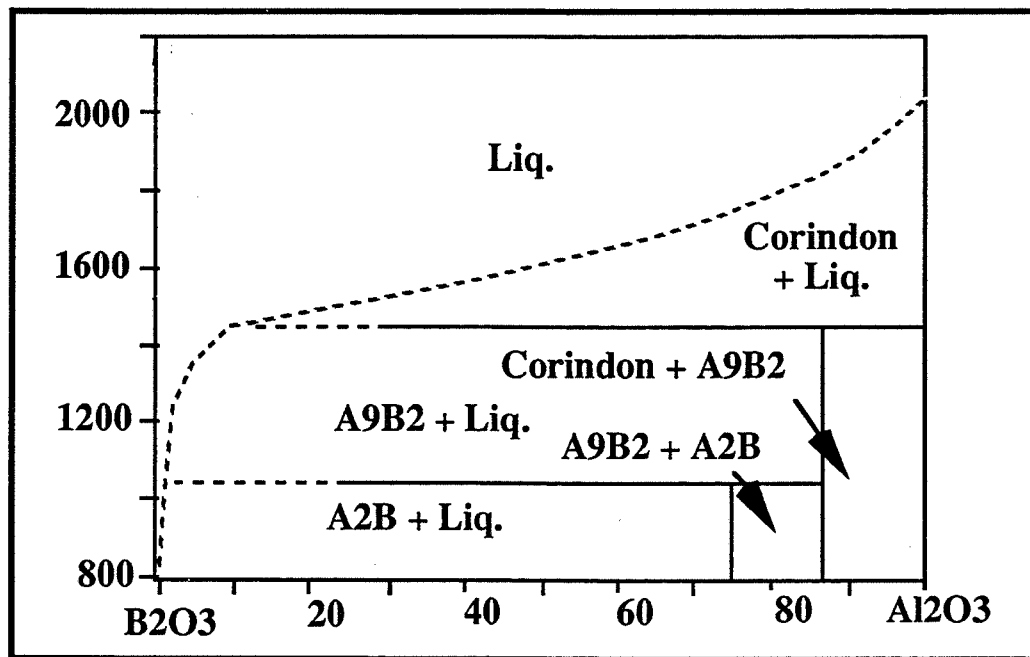


fig. C13: Diagramme de phase du pseudo-binaire  $Al_2O_3-B_2O_3$

**2.2.3.2. Perpendiculairement à l'axe de pression (fig. C14)**

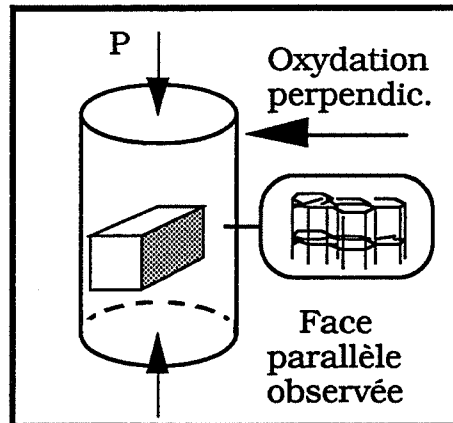


fig. C14: Direction de l'oxydation par rapport à l'orientation des plaquettes après compression à chaud

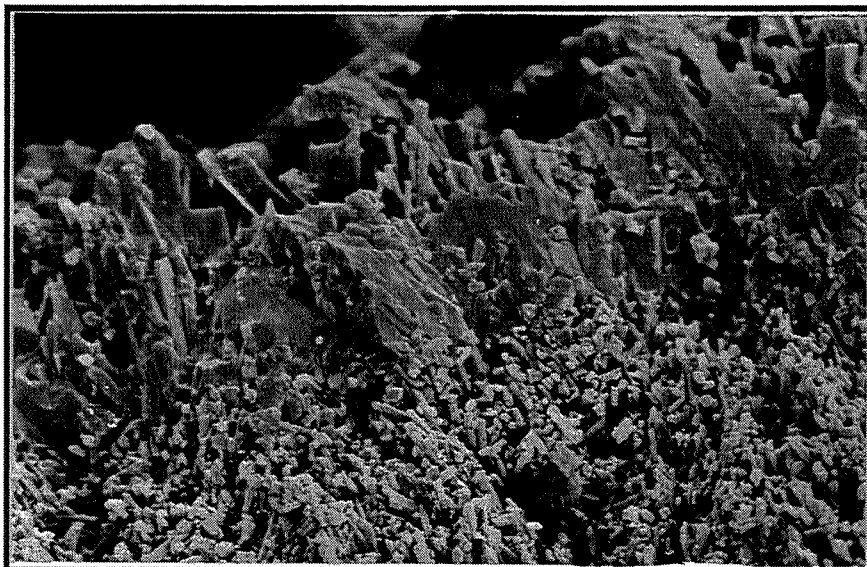


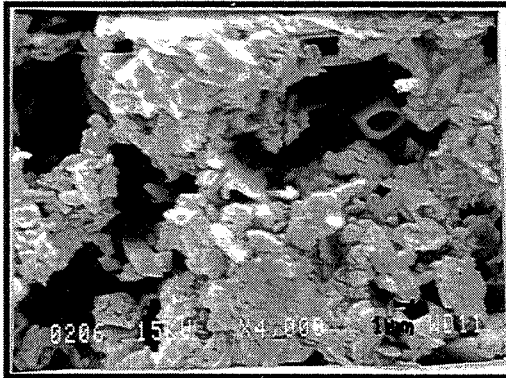
fig. C15: Section de la couche oxydée: oxydation perpendiculaire  
————— 10 μm

La microstructure de la couche oxydée se décompose globalement en trois principaux niveaux successifs lorsque l'on se déplace du niveau d'oxydation vers la surface (fig. C15):

- Proche de l'interface composite-oxyde, le nitrure de bore est totalement oxydé en  $B_2O_3$ , qui a alors partiellement dissous les grains d'alumine, pour donner de l'A9B2 lors du refroidissement, le borate d'aluminium a formé de petits grains de l'ordre du micromètre que l'on peut observer auprès des grains d'alumine résiduels (fig. C16e)).

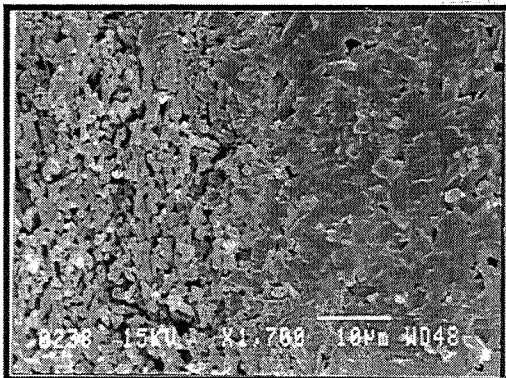
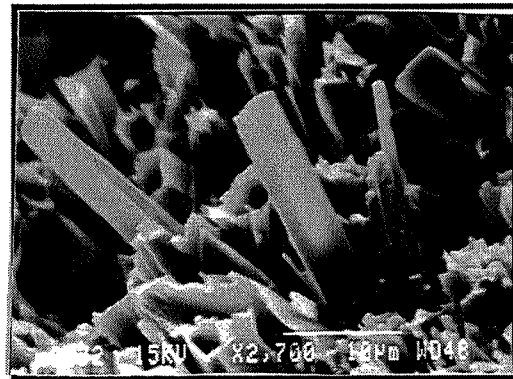
- La grande majorité de la couche oxydée est composée de petits cristaux d'A9B2 et d'alumine au milieu de barrettes d'A9B2 qui coalescent (fig. C16d)).

- En surface, il y a eu un enrichissement en  $B_2O_3$ , jusqu'à la formation d'une couche protectrice (fig. C16c)). L'observation au MEB de la couche oxydée selon la direction



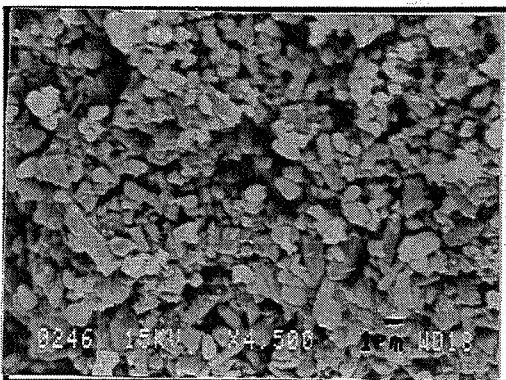
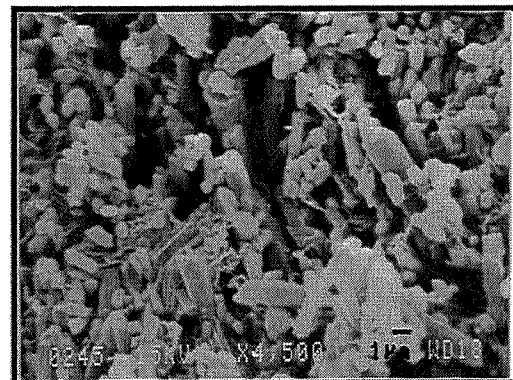
a) Surface  
Présence de cheminées d'A9B2  
et d'amas plus ou moins amorphes

b) Cheminées d'A9B2  
Orientation perpendiculaire  
à la surface



c) Couche de B2O3 protectrice

d) Cœur de la couche oxydée  
Coalescence des barrettes d'A9B2



e) Niveau proche de l'interface d'oxydation  
Absence de plaquettes de BN et  
dissolution des grains d'alumine au profit  
de petits cristaux d'A9B2

fig. C16: Faciès de rupture de la couche oxydée  
d'un échantillon AB64 oxydé à 1300°C sous O<sub>2</sub>  
(oxydation perpendiculaire à l'axe de pression)

orthogonale à l'axe de pression montre effectivement la présence d'une phase amorphe qui résulte de la solidification d'une phase, liquide à 1300°C (fig. C17), à quelques micromètres de la surface.

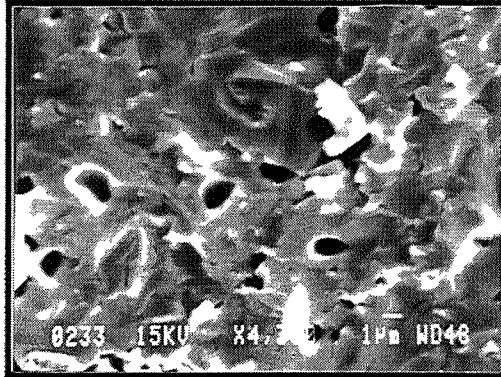


fig. C17: Phase amorphe, liquide à 1300°C sur les faces parallèles à l'axe de pression (oxydation perpendiculaire à l'axe de pression)

Cette phase est essentiellement composée d'anhydride borique,  $B_2O_3$ . L'oxygène, qui peut migrer le long des plans 001 du BN, parvient au contact d'une surface importante de BN. Il y a alors formation d'une quantité importante de  $B_2O_3$ . De plus, dans cette direction, les plaquettes de BN s'opposent à la croissance des barrettes d'A9B2. La cristallisation du borate d'aluminium ne consomme donc pas la totalité du  $B_2O_3$  formé, et une grande partie peut alors migrer dans le matériau et enrichir la surface en phase liquide (fig. C15). Les cristaux d'A9B2 détectés par les rayons X correspondent à des cheminées (cristaux creux) (fig. C16 b), dues à l'échappement de l'azote et des composés borés volatils. Ces cheminées se sont formées par évaporation des oxydes de bore, et cristallisation d'A9B2 selon le diagramme de phase du binaire  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ . Enfin, en surface, on peut observer des amas qui semblent être issus de la cristallisation de phases amorphes (fig. C16 a)).

### **2.3. Conclusion (fig. C18)**

L'oxydation des composites alumine-BN ne débute donc qu'au-dessus de 1100°C, et à l'instar des propriétés mécaniques, la résistance à l'oxydation dépend fortement de l'orientation des plaquettes de BN.

Dans le sens d'application de la pression lors du pressage (perpendiculairement au plan des plaquettes), il y a formation de barrettes d'A9B2 qui ont tendance à ouvrir les fissures et à créer de la porosité intergranulaire, ce qui favorise les échanges gazeux. Le régime cinétique de l'oxydation est alors linéaire et décrit un mécanisme réactionnel.

Dans les directions perpendiculaires à l'axe de pression (selon les plans des plaquettes de BN), la cristallisation des barrettes d'A9B2 est contrariée par la microstructure en feuillets du composite et un excès de  $B_2O_3$  liquide migre en surface. Il y forme une couche liquide qui limite la pénétration de l'oxygène et améliore la résistance à l'oxydation du matériau.

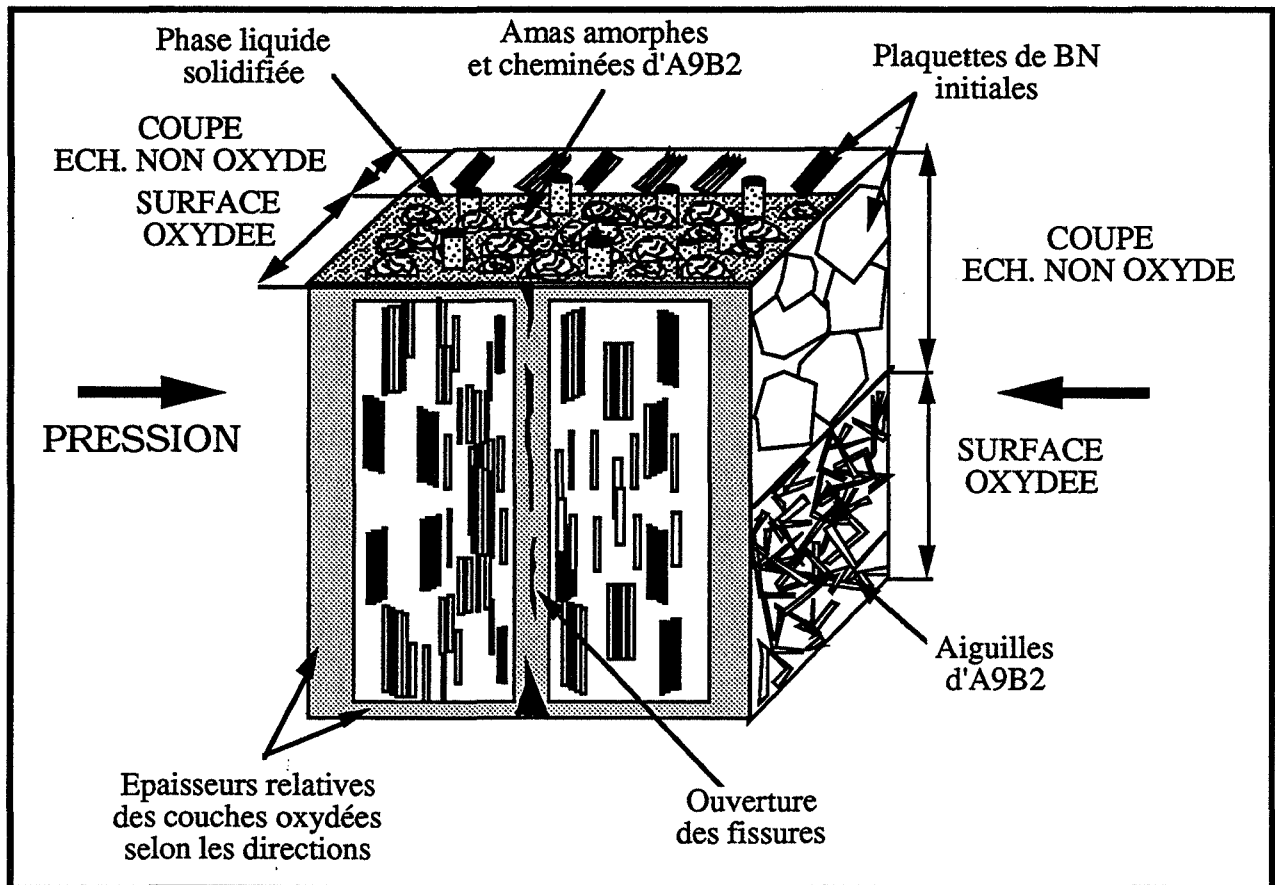


fig. C18: Coupe d'un échantillon AB64 oxydé  
Présentation des différentes surfaces selon l'orientation des plaquettes  
présentées en coupes secondaires à titre de référence

### **3. OXYDATION DES COMPOSITES ALUMINE-BN DOPES**

L'oxydation des composites alumine-BN ne permet pas le maintien de ce matériau à haute température sous une atmosphère oxydante car la formation du borate d'aluminium A9B2 conduit à l'apparition de fissures et à un élargissement important de la pièce perpendiculairement aux plans des plaquettes de BN. Pour limiter cette formation, divers oxydes métalliques ont été ajoutés au composite AB64.

#### **3.1 Additifs choisis**

Ces oxydes ont été choisis afin de réagir avec l'alumine au cours de la compression à chaud pour ensuite protéger l'alumine de l'anhydride borique et ainsi limiter la formation d'A9B2. Ont donc été testés:

- CaO : la chaux pour donner l'aluminate de chaux  $\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$  (CA6), fréquent dans les ciments réfractaires
- SiO<sub>2</sub> : la silice pour donner de la mullite  $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$
- Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: l'oxyde de néodyme pour former l'aluminate de néodyme NdAlO<sub>3</sub>
- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : l'oxyde d'yttrium pour donner de l'yttrigrenat Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG)

Les tests d'oxydation ont été effectués sur les composites AB64M<sub>x</sub>, pour lesquels M représente le métal de l'oxyde ajouté et x le pourcentage massique de cet oxyde par rapport à la masse d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présent dans le composite. Les proportions d'additifs ont été choisies selon plusieurs critères:

- Afin d'obtenir au sein du composite initial, les aluminates de chaux les plus réfractaires ( $\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$  (CA6) et  $\text{CaO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3$  (CA2)) (fig. C19), deux nuances ont été choisies, 10 et 20 %pds de CaO par rapport à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (la somme totale des poudres étant ramenée à 1) selon le procédé de mélange optimisé, par exemple pour la nuance AB64Ca10, le mélange est constitué de:

- 230 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 23 g CaO dans 250g d'azéotrope avec 2,02 g d'EP
- 153 g de BN dans 250 g d'azéotrope avec 3,1 g de PVP

- Quant à la silice, le choix de la nuance s'est porté sur AB64Si10. D'après le diagramme du pseudo-ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (fig. C20), il existe un domaine d'instabilité de l'A9B2. Mais alors le composite n'est plus formé que de mullite et de silice (avec A2B). La composition initiale est donc limitée à 10 %pds de  $\text{SiO}_2$  afin de conserver de l'alumine lors de l'oxydation.

- De même, en présence d'oxyde de néodyme, le domaine d'instabilité de l'A9B2 est très important (fig. C21) puisque l'anhydride borique formé au cours de l'oxydation doit réagir avec l'aluminate de néodyme pour donner deux composés  $\text{NdBO}_3$  et  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (NAB) au lieu d'avoir réaction entre  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les nuances étudiées contiennent 1 et 2 %pds de  $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  pour les études thermogravimétriques et cinétiques ainsi que 10%pds de  $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  pour l'identification des espèces.

- Enfin, nous avons également étudié l'oxyde d'yttrium qui s'est avéré un bon agent de frittage (cf. chap. B § C.2.). Les nuances choisies sont 0,5 %pds d' $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (quantité optimale pour accroître la densification) ainsi que 2,5 et 10%pds/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  afin d'obtenir des spectres de diffraction X qui permettent l'identification des phases présentes.

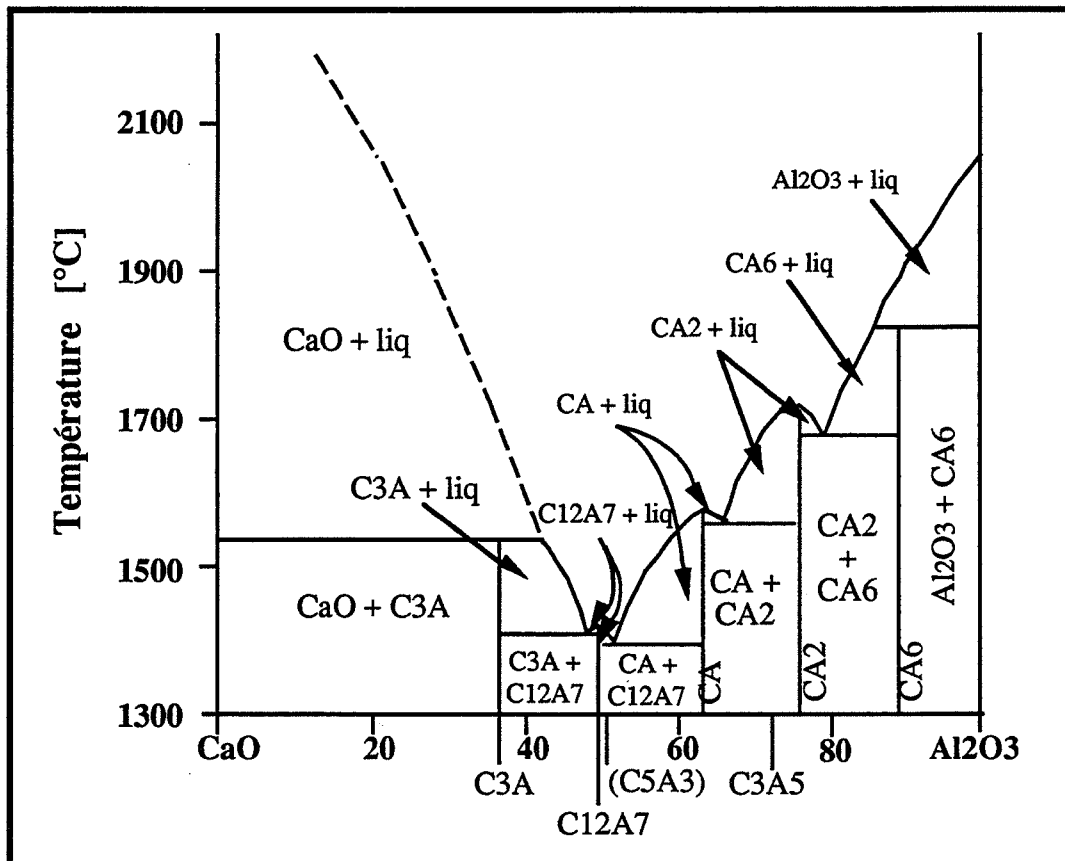


fig. C19: Diagramme de phase du pseudo-binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  (ref. 49)

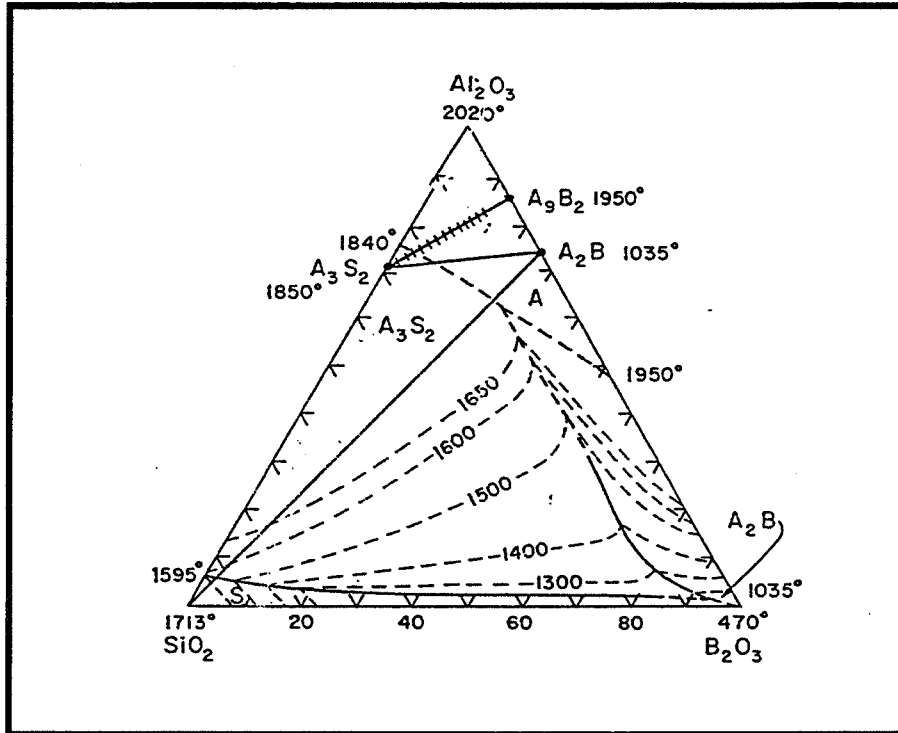


fig. C20: Diagramme de phase du pseudo-ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (ref. 50)

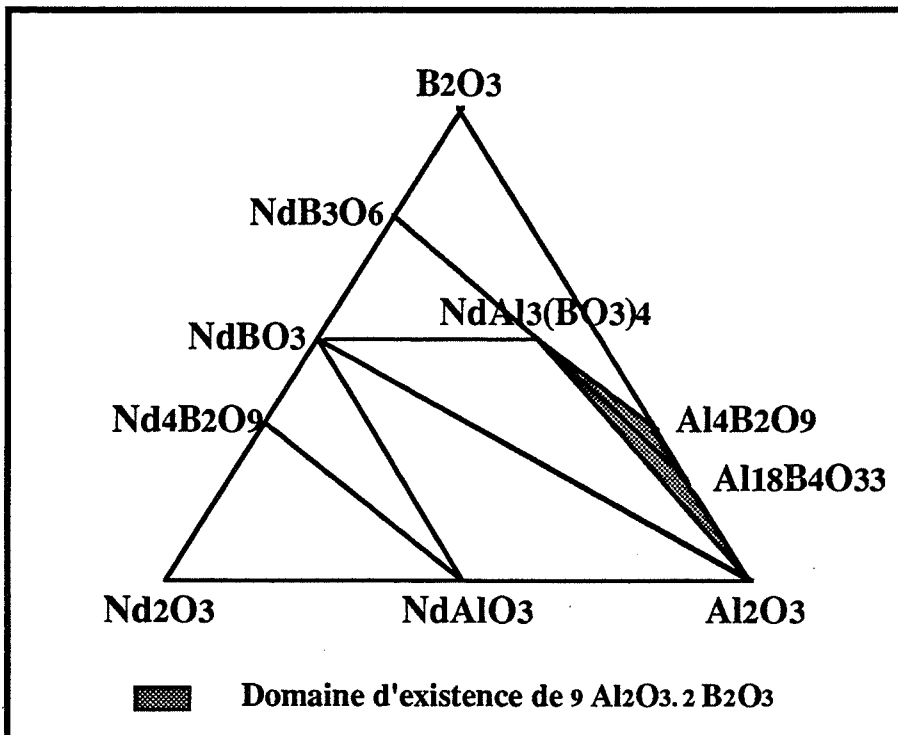


fig. C21: Diagramme de phase du pseudo-ternaire  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (ref. 51)



### **3.2. Elaboration et propriétés des échantillons dopés**

Les poudres ont été pressées sous charge sous 40 MPa et une atmosphère d'azote à 1750°C, sauf AB64Si10, dont la fusion est atteinte à cette température, il n'a donc été pressé qu'à 1650°C. Sa densité relative est ainsi moins élevée que pour les autres échantillons (tableau C1). La densité de AB64Ca10 est également plus faible que les autres.

Echantillon	densité
référence AB64	3,02
AB64Si10	2,88
AB64Nd1	3,01
AB64Nd2	3,02
AB64Y0,5	3,02
AB64Y2.5	2,97
AB64Ca10	2,76
AB64Ca20	3,48

Tableau C1: Densité des échantillons dopés après pressage sous charge

### **3.3. Oxydation isotherme**

#### **3.3.1. Courbes thermogravimétriques**

Les courbes thermogravimétriques, obtenues par oxydation sous oxygène à 1300°C (fig. C22), présentent les pertes de masse constatées lors de l'oxydation dynamique de composites AB64 après 1400°C (cf § 2.1.). Bien que les réactions d'oxydation de ces composites soient constituées d'une arrivée d'oxygène et d'un départ d'azote, dont le bilan massique est un gain de masse, ces courbes indiquent qu'au mécanisme global, correspond une perte de masse due au départ des espèces volatiles comme B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'analyse de ces courbes est incertaine du fait du départ de ces espèces, mais elle permet de comparer les pertes de masse selon les additifs et leurs concentrations.

Tout d'abord, on remarque que l'oxyde de néodyme détériore de manière importante, la résistance à l'oxydation des composites alumine-BN puisque les courbes AB64Nd1 et AB64Nd2 qui s'y rapportent présentent des variations de masse supérieures à celle de l'échantillon de référence AB64.

De plus, la courbe de l'échantillon AB64Nd2 s'inverse après 6 heures. Le gain de masse qui se produit alors sera expliqué ultérieurement, lors de l'étude phénoménologique de l'oxydation en présence de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pour les autres additifs, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>, on remarque également que les vitesses de variations de masse diminuent au cours du temps. Ainsi l'oxydation provoque l'apparition de phases qui peuvent protéger le matériau et ralentir les cinétiques d'oxydation.

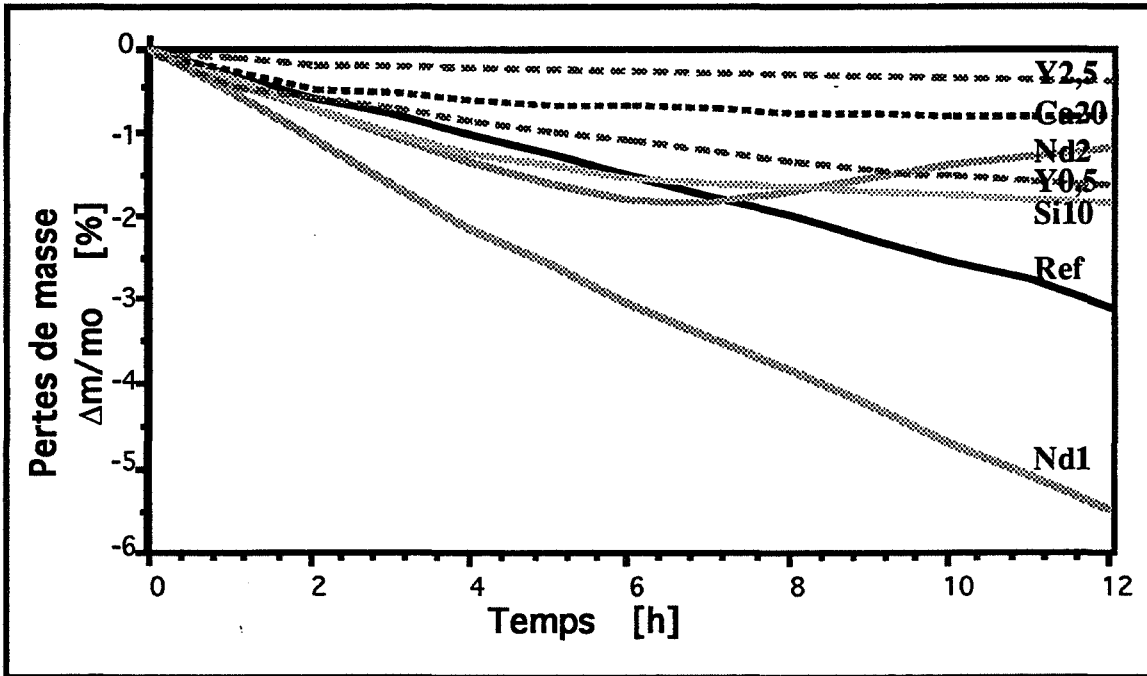


fig. C22: Courbes thermogravimétriques des composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BN dopés oxydation à 1300°C sous oxygène

Remarque: cas de AB64Ca10:

La courbe thermogravimétrique de AB64Ca10 (fig. C23) indique qu'il y a un important gain de masse dû à l'absorption massive et rapide d'oxygène que le départ d'oxydes de bore n'a pu compenser. Le corps de l'échantillon est totalement oxydé et forme une phase d'aspect amorphe constituée d'A9B2 cloisonnant des canaux semblables aux cheminées de AB64 oxydé (§ 2.2.), ce qui montre l'importance des échanges gazeux qui ont eu lieu pendant l'oxydation entre le coeur de l'échantillon et l'atmosphère d'oxygène (fig. C24).

Ainsi, pour un même additif, il peut y avoir des comportements à l'oxydation très différents selon la densification. Il est indispensable d'avoir des échantillons bien densifiés pour qu'ils résistent à l'oxydation car la porosité doit être suffisamment faible pour que les phases naissantes au cours de l'oxydation puissent l'obturer et ainsi limiter la pénétration de l'oxygène.

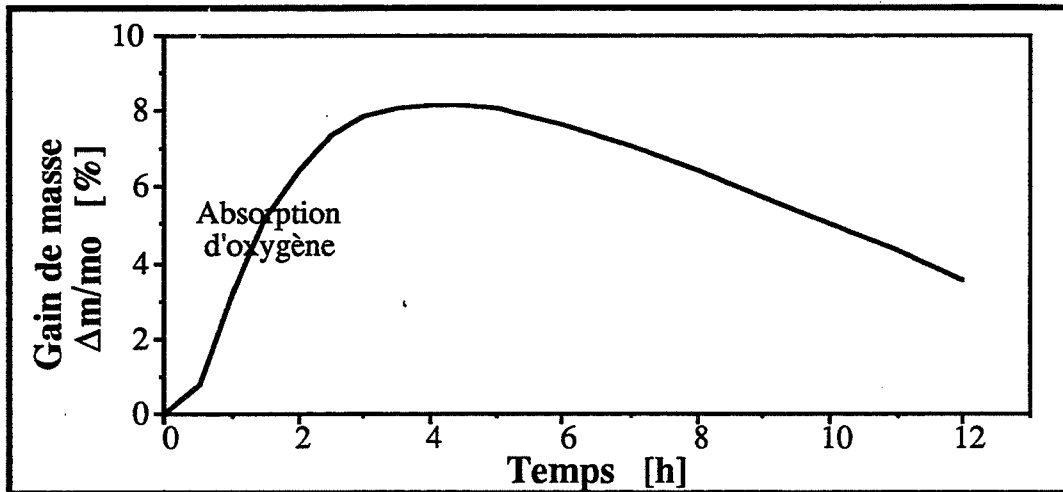


fig. C23: Courbe thermogravimétrique de AB64Ca10

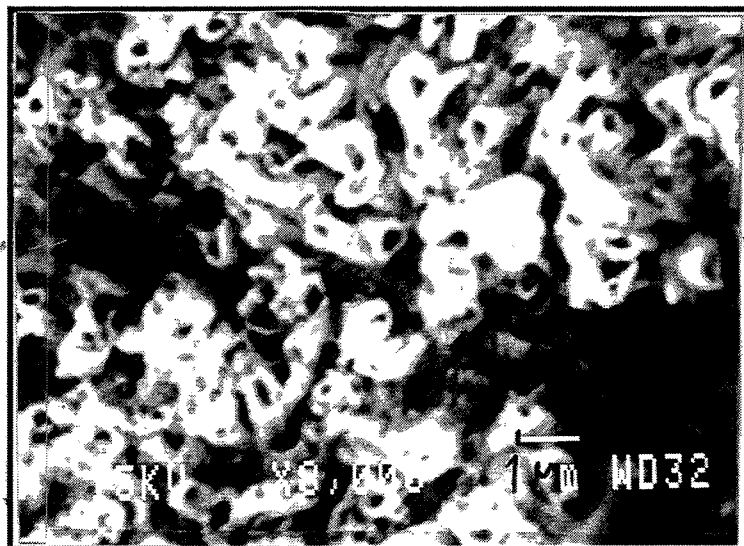
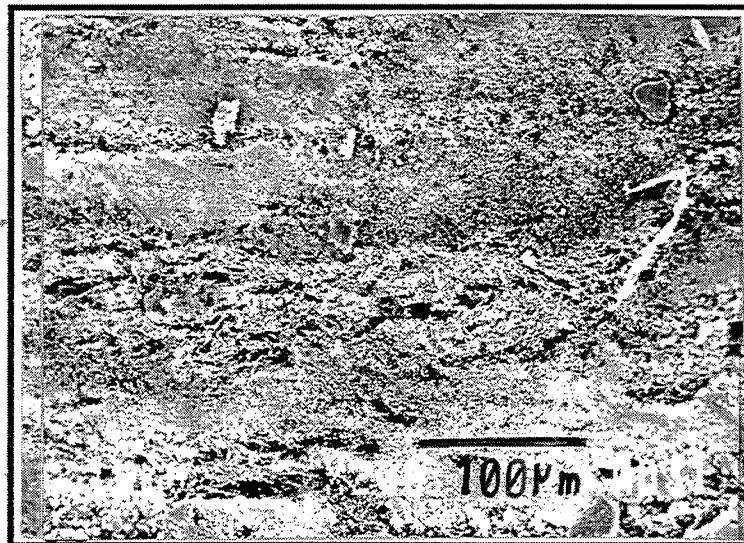


fig. C24: Microstructure de AB64Ca10 oxydé

### **3.3.2. Epaisseurs des couches oxydées**

Les coupes de ces échantillons sont présentées en figure C25. La couche superficielle oxydée apparaît en blanc alors que leur coeur qui n'est pas oxydé, est demeuré gris.

On retrouve, à nouveau, les résultats précédents en comparant les épaisseurs des couches oxydées, à savoir que CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> améliorent la résistance à l'oxydation des composites, alors que l'oxyde de néodyme est plutôt néfaste.

Mais, il est également possible de remarquer que l'échantillon AB64Y0,5 s'est fissuré et qu'il a été oxydé au coeur. Ainsi, la perte de masse occasionnée par le départ de composés borés au cours de l'oxydation de surface est compensée par le gain engendré par l'oxydation du BN dans ces fissures (cf calcul au § 2.1.), dont le B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne peut s'échapper. La courbe thermogravimétrique relative à cet échantillon sur la figure C22 qui montre donc une variation de masse quasiment nulle au cours du temps.

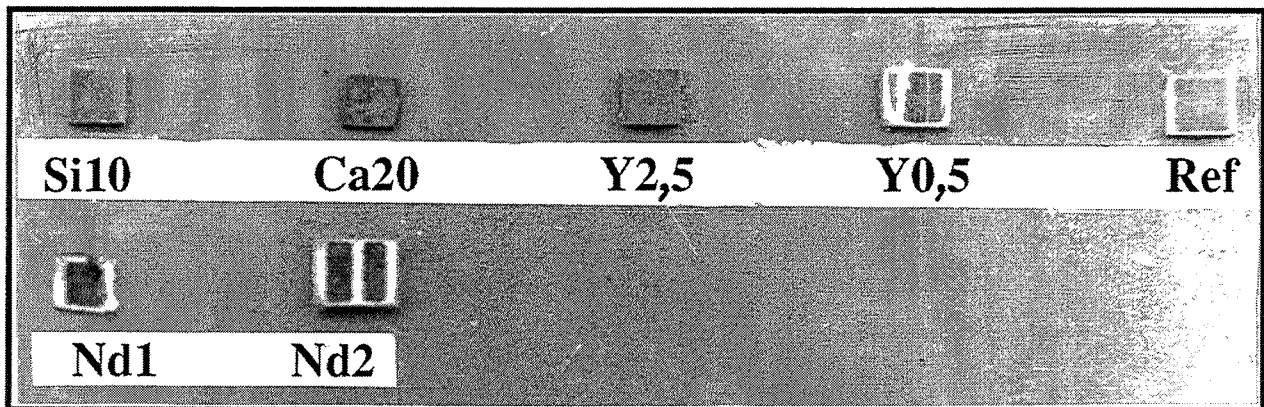


fig. C25: Coupes des échantillons dopés oxydés à 1300°C sous O<sub>2</sub>  
Epaisseurs des couches oxydées

## **3.4. Interprétation de l'influence des ajouts sur l'oxydation**

### **3.4.1 Addition de chaux**

Les échantillons pressés sous charge sont constitués, en plus d'alumine et de BN, de l'aluminate de chaux CaO . 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CA6) et dans une moindre mesure de l'aluminate CaO . 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CA2), d'après les spectres de diffraction X (fig. C26).

Or si l'on considère les quantités de poudres incorporées dans les barbotines, même pour la nuance AB64Ca10, il reste de la chaux en excès, puisqu'il y a encore de l'alumine qui n'a pas réagi. De plus, l'échantillon AB64Ca20 contient des plages vitreuses (fig. C27).

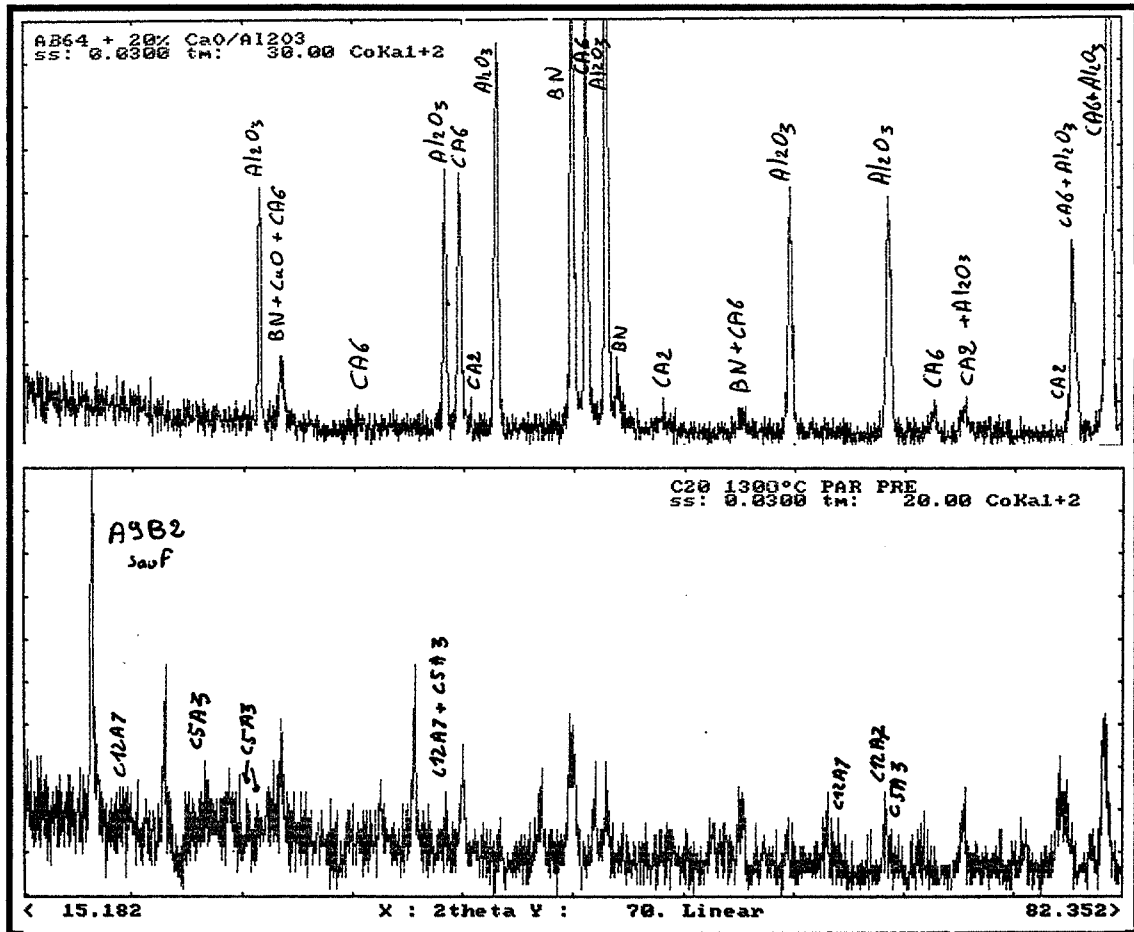


fig. C26: Spectres de diffraction des rayons X  
Echantillons AB64Ca20 a) non oxydé b) oxydé

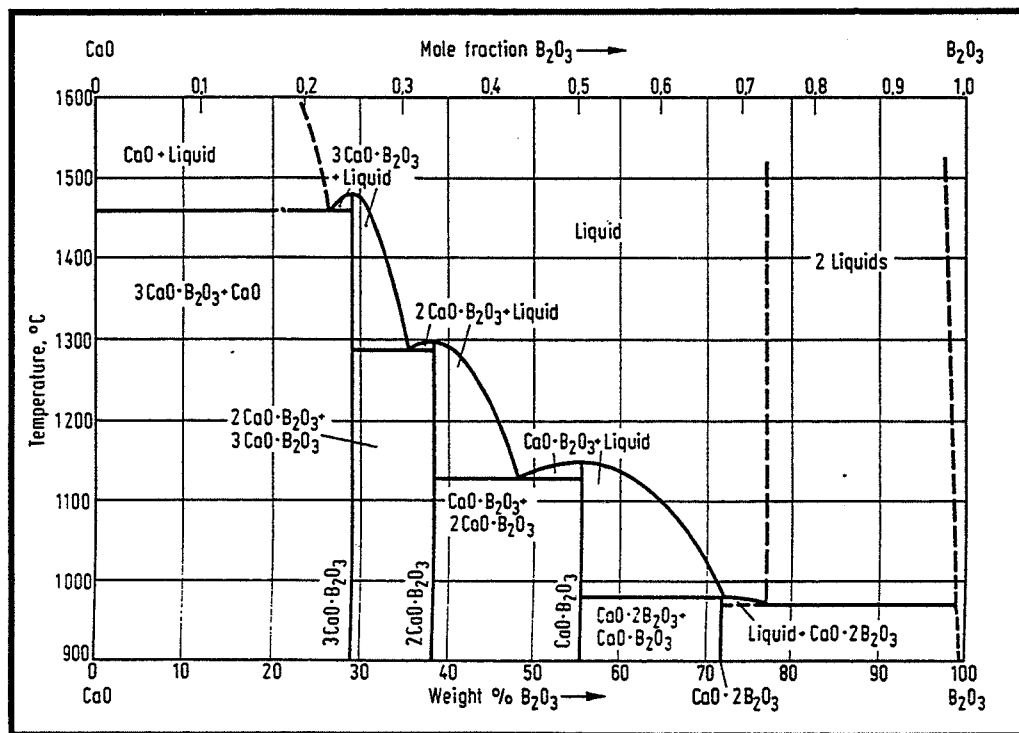


fig. C28: Diagramme de phase du pseudo-binaire CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Après oxydation, la surface ne renferme quasiment plus de CA6, mais un autre aluminat de chaux,  $5 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$  (C5A3) dont le point de fusion se situe aux alentours de  $1400^\circ\text{C}$  et de l'A9B2. L'aluminat C5A3 pourra donc avoir une incidence sur la résistance à l'oxydation à plus haute température, au contact de l'acier.

La couche oxydée contient également, en quantités moindre, deux borates de chaux  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  (CB) et  $\text{CaO} \cdot 2 \text{ B}_2\text{O}_3$  (CB2). Ces deux borates sont liquides à  $1300^\circ\text{C}$  (fig. C28) et expliquent la présence de phases amorphes dans la couche oxydée observée sur AB64Ca20 (fig. C27).

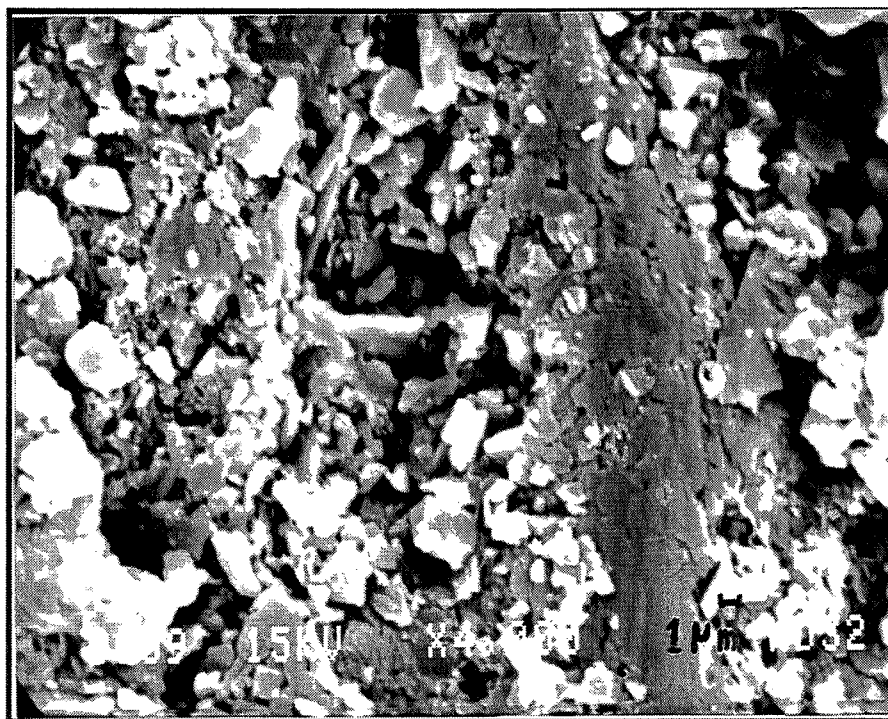


fig. C27: Plage vitreuse dans AB64Ca20 oxydé

Ainsi, lors de l'oxydation, il se produit deux phénomènes, vraisemblablement simultanés qui expliquent la présence de ces composés.

- Lors de la compression à chaud, toute la chaux n'avait pas réagi avec l'alumine. il existe donc localement des zones où le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  correspond aux eutectiques à bas point de fusion et à C5A3 et C12A7, qui pourront ainsi se former lors du palier d'oxydation à  $1300^\circ\text{C}$ . Cet aluminat peut aussi résulter de la cristallisation des phases vitreuses observées au coeur des échantillons avant oxydation.

De plus, la formation d'A9B2 pendant l'oxydation, appauvrit localement le matériau en alumine, il y a alors consommation du CA6 pour donner successivement CA2, CA puis C5A3.

- Le deuxième phénomène met en jeu CaO et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il y a réaction entre ces deux oxydes pour donner CB et CB<sub>2</sub>.

Le composite dispose ainsi d'une phase visqueuse capable d'aller obturer une partie de la porosité du coeur et la présence de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en surface, active la formation de phases liquides CB et CB<sub>2</sub> qui peuvent également obturer au moins une partie de la porosité ouverte. Ces phases limitent donc la progression de l'oxygène en diminuant les échanges gazeux entre la zone réactionnelle et l'atmosphère de O<sub>2</sub>. La chaux améliore ainsi la résistance à l'oxydation des composites alumine-BN. De plus, l'anhydride borique qui réagit avec la chaux représente autant de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui ne va pas réagir avec l'alumine pour donner A<sub>9</sub>B<sub>2</sub> et limite ainsi l'apparition de porosité ouverte liée à la cristallisation du borate d'aluminium.

### **3.4.2. Addition de silice**

Bien que dans un premier temps, la perte de masse soit plus rapide, avec de la silice que sans (fig. C22), elle est rapidement ralentie pour quasiment stopper après un séjour de 6 heures à 1300°C sous oxygène. Il y a eu apparition d'une phase liquide protectrice en surface qui a diminué la pénétration de l'oxygène dans le matériau. Bien qu'il n'ait pas été décelé par diffraction des rayons X, le diagramme du pseudo-ternaire (fig. C20) indique que si la teneur en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente, il peut y avoir localement, en présence de mullite résiduelle, apparition de l'autre borate d'aluminium  $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  (A<sub>2</sub>B) qui peut donner une phase liquide à 1300°C.

#### **Remarque:**

Avant oxydation, la silice est présente dans le composite sous forme de mullite ( $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$  (A<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)) (fig. C29). Or, au cours de l'oxydation, d'après le diagramme (fig. C30), la formation d'A<sub>9</sub>B<sub>2</sub> engendre une solution solide, due à des paramètres de mailles semblables (Tableau C2) (fig. C30), qui rend l'analyse des phases impossible et n'autorise que des suppositions sur la composition de la couche protectrice.

La silice, ou plus exactement la mullite, forme donc, à l'interface d'oxydation, une phase liquide qui tend également à protéger les composites de l'oxydation.

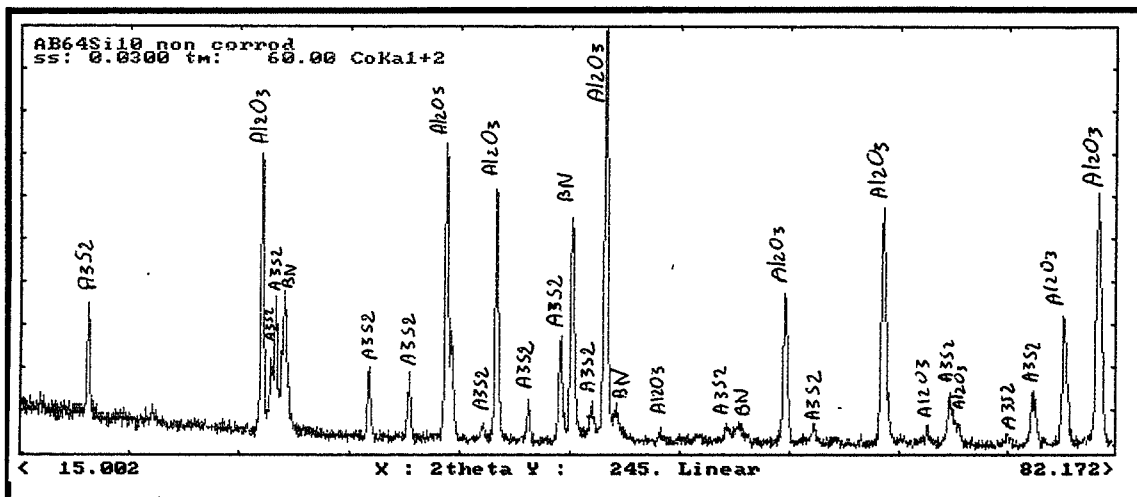


fig. C29: Spectre de diffraction X de AB64Si10 non oxydé

BORATE A9B2	MULLITE A3S2
orthorhombique	orthorhombique
a = 7,68 Å	b = 7,6898 Å
b = 14,98 Å	2 a = 15,0912 Å
c = 5,65 Å	2 c = 5,7684 Å

Tableau C2: structure du borate d'aluminium et de la mullite

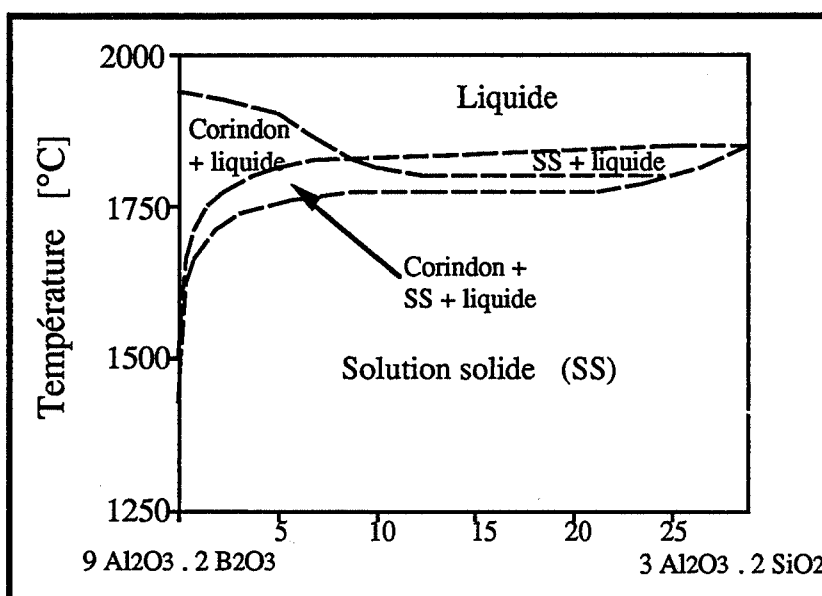


fig. C30: Extrait du diagramme du pseudo-ternaire  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$  (coupe hachurée de la figure C20)



### **3.4.3. Addition d'oxyde d'yttrium**

L'oxyde d'yttrium a une incidence positive sur le frittage des composites et sur leurs propriétés mécaniques (chap. B), il mérite donc une attention particulière quant à son influence sur la résistance à l'oxydation. L'étude portera donc sur les mécanismes réactionnels, en partie déterminés grâce aux cinétiques d'oxydation selon l'orientation des plaquettes, à partir de mesures effectuées sur les épaisseurs des couches oxydées.

#### **3.4.3.1. Cinétiques d'oxydation**

Une étude similaire à celle effectuée sur les échantillons non dopés (cf §2.2.2), a été menée sur la nuance AB64Y0,5.

- Perpendiculairement à l'axe de pression, l'oxyde d'yttrium n'exerce qu'une faible influence par rapport au  $B_2O_3$  sur le mécanisme de protection comme le montre la figure C31, pour laquelle, les épaisseurs des couches oxydées selon la direction perpendiculaire à l'axe de pression sont superposées pour les teneurs de 0 et 0,5%pds d' $Y_2O_3$ . La microstructure stratifiée du composite assure l'apparition d'une couche de  $B_2O_3$  liquide protectrice.

- Parallèlement à l'axe de pression, l'oxydation des composites non dopés suit une cinétique de régime linéaire. Mais, selon cette direction, l'oxyde d'yttrium a une influence notable sur la cinétique puisque l'épaisseur de la couche oxydée évolue moins rapidement que sans additif.

Si l'on trace la courbe du logarithme de l'épaisseur de la couche oxydée en fonction du logarithme du temps, on obtient une droite de pente,  $1/n=0,73$  d'où  $n=1,4$  (fig. C32). Cette valeur est à comparer avec celles obtenues dans les théories (§ 1.1.):

- $n=1$  : régime cinétique réactionnel
- $n=2$  : régime cinétique diffusionnel

Le cas présent est donc intermédiaire. Sa cinétique indique qu'il s'agit donc d'un mécanisme mixte pour lequel, il y a apparition d'une couche non totalement protectrice (ref. 38).

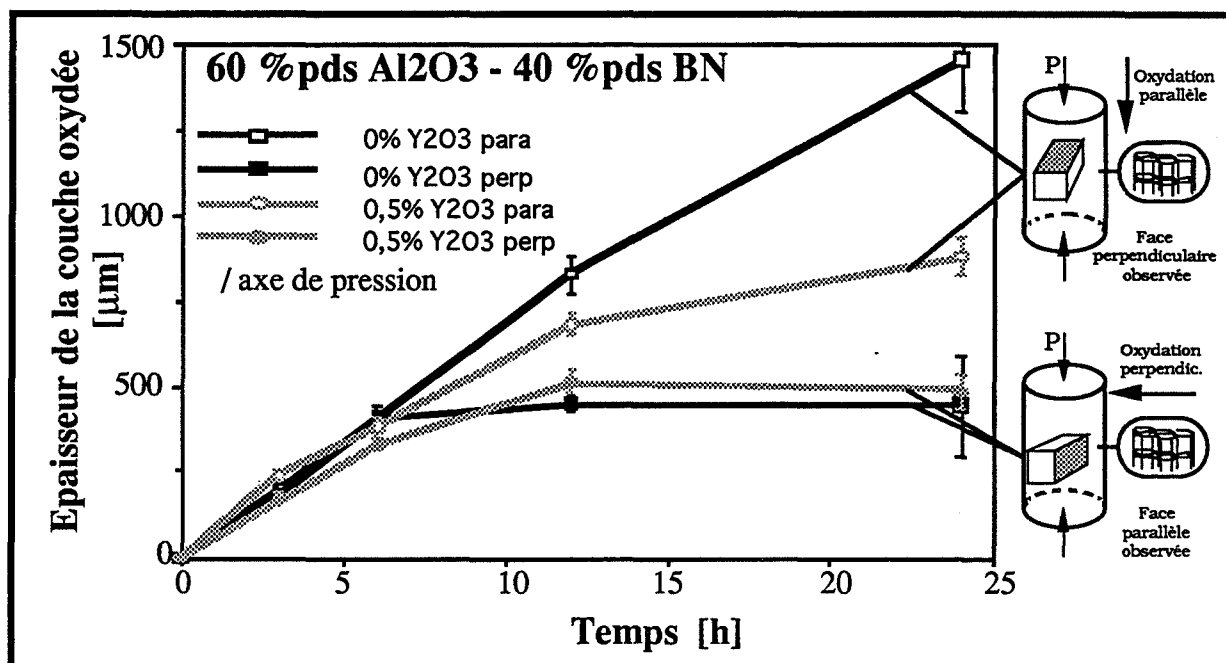


fig. C31: Epaisseurs des couches oxydées en fonction du temps oxydation à 1300°C sous O<sub>2</sub>

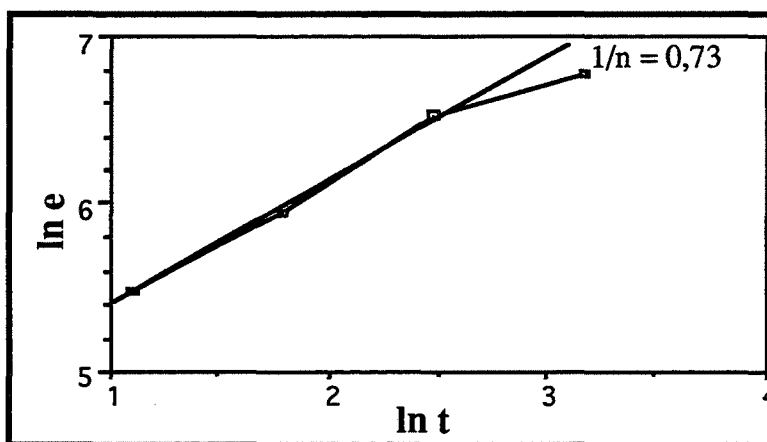


fig. C32: Courbe logarithmique de l'épaisseur de la couche oxydée (sens parallèle à l'axe de pression) par rapport au temps

### 3.4.3.2. Mécanismes

Le composite pressé à chaud est constitué, hormis d'alumine et de nitrure de bore, d'yttrigrenat (YAG) (fig. C33). Lors de l'oxydation, cet yttrigrenat réagit avec l'anhydride borique pour donner une phase vitreuse non analysable par la diffraction des rayons X. Cette phase apparaît quelque soit la direction d'oxydation.

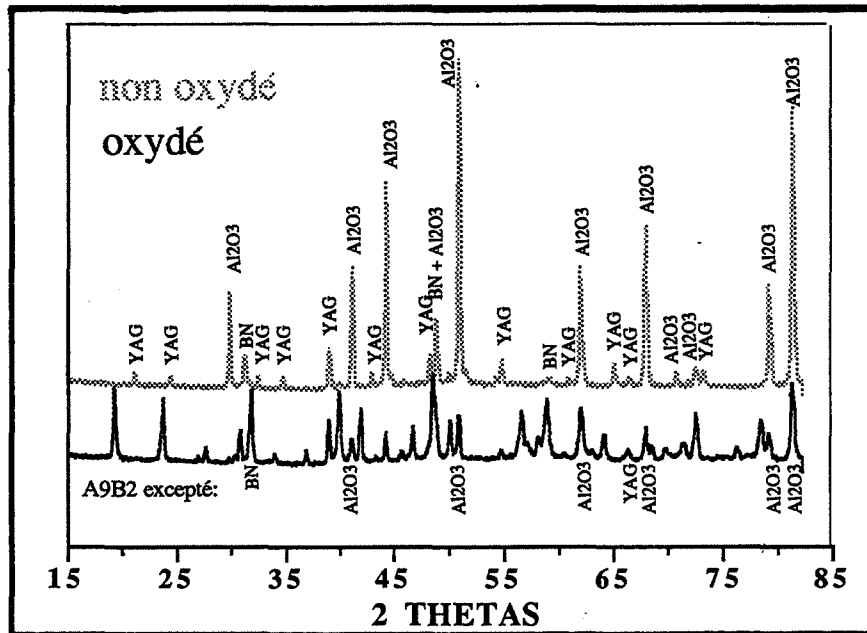


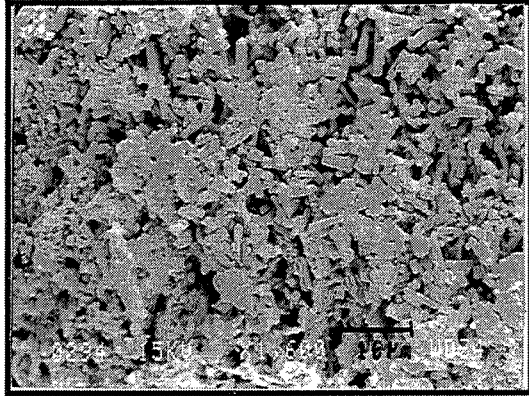
fig. C33: Spectres de diffraction X de AB82Y10

#### **3.4.3.2.1. Perpendiculairement à l'axe de pression**

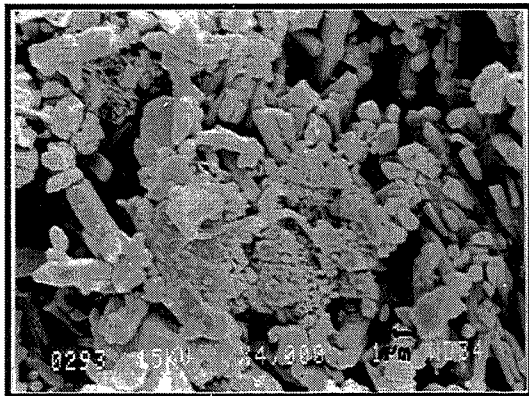
La surface montre des cristaux d'A9B2. C'est un amalgame de barrettes d'A9B2 et d'amas dont l'analyse par EDS indique qu'ils sont enrichis en yttrium (fig. C34 a) et b)). Il y a ségrégation de l'yttrium qui se concentre en certains endroits où il empêche la cristallisation de l'A9B2 qui ne peut donner des barrettes que dans leurs zones périphériques.

L'analyse à la microsonde montre également que l'yttrium migre vers la couche oxydée, comme ce fut observé pour l'oxydation du nitrure de silicium (ref. 39 et 52). Pour une valeur moyenne initiale du rapport Yttrium/Aluminium de 3,7 pour AB64Y2,5, l'analyse donne comme résultat après oxydation, des rapports Y/Al de 3,20 au coeur de l'échantillon et 5,11 en surface. Cette migration augmente donc le nombre d'amas observable en surface et diminue d'autant la formation de cristaux d'A9B2.

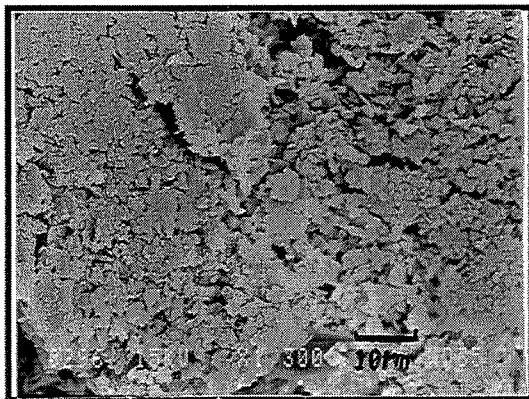
Toutefois, la protection du composite n'est pas due à ces amas car il demeure trop de porosité où la surface est constituée de barrettes d'A9B2. La protection est exercée par une couche vitreuse (fig. C34c)) interne accompagnée des cheminées d'A9B2, déjà observées pour les composites sans additifs.



a) Surface A  
Présence de barrettes de borate  
d'aluminium A9B2  
et d'amas amorphes riches en  
yttrium



b) Loupe de la figure a)  
Phase amorphe riche en yttrium



c) zone intermédiaire B  
Surface de la sous-couche  
vitreuse, fine et protectrice

fig. C34: Faciès de rupture de la couche oxydée  
d'un échantillon AB64Y0,5 oxydé à 1300°C sous O<sub>2</sub>

### **3.4.3.2. Parallèlement à l'axe de pression**

L'étude cinétique entreprise au § 3.4.3.1. montre que l'oxyde d'yttrium améliore sensiblement la résistance à l'oxydation des composites alumine-BN. L'observation de la surface perpendiculaire à l'axe de pression (oxydation parallèle) montre aux milieux des barrettes d'A9B2 orientées aléatoirement que nous avons déjà observées pour les échantillons non dopés (cf § 2.2.3.1.), des cheminées dirigées perpendiculairement à la surface (fig. C35). Elles indiquent l'existence d'une phase amorphe qui limitait les échanges gazeux au cours de l'oxydation. Mais, cette couche, plus fine que dans le cas de l'oxydation perpendiculaire des composites non dopés, est moins protectrice, et ce d'autant plus que la cristallisation de l'A9B2 s'accompagne d'une importante porosité entre les barrettes qu'il faut arriver à obturer. Ainsi, le régime cinétique est certes ralenti (par rapport à AB64) mais il y a toujours progression de l'oxydation au cours du temps.

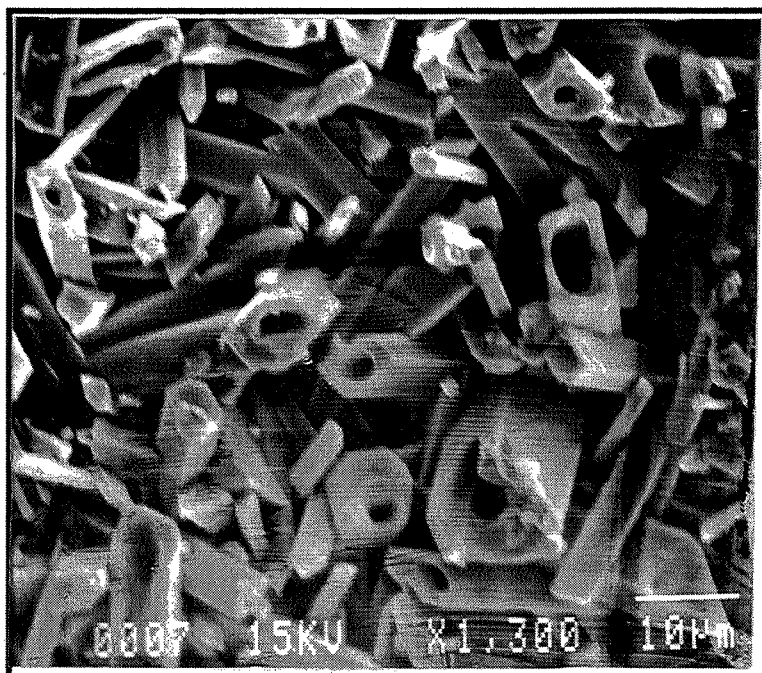


fig. C35: Cheminées d'A9B2 formées sur la surface du composite au milieu des barrettes d'A9B2 (oxydation parallèle à l'axe de pression)

### **3.4.4. Addition d'oxyde de néodyme**

L'oxyde de néodyme, d'après les figures C22 et C25, diminue sensiblement la résistance à l'oxydation des composites alumine-BN, alors que thermodynamiquement (fig. C21), il doit permettre d'empêcher la formation de l'A9B2.

L'idée de rajouter de l'oxyde de néodyme est venue de l'analyse du diagramme du pseudo-ternaire de la figure C36 qui présente, près de l'alumine pure, une zone dans laquelle le borate d'aluminium  $A_9B_2$  ne peut se former. D'ailleurs pour un ajout de 25 %pds de  $Nd_2O_3/Al_2O_3$ , le borate ne peut plus apparaître quelle que soit la quantité de  $B_2O_3$  formé par oxydation du nitrure de bore, en suivant le parcours décrit par la flèche.

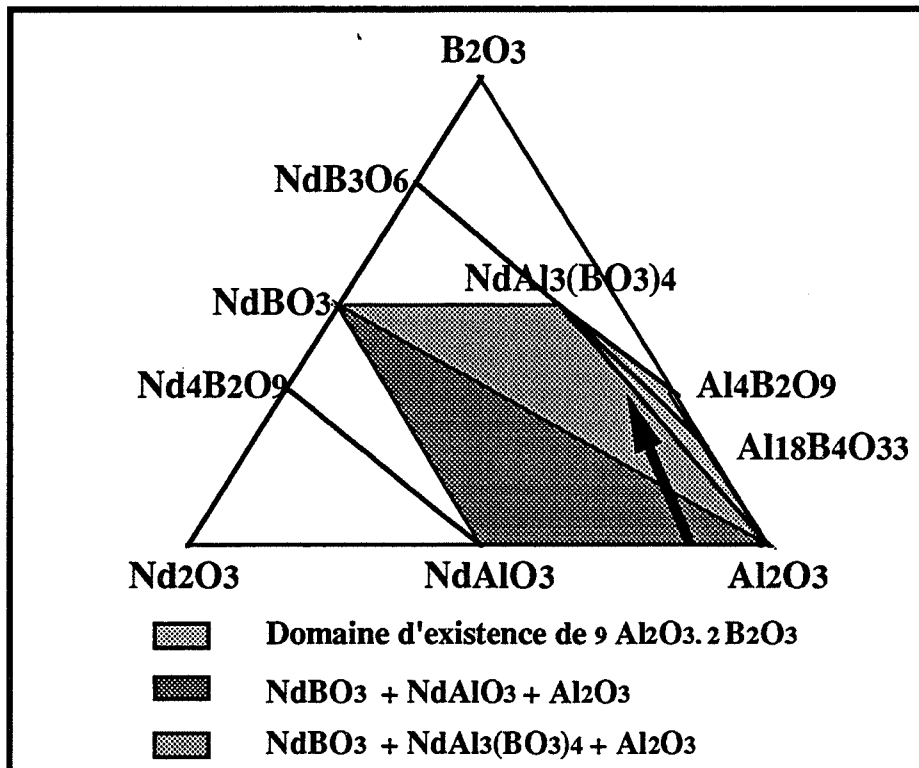


fig. C36: Diagramme du pseudo-ternaire  $Al_2O_3-Nd_2O_3-B_2O_3$  (ref. 51)

L'oxydation sous oxygène a été effectuée dans l'ATG à 1300°C après une montée en température à la vitesse de 10°C/min sous argon. En présence d'oxyde de néodyme, l'oxydation est trop rapide et ne permet pas de mesurer les épaisseurs des couches oxydées. Mais, les analyses effectuées au MEB et à la microsonde fournissent des renseignements intéressants pour la détermination du mécanisme.

L'oxydation sous air a été effectuée dans un four avec une montée en température à la vitesse de 10°C/min sous air, l'oxydation est alors moins rapide et les épaisseurs des couches oxydées ont pu être mesurées.

#### **3.4.4.1. Oxydation sous oxygène**

L'oxydation des composites dopés par l'oxyde de néodyme dans l'oxygène est très rapide. Les plaquettes sont totalement décomposées et plus aucune structure en feuillet ne

peut être observée. Il n'y a donc pas de différences de comportements selon la direction de la propagation de l'oxygène dans les couches oxydées, qui ont ainsi des microstructures identiques et très homogènes.

Cette microstructure se présente sous la forme de grains et de filaments noyés dans un milieu amorphe (fig. C37). D'après les morphologies de ces grains, il s'agit certainement de grains d'alumine résiduels ainsi que de barrettes d'A9B2 en formation. Quant aux filaments, il est délicat de se prononcer sur leur composition sur ce seul critère, les spectres de diffraction X ne permettant pas de conclure davantage. Toutefois, leur disposition sur la périphérie de pores (fig. C37 a)) indique qu'il s'agit sans doute d'une phase volatile qui se serait condensée sur ces parois au cours du refroidissement.

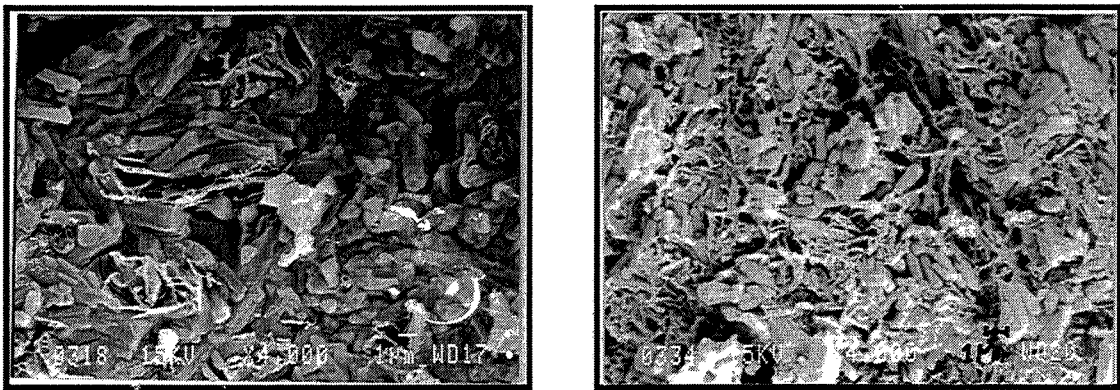


fig. C37: Faciès des couches oxydées sous O<sub>2</sub> de AB64Ndx

#### **3.4.4.2. Oxydation sous air (fig. C38)**

Au-dessous des couches superficielles semblables à celles observées pour les composites sans additifs, la couche oxydée est constituée de barrettes cristallisées dont l'analyse à la microsonde dévoile la présence importante de bore et d'azote en plus de l'aluminium et de l'oxygène. De plus, elles sont toutes orientées selon les plans originaux des plaquettes de BN. Certains grains, qui ne suivent pas cette orientation, sont riches en aluminium et en néodyme, il s'agit certainement de grains d'aluminate de néodyme NdAlO<sub>3</sub>.

La porosité, qui semble déjà importante entre ces barrettes, est encore supérieure juste au-dessous de la couche vitreuse de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> où le volume des canaux formés par les gaz (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et B<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) occupe un volume supérieur à celui de l'A9B2.

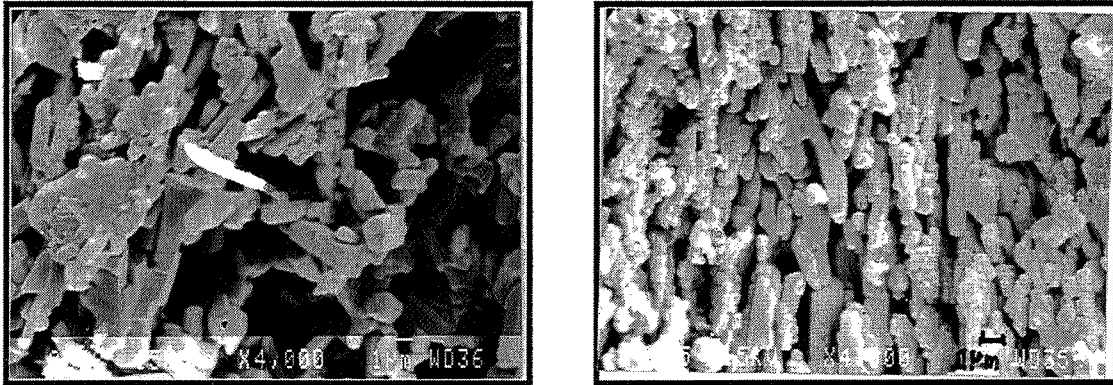


fig. C38: Faciès des couches oxydées sous air de AB64Nd<sub>x</sub>  
 a) oxydation parallèle  
 b) oxydation perpendiculaire  
 par rapport à l'axe de pression

Bien que toujours plus importantes que pour le composite non dopé, les épaisseurs des couches oxydées peuvent être mesurées sur les échantillons oxydés sous air (fig. C39). L'oxydation est en effet nettement moins pénalisante dans l'air que dans l'oxygène.

Après une petite courbe due au départ de l'oxydation, les courbes deviennent parfaitement linéaires. Les oxydations, selon les deux directions orthogonales suivent alors des cinétiques de réaction. Il n'y a donc pas apparition de phases liquides protectrices.

De plus, puisque la vitesse d'oxydation parallèle de AB64Nd<sub>2</sub> dans l'air est plus rapide que celle de AB64 dans l'oxygène, et qu'elle est encore plus rapide pour AB64Nd<sub>2</sub> dans l'oxygène, l'oxyde de néodyme provoque des réactions qui sont plus rapides que la "simple" oxydation des composites alumine-BN présentée au paragraphe 2..

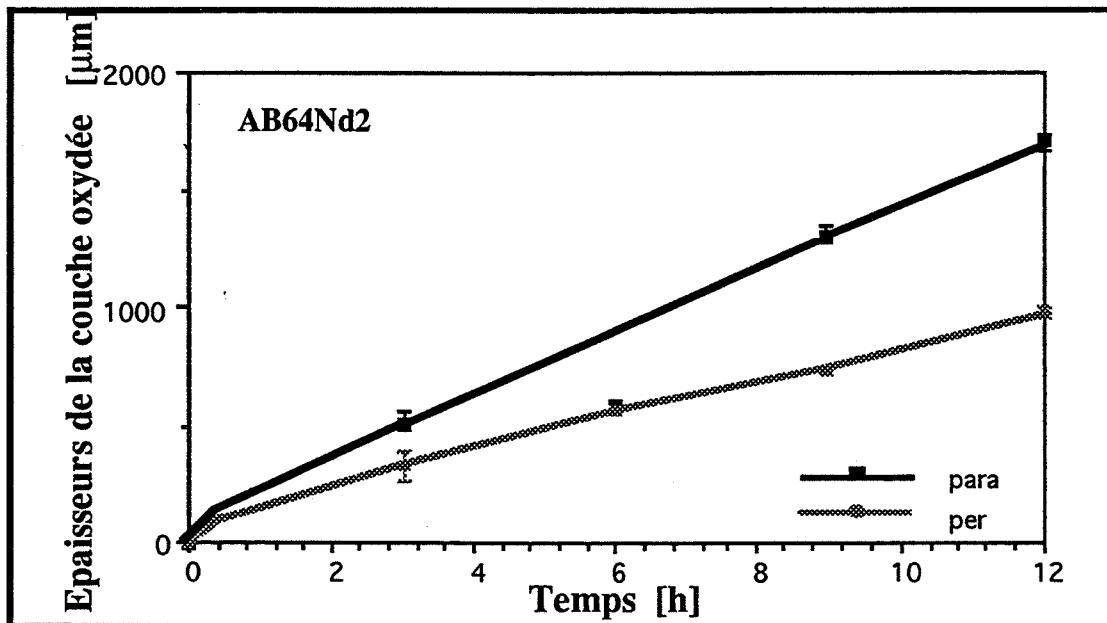


fig. C39: Epaisseurs des couches oxydées en fonction du temps oxydation à 1300°C sous air, atmosphère confinée



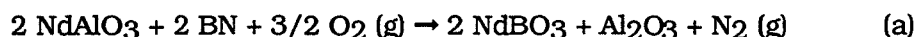
### **3.4.4.3. Mécanismes**

Pour comprendre les mécanismes d'oxydation en présence de néodyme, il convient d'étudier en parallèle les oxydations sous oxygène et sous air, en considérant les différences de pressions partielles et de confinements pour présenter un mécanisme qui prenne en compte l'ensemble des résultats présentés dans le paragraphe précédent.

#### **3.4.4.3.1. NdAlO<sub>3</sub>: catalyseur de l'oxydation des composites (fig. C40)**

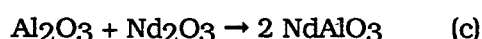
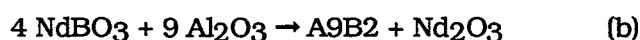
D'après les analyses en EDS, le néodyme, présent dans le composite, migre en surface au cours de l'oxydation (fig. C40). Cette migration est accélérée dans le cas de l'oxydation sous oxygène par la dépression créée par le flux d'oxygène le long de la surface.

En surface, cet aluminate de néodyme disparaît au profit du borate d'aluminium NdBO<sub>3</sub>. Il réagit donc avec le nitrure de bore et l'oxygène selon la réaction (a) (fig. C41):



Il n'est toutefois pas possible de définir précisément le mécanisme, si NdAlO<sub>3</sub> réagit effectivement avec BN ou avec B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le néodyme, sous la forme du borate, poursuit sa migration et parvient en surface où il forme des agrégats avec le borate d'aluminium A9B2, dans le cas où la propagation de l'interface d'oxydation a lieu perpendiculairement à l'axe de pression. Le reste du borate, notamment pour l'oxydation parallèle à l'axe de pression, réagit avec l'alumine pour donner l'A9B2, réaction (b), dont l'un des produits est l'oxyde de néodyme qui peut alors se recombinaison avec l'alumine en aluminate de néodyme, réaction (c), et recommencer le processus.



L'aluminate de néodyme, présent en début et en fin de mécanisme, joue donc le rôle de catalyseur de la réaction et accélère ainsi la vitesse d'oxydation et augmente les épaisseurs des couches oxydées. En surface, où il y a un flux important de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquide, dû à l'excès de BN dans le composite par rapport à la quantité qui peut être absorbée par

l'alumine sous forme d'A9B2 et à l'évaporation d'une certaine part du B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formé, il y a consommation totale de l'alumine et le borate de néodyme ne peut plus alors se décomposer en oxyde. Il reste alors en agrégat avec l'A9B2.

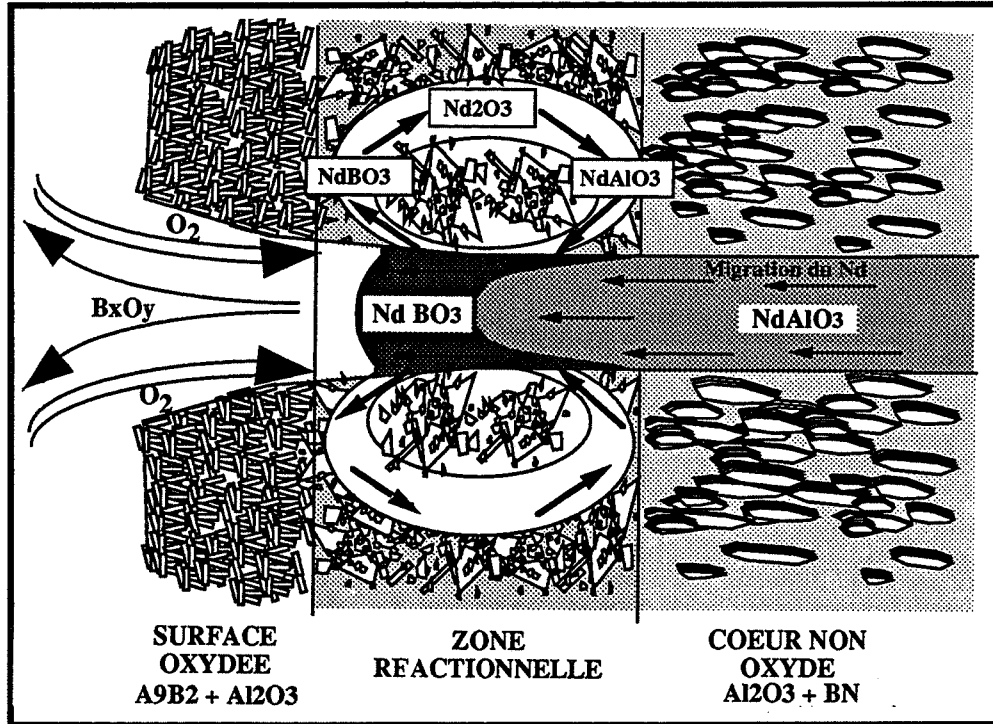


fig. C40: Modèle de la migration du néodyme et localisation de ces différentes combinaisons chimiques

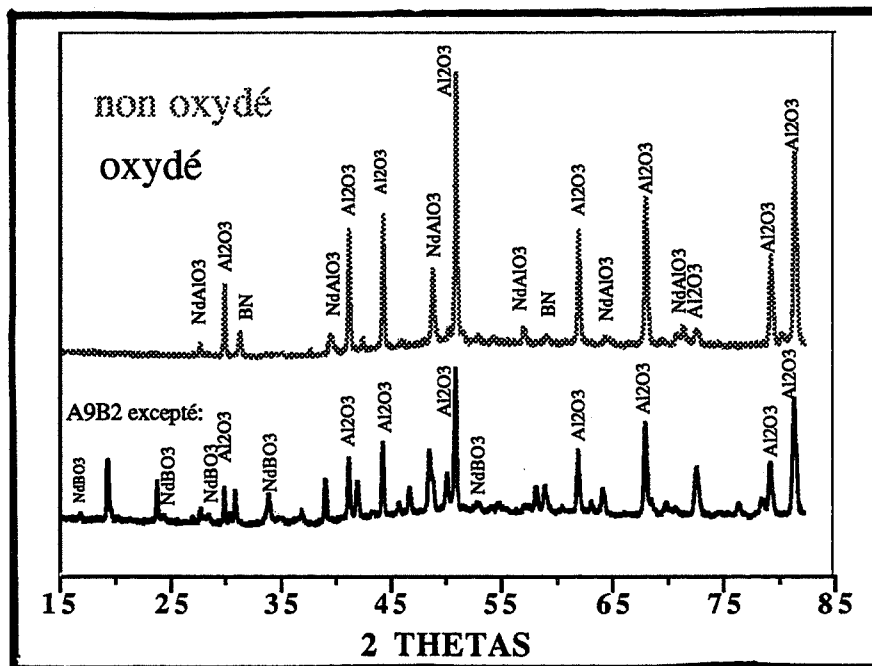


fig. C41: Spectres de diffraction X de AB<sub>82</sub>Nd<sub>10</sub>

#### **3.4.4.3.2. Dissolution de l'alumine par le composé NAB**

Un autre mécanisme, simultané au précédent, accentue l'attaque de l'oxygène sur les composites dopés par l'oxyde de néodyme. Si l'on se réfère au diagramme de phases du pseudo-ternaire  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (fig. C36, 42 et 43), les différents composés présentent des eutectiques avec des points de fusion inférieurs à  $1300^\circ\text{C}$ , la température d'oxydation choisie. Il peut donc y avoir apparition de phases liquides dès que l'anhydride borique apparaît. La formation des filaments observés après oxydation sous oxygène serait due à l'une des phases l'"alumino-borate de néodyme" (NAB),  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , dont la température de fusion n'est que de  $1150^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  (ref. 51). L'aspect filamenteux de cette phase indique qu'elle s'est condensée lors du refroidissement. De plus, elle est localisée sur les parois de pores. Elle serait donc partiellement gazeuse à  $1300^\circ\text{C}$  avec une tension de vapeur importante et maintiendrait ainsi une porosité élevée dans le matériau, porosité que les autres phases liquides (dont les températures de fusion sont plus élevées), formées avec d'autres additifs, ont plutôt tendance à résorber. Cet NAB, accélère donc la cinétique d'oxydation en facilitant les échanges gazeux.

Pour se former, il est nécessaire que l'oxydation du nitrure de bore soit suffisante pour libérer assez d'anhydride borique pour que la composition du pseudo-ternaire  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  franchisse l'axe  $\text{NdBO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dans l'air, puisque l'oxydation est moins rapide (comparable à celle de AB64), cette limite n'est pas franchie et la formation de ces filaments inexistante, alors que dans l'oxygène, l'atmosphère constamment renouvelée facilite les échanges gazeux et permet ce phénomène.

La courbe thermogravimétrique obtenue pour AB64Nd2 (fig. C22) peut être expliquée par ce mécanisme. Dans un premier temps, la courbe présente une perte de masse due à l'évaporation de composés borés. Mais simultanément, l'aluminate de néodyme réagit avec  $\text{BN} + \text{O}_2$  ou  $\text{B}_2\text{O}_3$  pour donner  $\text{NdBO}_3$ . Puis, la frontière d'apparition du NAB est atteinte. Alors, il y a consommation d'une quantité plus importante de  $\text{B}_2\text{O}_3$  pour donner  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . L'évaporation des oxydes de bore est ainsi diminuée et la courbe de variation de masse s'inverse (le gain de masse dû à l'oxydation du BN étant alors prédominant).

### **3.5. Conclusion**

L'élément le plus nocif à la résistance à l'oxydation apparaît donc être l'ouverture de fissures sur l'atmosphère d'oxygène, qui peut ainsi pénétrer dans le matériau pour l'oxyder à coeur. Cette fissuration intervient à partir de deux mécanismes, les contraintes ther-

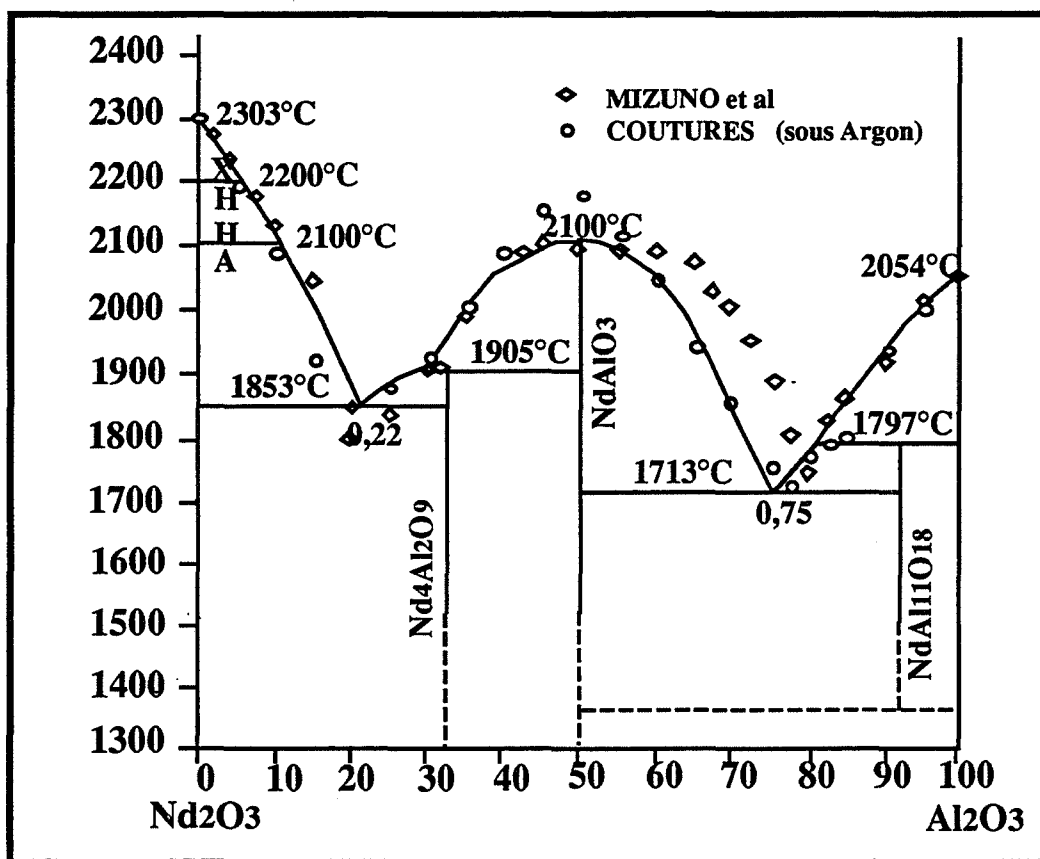


fig. C42: diagramme de phase du pseudo-binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  (ref. 53-55)

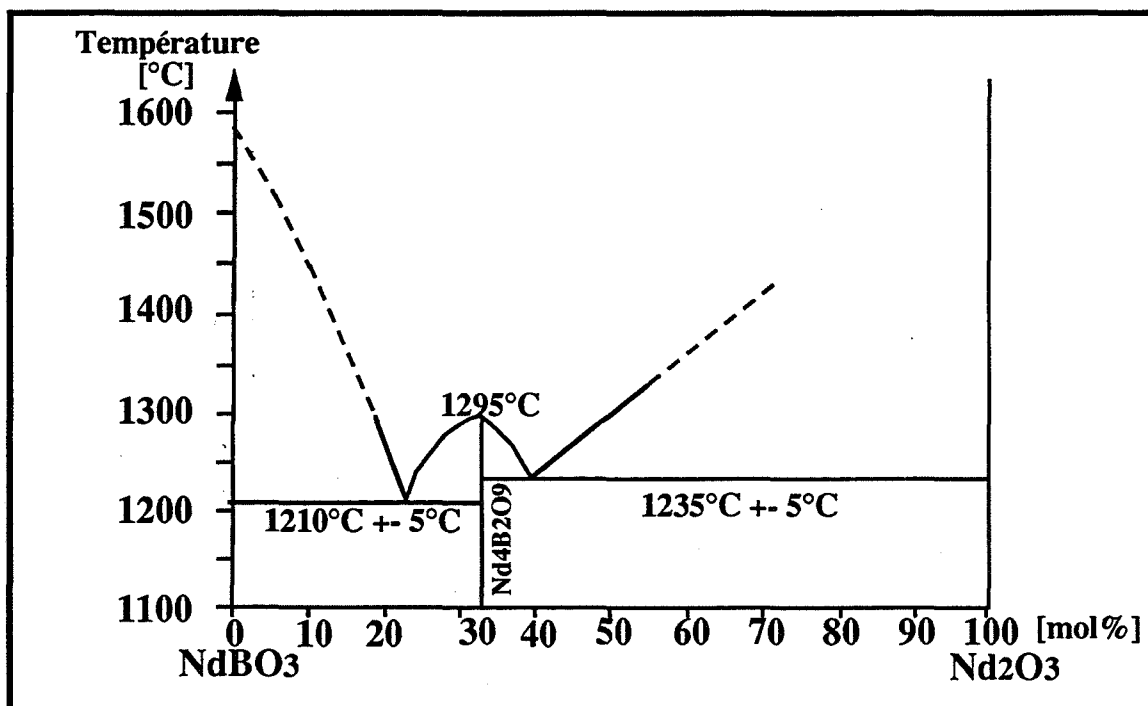


fig. C43: diagramme de phase du pseudo-binaire  $\text{NdBO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  (ref. 51)

miques subies par les plaquettes de BN qui ont pour effet de dilater l'échantillon selon la direction de l'axe de pression lors de la mise en forme, et la cristallisation de l'A9B2 qui écarte le matériau selon cette même direction, perpendiculairement aux plaquettes de BN.

Les cinétiques d'oxydation sous oxygène suivant deux directions perpendiculaires du composite sont différentes:

- Le régime est linéaire pour la direction d'oxydation parallèle à l'axe de pressage, du fait notamment des phénomènes précédemment décrits.

- l'oxydation perpendiculaire à l'axe de pression est bloquée au bout d'un certain temps par une couche vitreuse protectrice, riche en oxyde de bore.

La qualité de fondant de l'anhydride borique a été mise à profit dans le choix d'additifs pour former des phases fluides à haute température. Ces phases permettent d'obturer la porosité originelle ou formée lors de la cristallisation de l'A9B2.

Ainsi, la silice et l'oxyde d'yttrium conduisent à une couche vitreuse en surface des composites et limitent efficacement l'oxydation.

La chaux produit les mêmes phénomènes, mais la quantité d'ajout choisi (20%pds) entraîne également la formation à coeur de phases à bas point de fusion.

L'oxyde de néodyme, qui thermodynamiquement, devrait empêcher la formation du borate d'aluminium A9B2, au contraire, accroît de manière plus que sensible, la vitesse d'oxydation des composites alumine-BN. Le néodyme (sous la forme de NdAlO<sub>3</sub>) peut agir comme un véritable catalyseur de la réaction d'oxydation et de plus, il conduit dans certains cas, à la formation de ternaires assez volatils pour accroître la porosité de surface et imposer ainsi au mécanisme d'oxydation, un régime cinétique réactionnel dans l'air.

## ***B. CORROSION PAR L'ACIER ET LE LAITIER***

Le test effectué (cf chap. A §6) que l'on appellera simplement "test de corrosion" dans ce mémoire, a été pratiqué au CIREP à l'École Polytechnique de Montréal (CANADA).

Il permet d'obtenir conjointement, les comportements des composites vis-à-vis de la corrosion chimique de l'acier et du laitier ainsi que l'érosion provoquée par les courants de matière non seulement dus à la convection, mais surtout au mouvement de l'acier provoqué par le champ inductif du système de chauffe et à la rotation imposée aux échantillons à la vitesse de 2 tours par minute.

Adjointe aux deux éprouvettes testées simultanément, dont les dimensions sont de 45x10x10 mm<sup>3</sup>, il y a une éprouvette témoin en alumine-graphite qui permet de visualiser

l'interface acier-laitier et de différencier ainsi les contributions relatives de l'acier et du laitier à la corrosion des composites alumine-nitride de bore.

## **1. CORROSION DES COMPOSITES SANS AJOUT (ref. 56)**

### **1.1. Résultats**

#### **1.1.1. Influence des teneurs en alumine et BN**

Les différentes nuances précédemment étudiées en résistance mécanique (de 50 à 90 %pds d'alumine) ont été testées en corrosion et présentent des comportements très différents selon le taux d'alumine présent dans le composite (fig. C44).

Les échantillons AB82 et AB91 se sont brisés, sous l'effet du choc thermique ascendant lors de leur trempé dans l'acier en fusion. De même, AB73 s'est fortement fissuré.

Il n'est resté qu'une petite longueur des échantillons qui ont été fortement attaqués par le laitier dont l'action sur les composites est principalement une action de dissolution de l'alumine, dont on peut écrire la réaction:



En effet, l'observation au MEB des coupes des échantillons corrodés montre que la microstructure des composites corrodés est demeurée semblable à celle du composite original non corrodé. Seule la surface s'est déplacée vers le coeur de l'échantillon (fig. C45).

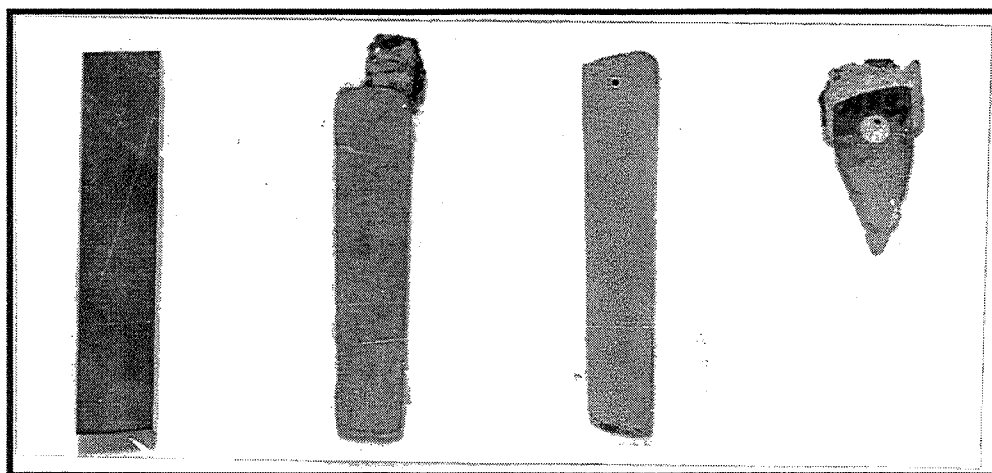


fig. C44: Echantillons ABxy corrodés  
A: ref. non corrodée B: AB55 C: AB64 D: AB91

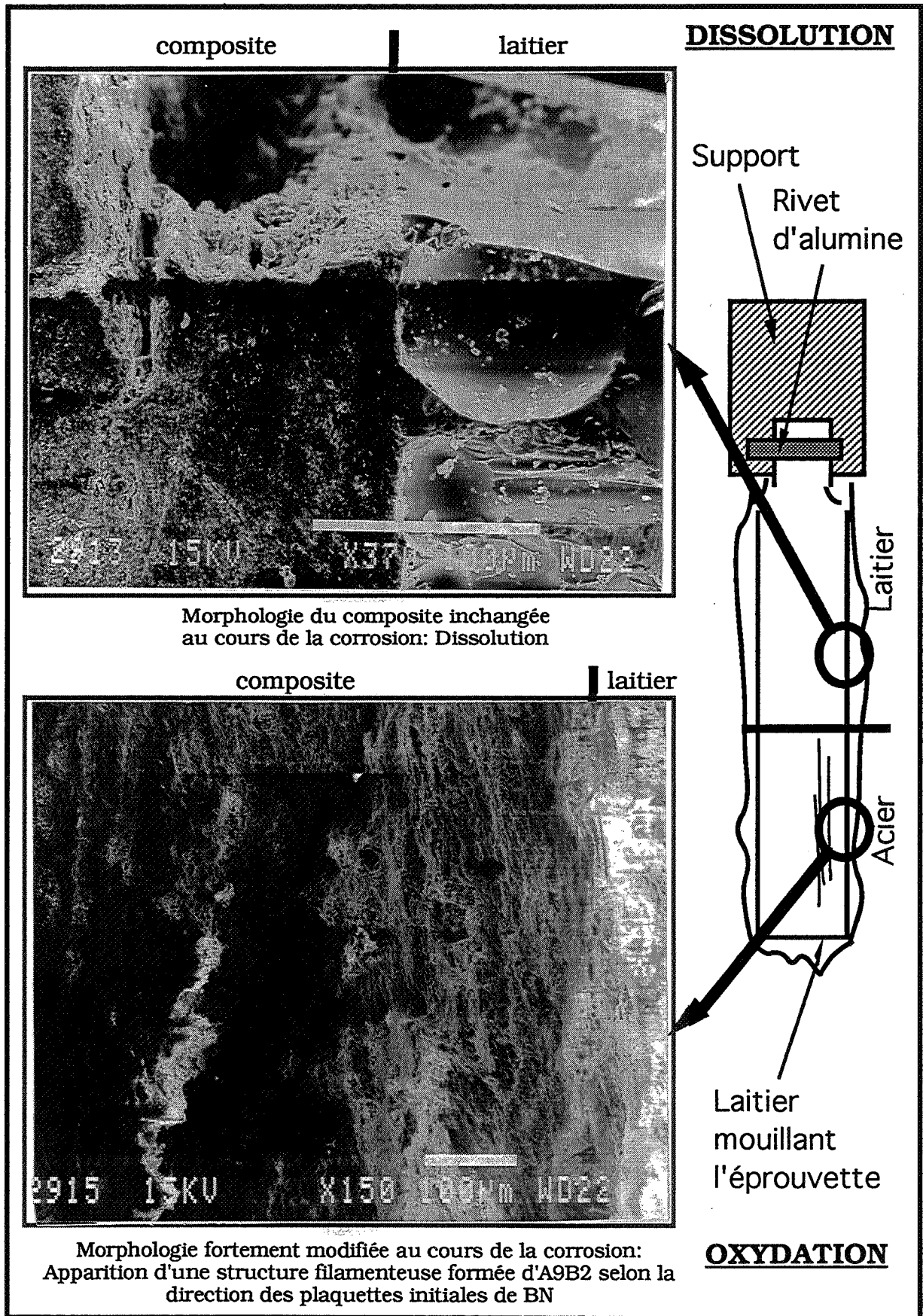


fig. C45: Résumé des attaques subies par les éprouvettes

En revanche, les nuances AB55 et AB64 qui contiennent plus de 50 %vol de BN ont bien résisté à la trempe dans l'acier et à la dissolution par le laitier. Mais ils ont été davantage attaqués dans leur partie inférieure, qui plongeait dans l'acier. Il y a eu oxydation du composite puisqu'au MEB (fig. C45), on peut observer sur la surface du composite qui plongeait dans l'acier, une structure filamenteuse d'A9B2, parallèle à la direction des plaquettes de BN.

### 1.1.2. Influence de la porosité

Outre son influence sur la dissolution de l'alumine, la porosité, qui est directement corrélée à la cohésion du matériau, a une très forte incidence sur la corrosion. Les échantillons B à D (fig. C46) sont des composites AB73Y0,5 dont les températures de compression sont respectivement de 1750°C, 1720°C et 1550°C, de manière à obtenir des porosités respectives de 9,5, 10 et 10,8 % du volume. Cette nuance, bien que renfermant de l'oxyde d'yttrium, a été choisie car elle est suffisamment résistante pour que les échantillons ne soient pas fissurés et suffisamment "tendre" pour être corrodée afin de pouvoir observer des différences de comportement.

L'observation de ces échantillons corrodés montre qualitativement, l'incidence négative de la porosité sur la corrosion qui intervient préférentiellement à l'interface acier-laitier où les échantillons ont subi un "coup de sabre". La porosité est donc un paramètre primordial qu'il faut donc considérer au plus haut point. Pour que les composites résistent bien à la corrosion, il faut les densifier le plus possible, notamment par l'addition d'ajouts ( $Y_2O_3$ ) et permettre la formation de phases fluides pour l'obturer (ajouts de CaO,  $SiO_2$ ,  $Y_2O_3$ ).

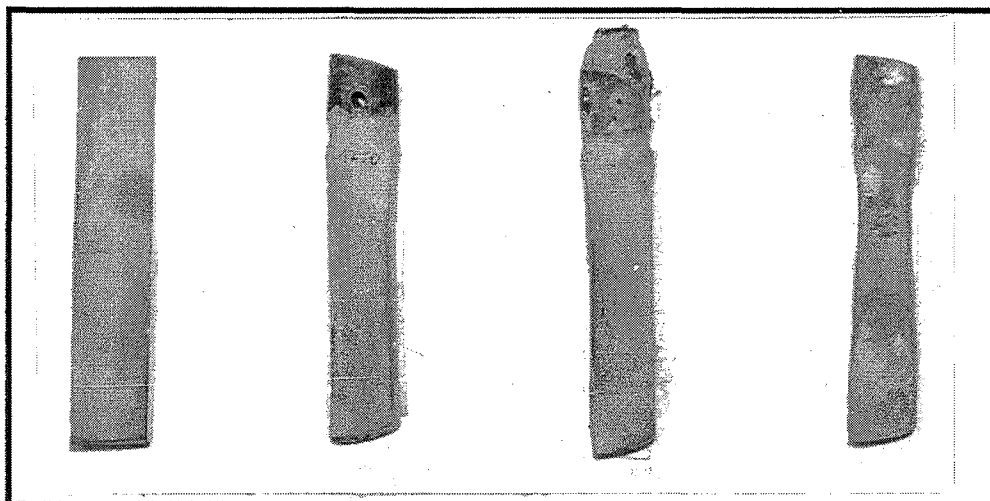


fig. C46: Influence de la porosité sur des échantillons AB73Y0,5 corrodés  
A: référence non corrodée      C: 10% de porosité  
B: 9,5 % de porosité              D: 10,8% de porosité



## 1.2. Interprétation

### 1.2.1. Dissolution de l'alumine dans le laitier

#### 1.2.1.1. Bibliographie

Les études cinétiques sont déjà anciennes (ref. 57) puisque NOYES et WHITNEY ont présenté dès 1897 que le taux de dissolution est contrôlé par la diffusion des espèces à l'interface du soluté. NERNST, en 1904, a développé ce concept en postulant que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration de la solution en soluté. Il en ressort l'expression suivante dite de NOYES-NERNST:

$$\frac{dV C_{\infty}}{dt} \propto j A = \frac{D}{\delta^*} (C_{\text{sat}} - C_{\infty}) A_{\text{interface}}$$

où  $j$ : densité de flux à l'interface du soluté dont l'aire est  $A$  pour la variation de concentration au cœur du soluté  $C_{\infty}$  et pendant le temps pour un volume  $V$  de solution

$C_{\text{sat}}$ : concentration à saturation

$D$ : coefficient de diffusion

avec

$$\delta^* = \frac{(C_{\text{sat}} - C_{\infty})}{(\sigma C)_{\text{interface}}} A_{\text{interface}}$$

(fig. C 47)

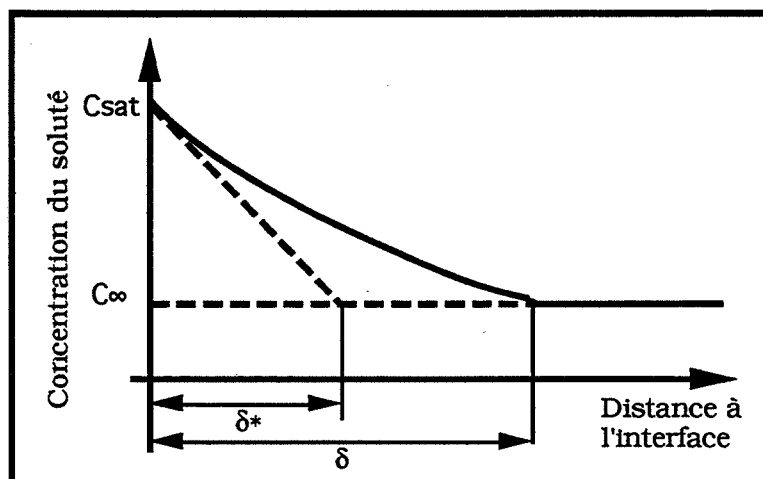


fig. C47: Schéma de la distribution de la concentration de soluté proche de l'interface  
Définitions de  $\delta$  et de  $\delta^*$

Puis, en 1912, BERTHOUD a généralisé cette expression en faisant intervenir la constante de vitesse de réaction à l'interface, K. Le taux de dissolution apparaît ainsi comme étant le produit d'un gradient de concentration ( $C_{\text{sat}} - C_{\infty}$ ) et d'un terme résistif  $K/[1+(K\delta^*/D)]$ . Le rapport  $D/K\delta^*$  qualifie donc le mécanisme limitant:

$$j = \frac{K}{[1 + \frac{K\delta^*}{D}]} (C_{\text{sat}} - C_{\infty})$$

- si  $K \gg D/\delta^*$ , la cinétique est contrôlée par le transport de matière
- si  $K \approx D/\delta^*$ , le mécanisme est mixte
- si  $K \ll D/\delta^*$ , la cinétique est limitée par l'interface

Enfin KINGERY et COOPER (ref. 58) ont développé l'expression de NOYES-NERNST pour un monocristal dans le cas où la convection est imposée par un disque rotatif à partir des travaux de GREGORY et RIDDIFORD pour obtenir l'expression suivante, notamment dans le cas de la dissolution de l'alumine par les silico-aluminates de chaux:

$$j = 0,61 D^{*2/3} \nu^{*1/6} \omega^{*1/2} C^*$$

(ref. 58-59)

où  $\omega$ : vitesse angulaire

$D^*$ : diffusivité

$\nu$ : viscosité

$C^* = (C_{\text{sat}} - C_{\infty})$

L'astérisque indique que ces paramètres évoluent au cours du temps avec la composition de la solution, donc avec la concentration  $C^*$  en soluté.

Ces rappels ont pour but de montrer les paramètres qui ont une influence sur la dissolution des céramiques afin de mieux interpréter les résultats.

### **1.2.1.2. Application à la corrosion par le laitier**

Dans le montage utilisé pour les tests de corrosion, la formation d'une bulle d'acier due au champ inductif et le mouvement rotatif des échantillons permet d'apparenter notre test à

celui de dissolution en convection forcée. Dans ce cas, tous les paramètres de l'expression précédente sont imposés par la composition et le taux de corrosion.

Pour améliorer la résistance à la corrosion des composites alumine-BN, il est donc nécessaire de jouer, soit sur la composition afin de diminuer la quantité d'alumine en contact avec le laitier, soit sur la densification. Les tests effectués incitent donc à limiter la concentration d'alumine à 60 %pds, pour un laitier aussi corrosif, dont les principaux composants, silice et chaux, sont particulièrement avides d'alumine pour former de nouveaux composés (mullite et aluminat de chaux).

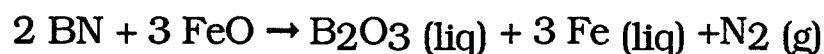
En outre, les composites alumine-nitride de bore, ne sont pas denses comme le monocristal de la théorie précédente de KINGERY et COOPER. Ils possèdent une porosité de l'ordre de 10% du volume. Dans ce cas, un autre facteur prépondérant intervient dans le mécanisme de corrosion de  $Al_2O_3$  par le laitier, la corrosion due à la pénétration (ref. 60).

### **1.2.2. Corrosion chimique de l'acier sur les composites sans ajout**

Beaucoup moins violente que la rupture due au choc thermique ou bien que la dissolution de l'alumine par le laitier, pour les nuances dont la proportion d'alumine atteint 70%pds, elle représente la principale attaque subie par les composites AB55 et AB64, par l'acier.

#### **1.2.2.1. Oxydation du BN par FeO**

Cette attaque et son mécanisme sont à rapprocher de l'oxydation présentée au paragraphe précédent (cf chap. C §B). En effet, l'alumine est réputée pour son inertie chimique vis-à-vis de l'acier et le nitride de bore a pour qualité d'être très peu mouillé par les métaux liquides. Mais il subsiste un élément corrosif à l'intérieur du creuset, l'oxyde de fer FeO qui peut oxyder le BN et ainsi provoquer des mécanismes réactionnels semblables à ceux décrits pour l'oxydation dans l'oxygène, seules les activités sont différentes. Le diagramme de prédominance des espèces (fig. C48) montre en effet qu'à 1580°C, le nitride de bore est instable. Il s'oxyde en  $B_2O_3$  selon la réaction:



Toutefois, la pression partielle d'oxygène n'est que de  $10^{-9}$  atm environ, donc beaucoup plus faible que dans l'oxygène pur ou que dans l'air. De sorte que l'oxydation du BN est nettement plus faible dans l'acier mais elle n'est pas à négliger. Hormis l'épaisseur otée à l'éprouvette, la couche oxydée du composite AB64 corrodé atteint 500 à 600  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans la direction perpendiculaire à l'axe de pression. Elle est formée d'A9B2.

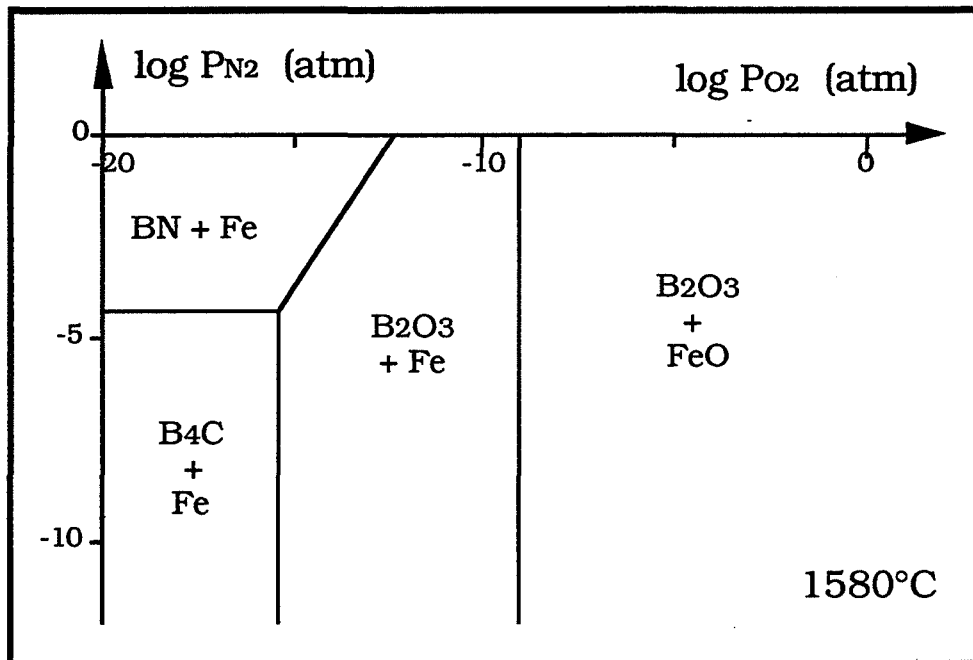


fig. C48: Diagramme de prédominance des espèces à 1580 °C dans le système B-N-C-Al-O-Fe (activité du carbone = 1)

### 1.2.2.2. Formation de la phase spinelle FeO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Lors du refroidissement de la pièce en alumine-BN, lors de la coupure de la coulée de l'acier par exemple, il y a réaction entre l'alumine du composite et le fer partiellement oxydé en FeO (fig. C49). La phase spinelle FeO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui en résulte, cristallise quelle que soit la proportion de FeO présente au-dessous de 1300°C. Elle a pu être mise en évidence par diffraction des rayons X. Or, cette phase, occupe par groupement FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, un volume de  $6,77 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$  alors que l'alumine n'occupe que  $4,2 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$  par motif. La formation du FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> s'accompagne donc d'un fort accroissement de volume qui peut avoir pour conséquence, la fissuration du composite .

De plus, Fe<sup>3+</sup>, qui est beaucoup plus soluble dans l'alumine que Fe<sup>2+</sup>, provoque la transformation de FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> lors de l'oxydation prolongée du fer en (Fe,Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dont le volume est inférieur à celui de la phase spinelle (ref. 61). Il y a alors formation d'une porosité ouverte qui diminue la résistance à la corrosion des composites.

### **1.2.3. Mécanisme de corrosion à l'interface acier-laitier**

Ainsi, l'alumine des composites est principalement attaquée par le laitier tandis que le nitrure de bore est oxydé dans l'acier. Mais, à l'interface acier-laitier, ces deux phénomènes sont conjugués et conduisent à une corrosion plus importante appelée "coup de sabre" (ref. 5).

Dans un premier temps, le laitier, qui mouille très bien l'alumine, se fixe sur l'échantillon: d'ailleurs, lors de la sortie de l'échantillon, il demeure une quantité importante de laitier sur sa surface (fig. C50). Il y a alors dissolution de l'alumine et un enrichissement de la surface du composite en nitrure de bore. Or, ce dernier, est nettement moins mouillé par le laitier que l'alumine. Il y a alors diminution de l'angle de contact entre l'échantillon et le laitier qui laisse ainsi venir l'acier au contact du composite. L'oxyde de fer FeO peut alors oxyder le BN présent en surface, qui, en l'absence d'alumine, forme du B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquide qui est éliminé dans l'acier. Le composite présente alors, de nouveau, de l'alumine au laitier et le mécanisme recommence. La succession de ces étapes conduit donc à une élimination accélérée des éléments du composite et la corrosion est plus rapide, d'où l'effet de creusement observé à l'interface acier-laitier.

### **1.3. Conclusion (fig. C45)**

Le mécanisme de corrosion des composites est donc complexe, à la corrosion mécanique présente sur la totalité de l'éprouvette, s'ajoute deux types de corrosion chimique selon l'interface, dissolution de l'alumine par le laitier, et oxydation du BN par l'oxyde de fer.

De plus, l'alumine est néfaste à la résistance au choc thermique ascendant qui intervient lorsque l'on plonge les éprouvettes dans l'acier liquide, mais elle est nécessaire pour avoir une densification suffisante.

Les nuances AB55 et AB64 apparaissent donc comme de bons compromis pour la tenue en corrosion.

Il semble également possible d'utiliser des additifs qui pourraient non seulement, protéger l'alumine du laitier, notamment pour les nuances les plus riches en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais aussi limiter l'oxydation des composites dans leur partie immergée dans l'acier.

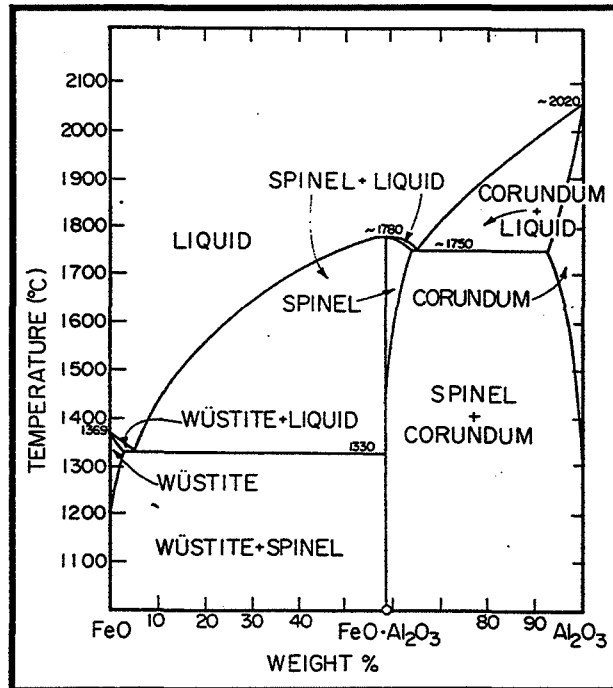


fig. C49: Diagramme de phase du pseudo-binaire FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

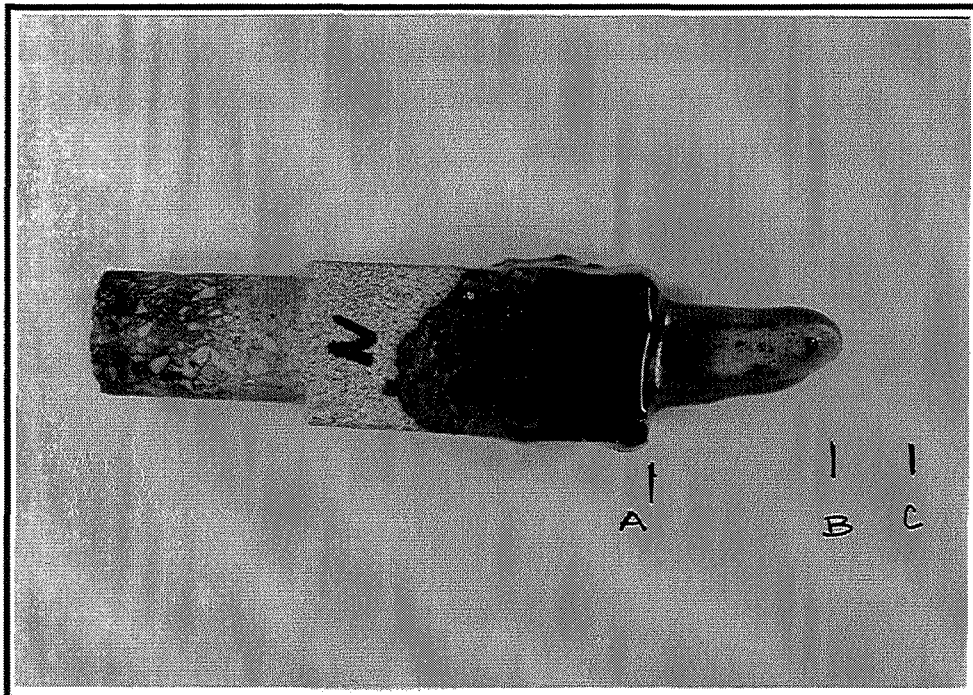


fig. C50: AB82 corrodé, fixé sur son support  
Mouillabilité du composite par le laitier qui reste collé  
lorsque l'on retire l'échantillon du bain liquide  
(AC: dimension originelle - AB: dimension après corrosion)

## **2. CORROSION DES COMPOSITES DOPES**

### **2.1. Addition d'AlN et de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

La réaction in situ entre l'AlN et le B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet de densifier davantage les composites alumine-BN, notamment la nuance AB73 (cf chap.B, §B.5.). Les composites AB73-10 et AB73-20 devraient donc avoir une meilleure résistance à la corrosion que AB73 d'après la bibliographie présentée au paragraphe précédent. Or, la photographie de ces échantillons, une fois corrodés (fig. C51) montre que leur corrosion est nettement plus élevée, sans doute à cause de l'alumine et du nitrure de bore formés in situ, dont la cristallisation très fine (non mesurable par observation au MEB) conduit à des produits trop réactifs pour supporter le bain d'acier et l'attaque du laitier.

L'échantillon C, dont le taux d'ajout est de 20%pds, bien qu'il ne se soit pas brisé comme les deux autres à l'interface acier-laitier, a été davantage attaqué par le laitier.

D'autre part, lorsque la température augmente de 1600°C à 1750°C (échantillons B et D), la corrosion est un peu moins violente, or le passage de la première à la seconde température coïncide avec l'apparition de l'oxynitrure d'aluminium  $\gamma$ AlON au détriment du borate A9B2. L'AlON résiste donc mieux que le borate d'aluminium à la corrosion par l'acier et le laitier.

En conclusion, bien que le frittage réactif permette de densifier davantage les composites alumine-BN, notamment la nuance AB73, il est à proscrire pour des échantillons qui doivent résister à la corrosion.

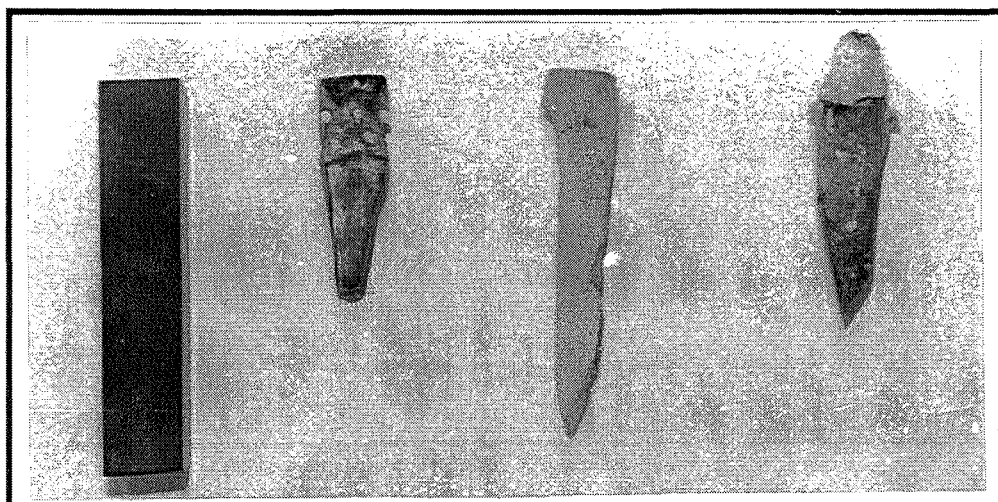


fig. C51: Influence de l'addition d'AlN et de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A: référence non corrodée - AB73 ,d/dth=86,2      B: AB73-10 pressé à 1600°C, d/dth=88,3  
 C: AB73-20 pressé à 1600°C, d/dth=88,9      D: AB73-10 pressé à 1750°C,  
 d/dth=89,0

## **2.2. Addition de silice**

### **2.2.1. Choc thermique**

L'échantillon AB64Si10 corrodé (fig. C52) présente un faciès en "V" et de nombreuses fissures internes parallèles à ce profil. Il n'a donc pas supporté le choc thermique lors de la trempe dans l'acier en fusion.

### **2.2.2. Perte de matière**

Avant corrosion, cet échantillon était constitué d'alumine, de nitrure de bore et de mullite. L'analyse par diffraction des rayons X ne permet pas de détecter de borate en surface après corrosion (Tableau C3). Or, l'oxydation du BN conduit à la formation d'une couche d'A9B2, détecté pour AB64. Il est donc raisonnable de penser que le borate se forme également en présence de silice, d'autant plus que l'on en trouve au cœur de l'échantillon corrodé (cf. 2.2.3.), mais il doit être éliminé pendant le test de corrosion. Deux mécanismes peuvent expliquer ce phénomène:

- Premièrement, la fissuration de l'échantillon lors de la trempe dans l'acier a pu provoquer un phénomène d'écaillage en surface et l'A9B2, qui se serait formé à l'interface composite-acier, aurait été entraîné lors de l'érosion de ces écailles.

- Le deuxième mécanisme, certainement le plus probable, repose sur des considérations thermodynamiques. Le diagramme de phases du pseudo-ternaire  $Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$  (fig. C21 et C31) présente du liquide au-dessus de  $1500^\circ C$  lorsque coexistent l'A9B2 et la mullite, et ce, pour des concentrations pauvres en A9B2. Ainsi, lors de l'oxydation du BN, la formation d'A9B2 provoque la fusion du mélange A9B2-mullite qui est alors dissous dans l'acier, avant de se mélanger au laitier.

Cette théorie est appuyée par les analyses en EDS qui montrent que le cœur de l'échantillon est beaucoup plus riche en silicium que la couche corrodée, hormis l'extrême surface, où, sur quelques micromètres, il y a un enrichissement en silicium (Tableau C3). Globalement, la teneur en silicium diminue donc au cours du test de corrosion. Il migre donc vers la surface, où il se concentre avant d'être éliminé.

La formation d'une phase liquide en surface, protège les composites de l'oxydation (cf. § A.3.4.2.). Mais, en corrosion, Les phases liquides sont éliminées soit par érosion, soit en se



mélangeant au laitier... et ne peuvent pas protéger les composites de la corrosion. Au contraire, elles peuvent même faciliter l'arrachement de grains.

L'adjonction de silice aux composites alumine-BN diminue donc leur résistance à la corrosion par l'acier et le laitier ainsi que leur résistance au choc thermique ascendant lors de la trempe dans l'acier liquide.

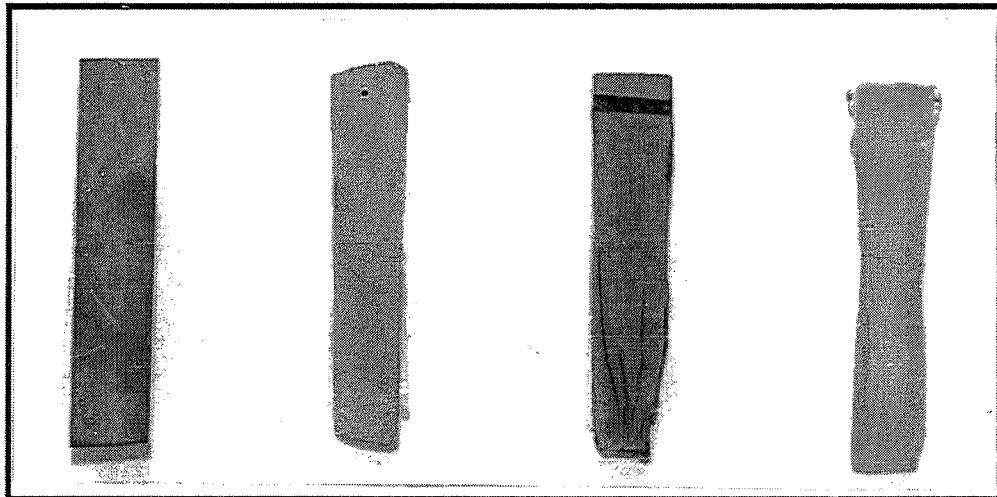


fig. C52: Influence des ajouts sur la résistance à la corrosion de AB64

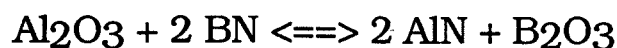
A: référence non corrodée  
C: AB64Si10

B: AB64  
D: AB64Ca10

### **2.2.3. Remarque**

Les études précédentes, relatives aux interfaces entre le composite et le bain de corrosion indiquaient que le borate d'aluminium n'était pas détecté en diffraction des rayons X (Tableau C3), en surface. En revanche, le coeur de l'échantillon, après corrosion, renferme de l'A9B2, de l'AlN, ainsi que certains grains dont l'analyse en EDS présente comme étant constitué d'Al, O, mais également de Si et N, c'est-à-dire une phase sialon. L'exploitation des pics de diffraction X permet d'estimer la proportion de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport à l'alumine globale (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + A9B2) de l'ordre de 0,1 à 0,2 %pds.

Cet anhydride borique résulte de la réaction entre l'alumine et le nitrure de bore:



Cette réaction a été précédemment observée par D. GOEURIOT (ref. 16) au cours du frittage naturel d'alumine et de BN, le rôle de la pression lors du frittage sous charge étant justement d'empêcher cette réaction.

Or l'échantillon AB64Si10 est très fissuré après corrosion et il possédait une porosité initiale de 12,5 %, cette réaction a pu ainsi intervenir dans cette porosité pendant le test de corrosion à 1580°C, avant que l'AlN formé ne réagisse avec la mullite pour donner des sialons.

DIFFRACTION X	BORD CORRODE	COEUR CORRODE	NON CORRODE
mullite 3 SiO <sub>2</sub> . 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	✗	?	✗
borate d'Al 9 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		✗	
nitrure d'Al AlN		✗	
<b>EDS (I<sub>Si</sub> / I<sub>Al</sub>)</b>	2 α	α	non effectuée

Tableau C3: Présence des phases dans l'échantillon AB64Si10 avant et après corrosion et intensité relative des pics de silicium et d'aluminium en EDS

Note:

Pour l'ensemble des tableaux, ✗ indique que la phase est présente. Si cette croix est soulignée, cela signifie que le composé est présent en grande quantité. Un ? indique que l'analyse en diffraction X ne permet pas de conclure si le composé est présent ou non car les pics correspondants semblent exister mais n'émergent pas nettement du bruit de fond. De même, " " indique que le composé n'a pas été détecté. Et α représente un étalon correspondant au rapport des intensités des pics de Si sur celles des pics de l'Al dans l'échantillon non corrodé.

**2.3. Addition de chaux**

Le comportement de l'échantillon AB64Ca10 en corrosion est très similaire à celui de AB64Si10. Lors du pressage à chaud, la chaux et l'alumine ont réagi pour donner l'aluminate de chaux CA6 (et peut-être un peu de CA2).

Au cours de la corrosion, l'excès de chaux, l'alumine et le B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apparu au cours du test de corrosion, ont formé une (ou des) phase(s) liquide(s) en surface puisque l'on détecte après corrosion la présence des aluminates de chaux C5A3 et C12A7, les deux aluminates

qui ont des eutectiques liquides à 1580°C. Ce liquide est éliminé par érosion par l'acier et miscibilité dans le laitier avant qu'il y ait apparition d'A9B2 qui n'est alors pas détecté par diffraction X (Tableau C4).

L'attaque du bain corrosif est nettement plus sensible à l'interface acier-laitier. Au mécanisme d'élimination de ce liquide doit s'ajouter un autre mécanisme de corrosion, semblable à celui décrit pour les composites non dopés. Le laitier dissout les grains d'aluminate CA6 et le FeO oxyde le BN.

La résistance au choc thermique ascendant est plus élevée pour AB64Ca10 que pour AB64Si10, puisque l'échantillon dopé par la chaux n'est que peu fissuré.

La chaux protège donc efficacement les composites alumine-BN de la formation d'A9B2 et ne détériore pas trop la résistance au choc thermique ascendant du composite. En revanche, le laitier semble trop corrosif vis-à-vis des cristaux d'aluminate de chaux et devrait être choisi en conséquence.

DIFFRACTION X	BORD CORRODE	COEUR CORRODE	NON CORRODE
CA6 6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . CaO	✗	✗	✗
CA2 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . CaO			?
C5A3 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 5 CaO	✗	✗	
C12A7 7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 12 CaO	?	?	

Tableau C4: Présence des phases dans l'échantillon AB64Ca10 avant et après corrosion

#### **2.4. Addition d'oxyde d'yttrium (fig. C53)**

Deux nuances ont été testées, AB64Y0,5 et AB64Y2,5. La première correspond à la teneur optimale d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour densifier les composites et la seconde s'est révélée meilleure en résistance à l'oxydation.

D'un point de vue phénoménologique, les deux échantillons réagissent de manière analogue. L'oxyde d'yttrium forme, en présence de  $B_2O_3$  une phase vitreuse en surface qui dissout partiellement les grains d'alumine.

En revanche, en ce qui concerne la tenue à la corrosion, les deux échantillons n'ont pas la même résistance. L'échantillon AB64Y2,5 s'est fortement fissuré lors de la trempe dans l'acier. Il renferme donc au coeur, de l'AlN ainsi que de l'A9B2. Il a néanmoins mieux résisté à la corrosion chimique que AB64Y0,5 puisque, d'une part, la perte de matière est plus faible et d'autre part, les épaisseurs des couches corrodées sont sensiblement inférieures: au niveau du contact avec le laitier, elles mesurent 30  $\mu m$  pour AB64Y2,5 contre 100  $\mu m$  pour AB64Y0,5, et au contact avec l'acier 150  $\mu m$  pour AB64Y2,5 contre 300  $\mu m$  pour la nuance la moins riche en  $Y_2O_3$ .

Ces valeurs sont à considérer par rapport à celles des couches corrodées de AB64 qui sont respectivement de 10-20  $\mu m$  dans le laitier et de 500-600  $\mu m$  dans l'acier. L'oxyde d'yttrium détériore donc quelque peu, la tenue en corrosion dans le laitier. Ce qui est logique puisque  $Y_2O_3$ , en dissolvant une partie des grains d'alumine, facilite la dissolution de ces grains par le laitier. Dans l'acier, au contraire, la formation du mélange verre + petits grains d'alumine assurent une bonne étanchéité et une cohésion accrue de la couche corrodée. La corrosion est alors nettement diminuée.

De plus, il peut y avoir diffusion du fer dans le composite. Ainsi, pour AB64Y0,5, le fer est détecté jusqu'à 300  $\mu m$  de la surface par EDS, c'est-à-dire dans la totalité de la couche corrodée. L'analyse en diffraction X indique qu'il se présente sous la forme de la phase spinelle  $FeAl_2O_4$ , après refroidissement à l'ambiante (cf. 1.4.2.).

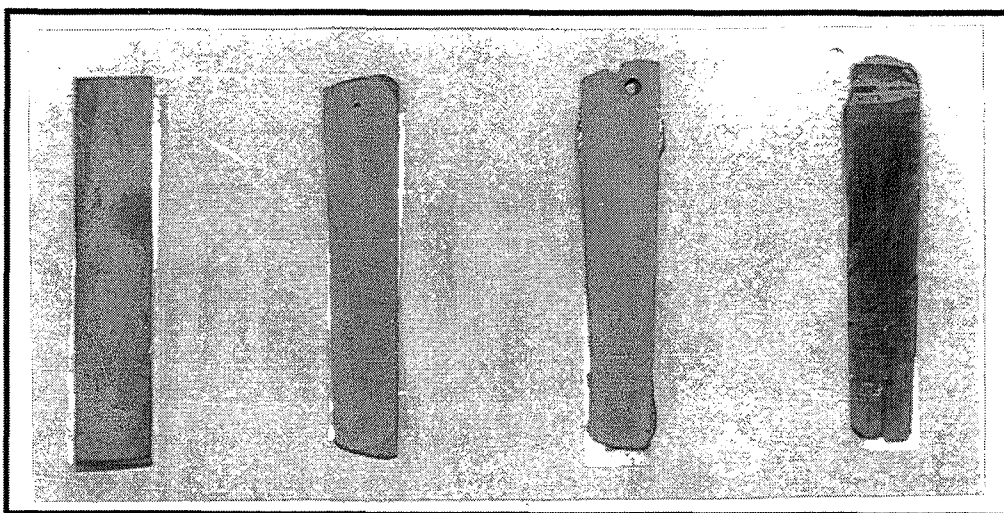


fig. C53: Influence des ajouts sur la résistance à la corrosion de AB64

A: référence non corrodée  
C: AB64Y0,5

B: AB64  
D: AB64Y2,5

### **2.5. Addition d'oxyde de néodyme (fig. C54)**

L'importance des épaisseurs des couches oxydées ainsi que les mécanismes présentés au § B. ne sont pas transposables en corrosion. En effet, les échantillons AB64Nd2 sont ceux qui ont le mieux résisté, et au choc thermique, et en corrosion, puisqu'aucune fissuration ou érosion ne sont quantifiables macroscopiquement.

D'ailleurs, le tableau C5, qui présente les différents composés détectés en diffraction X, indique que le borate de néodyme  $NdBO_3$  n'est présent qu'au coeur et l'aluminate de néodyme  $NdAlO_3$ , est encore présent en surface, résultats contraires à ceux présentés en oxydation.

Le borate de néodyme présent au coeur est dû à la formation d' $AlN$  et de  $B_2O_3$  dans les pores et dans les fissures créées par le choc thermique ascendant. Le  $B_2O_3$  réagit alors avec  $NdAlO_3$  et  $Al_2O_3$ , pour donner  $NAB$  et  $A9B2$ . Ces fissures n'ont pu être observées au MEB car le diagramme de phase du pseudo-ternaire  $Al_2O_3-Nd_2O_3-B_2O_3$  présente plusieurs eutectiques à bas point de fusion qui noient le composite et bouchent ces fissures.

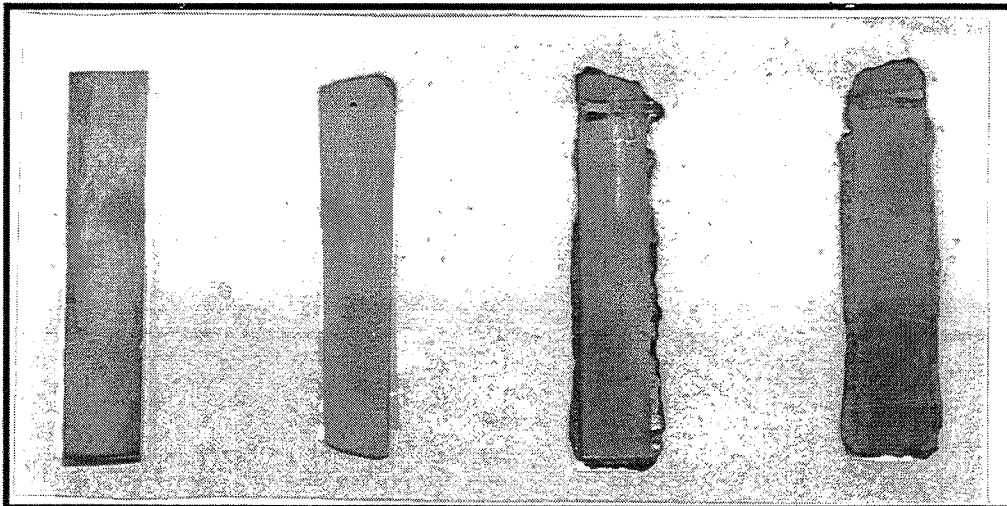


fig. C54: Influence des ajouts sur la résistance à la corrosion de AB64  
 A: référence non corrodée  
 B: AB64  
 C: AB64Nd2 (avec le laitier) test 1  
 D: AB64Nd2 (avec le laitier) test 2

En surface, le borate de néodyme n'est pas présent (ou non détectable). Cette absence montre que le néodyme est sous une autre forme, plus stable. Les spectres de diffraction X présentent l'aluminate  $NdAlO_3$ , mais pourquoi n'aurait-il pas réagi alors qu'il y a de l' $A9B2$ ? En fait, le néodyme est essentiellement présent, en surface, dans un verre azoté. Ce verre serait constitué à partir du composé  $Nd_2AlO_3N$  (ref. 62).

Or les verres azotés de type MAION ont des viscosités élevées et résistent ainsi à l'érosion. D'autre part, ils sont suffisamment fluides pour totalement obturer l'espace entre les grains (fig. C55) et protéger efficacement le composite de la corrosion. L'épaisseur de la couche corrodée ne mesure, en effet que 30 µm dans la zone en contact avec l'acier et elle tend à être encore plus faible dans le laitier.

DIFFRACTION X	BORD	CORRODE	COEUR	CORRODE	NON CORRODE
	TEST 1	TEST 2	TEST 1	TEST 2	
borate d'Al $9 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$	✗	✗	✗	✗	
NdBO3	?		✗	✗	
NdAlO3	✗	✗	?		✗
NAB $\text{Al}_3\text{Nd}(\text{BO}_3)_4$	?	?	?	?	

Tableau C5: Présence des phases dans les échantillons AB64Nd2 avant et après corrosion  
2 échantillons ont été corrodés au cours de deux tests différents

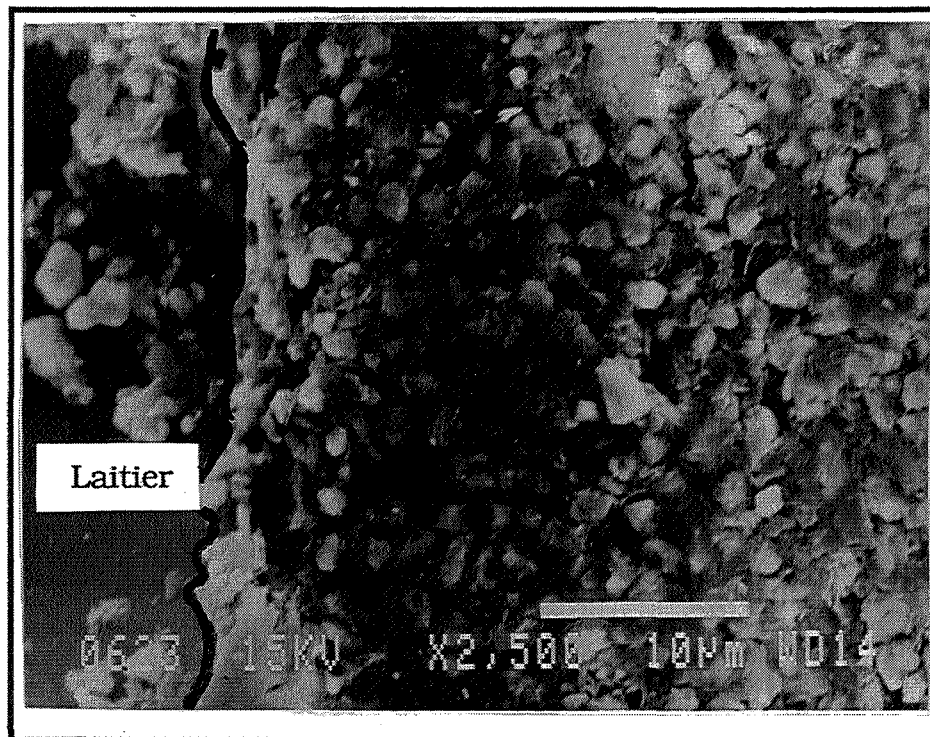


fig. C55: Surface corrodée de AB64Nd2

### **3. CONCLUSION**

Par rapport aux éprouvettes témoins, en alumine-graphite, il est manifeste que les composites alumine-nitride de bore sont particulièrement résistants au test de corrosion pratiqué à 1580 °C, avec de l'acier 1008 et ce laitier, à condition de se limiter à 60%poids d'alumine dans le choix des nuances de composite.

Les différents ajouts ont tous des influences différentes (Tableau C6):

	Y0,5	Y2,5	Si10	Ca10	Nd2	ref
Densification	+	0	-	?	+	0
Corrosion globale macroscopique	$\delta -$	$\delta -$	-	-	+	0
choc thermique ascen.	0	< -	< -	0	0	0
érosion	$\delta -$	$\delta -$	-	-	0	0
épaisseur couche corrodée dans laitier	$\delta -$	$\delta -$	-	+	+	0
épaisseur couche corrodée dans acier	+	+	+	+	+	0

Tableau C6: Influences relatives des différents ajouts sur AB64, pris comme référence à 0  
 + = amélioration, - = détérioration, <- = très forte détérioration,  $\delta$  = petite différence

Mais il est à souligner que l'ajout optimisé à 0,5 %pds d' $Y_2O_3/Al_2O_3$  améliore également la résistance des composites dans l'acier et que l'ajout d'oxyde de néodyme permet de stabiliser ces composites et d'empêcher quasiment l'érosion et la corrosion chimique provoquées par l'acier et le laitier.

## ***C. CHOCS THERMIQUES***

### **1. INTRODUCTION**

Les céramiques à usage thermomécanique sont soumises à des fluctuations de température qui génèrent des contraintes d'origine thermique  $\sigma_{th}$ . Lorsque la variation de température est brutale, on parle alors de chocs thermiques. Les contraintes, alors mises en jeu, peuvent détériorer le matériau, soit en initiant de nouvelles fissures (analyse thermo-

élastique de KINGERY), soit en propageant des fissures déjà existantes (analyse énergétique d'HASSELMAN).

### 1.1. Analyse thermo-élastique

Lors d'une variation brutale de température de T à T<sub>0</sub>, la surface de l'éprouvette tend à équilibrer sa température avec le milieu ambiant plus rapidement que le coeur. La surface subit alors la déformation (en écriture tensorielle) (ref. 63-64):

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\alpha} (T - T_0)$$

où  $\varepsilon$ : déformation  
 $\alpha$ : coefficient de dilatation  
 T-T<sub>0</sub>: écart de température

alors que le coeur tend à empêcher cette déformation. Dans le cas d'un abaissement de température, la surface cherche à se rétracter et met ainsi le coeur en compression, qui, lui, sollicite la surface en traction (fig. C56).

Les céramiques sont des matériaux fragiles qui satisfont à la loi de HOOKE, les contraintes thermiques peuvent donc être exprimées selon la relation tensorielle:

$$\bar{\sigma}_{th} = \bar{E} \bar{\varepsilon}$$

où E: module d'Young

Dans le cas de contraintes biaxiales, cette expression devient (ref. 65):

$$\sigma_{th} = \frac{\psi E \alpha \Delta T}{1 - \nu}$$

où  $\nu$ : coefficient de Poisson

$\psi$ : coefficient de réduction de contraintes,  $\psi \in [0,1]$

$\psi$  permet de corriger la théorie pour qu'elle s'applique aux cas réels pour lesquels, il convient de tenir compte, en particulier, de la géométrie de la pièce et des caractéristiques du matériau (ref. 66). On définit ainsi le nombre de BIOT  $\beta$  qui caractérise la sévérité du choc thermique:



$$\beta = \frac{a h}{k}$$

où a: dimension "moyenne" de l'échantillon

h: coefficient d'échange superficiel

k: conductivité thermique

cas 1:  $\beta > 2$ : choc thermique dur ou sévère

On définit alors le paramètre de résistance à la fissuration par chocs thermiques R (ref. 63, 67 et 68):

$$R = \frac{\sigma_{rupt} (1 - \nu)}{E \alpha}$$

Homogène à une température, il permet de définir  $\Delta T_c$ , la valeur critique de l'écart de température imposé à partir duquel la fissuration se produit, lorsque les contraintes thermiques atteignent la contrainte à la rupture.

$$\Delta T_c = \frac{R}{\psi} = \frac{\sigma_{rupt} (1 - \nu)}{\psi E \alpha}$$

cas 1:  $\beta < 2$ : choc thermique mou

On définit alors un nouveau paramètre de résistance en tenant compte de la dissipation de chaleur au coeur du matériau (ref. 63 et 66-68):

$$R' = k R$$

Un matériau résiste donc bien à l'apparition de fissures s'il a une résistance à la rupture élevée, un module d'Young faible (ainsi qu'un coefficient de dilatation faible et une conductivité thermique élevée).

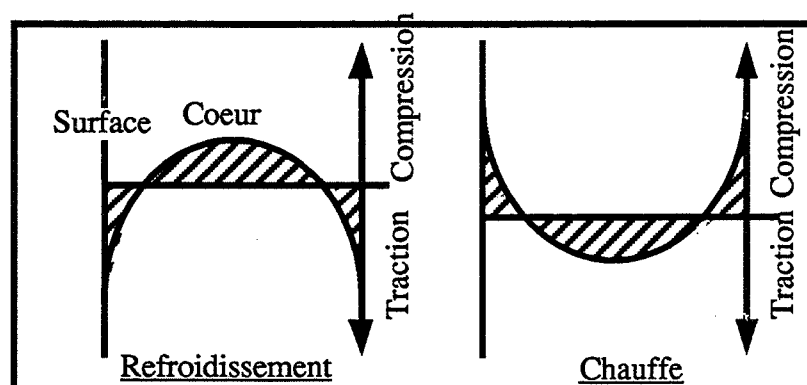


fig. C56: Profil des contraintes pour un refroidissement ou un chauffage de la pièce

## **1.2. Analyse énergétique (ref. 67-69)**

Cette analyse repose sur les considérations énergétiques de propagation de fissures dans un matériau préfissuré sous l'effet des contraintes emmagasinées au cours du choc thermique. L'énergie totale par unité de volume  $W_{tot}$ , est la somme de l'énergie élastique et de l'énergie de surface des fissures. Si le  $\Delta T_c$  est atteint, il y a alors propagation des fissures de manière à diminuer l'énergie  $W_{tot}$  par accroissement de surface de fissures. L'espace  $\Delta T = f$  (longueur des fissures) se décompose donc en deux zones, de stabilité et d'instabilité des fissures (fig. C57).

Lors d'une variation de température pour de petites fissures initiales, dans un premier temps, il n'y a pas d'évolution de la longueur des fissures (parcours 1 → 2) (domaine de stabilité des fissures). Si  $\Delta T$  atteint la valeur critique  $\Delta T_c$  relative à  $l_0$ , il y a alors propagation de la fissure jusqu'à  $l_f$  (domaine d'instabilité). Il y a alors endommagement du matériau. De plus, pour avoir une nouvelle propagation des fissures, l'écart  $\Delta T$  de température doit être alors plus élevé et atteindre  $\Delta T_c'$ . Ce sont ces endommagements que l'on étudie en brisant des éprouvettes en flexion 3 points après les avoir trempées dans l'huile à 25°C, à partir de températures initiales comprises entre 200 et 1250°C, en déterminant la courbe d'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de l'écart de température lors de la trempé (fig. C58).

Le paramètre représentatif de cette approche énergétique est (ref. 63 et 66-70):

$$R''' = \frac{\gamma E}{\sigma_{rupt}^2 (1 - \nu)}$$

où  $\gamma$ : énergie de surface des fissures

On remarque que, pour qu'un matériau soit résistant à la propagation des fissures, il est nécessaire d'avoir une énergie de surface  $\gamma$  élevée mais également un module d'Young élevé et une résistance mécanique faible. Il y a donc antagonisme entre les deux approches.

## **1.3. Microfissuration**

Toutefois, il est possible d'élaborer des matériaux de sorte que la résistance à la propagation soit nettement améliorée, sans trop perdre en résistance à l'amorçage, grâce à la microfissuration créée lors de leur mise en forme (ref. 66-67 et 70-76).

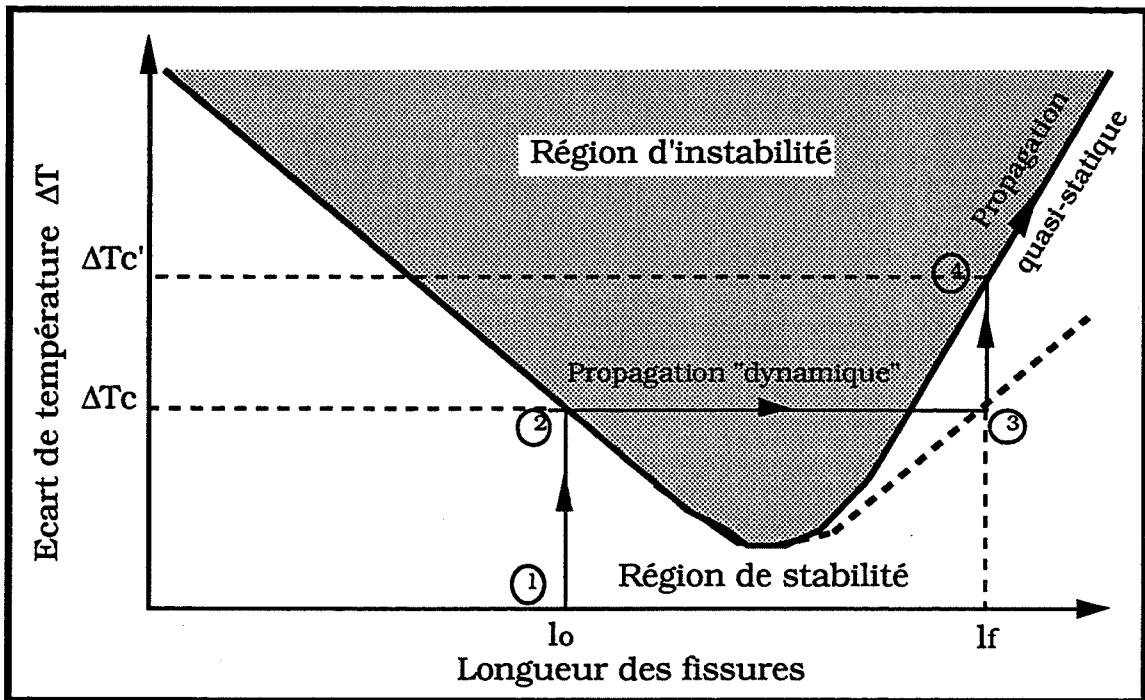


fig. C57: Zones de stabilité et d'instabilité des fissures  
Propagation d'une fissure initialement courte (ref. 70)

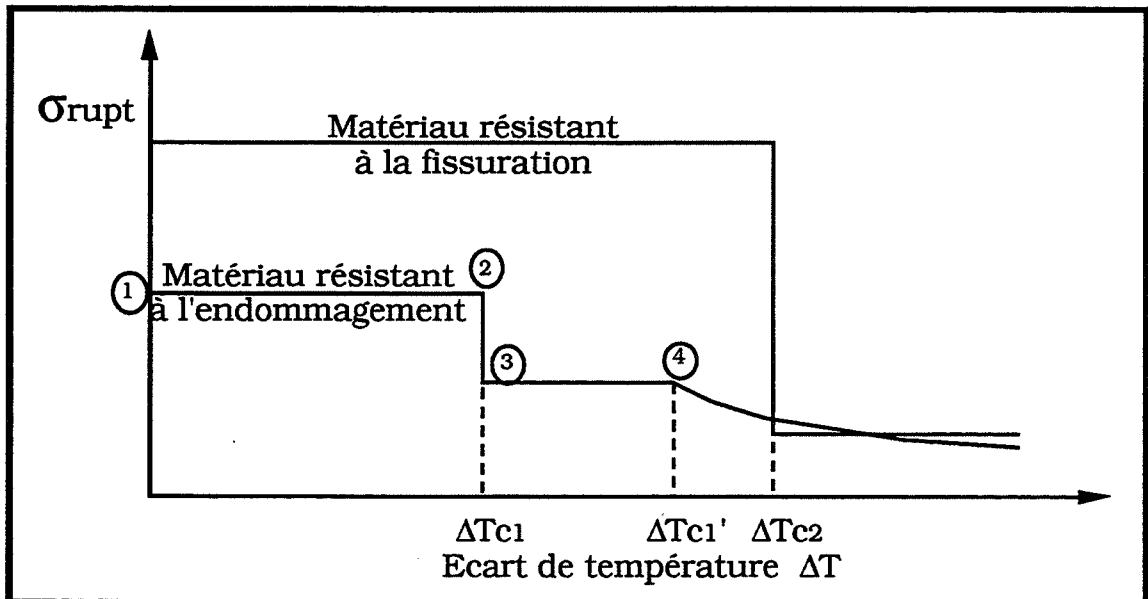


fig. C58: Evolution de la contrainte à la rupture  
en fonction de l'écart de température lors de la trempe (ref. 68,70)

Les composites alumine-BN sont constitués d'une matrice d'alumine et une phase dispersée de plaquettes de nitrure de bore (cf. chap. B). Or, il existe une forte anisotropie du coefficient de dilatation du BN ainsi qu'une grande différence entre  $\alpha_{\perp}$  du BN et le coefficient de dilatation de l'alumine, dont les grains sont mis en tension lors du refroidissement en fin de pressage à chaud (cf. annexe 2), et qui se microfissurent alors au contact de la phase dispersée (ref. 67 et 74).

Ces microfissures contribuent à accroître la résistance aux chocs thermiques des composites en diminuant la concentration des contraintes responsables de la propagation des fissures. Bien sûr, ces fissures, si elles sont trop longues, peuvent devenir des défauts critiques de GRIFFITH. Il est donc nécessaire d'établir un compromis, l'idéal étant une matrice continue qui résiste bien à l'initiation des fissures et maintient une résistance à la rupture élevée, et une phase dispersée qui induit une résistance accrue à la propagation des fissures (ref. 67). HASSELMAN préconise d'avoir des microfissures dont la longueur coïncide avec le minimum de  $\Delta T$  de la région d'instabilité afin de n'avoir, lors du choc thermique, que de la propagation quasi-statique (ref. 70). La dégradation n'est alors pas brutale (ref. 66), puisque l'on supprime les trajets 2→3, et donc 3→4, de la figure C58.

### 1.4. Application

Cette microfissuration permet également d'accroître l'écart critique de température  $\Delta T_c$  des composites à base de nitrure de bore (Tableau C7).

MATERIAU (ref.)	$\Delta T_c$ [° C]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (75, 77 et 78)	200-250
HPSN (77,78)	400-800
RBSN (77)	400
verre borosilicate (77)	310
SiC (77)	290
B <sub>4</sub> C (77)	160-200
mullite (78)	250
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30 %vol BN (72)	400-850
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BN (78)	350-400
mullite-BN (78)	400-450
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -BN (78)	550

Tableau C7:  $\Delta T_c$  de différents composés et composites à base de BN

Mais ce gain s'effectue au détriment de la résistance à la rupture sans choc thermique. De sorte que les courbes d'évolution de  $\sigma_{rupt}$  en fonction de  $\Delta T$  sont beaucoup plus aplaties, la perte de résistance pour  $\Delta T = \Delta T_c$  étant nettement moins marquée.

## **2. DETERMINATION EXPERIMENTALE DE $\Delta T_c$**

### **2.1. Tests**

Les disques pressés à chaud dans la presse GOLIATH pour fournir les éprouvettes de corrosion, ont été découpés en petites barrettes de flexion de  $18 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$ . Ainsi, toutes les éprouvettes de choc thermique proviennent de seulement deux pièces différentes, ce qui permet de sensiblement réduire les variations de propriétés entre les différentes barrettes.

La compression à chaud dans la GOLIATH (pendant 2 heures à  $1750^\circ\text{C}$  sous 40 MPa) ne permet pas de densifier autant les échantillons que la presse DEGUSSA car les plaquettes de BN sont faiblement orientées. On est donc dans un cas défavorable, en ce qui concerne la résistance mécanique, mais plutôt bénéfique en ce qui concerne la résistance aux chocs thermiques car la porosité limite la propagation des fissures (ref. 70).

Voici donc les différentes densités relatives des disques pressés à chaud, les changements de phase lors de la compression à chaud ne sont pas considérés.

Echantillon	AB55	AB91	AB64	AB64Y0,5	AB64Y2.5	AB64Nd2
Densités relatives (%)	88,0	91,4	88,3	88,2	88,3	90,3
echant. 1 et 2	87,8	90,3	88,1	87,7	87,6	90,1

Tableau C8: Densités relatives des échantillons choqués thermiquement

Les trempes ont été effectuées dans de l'huile à  $25^\circ\text{C}$ . Le choc thermique est alors considéré comme mou (ref. 63) selon le critère du nombre de BIOT, mais elles permettent de s'affranchir des problèmes d'hydrolyse qui pourraient survenir lors de trempe dans l'eau.

### **2.2 Résultats (fig. C59) et interprétation**

Les courbes de la figure C59 ne permettent pas de déterminer un écart critique de température  $\Delta T_c$ .

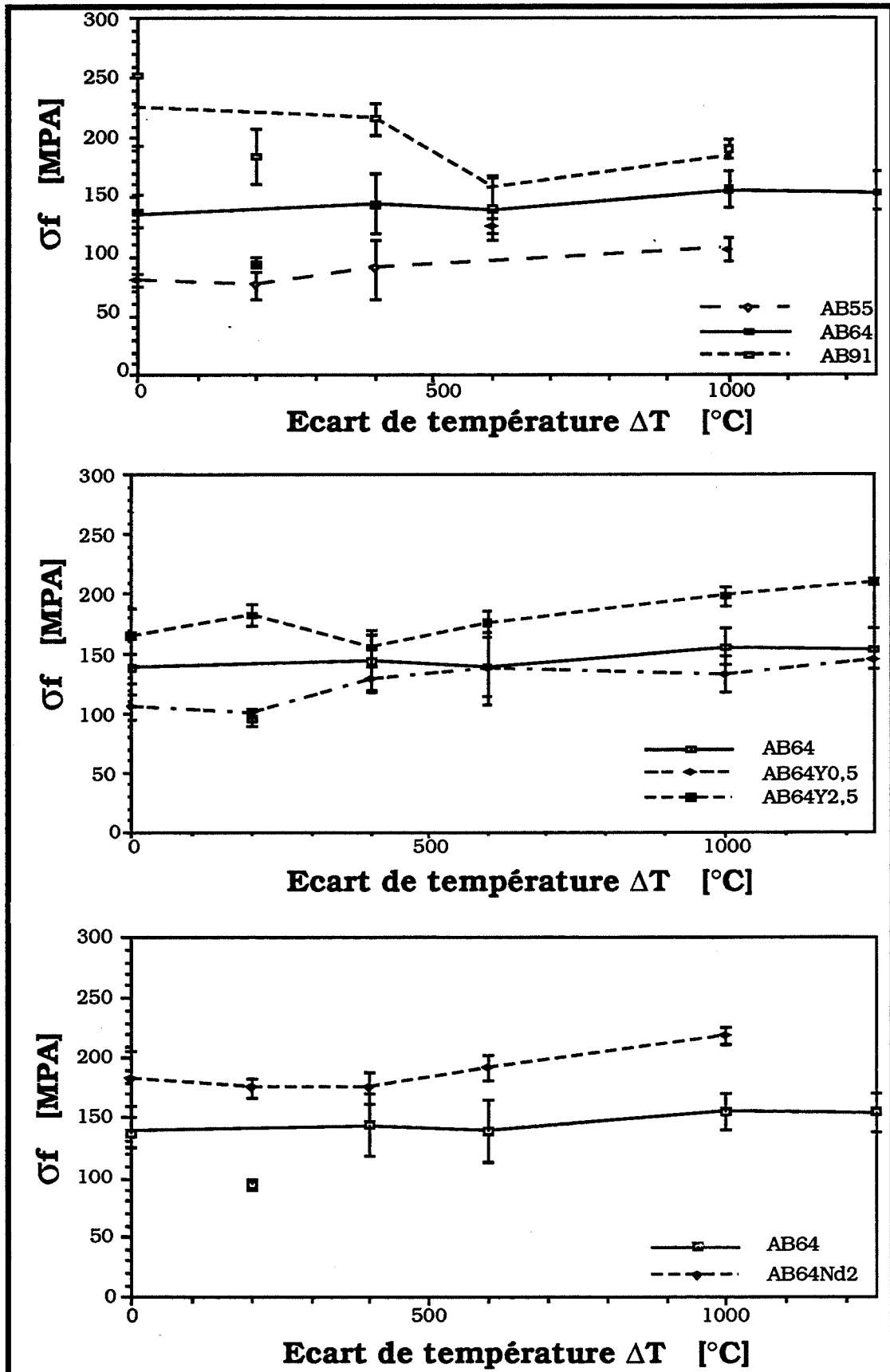


fig. C59: Courbes d'évolution de la résistance mécanique en fonction de l'écart de température lors de la tremp

Seule peut-être, la nuance AB91 semble montrer une certaine chute de résistance mécanique entre 400 et 600°C, mais elle n'est pas très nette car les valeurs sont trop dispersées.

Les autres nuances, ainsi que les composites dopés, ne présentent aucune diminution de résistance mécanique due aux chocs thermiques. Les composites alumine-BN n'ont que des résistances inférieures à 250 MPa, qui ne permettent pas de déterminer un  $\Delta T_c$ . En effet, si l'on considère l'analyse énergétique, au regard des faibles valeurs de résistance de nos matériaux, les fissures préexistantes sont déjà de tailles importantes, et le choc thermique ne provoque qu'une croissance quasi-statique de ces fissures. Nous sommes hors de la zone d'instabilité. De plus, un  $\sigma_{rupture}$  très faible conduit à un  $R''''$  élevé, caractéristique d'un matériau qui résiste bien à la propagation des fissures. De plus, ces matériaux présentent une porosité importante (environ 10 %) qui est favorable à la tenue aux chocs thermiques des composites.

En considérant la courbe d'Hasselman (fig. C58), nous devrions observer une faible chute des résistances mécaniques en fonction de  $\Delta T$ . Hors, elles sont stables, il semble même que la résistance en flexion des échantillons dopés s'accroisse avec l'écart de température lors de la trempe. Nous en proposons l'interprétation suivante:

- Les accroissements de résistance mécanique ne sont observés qu'au-dessus de 400°C, ce qui correspond à la température de fusion de l'anhydride borique (470°C). En oxydation, les courbes thermogravimétriques montrent qu'il y a un gain de masse au début de la chauffe (au-dessous de 200°C). Ce gain serait attribué à une adsorption d'oxygène en surface des plaquettes de BN exposées. Cet oxygène conduit ensuite à la formation d'une faible quantité de  $B_2O_3$  liquide, juste à l'extrême surface qui peut cicatrifier les défauts dès leur apparition. En effet, l'anhydride borique de surface réagit avec l'alumine pour donner le borate d'aluminium  $A_2B$  et du liquide qui peuvent obturer les fissures naissantes. De même, il y a formation de phases eutectiques en présence de  $Y_2O_3$  et  $NdAlO_3$  qui conduisent également à la cicatrification de ces fissures.

Ces phases n'atteignent pas leur température de fusion au-dessous de 1200°C, mais lors de la trempe, elles doivent être suffisamment fluides pour absorber l'énergie des fissures lorsque ces dernières les traversent, et protègent ainsi le matériau d'une détérioration.

- Enfin, pendant la trempe, ces phases se solidifient et peuvent améliorer la cohésion initiale entre l'alumine et le BN qui était limitée par les imposantes porosités et la résistance mécanique du composite en est accrue.

D'autre part, il convient de souligner que les échantillons qui ont été porté à 1275 °C ont été oxydés davantage. Afin de ne pas provoquer de choc thermique ascendant, les barrettes ont été portées à haute température lentement, environ 30 minutes. Les éprouvettes portées à 1275°C se sont alors recouvertes d'un pellicule blanche que l'analyse par diffraction des rayons X détermine comme étant de l'A9B2, analyse confirmée au MEB où l'on voit les aiguilles caractéristiques de ce composé. Les couches oxydées n'ont que très peu d'épaisseur et sont demeurées inférieures au défaut critique puisqu'aucune diminution de résistance mécanique n'est observée.

### **3. CONCLUSION**

Les composites alumine-BN sont donc des matériaux qui résistent parfaitement aux chocs thermiques descendants pour les nuances AB55 et AB64. Ils allient, à la fois, la structure d'un composé microfissuré par les contraintes thermiques infligées par le BN sur les grains d'alumine et une porosité importante de manière à limiter la propagation des fissures lors d'un endommagement, ainsi qu'une faible résistance mécanique qui lui assure un  $R''''$  élevé. De sorte que leur résistance mécanique n'est nullement diminuée par un choc thermique.

Les composites dopés semblent même mieux se comporter après la trempe en liaison avec une légère oxydation de surface. Dans le cadre d'une application en coulée continue, on peut penser que ce type de composite résisterait à une éventuelle coupure de la coulée.





## CONCLUSION

Les propriétés de non-mouillabilité par les métaux fondus et de bonne résistance aux chocs thermiques font du nitrure de bore hexagonal, un bon candidat pour des applications en coulée continue d'aciers bas carbone pour lesquelles le graphite ne peut être utilisé. Cependant, sa frittabilité, ses propriétés mécaniques ainsi que son coût peuvent être prohibitifs. C'est pourquoi, il a été étudié sous la forme de composites avec l'alumine.

La première partie de cette étude a consisté en l'élaboration d'échantillons frittés de densité et de résistance mécanique suffisantes. Pour cela, il est nécessaire que les composites soient frittés sous charge à 1750°C sous 40 MPa, sous une atmosphère d'azote. Le composite est alors constitué d'une matrice d'alumine qui enferme les plaquettes de BN, orientées perpendiculairement à l'axe de pression.

Or ce matriçage dépend de la préparation de la poudre composite dont le procédé d'élaboration a été optimisé. Il est nécessaire de partir d'une poudre de BN préatritée de manière à avoir des plaquettes de granulométrie de 4 µm. La dispersion des poudres est effectuée par mélange de deux barbotines préparées dans l'azéotrope éthanol-butanone avec 2% Polyvinyl Pyrrolidone pour le nitrure de bore et 0,8%pds d'ester phosphorique pour l'alumine, selon un programme établi au cours de cette étude.

Toutefois, la densification demeure faible (< 94% dth pour 70%vol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Des aides de frittage ont alors été testées. Le frittage réactif d'AlN et de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sous forme d'ajouts, permet d'accroître la densité mais il y a formation importante de phases secondaires l'oxynitrure d'aluminium AlON γ et le borate d'aluminium 9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A9B2). Alors que l'oxyde d'yttrium, à raison de seulement 0,5 %pds/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet d'augmenter les densités mais aussi d'accroître les résistances mécaniques même si les plaquettes de BN sont moins bien orientées, et ce, en abaissant de 200°C, la température de compression à chaud à 1550°C.

L'étude du comportement à chaud des composites alumine-BN non dopés, a montré que l'anisotropie du matériau due à l'orientation des plaquettes lors de la compression à chaud avait une forte incidence sur leur résistance à l'oxydation.

Pour une progression du niveau d'oxydation parallèle à l'axe de compression à chaud, il y a oxydation du BN en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui réagit à son tour avec l'alumine pour conduire à la

crystallisation en surface de l'A9B2 dont les barrettes de  $10 \times 1 \times 1 \mu\text{m}^3$  créent une porosité ouverte importante entre elles et permet ainsi les échanges gazeux. Le régime cinétique est alors linéaire.

Pour une progression du niveau d'oxydation perpendiculaire à l'axe de compression à chaud, il y a apparition d'une quantité importante de  $\text{B}_2\text{O}_3$  liquide, issu de l'oxydation du BN, qui vient en surface protéger le matériau et stopper l'oxydation.

L'addition d'oxydes comme  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{CaO}$  met à profit le caractère fondant du  $\text{B}_2\text{O}_3$  pour former des phases fusibles en surface pour obturer la porosité ouverte et ainsi limiter l'oxydation, selon la direction parallèle à l'axe de pression.

L'oxyde de néodyme, en revanche, est néfaste à la résistance à l'oxydation. D'une part, il catalyse la réaction par l'intermédiaire de  $\text{NdAlO}_3$ , formé pendant le pressage à chaud. D'autre part, la formation de phases volatiles facilite les échanges gazeux.

En tenue en corrosion dans l'acier liquide, deux mécanismes rentrent en jeu. Il y a dissolution de l'alumine par le laitier et oxydation dans l'acier par l'oxygène dissous et  $\text{FeO}$ . Afin d'avoir des composites suffisamment résistants, il est donc nécessaire de trouver un compromis qui satisfait les nuances avec 50 et 60%pds d'alumine.

Les phases protectrices en oxydation, obtenues à partir d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$  sont trop fluides et sont éliminées par érosion dans l'acier ou dispersées dans le laitier fondu. Elles ne protègent donc pas suffisamment les composites alumine-BN de la corrosion.

En revanche, sous la faible pression partielle d'oxygène présente dans l'acier ( $10^{-9}$  atm), l'oxyde de néodyme forme un verre azoté à base de  $\text{Nd}_2\text{AlO}_3\text{N}$  dont la viscosité plus élevée, l'empêche d'être érodé. Ce verre peut alors protéger très efficacement le composite, même pour un ajout de 2%pds/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Enfin, les composites alumine-nitride de bore se sont révélés avoir d'excellentes résistances aux chocs thermiques puisqu'aucun  $\Delta T_c$  n'a pu être mesuré, même pour des trempes dans l'huile de  $1200^\circ\text{C}$ .

Ainsi, cette étude a permis de caractériser plusieurs nuances de composites (de 50 %pds à 90 %pds d'alumine) en vue de leur utilisation pour la coulée continue de l'acier. Elle a notamment permis d'élucider les mécanismes d'oxydation de ces composites avec et sans ajouts d'oxydes, qui pourront désormais être mis à profit pour le développement de phases protectrices vitreuses en surface. Mais bien sûr, tout n'a pas été fait, il manque notamment les propriétés des composites avec des additions équimolaires d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (mélanges qu'étudient actuellement les Japonais dans  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

## REFERENCES

### Introduction

- [1] POIRIER J., PROVOST G., KAERLE M.C. et MANSUY D., "Le couple acier-produit réfractaire en coulée continue", L'industrie Céramique, N° 849, mai 1990, pp 338-343.
- [2] SHAFFER G.W. , "Refractory composites of alumina and boron nitride", Brevet U.S., N° 4,904,625, 27 février 1990.
- [3] LIPP A., SCHWETZ K.A. et HUNOLD K., "Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and applications", J. Europ. Ceram. Soc., Vol 5, (1989), pp 3-9.

### Chap. A: Poudres, Matériel et Techniques Expérimentales

- [4] ROY J.F. ; thèse n°93 ISAL 0038, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne, (1993).
- [5] LAGACE M., "Mise au point d'un essai de corrosion pour des céramiques réfractaires au contact de poudres fondues de coulée continue des aciers", mémoire de maîtrise, Université de Montréal, octobre 1992.
- [6] KINGERY W.D. et COOPER A.R. Jr., "Dissolution in ceramic systems: I, Molecular diffusion, natural convection, and forced convection studies of sapphire dissolution in calcium aluminum silicate", J. of Amer. Ceram. Soc., vol 47, N°1, janvier 1964, pp 37-43.
- [7] KINGERY W.D. et COOPER A.R. Jr. "Kinetics of solution in high-viscosity liquids: Sodium chloride-glycerol", J. Phys. Chem., 66[4], 1962, pp 665-669.
- [8] De MESTRAL F. ; thèse n° 41TD, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne, (1990).
- [9] MATHIEU D., PHAN-TAN-LUU R. and FENEUILLE D., "Méthodologie de la recherche expérimentale", publications du L.P.R.A.I., Université d'Aix-Marseille III, (1980).
- [10] PHAN-TAN-LUU R., BAZARD D. et al., "Application de la méthodologie de la recherche expérimentale", Ind. Alimentaires et agricoles", 5, 441-51 (1979).
- [11] BARBIER E., thèse N° 53 TD, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne, (1991).

### Chap. B: Elaboration, Frittage

- [12] BOCH P., CHARTIER T. et HUTTEPAIN M., "Tape casting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> laminated composites", J. of Amer. Ceram. Soc., vol 69 N°8, 1986, pp C191-C192.
- [13] CHARTIER T. , E. STREICHER et BOCH P., "Phosphate ester as dispersants for tape casting of alumina", Am. Ceram. Soc. Buu., vol 66, N°11, (1987), pp 1653-55.

- 
- [14] CHARTIER T. , E. STREICHER et BOCH P.," Influence of organic components on properties of tape-cast aluminum nitride substrats", Ceram. International, vol.16, 1990, pp247-252.
  - [15] MOCELLIN A. , "Composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN préparés par réaction d'échange", FORCERAM, éd. Septima (Paris), à paraître.
  - [16] GOEURIOT D., "Réactivité, frittage et caractérisation de céramiques dans les systèmes alumine-oxynitride d'aluminium gamma et nitride de bore", Thèse d'état n° 87-18, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne, (1987).
  - [17] ESPERANCE E., "Composites céramiques Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON-SiC", thèse n°78 TD, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne, (1992).
  - [18] SINCLAIR W. et SIMMONS H., "Microstructure and thermal shock behaviour of BN composites.", J. Mat. Science Letters, Vol. 6, 1987, pp 627-629.
  - [19] LEWIS D., INGEL R.P., Mc DONOUGH W.J. et RICE R.W., "Microstructure and thermomechanical properties in alumina - and mullite - boron nitride particulate ceramic composites.", Naval Research Lab. Washington DC 20375 reprinted from Ceramic Engineering and Science Proceeding, Volume 2 , No 7-8, copyright 1981 by The Am. Ceram. Soc.
  - [20] RICE R.W., BECHER P.F., FREIMAN S.W. et Mc DONOUGH W.J., "Thermal structural ceramic composites, Naval Research Lab. Washington DC 20375, reprinted from Ceramic Engineering and Science Proceeding, Volume 1 , No 7-8, july-august 1980, copyright 1980 by The Am. Ceram. Soc.
  - [21] COBLENZ W.S. et LEWIS III D., "In situ reaction of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with AlN and/or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to form BN toughened composites.", J. of Amer. Ceram. Soc., vol 71, N°12, 1988, pp 1080-85.
  - [22] Mc CAULEY J.W., CORBIN N.D., "NATO" Advanced Ceramics Meeting, university of Sussex, United Kingdom, 27/07 - 07/08/81.
  - [23] SAADI B., OCHIN P., PETOT-ERVAS G., LESAGE B. et HUNTZ A.M., "Propriétés de transport dans l'alumine  $\alpha$  dopée à l'yttrium et au titane.", Ann. Chim. Fr., 1985, 10, pp 257-260.
  - [24] LOUDJANI M., LESAGE B. et HUNTZ A.M., "Influence du dopage et du mode d'élaboration sur la microstructure de l'alumine  $\alpha$  polycristalline. Relations avec les propriétés de transport.", L'Industrie Ceramique, N° 801,1/86, pp 53-60.
  - [25] DELAUNAY D. , HUNTZ A.M. et LACOMBE P., " The influence of yttrium on the sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.", J. of the Less-Common Metals, N° 70, 1980, pp 115-117.
  - [26] LAGRANGE M.H., HUNTZ A.M. et LAVAL J.Y., " Effect of yttrium on the microstructure and diffusion properties of  $\alpha$  alumina." Ann. Chim. Fr., 1987, 12, pp 9-21.
  - [27] GAUTIER G. et BERNACHE-ASSOLANT D., "Evolution of the inter and intra-agglomerate porosity during hot-pressing of aluminum nitride.", Science of Ceramics, Vol 14, pp 249-254.
  - [28] TOROPOV N.A., BONDAR I.A., GALAKHOV F.Y. ,NIKOGOSYAN X.S. et VINOGRADOVA N.V. , Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., N° 7, p 1162, (1964).
  - [29] Mc CUNE R.C., DONLON W.T. et KU R.C., " Yttrium segregation and YAG precipitation at surfaces of yttrium-doped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J.A.C.S., vol. 69, N° 8, pp C196-C199, (1986).

- 
- [30] LOUDJANI M.K., ROY J., HUNTZ A.M. et CORTES R., "Study by extended X-Ray absorption fine structure technique and microscopy of the chemical state of yttrium in  $\alpha$ -polycrystalline alumina.", J.A.C.S., vol. 68, N° 11, nov 1985, pp 559-562.
- [31] BOSKOVIC S. et KOSTIC E., "Liquid phase sintering of inactive alumina of non-oxide additives.", High Tech. Ceramics, ed. by P. VINCENZINI, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, 1987, pp 871-882.
- [32] SINCLAIR W., Mc DONALD A.M. et TRIGG M.B. , "Evaluation of non-oxide ceramics for steel making.", Materials Forum, Vol 10, N° 3, 1987, pp 211-213.
- [33] SINCLAIR W. et TRIGG M.B. , "Corrosion of non-oxide ceramics in liquid steel.", High Techn. Ceramics, Elsevier Science Publishers B.Y., ed. by VINCENZINI, Amsterdam, 1987, pp 2672-2682.
- [34] TRIGG M.B. , ELLSON D.B. et SINCLAIR W., "Corrosion of selected non oxide ceramics in liquid steel.", Br. Ceram. Trans. J., Vol 87, 1988, pp 153-157.
- [35] LAURENT-FIEVEZ F., "Influence d'ajouts d'oxydes ( $Y_2O_3$  ou  $MgO$ ) sur le frittage et les propriétés d'une céramique composite alumine-oxynitride d'aluminium  $\gamma$ ." , thèse soutenue le 25 juin 1991, Ecole des Mines de St-Etienne, N° d'ordre 56TD.
- [36] EVANS A.G., HE M.Y. et HUTCHINSON J.W., "Interface debonding and fiber cracking in brittle matrix composites", JACS: vol 72, N°12, 1989, pp 2300-2303.

### **Chap. C: Comportement à chaud**

- [37] POIRSON G. et STEINMETZ P., "Corrosion a chaud des produits et matériaux réfractaires", Journée d'études: "La corrosion des produits et matériaux réfractaires par les métaux liquides et les verres fondus", Faculté des Sciences de Nancy, 16 octobre 1984.
- [38] BILLY M., "Corrosion des nitrures céramiques à haute température", CORROSION DES MATERIAUX A HAUTE TEMPERATURE, G. BERANGER, J.C. COLSON et F. DABOSI, Ecole d'hiver du CNRS, pp 485-499.
- [39] MIESKOWSKI D.M. et SANDERS W.A., " Oxidation of silicon nitride sintered with rare earth oxide additions", J. Am. Ceram. Soc., vol 68, N° 7, 1985, pp C160-C163.
- [40] CUBICCIOTTI D. et LAU K.H., "Kinetics of oxidation of hot pressed silicon nitride containing magnesia", J. Am. Ceram. Soc., vol 61, N° 11-12, 1978, pp 512-17.
- [41] GOGOTSI Y. G., GRATHWHOL G., THUMMLER F., YAROSHENKO V.P., HERRMANN M. et TAUT C., "Oxidation of yttria - and alumina - containing dense silicon nitride ceramics", J. European Ceram. Soc., vol 11 1993, pp 363-373.
- [42] DESMAISON J., BROSSARD M., DESMAISON-BRUT M. et GOURSAT P., "Oxidation behaviour of  $\beta$ '- sialons in oxygen and carbon dioxide", "PROGRESS IN NITROGEN CERAMICS", F.L. RILEY, 1983, pp 439-446.
- [43] PERSSON J., EKSTROM T., KALL P.O. et NYGREN M., "Oxidation behaviour and mechanical properties of  $\beta$  and mixed  $\alpha$ - $\beta$  sialons sintered with additions of  $Y_2O_3$  and  $Nd_2O_3$ ", J. European Ceram. Soc., vol 11 1993, pp 363-373.
- [44] PASCAL P., "Nouveau traité de chimie minérale", édité par Masson et Cie, Paris, 1961.

- 
- [45] GERWARTH U.W., LIST H., MATIASCH B. et MULLER K.D., "Gmelin handbuch der anorganischen chemie, band 13: "Borverbindungen"", Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1974.
- [46] CARBORUNDUM, "Combat Boron Nitride", mark.
- [47] RICE R.W., "Capabilities and design issues for emerging tough ceramics", Ceramic Bulletin, Vol. 63, No 2 (1984), pp 256-262.
- [48] UNION CARBIDE, Advanced Ceramics, fiche technique.
- [49] GLASSER F.P., "Application of phase rule to cement chemistry", Phase diagrams, Material Science and Technology, vol 2, edité par A.M. ALPER, 1970, pp149-151.
- [50] GIELISSE P.J. et FOSTER W.R. , Quart. Progr. Rept., 931-8, The Ohio State Univ. Res. Foundation., Oct. 1961, p.6.
- [51] JI Y., LIANG J., CHEN Z. et XIE S., "Phase relations in the system  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $Nd_2O_3$ ", J. of the Amer. Ceram. Soc., vol 74 N° 2, 1991, pp 444-46.
- [52] HIROSAKI N., AKIMUNE Y., OGASAWARA T. et ODAKA A., "Effect of additive amount on oxidation of  $Y_2O_3$ - $Nd_2O_3$  doped silicon nitride", J. of Mater. Science Letters, vol 10, 1991, pp 753-55.
- [53] WU P. et PELTON A.D. , "Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminum oxide binary systems", J. of Alloys and Compounds, vol 179, 1992, pp 259-287.
- [54] MIZUNO M., YAMADA T. et NOGUCHI T., Yogyo-Kyokai-Shi, vol 85, 1977, pp 91-95.
- [55] COUTURES J.P., ANTIC E. et CARO P., Mater. Res. Bull., vol 11, 1976, pp 699-706.
- [56] LAGACE M., GUEROULT B, RIGAUD M., ABREAL A., GOEURIOT D. et THEVENOT F., "Corrosion test on  $Al_2O_3$ -BN samples in contact with Mold Fluxes and Steels", UNITECR 93, Sao Paulo, Brésil, 1993.
- [57] COOPER A.R., Advanced Glass Technology, Plenum Press, New York, 1962, pp 217-.
- [58] COOPER A.R. et KINGERY W.D., " Dissolution in ceramics Systems: I , Molecular diffusion, Natural Convection, and Forced Convection Studies of Sapphire Disolution in Calcium Aluminum silicate", J. of the Amer. Ceram. Soc., vol 47, No 1, janvier 1964, pp 27-43.
- [59] KALASHNIK O.N., KLYMKIV A.V. et OSOBA L.P., "Solution kinetics of ceramic refractories in melts, Refractories, vol 30, N°11-12, 1989, pp 741-743.
- [60] NISHIKAWA A., "Technology of monolithic refractories", Publié et distribué par Plibrico Japan Limited, 1984, Tokyo, Japon.
- [61] WANG H.A. et KROGER F.A., " Pore formation during oxidative annealing of  $Al_2O_3$ -Fe and slowing of grain growth by precipitates and pores", J. of Mat. Science, vol. 15, 1980, pp1978-1986.
- [62] HUANG Z.K., YAN D.S. et TIEN T.Y., " Compound formation and melting behaviour in the AB compound and rare earth oxide systems", J. of Solid State Chemistry, vol 82, 1990, pp 51-55.
- [63] SCHNEIDER G.A., "Thermal shock criteria for ceramics", Ceramics International, Vol. 17 (1991), pp 325-33.

- 
- [64] BECHER P.F., LEWIS III D., CARMAN K.R. et GONZALES A.C., "Thermal shock resistance of ceramics: size and geometry effects in quench tests". Ceramic Bulletin, Vol. 59, No 5, (1980), pp 542-548.
  - [65] KINGERY W.D., "factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 38,(1955), No 1, pp 3-15.
  - [66] LUTZ E.H., SWAIN M.V. et CLAUSSEN N., "Thermal shock behaviour of duplex ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, (1991), No 1, pp 1
  - [67] HASSELMAN D.P.H., BECHER P.F. et MAZDLYASNI K.S., "Analysis of the resistance of high-E, low E-brittle composites to failure by thermal shock", Z. Werkstofftech. 11, (1980), pp 82-92.
  - [68] HASSELMAN D.P.H., "Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium", Ceramic Bulletin, Vol.49, No 12 (1970), pp 1 033-37.
  - [69] HASSELMAN D.P.H., "Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 46 (1963), No 11, pp 535-540.
  - [70] HASSELMAN D.P.H., "Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 52 (1969), No 11, pp 600-604.
  - [71] LEWIS III D. et RICE R.W., "Thermal shock fatigue of monolithic ceramics and ceramic-ceramic particulate composites", Ceramic Engineering and Science Proceeding, Vol. 2, No 7-8, (1981).
  - [72] LEWIS III D. et BECHER P.F., "Thermal shock behaviour in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based composites", Ceramic Engineering and Science Proceeding, Vol. 1, No 7-8, (1980), pp 634-643.
  - [73] CORNWALL B. et KRSTIC V.D., "Role of residual stress field interaction in strengthening of particulate-reinforced composites", J. of Mater. Science, vol 27, 1992, pp 1217-21.
  - [74] CLAUSSEN N. et STEEB J., "Toughening of ceramic by oriented nucleation of microcracks", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 59, ( 1976), No 9-10, pp 457-458.
  - [75] HASSELMAN D.P.H. et SINGH J.P., "Analysis of thermal stress resistance of microcracked brittle ceramics", Ceramic Bulletin, Vol. 58, No 9 (1979), pp 856-859.
  - [76] WANG Y.R. et CHOU T.W., "Thermal shock resistance of laminated ceramic matrix composites", J. Mat. Science, Vol. 26 (1991), pp 2961-66.
  - [77] LEWIS D., "Comparison of critical  $\Delta T_c$  values in thermal shock with the R parameter", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 63, (1980), No 11-12, pp 713-714.
  - [78] RICE R.W., "Capabilities and design issues for emerging tough ceramics", Ceramic Bulletin, Vol. 63, No 2 (1984), pp 256-262.

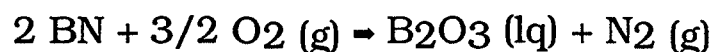




## ANNEXE 1

On veut définir s'il y a proportionnalité entre la valeur habituellement étudiée  $\Delta m/S$  et l'épaisseur de la couche oxydée,  $e$ :

On considère donc l'oxydation du BN en  $B_2O_3$ , sur une face:



$$\Delta m = m \text{ O}_2 \text{ absorbée} - m \text{ N}_2 \text{ émis}$$

pour 1 mole de BN:

$$\Delta m = 3/4 M_{\text{O}_2} - 1/2 M_{\text{N}_2}$$

avec  $M_X$ , la masse molaire du composé X

d'où

$$\Delta m = n \text{ BN oxydé} \times (3/4 M_{\text{O}_2} - 1/2 M_{\text{N}_2})$$

Or, pour une répartition homogène du BN, le volume partiel de BN dans le composite,  $\tau \text{ vol BN}$  est défini par la composition initiale de la nuance choisie. Dans ce cas,

$$n \text{ BN oxydé} = \tau \text{ vol BN} \times \text{vol initial ayant subi une oxydation}$$

$$n \text{ BN oxydé} = \tau \text{ vol BN} \times \frac{\text{vol oxydé}}{\delta}$$

avec  $\delta$  : coefficient de Pilling et Bedworth

D'où

$$\Delta m = \frac{\tau \text{ vol BN}}{\text{cte}} \times \frac{\text{vol oxydé}}{e \times S} \times \frac{(3/4 M_{\text{O}_2} - 1/2 M_{\text{N}_2})}{\text{cte}} \times \frac{1}{\delta}$$

Ainsi

$$\Delta m = \text{cte}' \times e \times S \times 1/\delta$$

Il y a donc bien proportionnalité entre  $\Delta m/S$  et  $e$ , puisque dans le cas des composites alumine-nitride de bore,  $\delta$  doit rester constant dans le temps



## ANNEXE 2

Si l'on applique la loi de HOOKE (relation (a)) en tenant compte du caractère anisotrope du composite ((a)  $\rightarrow$  (b)):

$$\boxed{\sigma = E \varepsilon} \quad (a)$$

où  $\sigma$ : contrainte imposée par l'alumine sur les plaquettes de BN

$E$ : module d'élasticité du BN

$\varepsilon$ : déformation imposée au BN

$$\boxed{\begin{pmatrix} \sigma_{//} \\ \sigma_{\perp} \end{pmatrix} = \frac{E_{//}E_{\perp}}{1 - \nu_{//}\nu_{\perp}} \begin{pmatrix} \frac{1}{E_{\perp}} & \frac{\nu_{\perp}}{E_{\perp}} \\ \frac{\nu_{//}}{E_{//}} & \frac{1}{E_{//}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{//} \\ \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix}} \quad (b)$$

Dans le cas présent, les déformations sont causées par la différence de dilatation thermique ente l'alumine et le BN dans les deux directions // et  $\perp$ .

Ainsi 
$$\boxed{\varepsilon = (\alpha_{\text{BN}} - \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}) (T - T_0)} \quad (c)$$

où  $\alpha$ : coefficients de dilatation

$T$ : température

$T_0$ : température initiale

On en déduit donc la relation globale:

$$\boxed{\begin{pmatrix} \sigma_{//} \\ \sigma_{\perp} \end{pmatrix} = \frac{E_{//}E_{\perp}}{1 - \nu_{//}\nu_{\perp}} \begin{pmatrix} \frac{1}{E_{\perp}} & \frac{\nu_{\perp}}{E_{\perp}} \\ \frac{\nu_{//}}{E_{//}} & \frac{1}{E_{//}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{//} - \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} \\ \alpha_{\perp} - \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} \end{pmatrix} (T - T_0)} \quad (d)$$

Les calculs seront effectués avec  $E_{//} = 40$  GPa et  $E_{\perp} = 73$  GPa,  $\alpha_{//} = 7.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha_{\perp} = 0,7.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  et  $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Les température  $T$  et  $T_0$  sont respectivement  $1300^{\circ}\text{C}$  et

20°C. Quant aux coefficients de Poisson, ils n'ont pu être trouvés dans la bibliographie et seront pris égaux à 0,25.

L'application numérique donne (fig. 1):

$$\begin{cases} \sigma_{//} = - 290 \text{ MPa} \\ \sigma_{\perp} = - 1000 \text{ MPa} \end{cases}$$

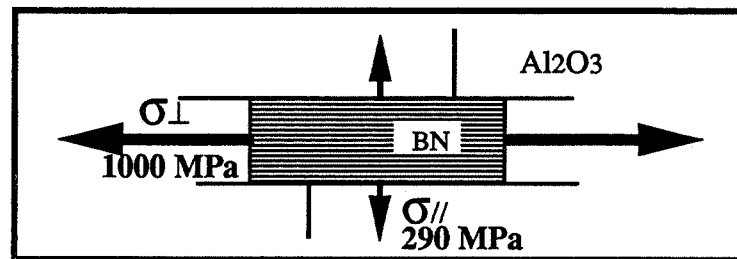


fig. 1: Contraintes subies par les plaquettes de BN

Le signe négatif indique que les plaquettes de BN sont mises en traction (alors que les grains d'alumine sont comprimés).



## RESUME

Grâce aux propriétés de faible mouillabilité par les métaux fondus et de résistance aux chocs thermiques du nitrure de bore, les composites alumine-nitrure de bore peuvent être utilisés dans la coulée continue horizontale d'aciers bas carbone.

L'optimisation du procédé d'élaboration de ces composites a été menée à partir d'études sur la granulométrie du BN, la dispersion des poudres... et sur les paramètres de frittage sous charge.

L'oxydation de ces composites, qui a été étudiée selon les deux directions privilégiées de ces matériaux, parallèlement et perpendiculairement à l'axe de pression, conduit à la formation du borate d'aluminium  $9 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$  dont la cristallisation entraîne l'apparition d'une porosité ouverte importante, et favorise l'oxydation et la corrosion par l'acier liquide. Pour limiter la formation de ce composé, et accroître la résistance des composites, différents ajouts ont été testés:

- $\text{Y}_2\text{O}_3$  permet de diminuer la porosité de ces composites, et forme une couche liquide protectrice qui améliore la résistance à l'oxydation, par réaction avec  $\text{B}_2\text{O}_3$  formé au cours de l'oxydation du BN.
- $\text{CaO}$  et  $\text{SiO}_2$  conduisent également à la formation d'une telle couche.
- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  forme un verre oxyazoté avec l'alumine. Ce verre, de viscosité élevée, n'est pas érodé par l'acier, et peut alors protéger le composite de l'attaque de l'acier.

**MOTS CLES :** Composites céramiques  
Alumine - Nitrure de bore  
Oxydation - Corrosion - Résistance aux chocs thermiques