Approche méthodologique du frittage sous charge de céramiques (supraconducteur, alumine, système alumine-nitrure d'aluminium-magnésie)

Jean-François Roy

▶ **To cite this version:**

Jean-François Roy. Approche méthodologique du frittage sous charge de céramiques (supraconducteur, alumine, système alumine-nitrure d'aluminium-magnésie). Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole nationale superieure des Mines de Saint-Etienne, 1993. Français. NNT : . tel-01233097

HAL Id: tel-01233097

https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01233097

Submitted on 24 Nov 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 : 93 ISAL 0038 Année 1993

THESE

présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

préparée à

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPECIALITE : GENIE DES MATERIAUX

par

Jean-François ROY

APPROCHE METHODOLOGIQUE DU FRITTAGE SOUS CHARGE DE CERAMIQUES

(SUPRACONDUCTEUR, ALUMINE, SYSTEME ALUMINE - NITRURE D'ALUMINIUM - MAGNESIE)

Soutenue le 5 mai 1993 devant la Commission d'Examen

Jury MM.

BRODHAG C. (E.N.S.M., Saint-Etienne)

FANTOZZI G. (I.N.S.A., Lyon)

GAULT C. (E.N.S.C.I., Limoges) Président

JARRIGE J. (Université, Limoges) Rapporteur

JOUBERT J.C (E.N.S.P., Grenoble) Rapporteur

THEVENOT F. (E.N.S.M., Saint-Etienne)

PL 2780. 1.2.

N° d'ordre : 93 ISAL 0038

Année 1993

ECOLE NATIONALE
SUPÉRIEURE DES MINES
158, cours Fauriel
42023 ST-ÉTIENNE CEDEX 2

THESE

présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

préparée à

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPECIALITE : GENIE DES MATERIAUX

C.I.D.E.M.

par

Jean-François ROY

APPROCHE METHODOLOGIQUE DU FRITTAGE SOUS CHARGE DE CERAMIQUES

(SUPRACONDUCTEUR, ALUMINE, SYSTEME ALUMINE - NITRURE D'ALUMINIUM - MAGNESIE)

Soutenue le 5 mai 1993 devant la Commission d'Examen

Jury MM.

BRODHAG C. (E.N.S.M., Saint-Etienne)

FANTOZZI G. (I.N.S.A., Lyon)

GAULT C. (E.N.S.C.I., Limoges) Président

JARRIGE J. (Université, Limoges) Rapporteur

JOUBERT J.C (E.N.S.P., Grenoble) Rapporteur

THEVENOT F. (E.N.S.M., Saint-Etienne)

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Directeur : J.ROCHAT

C.I.D.E.M.

Professeurs :

S.AUDISIO	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE
J.C.BABOUX	TRAIT. SIGNAL ULTRASONS
J.BAHUAUD	MECANIQUE DES SOLIDES
B.BALLAND	PHYSIQUE DE LA MATIERE
G.BAYADA	CENTRE DE MATHEMATIQUES
C.BERGER (Melle)	PHYSIQUE INDUSTRIELLE
M.BETEMPS	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
C.BOISSON	VIBRATIONS ACOUSTIQUES
M.BOIVIN	MECANIQUE DES SOLIDES
H.BOTTA	GENIE CIVIL ET URBANISME (METHODES)
G.BOULAYE	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
J.BRAU	EQUIPEMENT DE L'HABITAT
M.BRUNET	MECANIQUE DES SOLIDES
J.C.BUREAU	THERMOCHIMIE MINERALE
J.P.CHANTE	COMPOSANTS DE PUISSANCE ET APPLICATIONS
M.CHEVRETON	ETUDE DES MATERIAUX
B. CHOCAT	METHODES
B.CLAUDEL	CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUEE ET ENVIRONNEMENT
L.CRONENBERGER	CHIMIE BIOLOGIQUE
M.DIOT	THERMOCHIMIE MINERALE
A.DOUTHEAU	CHIMIE ORGANIQUE
B.DUPERRAY	CHIMIE BIOLOGIQUE
H.EMPTOZ	MOD.SYST.ET REC.DES FORMES
C.ESNOUF	GEMPPM*
L.EYRAUD	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
G.FANTOZZI	GEMPPM*
J.FAUCHON	CONCEPTION ET ANALYSE SYSTEMES MECA.
J.FAVREL	INFORMATIQUE DES SYST. DE PROD. INDUS.
Y.FETIVEAU	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
L.FLAMAND	MECANIQUE DES CONTACTS
P.FLEISCHMANN	GEMPPM*
A.FLORY	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
R.FOUGERES	GEMPPM*
L.FRECON	DEVELOP. LANGAGES INFORMAT. AVANCES
R.GAUTHIER	PHYSIQUE DE LA MATIERE
M.GERY	GCU (EQUIPEMENT DE L'HABITAT)
G.GIMENEZ	TRAITEMENT DU SIGNAL ET ULTRASONS
P.GOBIN	GEMPPM*
M.GODET	MECANIQUE DES CONTACTS
P.GONNARD	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
R.GOUTTE	TRAITEMENT DU SIGNAL ET ULTRASONS
G.GRANGE	GENIE ELECTRIQUE
G.GUENIN	GEMPPM*
G.GUILLOT	PHYSIQUE DE LA MATIERE
A.GUINET	INFORMATIQUE DES SYST.DE PROD.INDUS.
C.GUITTARD	DEVELOP.LANGAGES INFORMAT.AVANCES
J.L.GUYADER	VIBRATIONS-ACOUSTIQUE
R.HENRY	MECANIQUE DES STRUCTURES
J.JOUBERT	GENIE MECANIQUE
J.F.JULLIEN	BETONS ET STRUCTURES
A.JUTARD	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
R.KASTNER	GEOTECHNIQUE
H.KLEIMANN	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
J.KOULOUMDJIAN	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
M.LAGARDE	CHIMIE BIOLOGIQUE
M.LALANNE	MECANIQUE DES STRUCTURES
A.LALLEMAND	ENERGETIQUE ET AUTOMATIQUE
M.LALLEMAND (Mme)	ENERGETIQUE ET AUTOMATIQUE

./.

P.LAREAL	GENIE CIVIL ET URBANISME GEOTECHNIQUE)
A.LAUGIER	PHYSIQUE DE LA MATIERE
CH.LAUGIER	PHYSIOLOGIE ET PHARMACODYNAMIE
P.LEJEUNE	GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES
C.LESUEUR	VIBRATIONS-ACOUSTIQUE
Y.MARTINEZ	INFORMATIQUE DES SYST. DE PROD. INDUST.
C.MARTY	CONCEPTION ET ANALYSE SYSTEMES MECA.
J. MERLIN	GEMPPM*
H.MAZILLE	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE
M.MIRAMOND	METHODES
N.MONGEREAU	GENIE CIVIL (GEOTECHNIQUE)
R.MOREL	MECANIQUE DES FLUIDES ET THERMIQUES
P.NARDON	BIOLOGIE
A.NAVARRO	CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUEE ET ENVIRON.
M.OTTERBEIN	CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUEE ET ENVIRON.
J.P.PASCAULT	MATERIAUX MACROMOLECULAIRES
J.PERA	SOLIDES ET MATERIAUX MINERAUX
G.PERACHON	THERMOCHIMIE MINERALE
M.PERDRIX	TRAITEMENT DU SIGNAL ET ULTRASONS
J.PEREZ	GEMPPM*
P.PINARD	PHYSIQUE DE LA MATIERE ET PHYSIQUE INDUSTRIELLE
D.PLAY	CONCEPTION ET ANALYSE SYSTEMES MECA.
P.PREVOT	INFORMATIQUE DES SYST. DE PROD. INDUST.
R.REYNAUD	ENERGETIQUE ET AUTOMATIQUE
J.M.REYNOUARD	BETONS ET STRUCTURES
M.RICHARD	ENERGETIQUE ET AUTOMATIQUE
E.RIEUTORD	MECANIQUE DES FLUIDES ET THERMIQUE
J.ROBERT-BAUDOUY (Mme)	GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES
J.ROBIN	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE
D.ROUBY	GEMPPM*
J.F.SACADURA	MECANIQUE DES FLUIDES ET THERMIQUE
H.SAUTEREAU	MATERIAUX MACROMOLECULAIRES
S.SCAVARDA	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
F.STOEBER	GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES
M.TROCCAZ	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
J.TUSET	SOLIDES ET MATERIAUX MINERAUX
R.UNTERREINER	TRAITEMENT DU SIGNAL ET ULTRASONS
P.VERMANDE	CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUEE ET ENVIRON.
J.VERON	CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUEE ET ENVIRON.
A.VINCENT	GEMPPM*
P.VUILLERMOZ	PHYSIQUE DE LA MATIERE

Directeurs de recherche C.N.R.S. :

P.CLAUDY	THERMOCHIMIE MINERALE
M.MURAT	GEMPPM*
A.NOUAILHAT	PHYSIQUE DE LA MATIERE
M.A.MANDRAND (Mme)	GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES

Directeurs de recherche I.N.R.A. :

G.BONNOT	BIOLOGIE
S.GRENIER	BIOLOGIE
Y.MENEZO	BIOLOGIE

Directeurs de recherche I.N.S.E.R.M. :

A-F. PRIGENT (Mme)	CHIMIE BIOLOGIQUE
N.SARDA (Mme)	CHIMIE BIOLOGIQUE

* GROUPE D'ETUDE METALLURGIE PHYSIQUE ET PHYSIQUE DES MATERIAUX

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne dans le département Matériaux au sein du Laboratoire de Céramiques Spéciales dirigé par Monsieur F. THEVENOT. Je tiens ici à le remercier pour son accueil et pour avoir suivi avec attention l'avancement de mes travaux.

Monsieur C. BRODHAG a bien voulu diriger cette thèse. Je le remercie tout particulièrement pour la confiance qu'il m'a témoignée, surtout dans le sens d'une grande autonomie de travail.

J'adresse aussi tous mes remerciements à Monsieur P. GOEURIOT pour l'encadrement d'une partie de cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs J. JARRIGE et J. JOUBERT pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de l'examiner et de faire partie du jury.

Monsieur C. GAULT a bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury. Ma gratitude va aussi à Monsieur G. FANTOZZI pour sa participation au jury.

Mes remerciements vont également à Madame D. GOEURIOT pour sa disponibilité et son aide tout au long de mon étude.

Je tiens à remercier pour sa compétence Monsieur D. LAVIELLE pour les caractérisations électromagnétiques réalisées à Rhône Poulenc Recherches.

Je voudrais enfin remercier tout le personnel du Laboratoire, plus particulièrement M.C MATHAIS, D. CHAVANNE, G. BRAYET ET R. GOUTTE pour leur sympathique et amicale collaboration ainsi que tous mes collègues chercheurs que j'ai eu l'occasion de connaître et d'apprécier pendant mon séjour au Laboratoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE		**9**
Chapitre I :	**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE FRITTAGE SOUS CHARGE**	**13**
Chapitre II :	**INFORMATISATION D'UN EQUIPEMENT DE PRESSAGE HAUTE-TEMPERATURE**	**43**
Chapitre III :	**METHODOLOGIE APPLIQUEE AU FRITTAGE SOUS CHARGE**	**79**
Chapitre IV :	**FRITTAGE SOUS FORTES PRESSIONS DE LA PHASE SUPRACONDUCTRICE $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$**	**109**
Chapitre V :	**COMPORTEMENT MICROSTRUCTURAL D'UNE ALUMINE EN FONCTION DES PARAMETRES DE FRITTAGE AVEC OU SANS CHARGE**	**151**
Chapitre VI :	**FRITTAGE REACTIF SOUS CHARGE DANS LE SYSTEME Al_2O_3-AlN-MgO**	**185**
CONCLUSION GENERALE		**229**

INTRODUCTION GENERALE

Le frittage est un traitement thermique qui permet la consolidation d'un aggloméré de poudre à une température inférieure à celle de la fusion. En frittage naturel, les forces qui conduisent à la densification sont liées à la tension superficielle qui oriente le système pore-matière vers un état de plus grande stabilité en diminuant son énergie de surface.

Dans certains cas, on active le frittage classique en appliquant une pression plus ou moins élevée en début ou en cours de frittage : c'est la méthode du frittage sous charge.

Bien que l'intérêt de cette méthode soit limité au niveau industriel (coûts de production élevés, formes géométriques des pièces restreintes à des surfaces de révolution), il n'en est pas de même au stade du laboratoire comme nous allons le voir.

Le premier chapitre donne une revue succinte des mécanismes de densification en frittage sous charge; il met en particulier l'accent sur le rôle de la pression comme paramètre physico-chimique susceptible d'apporter des informations supplémentaires sur les mécanismes mis en jeu.

Dans l'optique d'un meilleur contrôle de la fabrication et d'une meilleure maîtrise des propriétés ultérieures (mécaniques, thermomécaniques, électromagnétiques, ...), nous nous sommes attachés dans le deuxième chapitre à améliorer les possibilités d'un équipement de pressage haute-température par le pilotage et l'acquisition informatisée des données.

Le troisième chapitre met en évidence une stratégie de recherche, basée sur l'élaboration de plans d'expériences; on peut ainsi obtenir un maximum d'informations efficaces avec un minimum d'essais expérimentaux. Cette stratégie, appliquée au frittage sous charge, va faciliter dans les trois chapitres suivants soit la recherche de facteurs influents, soit la recherche d'optimums. Nous avons choisi trois exemples de frittage sous charge qui illustrent les capacités de cette technique.

Dans le chapitre IV, la pression appliquée au cours du frittage permet de densifier la phase supraconductrice YBaCuO à des températures plus basses et dans des temps généralement plus courts que par frittage naturel.

Dans le chapitre V, le frittage sous charge de l'alumine permet d'envisager un certain contrôle de la microstructure en limitant par exemple la croissance des grains.

Enfin le chapitre VI met en évidence l'élaboration d'un composite à base d'alumine par frittage réaction grâce à l'utilisation conjuguée d'un ajout activant le frittage et de la pression appliquée.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE
SUR
LE FRITTAGE SOUS CHARGE

Sommaire du chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE FRITTAGE SOUS CHARGE

1. DEFINITION DU FRITTAGE SOUS CHARGE 15

2. AVANTAGES DU FRITTAGE SOUS CHARGE 15

3. DIFFERENTS STADES DE DENSIFICATION 17

3.1. STADE INITIAL 17

3.2. STADE INTERMEDIAIRE 19

3.3. STADE FINAL 19

4. MECANISMES MIS EN JEU AU COURS DU FRITTAGE 19

4.1. HISTORIQUE 21

4.1.1. FORMULATION DE MURRAY 21

4.1.2. FORMULATION DE Mc CLELLAND 23

4.1.3. FORMULATION DE KOVAL'CHENKO 23

4.1.4. FORMULATION DE SKOROKHOD 25

4.2. MECANISMES DE DIFFUSION 25

4.3. MECANISMES DE REACTION D'INTERFACE 29

4.4. MECANISME DE DEFORMATIONS PLASTIQUES DANS LE GRAIN 31

4.5. MECANISME DE GLISSEMENTS DES GRAINS 31

4.6. RECAPITULATIF SUR LES MECANISMES EN FRITTAGE SOUS CHARGE 33

5. CONCLUSION 37

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 39

1. DEFINITION DU FRITTAGE SOUS CHARGE

Le but du frittage est d'obtenir à partir d'un comprimé de poudre, un échantillon massif à faible porosité sans passer par l'état liquide (frittage à l'état solide) ou en maintenant à l'état solide au moins un des constituants du système (frittage en phase liquide).

Dans le cas du frittage sous charge, on active le frittage classique en appliquant une pression plus ou moins élevée sur les produits en début ou en cours de frittage. Ainsi, les forces en présence ne sont plus seulement dues à l'énergie de surface des particules que l'on rencontre en frittage naturel mais elles sont augmentées par la pression appliquée sur l'échantillon.

2. AVANTAGES DU FRITTAGE SOUS CHARGE

Bien que l'intérêt du frittage sous charge soit limité au niveau industriel, il n'en n'est pas de même au stade du laboratoire. Avant de décrire les expériences sur différents produits, nous allons passer en revue les différentes approches théoriques qui ont été développées sur le frittage sous charge.

Au niveau expérimental, un des avantages du frittage sous charge est la possibilité de densifier des poudres réfractaires sans l'ajout d'éléments activant le frittage.

Le frittage sous charge permet également de densifier des composés à des températures plus basses et dans des temps généralement plus courts que par frittage naturel. Nous allons mettre à profit cet avantage lors de l'étude de la densification d'une phase supraconductrice (voir Chap. IV).

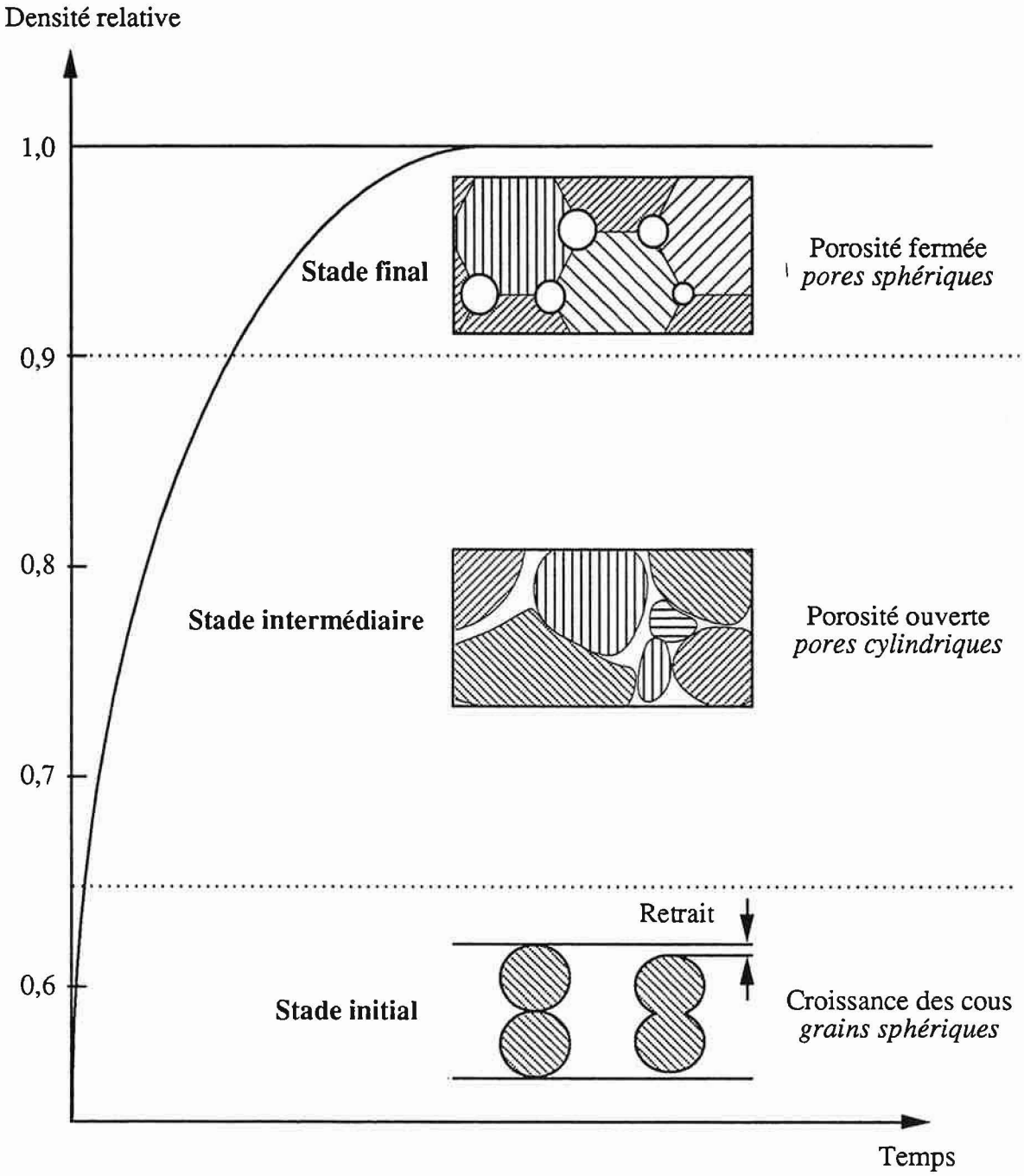


Fig I-1 : Evolution du retrait et de la porosité au cours des différents stades de frittage.

Le frittage sous charge permet aussi d'envisager un certain contrôle de la microstructure du produit fritté en limitant par exemple la croissance des grains. Cet aspect sera étudié dans le cas d'une alumine (voir Chap. V).

Enfin sous certaines conditions, le frittage sous charge peut engendrer simultanément frittage et réaction dans un système donné ; l'élaboration d'un composite à base d'alumine (Chap. VI) par frittage réactif est rendue possible à basse température grâce à l'utilisation conjuguée d'un ajout activant le frittage et de la pression appliquée.

Il est à noter que pour certains types de matériaux anisotropes, l'effet de la pression peut engendrer une forte texturation de l'échantillon.

3. DIFFERENTS STADES DE DENSIFICATION

Quel que soit le type de frittage, on considère généralement trois étapes de densification (Fig I-1) transformant un comprimé de poudre en un solide à faible porosité. Ces trois étapes orientent l'évolution du système vers une réduction de l'énergie de surface (surface libre des particules puis surface des pores). Nous allons décrire ces différentes étapes.

3.1. STADE INITIAL

On assiste à une variation rapide de la densité due à l'application de la pression sur l'échantillon jusqu'à un taux de densification de 65 % (Fig I-1). La densification est provoquée par le réarrangement des grains au sein du matériau puis par la formation et la croissance des cous entre particules en contact (mécanisme d'évaporation-condensation). Du fait d'une porosité initiale importante, la pression appliquée à l'échantillon est très mal répartie au sein du matériau ; elle peut engendrer de fortes pressions au niveau de certains points de contact entre les grains et induire à ces endroits des fracturations et des glissements de grains susceptibles d'accroître la densification.

Dans cette première étape, nous sommes en présence d'une porosité ouverte.

3.2. STADE INTERMEDIAIRE

Au cours du stade intermédiaire, le taux de densification varie de 65 % à 90 % (Fig I-1). La porosité est toujours ouverte, elle se présente sous la forme d'un réseau de canaux reliant les pores. Dans cette étape interviennent des mécanismes de frittage, soit par diffusion de matière, soit par écoulement plastique ou visqueux. Ces mécanismes seront décrits dans le paragraphe 4.

3.3. STADE FINAL

Dans cette étape, le taux de densification supérieur à 90 % évolue plus lentement et la porosité est fermée (Fig I-1). Les mécanismes de frittage qui interviennent sont basés sur le remplissage des pores isolés par écoulement de matière avec peu de variations de distance entre les particules.

Dans le cas de frittage sous charge, plusieurs mécanismes différents peuvent se produire simultanément ; cela laisse entrevoir la difficulté de trancher sur la prédominance d'un mécanisme par rapport aux autres. Ces différents stades qui correspondent à des organisations très différentes de la matière rendent impossible la modélisation du frittage avec un seul modèle qui engloberait les trois stades. Les modèles développés dans la littérature s'attachent donc à l'une de ces étapes.

4. MECANISMES MIS EN JEU AU COURS DU FRITTAGE

Ces trois étapes se retrouvent en frittage sans charge comme lors du frittage sous pression. Dans ce dernier cas, les mécanismes mis en jeu voient leur importance modifiée par l'application d'une pression extérieure. La période du stade initial, par exemple, pour laquelle se produit un arrangement des grains par glissements grain sur grain ou par déformations plastiques, sera de plus courte durée.

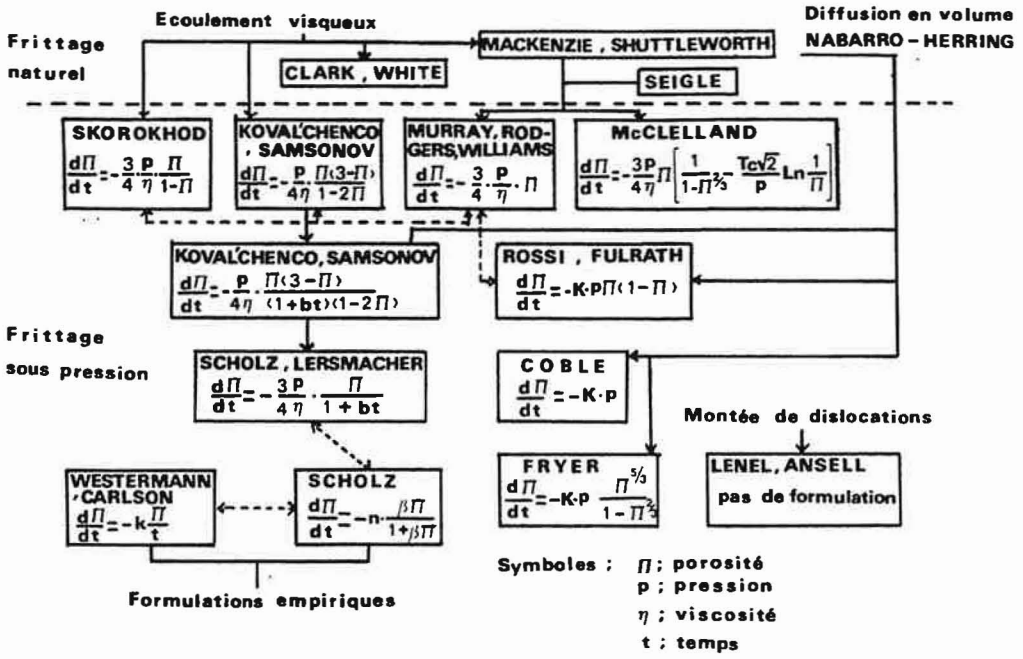


Fig I-2 : Formulation du frittage sous charge d'après PASTOR [PAS72].

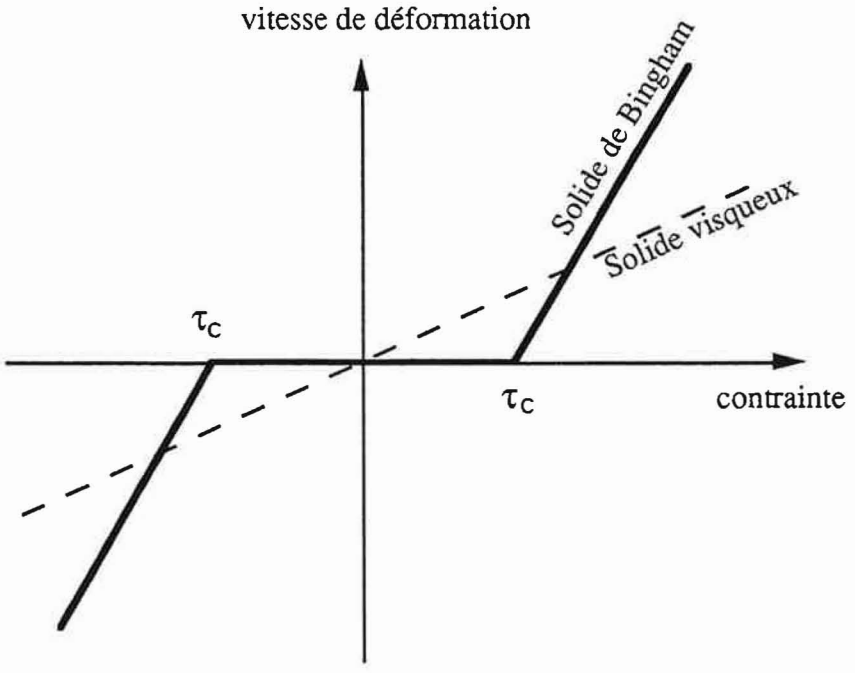


Fig I-3 : Relation entre la contrainte et la déformation pour un solide de Bingham.

Par contre, les phénomènes de déplacements des dislocations, soit par glissement, soit par montée, seront plus importants qu'en frittage naturel. Nous allons répertorier les différents mécanismes pouvant intervenir lors de la compression à chaud, et qui ont été proposés par plusieurs auteurs qui tentaient de modéliser le frittage sous charge.

4.1. HISTORIQUE

Les formulations les plus anciennes font appel à un mécanisme par écoulement de matière sous l'action des contraintes de compression extérieure pour expliquer l'élimination de la porosité. Différents modèles ont vu le jour suivant les lois d'écoulement adoptées; une revue complète (Fig I-2) a été effectuée par RAMQVIST [RAM66], PASTOR [PAS72], BRODHAG [BRO81, BRO83], et HAN [HAN84].

4.1.1. FORMULATION DE MURRAY

Le modèle de MURRAY [MUR54], issu du frittage naturel, est basé sur le mécanisme de frittage par écoulement plastique dans le cas d'un solide de BINGHAM ; il existe donc une scission critique τ_c au-dessous de laquelle le retrait est nul (Fig I-3).

L'échantillon est considéré comme un continuum solide inclus de pores fermés. La pression extérieure P, appliquée à la surface du compact, s'ajoute à la pression équivalente introduite par MACKENZIE et SHUTTLEWORTH [MAC49], $2\gamma/r$ due à la tension superficielle à l'intérieur d'un pore de rayon r ; ainsi la pression effective à l'intérieur du pore est égale à $2\gamma/r + P$. On suppose donc que la pression extérieure P est transmise de façon hydrostatique à travers le compact.

L'équation cinétique en frittage sous charge est la suivante :

$$\left(\frac{d\Pi}{dt}\right)_{P>0} = \left(\frac{d\Pi}{dt}\right)_{P=0} + \frac{3P}{4\eta}\Pi$$

où Π est la porosité fermée.

En compression à chaud, l'effet de la pression appliquée P prédomine : $P >> 2\gamma/r$ et $P >> \tau_c$ d'où l'expression simplifiée donnant la vitesse de disparition des pores :

$$\frac{d\Pi}{dt} = \frac{3P}{4\eta}\Pi$$

Ce modèle est applicable pour une porosité fermée.

4.1.2. FORMULATION DE Mc CLELLAND

Pour tenir compte de la variation de pression en fonction de la porosité, Mc CLELLAND propose la relation suivante [CLE61] :

$$P_{effective} = \frac{P}{1 - \Pi^{2/3}}$$

Elle traduit l'augmentation de la pression appliquée P lorsque la taille des pores diminue.

Mc CLELLAND en déduit l'équation cinétique :

$$\frac{d\Pi}{dt} = -\frac{3P}{4\eta}\Pi\left[\frac{1}{1 - \Pi^{2/3}} - \frac{\sqrt{2}.\tau_c}{P} . \mathrm{Ln}\frac{1}{\Pi}\right]$$

Cette formulation est souvent contestée puisqu'elle est en contradiction avec l'hypothèse de MURRAY sur la transmission hydrostatique de la pression.

4.1.3. FORMULATION DE KOVAL'CHENKO

Le mécanisme de frittage retenu est celui d'un écoulement visqueux volumique sous l'action des forces de tension superficielle et de la pression externe appliquée. D'autre part KOVAL'CHENKO prend en compte la variation de la viscosité volumique avec la porosité [KOV61] ; au cours du frittage, la vitesse de densification décroît avec la porosité. Il arrive à la formulation suivante :

$$\frac{d\Pi}{dt} = \frac{P}{4\eta}\frac{\Pi(3-\Pi)}{1-2\Pi} \qquad (1)$$

Il faut noter que ce modèle n'est valable que dans la phase finale du frittage, là où la porosité est relativement faible.

Pour les matériaux cristallins, le coefficient de viscosité en scission η n'est plus constant dans le temps. En utilisant l'expression de la viscosité trouvée par NABARRO-HERRING et en considérant une évolution parabolique de la taille moyenne des grains, KOVAL'CHENKO et SAMSONOV [KOV61] trouvent à partir de (1) la formulation suivante :

$$\frac{d\Pi}{dt} = -\frac{P}{4\eta_0(1+bt)}\frac{\Pi(3-\Pi)}{1-2\Pi}$$

4.1.4. FORMULATION DE SKOROKHOD

A partir de la théorie de FRENKEL (frittage par écoulement visqueux), SKOROKHOD donne une équation cinétique du frittage en compression uniaxiale :

$$\frac{d\Pi}{dt} = -\frac{3P}{4\eta}\frac{\Pi}{1-\Pi}$$

On peut remarquer que pour une porosité faible ($\Pi << 1$), cette formule se réduit à l'équation de MURRAY.

Toutes ces formulations donnent une description macroscopique du frittage mais elles ne permettent pas la distinction de tel ou tel mécanisme mis en jeu au cours du frittage.

4.2. MECANISMES DE DIFFUSION

Les formulations adaptées au frittage sous charge font intervenir une description microscopique de la nature des espèces qui diffusent, des sources, des puits de lacunes et des chemins de diffusion.

Le flux de diffusion entre la surface des pores et les joints de grains est traité comme un fluage de type NABARRO-HERRING ou COBLE. Les équations de départ donnant l'expression de la vitesse de déformation du matériau sont les suivantes :

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = \frac{10\ D_V \Omega \sigma}{3 r^2 RT}$$ dans le cas du fluage en volume de type NABARRO-HERRING

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = \frac{6\ D_G W \Omega \sigma}{r^3 RT}$$ dans le cas du fluage aux joints de grains de type COBLE

où D_V et D_G sont les coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains

W : l'épaisseur du joint de grain

Ω : le volume molaire

r : le rayon des grains

T : la température absolue

R : la constante de Boltzmann

Pour transposer ces équations de fluage dans le cas du frittage sous charge, il faut évaluer la contrainte σ réellement appliquée aux joints de grains en fonction de la pression extérieure et de la porosité. COBLE propose l'expression suivante :

$$\sigma = \frac{P}{1 - \Pi} \qquad (2)$$

En négligeant le terme de tension de surface devant P, on en déduit les équations cinétiques lors de l'élimination de la porosité ouverte à l'aide de la relation (2) :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{10\ D_V \Omega P}{3 r^2 RT}$$ diffusion en volume

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{6\ D_G W \Omega P}{r^3 RT}$$ diffusion aux joints de grains

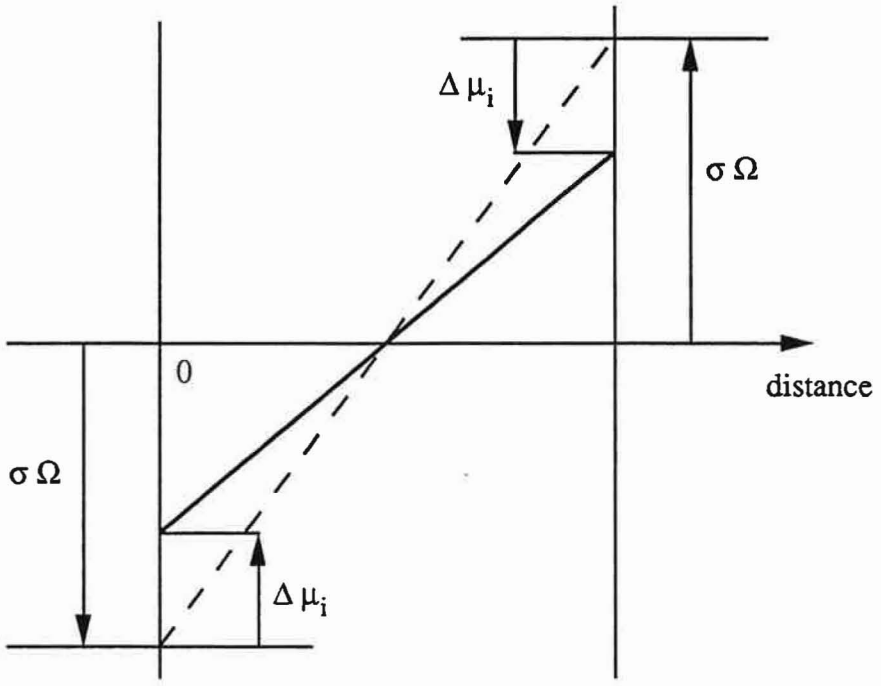


Fig I-4 : Gradient de potentiel chimique entre deux joints de grain avec une réaction d'interface non idéale.

On peut constater que la vitesse de densification varie linéairement avec la pression appliquée.

Par ailleurs, ces deux mécanismes peuvent être discernés expérimentalement par une étude des vitesses en fonction de la granulométrie; on a une évolution en r^{-2} pour une diffusion en volume et une évolution en r^{-3} pour une diffusion aux joints de grains.

4.3. MECANISMES DE REACTION D'INTERFACE

Le frittage met en jeu d'autres processus élémentaires telle que la réaction interfaciale d'une lacune dans un joint de grain.

GREENWOOD fut le premier à envisager que la réaction d'émission ou de précipitation d'une lacune au joint de grain puisse imposer sa vitesse au processus global [GRE70].

ASHBY propose un calcul plus complet dans le cas du fluage en supposant que le joint de grain peut être décrit en terme de dislocations [ASH72]. La réaction d'interface (émission ou précipitation) entraîne une variation d'enthalpie libre $\Delta\mu_i$ de la lacune.

Si dans le cas idéal, l'écart de potentiel chimique entre deux joints valait $\Delta\mu$, il devient maintenant $\Delta\mu - 2\,\Delta\mu_i$ (Fig I-4).

Si l'on considère que la propagation du défaut est linéaire et qu'elle impose sa vitesse à la diffusion, la vitesse de déformation varie avec le carré de la contrainte σ_G et est donnée par la réaction d'interface :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{k\, b_n^2\, M}{r}\, \sigma_G^2$$

où b_n est la composante normale du vecteur de Burgers des dislocations.

M est la mobilité d'une dislocation.

Dans le cas du frittage sous charge, la contrainte réelle aux joints de grains dépend de la densité relative ρ et de la pression appliquée P : $\sigma_G = f(\rho,P)$.

4.4. MECANISME DE DEFORMATIONS PLASTIQUES DANS LE GRAIN

Le matériau peut se déformer également par déformations plastiques des grains. Ces déformations plastiques nécessitent la génération et le déplacement par montée ou par glissement des dislocations ; chacune de ces étapes peut devenir l'étape limitante de la déformation.

D'après les calculs de WEERTMAN [WEE57], la vitesse de déformation prend les formes suivantes :

$\frac{d\varepsilon}{dt} = k\,\sigma_G^3$ dans le cas d'un contrôle par glissement des dislocations

$\frac{d\varepsilon}{dt} = k\,D_V\,\sigma_G^{4,5}$ dans le cas d'un contrôle par montée des dislocations

On remarque que la vitesse de déformation ne dépend pas de la taille des grains.

4.5. MECANISME DE GLISSEMENTS DES GRAINS

Lors d'une déformation par diffusion ou par déformations plastiques, les contraintes développées aux joints de grains doivent être résorbées par des glissements entre grains.

Si le glissement est plus lent que les autres processus, c'est lui qui impose sa vitesse. Les travaux menés par LANGDON [LAN70] et BEERE [BEE76] à haute température conduisent à une vitesse de déformation de la forme suivante :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{k\,D_G\,\sigma_G^2}{r^2\,R\,T}$$

Mécanismes	Exposant de contrainte **n**	Exposant de granulométrie **m**	Références
Déformation plastique des grains :			
- montée des dislocations	4,5	0	[WEE57]
- glissement des dislocations	3	0	[WEE57]
Diffusion :			
- en volume	1	2	[HER50]
- aux joints de grains	1	3	[COB63]
Réaction d'interface	2	2	[GRE70]
Glissements grain/grain	2	2	[LAN70]

Tab I-1 : Lois des vitesses $\frac{d\varepsilon}{dt} = A \frac{\sigma^n}{r^m}$ en frittage sous charge sans phase liquide.

Cette déformation s'ajoute à celle apportée par la diffusion ; le glissement aux joints de grains intervient donc en parallèle avec les étapes de diffusion.

4.6. RECAPITULATIF SUR LES MECANISMES EN FRITTAGE SOUS CHARGE

Les différents mécanismes décrits précédemment conduisent à une formulation générale de la vitesse de déformation sous la forme suivante :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A \frac{\sigma^n}{r^m}$$

La constante A dépend de la température, du module de cisaillement du matériau, du coefficient de diffusion (volume ou joint de grain), éventuellement de l'épaisseur du joint de grain et du vecteur de Burgers des dislocations.

La contrainte σ peut être soit assimilée à la pression extérieure, soit dépendre de la porosité instantanée de l'échantillon.

Les différents exposants possibles de contrainte et de granulométrie sont reportés dans le tableau (Tab I-1).

D'une façon générale, un certain nombre de processus (diffusion en volume, aux joints de grains, glissement ...) peuvent intervenir. On peut distinguer deux cas extrêmes :

- Les processus opèrent simultanément et indépendamment, on parle alors de mécanismes parallèles ou concurrents (diffusion en volume et aux joints de grains par exemple).

- Les processus élémentaires se déroulent les uns après les autres de façon consécutive, ce sont des mécanismes séquentiels (glissements des grains et déformations plastiques ou par diffusion).

L'allure des courbes de vitesse de densification va dépendre de l'arrangement temporel des étapes élémentaires (parallèles ou séquentielles). Suivant les domaines (de pression, de granularité, de température), envisagés, un processus régulera la vitesse de l'ensemble aux dépens des autres. Ainsi une analyse de l'influence de la pression et de la granulométrie sur les vitesses de densification doit permettre de remonter à l'étape élémentaire responsable de cette vitesse (le plus rapide pour des processus parallèles, la plus lente pour des processus en série).

5. CONCLUSION

Il semble difficile de croire que des courbes de densification en compression à chaud puissent mettre en évidence un mécanisme prépondérant ; deux constats permettent d'entrevoir cette difficulté :

- la similitude de certaines équations cinétiques bien que basées sur des mécanismes différents ;

- la superposition de plusieurs mécanismes (souvent à mi-chemin entre des processus séquentiels et/ou parallèles) mis en jeu au cours du frittage sous charge.

Les différents phénomènes qui se produisent lors du frittage sous charge (réarrangement, réaction, départ d'impuretés, ...) rendent encore plus difficile l'utilisation des modèles de façon prédictive. Ils permettent encore moins de choisir les paramètres d'élaboration (pression, température, vitesse de montée en température ou pression) capables de rendre optimum les caractéristiques microstructurales (taille des grains, forme et orientation des grains, ...) qui jouent un rôle essentiel sur les propriétés mécaniques et électromagnétiques.

Notre objectif n'est donc pas axé sur la recherche d'une théorie générale sur le frittage sous charge mais sur la connaissance des paramètres de frittage pour un meilleur contrôle de la fabrication et une meilleure maîtrise des propriétés ultérieures (mécaniques, thermomécaniques ...).

Dans cette optique, nous nous sommes attachés à améliorer la précision de la mesure du retrait des échantillons, du pilotage et de l'acquisition informatisée des données de la presse à chaud utilisée. Ces améliorations sont développées dans le chapitre qui suit.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ASH72 : **ASHBY M.F.** A first report on deformation-mechanism maps. *Acta Metall.*, 1972, Vol.20, p.887-897

BEE76 : **BEERE W.** The role of sequential processes in the hot pressing of copper/alumina. *Acta Metall.*, 1976, Vol.24, N°4, p.277-283

BRO81 : **BRODHAG C., BOUCHACOURT M., THEVENOT F.** La cinétique de la compression à chaud de céramiques spéciales. *Silicates Industriels*, 1981, p.91-101

BRO83 : **BRODHAG C.** Etude sur le bore et les composés interstitiels du bore alpha - Traitement infographique des cinétiques de frittage sous charge. *Thèse d'Etat de l'Université de Limoges présentée à Ecole des Mines de St-Etienne*, N° 83-27

CLE61 : **McCLELLAND J.D.** A plastic flow model of hot-pressing. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1961, Vol.44 , p.526

COB63 : **COBLE R.L.** A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. *J. Appl. Phys.*, 1963, Vol.34, p.1679-1682

GRE70 : **GREENWOOD G.W.** Metal borides. *Script. Mat.*, 1970, Vol.4, p.171-174

HAN84 : **HAN K.S.** Mécanismes de frittage - Application au frittage sous charge du nitrure d'aluminium. *Thèse de Docteur Ingénieur présentée à l'Université de Limoges* le 29 mars 1984.

HER50 : **HERRING C.** Effect of charge of scale on sintered phenomena. *J. Appl. Phys.*, 1950, Vol.21, N°4, p.301-3

KOV61 : **KOVAL'CHENKO M.S., SAMSONOV G.V.** Application of viscous flow theory to the question of sintering powders by hot pressing. *Porosh. Mat.*, 1961, Vol.2, p.3-13

LAN70 : **LANGDON T.G.** Grain boundary sliding as a deformation mechanism during creep. *Phil. Mag.*, 1970, Vol.22, N°178, p.689-700

MAC49 : **MACKENZIE J.K., SHUTTLEWORTH R.** A phenomenological theory of sintering. *Proc. Phys. Soc.*, 1949, Vol.62, p.833-852

MUR54 : **MURRAY P., RODGERS E.P., WILLIAMS A.E.** Practical and theoretical aspects of the hot pressing of refractory oxides. *Trans. Brit. Ceram. Soc.,* 1954, Vol.53, N°8, p.474-510

PAS72 : **PASTOR H.** La cinétique du frittage sous pression. *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.,* 1972, Vol.9, p.251-264

RAM66 : **RAMQVIST L.** Theories of hot pressing. *Powder Met.,* 1966, Vol.9, N°17, p.1-25

WEE57 : **WEERTMAN J.** Steady-state creep through dislocation climb. *J. Appl. Phys.,* 1957, Vol.28, N°3, p.362-367

CHAPITRE II

INFORMATISATION D'UN EQUIPEMENT DE PRESSAGE HAUTE-TEMPERATURE

Sommaire du chapitre II

INFORMATISATION D'UN EQUIPEMENT DE PRESSAGE HAUTE-TEMPERATURE

1. INTRODUCTION 47

2. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION INITIALE 47

2.1. EQUIPEMENT DE PRESSAGE 47

2.2. ELEMENT CHAUFFANT 49

2.3. AUTRES ELEMENTS 51

3. DISCUSSIONS SUR LES VALEURS DES DIFFERENTES MESURES 51

3.1. GRADIENT DE TEMPERATURE AU SEIN DE LA MATRICE 51

3.2. DILATATION ET FLUAGE DES POINCONS 53

4. FONCTIONNEMENT DES REGULATEURS 55

4.1. REGULATEUR DE TEMPERATURE 55

4.2. REGULATEUR DE PRESSION 57

5. MATERIELS CHOISIS POUR L'INFORMATISATION DE L'INSTALLATION 57

5.1. CARTE D'ACQUISITION KEITHLEY 570 57

5.2. OUTIL INFORMATIQUE ASYST 59

6. AMELIORATIONS APPORTEES AU SYSTEME INITIAL 59

6.1. MEMORISATION DE LA MESURE DE DEPLACEMENT 59

6.2. RELAIS ACTIVES PAR PROGRAMMATION 61

6.3. ECHANTILLONNAGE ET TRACES SIMULTANES 63

7. ORGANIGRAMME DU PROGRAMME D'ACQUISITION AVEC VISUALISATION EN TEMPS REEL 63

8. TRAITEMENT DES DONNEES 65

9. CONCLUSION 67

ANNEXE II-1 69

ANNEXE II-2 75

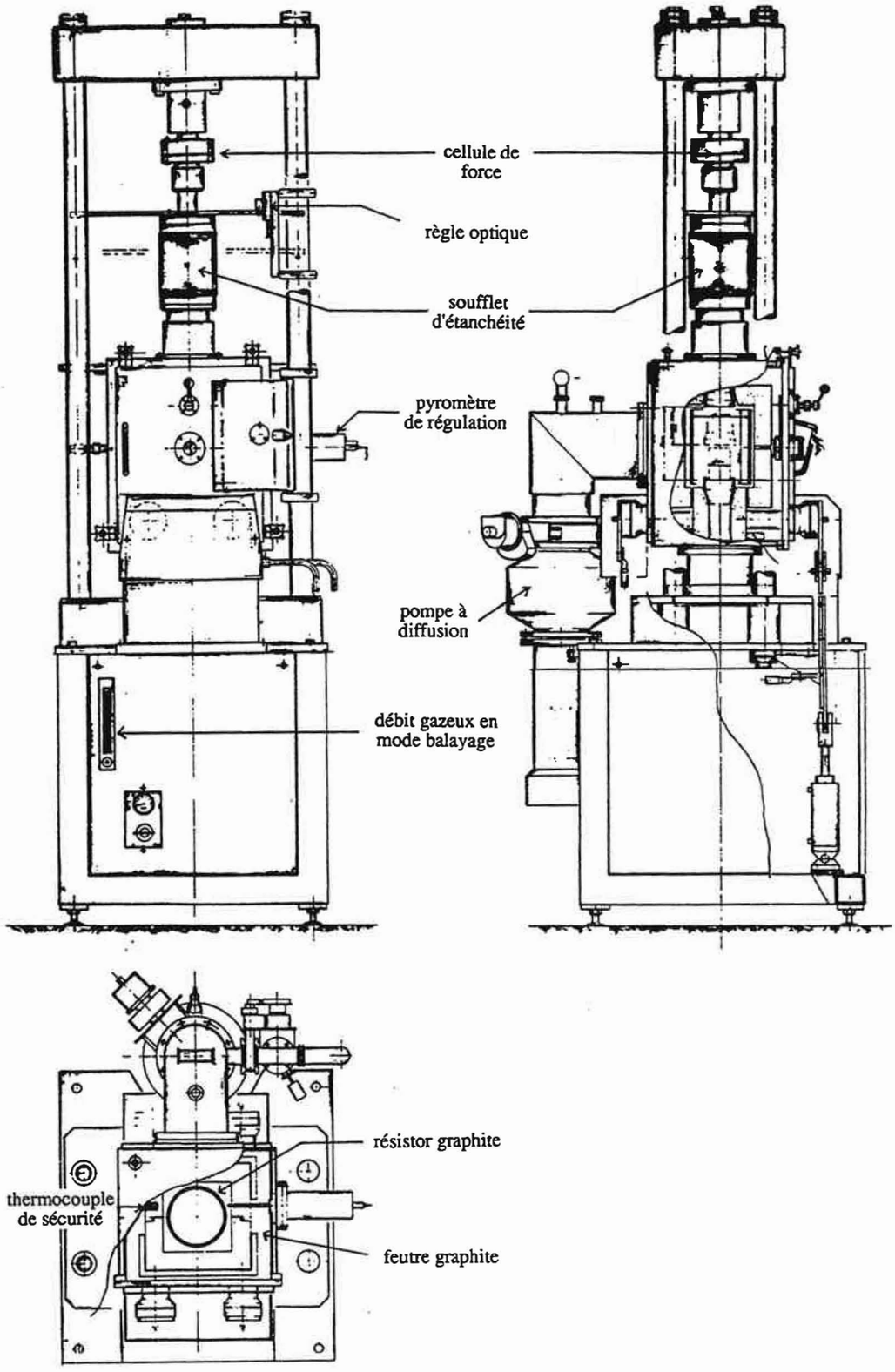


Fig II-1 : Description générale de l'équipement de pressage haute-température.

1. INTRODUCTION

Notre laboratoire a développé l'étude de frittage de céramiques par compression à chaud. L'importance prise par cette technique nous a conduit à l'achat d'une deuxième presse à chaud disposant d'avantages sur un certain nombre de points jugés faibles sur la première installation ; ces points faibles sont les suivants :

- la taille trop petite des échantillons pour un certain nombre de tests mécaniques fondamentaux pour les céramiques (flexion quatre points par exemple)

- le système d'étanchéité insuffisant pour permettre un vide poussé, ce qui entraîne un vieillissement accéléré du résistor en graphite

- le réglage de la pression exercée sur l'échantillon peu fiable du fait des incertitudes dues au frottement.

L'objectif consiste à développer un logiciel pour piloter cette nouvelle installation. Le programme assurera non seulement la régulation et l'acquisition des données mais permettra également le suivi en temps réel de l'évolution des différents paramètres (température, pression, déplacement).

2. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION INITIALE

2.1. EQUIPEMENT DE PRESSAGE

L'équipement de pressage haute température se compose d'un ensemble hydraulique donnant une force maximale de 100 kN ; on atteint ainsi des pressions de l'ordre de 50 MPa sur des échantillons de diamètre 50 mm.

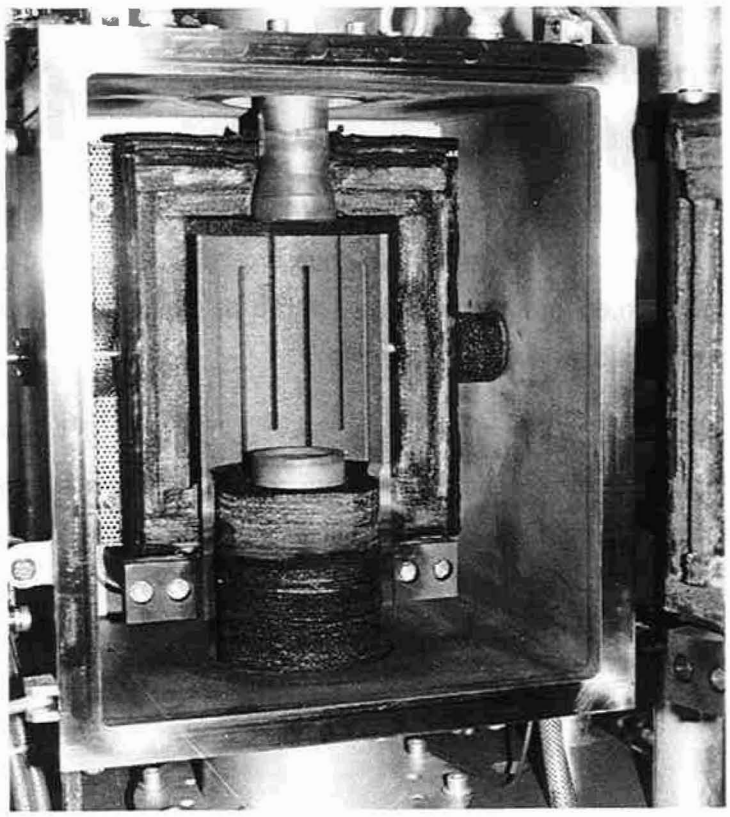


Fig II-2 : Intérieur du four contenant deux poinçons et un résistor en graphite.

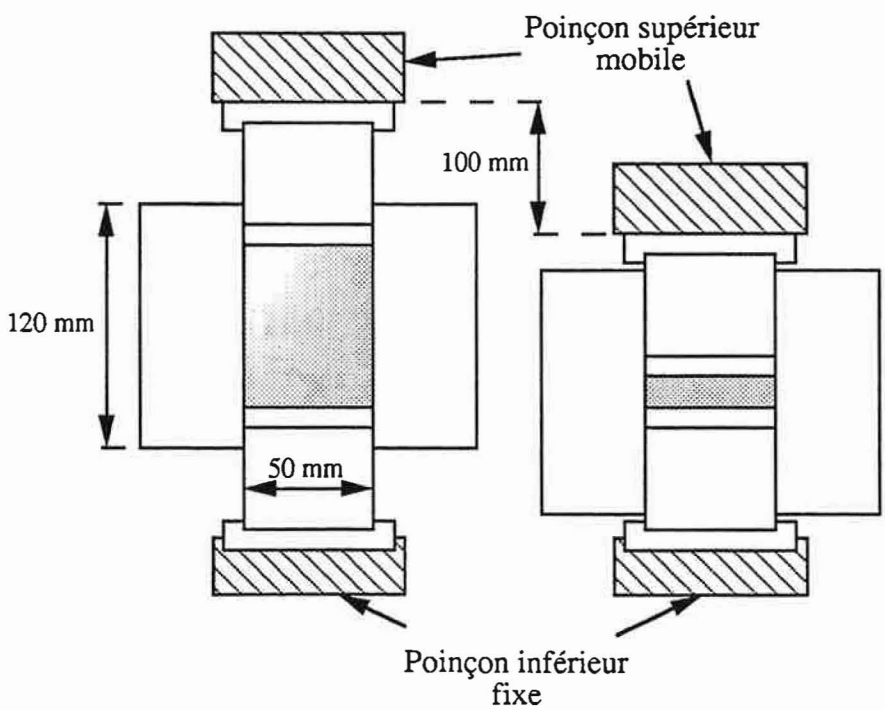


Fig II-3 : Pressage de type simple effet (seul le piston supérieur est mobile) avec une matrice flottante.

L'ensemble hydraulique est associé à un capteur d'effort (Fig II-1) dont la précision est 0,2 % de la pleine échelle. Un limiteur de pression à commande proportionnelle interdit toute surpression en cours de fonctionnement et joue ainsi son rôle de sécurité en cas d'anomalies.

2.2. ELEMENT CHAUFFANT

L'équipement comporte également un élément chauffant en graphite qui peut fournir à l'intérieur du four une température maximale de 2200°C. Cet élément chauffant alimenté en courant continu - basse tension - est composé de deux demi-cylindres en graphite (Fig II-2). Le four comporte une zone latérale de chauffe. Les passages de courant haute intensité refroidis par eau se font par l'intermédiaire de blocs de connexion. L'isolation thermique est réalisée à partir de feutres de graphite. Le four est équipé de deux systèmes de mesures de température :

- un pyromètre de régulation (Fig II-1) composé d'un empilement de monocristaux graphite ; la température mesurée est fonction de la dilatation totale de ces pastilles de monocristaux. En dépit de sa grande fragilité, ce système de mesure envoie des lectures reproductibles car il n'existe pas de dérive en fonction du temps ni d'hystérèse entre les courbes de montée et de descente en température. La précision des mesures est conditionnée par la qualité de l'étalonnage du pyromètre.

- un thermocouple de sécurité (Fig II-1) en Tungstène-Rhénium (Type C) dont la mesure conditionne l'ouverture du four.

L'intérieur du four présente deux poinçons en graphite (Fig II-2), seul le poinçon supérieur est mobile, les essais se feront donc en pressage de type simple effet mais avec une matrice flottante. La course du poinçon supérieur est de 100 mm (Fig II-3) avec une distance minimale entre poinçons de 10 mm permettant ainsi le frittage de poudres céramiques de masse supérieure à 100 g. Le déplacement du poinçon mobile est visualisé sur un compteur à affichage digital. Le passage coulissant supérieur est formé d'un soufflet d'étanchéité en acier inoxydable (Fig II-1).

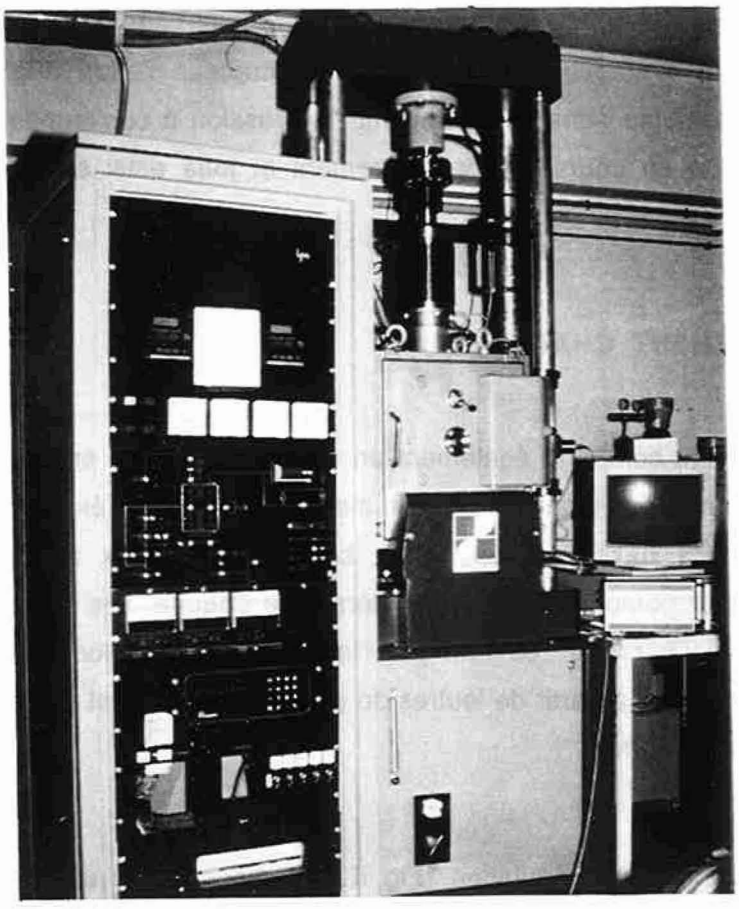


Fig II-4 : Différents organes de l'installation (armoire électrique, équipement de pressage et ordinateur).

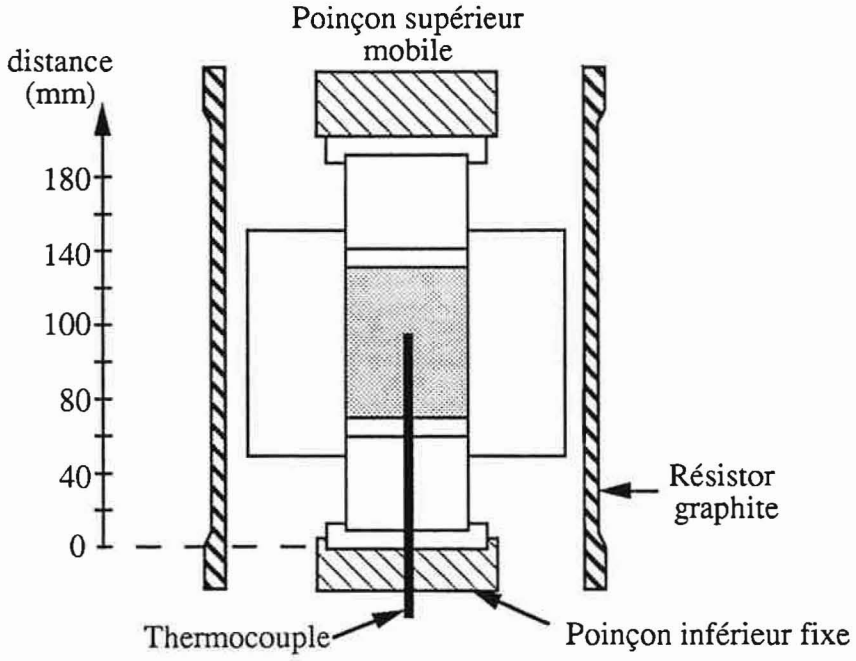


Fig II-5a : Définition de la distance par rapport au poinçon fixe pour évaluer la variation de température axiale.

2.3. AUTRES ELEMENTS

L'installation se compose également d'une armoire électrique donnant l'état instantané des différents organes de l'installation par l'intermédiaire d'un tableau synoptique lumineux. Un automate programmable assure l'ensemble des automatismes de l'installation. La régulation en température et en force est assurée par deux régulateurs numériques (Fig II-4).

L'atmosphère de fonctionnement est soit un gaz neutre en balayage (débit variable); soit le vide poussé (< 10^{-5} torr*) par l'intermédiaire d'une pompe à diffusion d'huile.

3. DISCUSSIONS SUR LES VALEURS DES DIFFERENTES MESURES

La mesure de température doit être prise avec beaucoup de précaution. La pyrométrie à dilatation de monocristaux donne une mesure de température à la surface de la matrice qui sert au pilotage de la régulation. L'installation permet également une visée pyrométrique axiale à travers le poinçon inférieur jusqu'à 1 mm de la surface de l'échantillon au moyen d'un pyromètre à disparition de filament. Cette mesure, plus proche de la température réelle de l'échantillon, permet une correction de la valeur de régulation.

3.1. GRADIENT DE TEMPERATURE AU SEIN DE LA MATRICE

A l'aide d'un thermocouple Chromel-Alumel (type K) nous avons mesuré la variation de température le long de l'axe des poinçons (Fig II-5a). Malgré des fuites thermiques axiales vers les poinçons, la température est homogène au centre du résistor (Fig II-5b) ; le gradient thermique est de l'ordre de 10°C pour 80 ≤ distance ≤ 120 mm. Comme l'épaisseur des échantillons est dans la plupart des cas inférieure à 40 mm, la bonne mise en place de l'échantillon au sommet des courbes est suffisant pour éviter tout gradient de température et donc toute inhomogénéité de densification.

---

* 1 torr = 1 mm Hg = 133,3 Pa

3.2. DILATATION ET FLUAGE DES POINCONS

La mesure du déplacement ne correspond pas directement à la variation de la hauteur de l'échantillon. Pour séparer le déplacement parasite dû à la dilatation et au fluage des poinçons en graphite du retrait réel de l'échantillon, il, faut opérer un étalonnage avec des essais à blanc.

Nous avons mis en évidence, en opérant sur quatre essais à blanc (Fig II-6), une relation donnant le déplacement intrinsèque des poinçons en fonction de la température (pour $T \geq 1000°C$) et de la pression appliquée sous la forme suivante :

$$Depl\ (T,p) = \alpha\ (T - T_o) + \beta\ (P - P_o) + \gamma$$

avec $T_o = 1450°C$; $P_o = 10$ MPa

$\alpha = -\ 2{,}4.10^{-3}$ mm/°C

$\beta = 52{,}2.10^{-3}$ mm/MPa

$\gamma = -\ 2{,}066$ mm

Le retrait des poinçons pour différentes températures et changement de pression nous permet de calculer les valeurs de retrait pour toutes les températures supérieures à 1000°C et inférieures à 1700°C.

Par exemple un essai effectué à 1500°C sous 10 MPa donne une dilatation des poinçons de - 2,19 mm. Il faut noter que cette dilatation est négative car le retrait des échantillons est choisi positif.

Théoriquement, trois essais à blanc suffisent pour déterminer les trois constantes α, β et γ. En fait, le quatrième essai a permis de valider le modèle linéaire choisi à priori. Au dessus de 1700°C, des phénomènes de déformation plastique du graphite rendent difficile ce calcul.

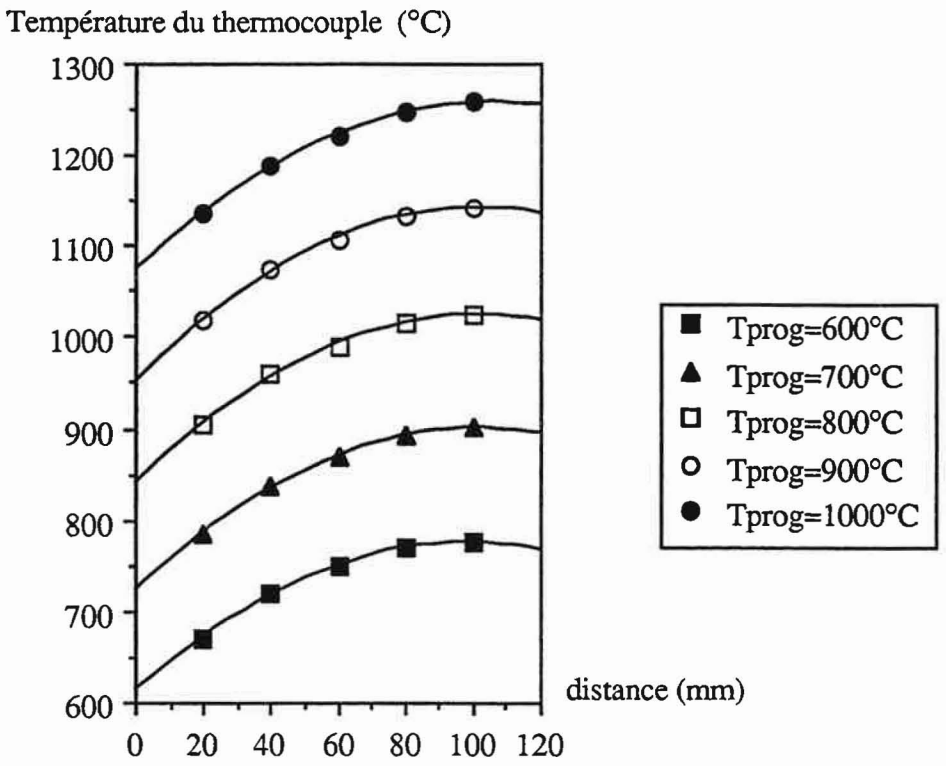


Fig II-5b : Mise en évidence du gradient thermique dans l'axe des poinçons.

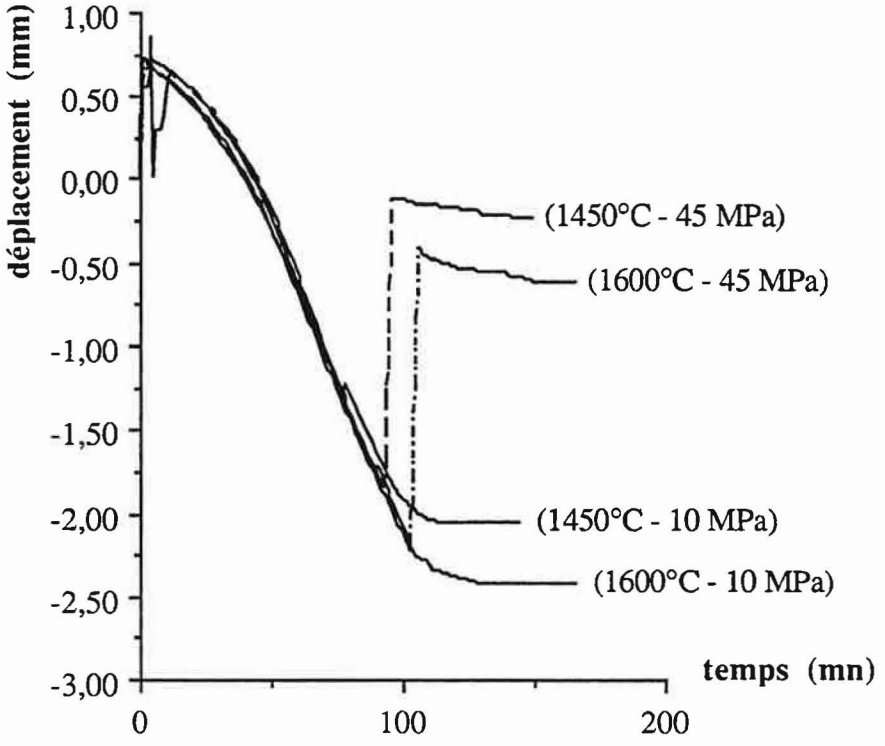


Fig II-6 : Déplacement du poinçon supérieur en fonction de la température et de la pression appliquée.

Ainsi, il est possible, en prenant en compte le fluage des poinçons en graphite dû à la pression et la dilatation due à la température, de recalculer la densité de l'échantillon à tout moment de l'essai.

4. FONCTIONNEMENT DES REGULATEURS

L'ensemble de la régulation four-presse se compose de deux régulateurs numériques fonctionnant en proportionnel avec correction automatique de statisme (Fig II-4). Ce dispositif permet de bénéficier des avantages d'une régulation en proportionnel pur (stabilisation rapide, simplicité de réglage) et permet également de réduire, voire d'annuler l'écart de statisme.

Ainsi pour chacun des régulateurs, deux paramètres seulement sont non nuls :

- X_p : paramètre de réglage de la bande proportionnelle (X_p = 0 % correspond au fonctionnement en régulation en instantané : tout ou rien).

- C_S : paramètre de correction automatique de statisme.

$$C_S = \frac{\varepsilon . 10000}{X . X_p} \text{ où } \varepsilon = |W_1 - X| \text{ ; X représente la mesure et } W_1 \text{ la consigne}$$

Ce paramètre est mis hors service si $C_s = 0$.

4.1. REGULATEUR DE TEMPERATURE

Il est équipé d'une consigne d'alarme W_2 asservie symétrique à la consigne de régulation W_1 : si la mesure dépasse la valeur $W_1 \pm W_2$, le programme est arrêté momentanément et ne repartira que lorsque la température sera dans l'intervalle $W_1 \pm W_2$.

Une consigne d'alarme W_3 interdit le repompage des gaz ou l'entrée d'air pour une température supérieure en général à 70°C.

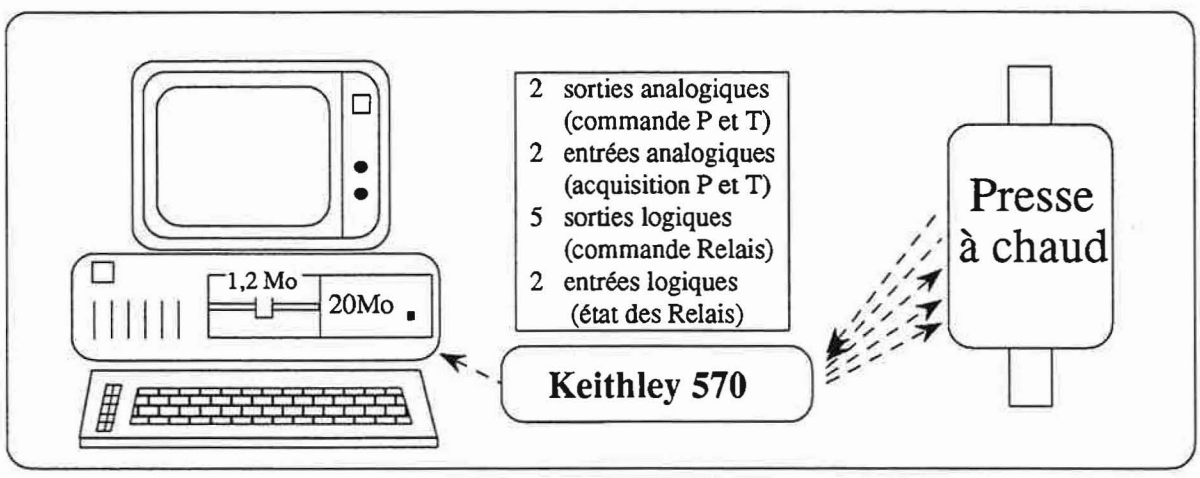


Fig II-7 : Pilotage et acquisition des données à l'aide de l'interface Keithley.

Enfin une consigne locale W_L vérifiant $W_1 = W_L + W_E$ (W_1 est la consigne de régulation et W_E la consigne extérieure) permet de modifier si nécessaire la température de palier.

4.2. REGULATEUR DE PRESSION

La consigne d'alarme W_2 a été mise hors service pour éviter des arrêts programme trop fréquents. La consigne de limitation de pression W_3 doit être réglée correctement avant chaque essai afin de jouer son rôle de sécurité en cas d'anomalies (surpression, stabilisation difficile ...).

5. MATERIELS CHOISIS POUR L'INFORMATISATION DE L'INSTALLATION

Pour piloter cette installation à partir d'un ordinateur PC386 il faut soigner l'interface presse-ordinateur et développer un logiciel permettant le pilotage des paramètres température et pression, et l'acquisition des données avec affichage graphique en temps réel.

5.1. CARTE D'ACQUISITION KEITHLEY 570

Cette carte (Fig II-4) assure l'envoi et l'acquisition des données à l'aide d'un convertisseur Analogique/Numérique 12 bits (Fig II-7). Voici la description des entrées et sorties utilisées :

- 2 entrées analogiques pour les acquisitions pression et température

- 2 entrées logiques donnant l'état des relais "arrêt" (arrêt définitif du programme de commande suite à un défaut) et "attente" (arrêt momentané du programme dû à un écart mesure-consigne trop important).

- 2 sorties analogiques pour les commandes pression et température

- 5 sorties logiques pour la commande des relais vide, gaz, chauffe, montée vérin et descente vérin.

5.2. OUTIL INFORMATIQUE ASYST

Le langage de programmation adopté est ASYST qui est particulièrement adapté à l'analyse et la visualisation des données en temps réel. Les tableaux sont traités comme des entités simples : les opérations entre tableaux se font en une seule étape. Les données numériques sont facilement converties en courbes.

La configuration ASYST donne accès à un environnement informatique adapté au matériel et aux exigences de l'utilisateur. Cette configuration s'effectue par sélection des options matériels et logiciels données dans le menu de configuration ; dans notre cas, les options chargées pour la configuration du programme de commande sont par exemple ACQK500.89V (qui supporte le système d'acquisition de données série 570 Keithley) et ACQUIS.80V (qui contient toutes les commandes ASYST de conversions A/D, D/A ainsi que les E/S numériques). La sauvegarde d'une version ainsi personnalisée est réalisée par simple nomination.

6. AMELIORATIONS APPORTEES AU SYSTEME INITIAL

6.1. MEMORISATION DE LA MESURE DE DEPLACEMENT

Le système de mesure initial est constitué d'une règle optique couplée à un compteur (Fig II-4). En déplaçant la règle formée d'un réseau de traits (pas de gravure : 20 µm) par rapport à un réticule palpeur, les cellules photo-électriques génèrent deux signaux sinusoïdaux déphasés de 90° et un signal de référence. Ces signaux de sortie sont amplifiés, interpolés et finalement comptés avec le signe exact dans le compteur. La précision de mesure est de 3 µm sur une course de 120 mm soit la course maximale du poinçon supérieur.

L'amélioration apportée à l'installation initiale consiste à mémoriser les valeurs lues sur le compteur à affichage digital, les transmettre à l'ordinateur avec la plus grande fiabilité et la meilleure précision possible au cours du temps. Pour ces raisons de qualité, nous avons opté pour une transmission série RS-232 qui permet de vérifier le bon déroulement de la transmission par l'intermédiaire d'un bit de parité et supprime tout risque de pertes de données.

L'utilisation de cette transmission permet une liaison directe compteur-ordinateur sans passer par la carte Keithley.

Nous avons également choisi un mode de mémorisation par impulsion (mémorisation effective $\leq 0{,}8\ \mu s$) plutôt que par activation d'un contact (mémorisation effective $\leq 5\ \mu s$) pour une plus grande rapidité d'enregistrement.

Du côté ordinateur, la démarche conduisant à la bonne réception des valeurs de déplacement est la suivante :

- déclaration d'un tableau de chaîne de caractères comme "buffer" de réception
- conversion en nombres réels
- réception des réels dans un tableau de dimension variable.

6.2. RELAIS ACTIVES PAR PROGRAMMATION

L'installation initiale possédait un émetteur de programmes dont un programme logique de commutation de relais. Ce système étant remplacé par l'ordinateur, il a fallu munir l'interface Keithley 570 d'une carte relais de puissance (500-PCM3) supportant cinq blocs relais 60V DC (500-ODC 1) pour l'activation du vide, du gaz, de la chauffe, de la montée ou la descente du vérin. La commande des relais se fait par l'intermédiaire des sorties digitales. Nous avons également doublé la commande des relais par des interrupteurs manuels (Fig II-4) pour avoir la possibilité de débrayer certains relais au cours d'un essai programmé.

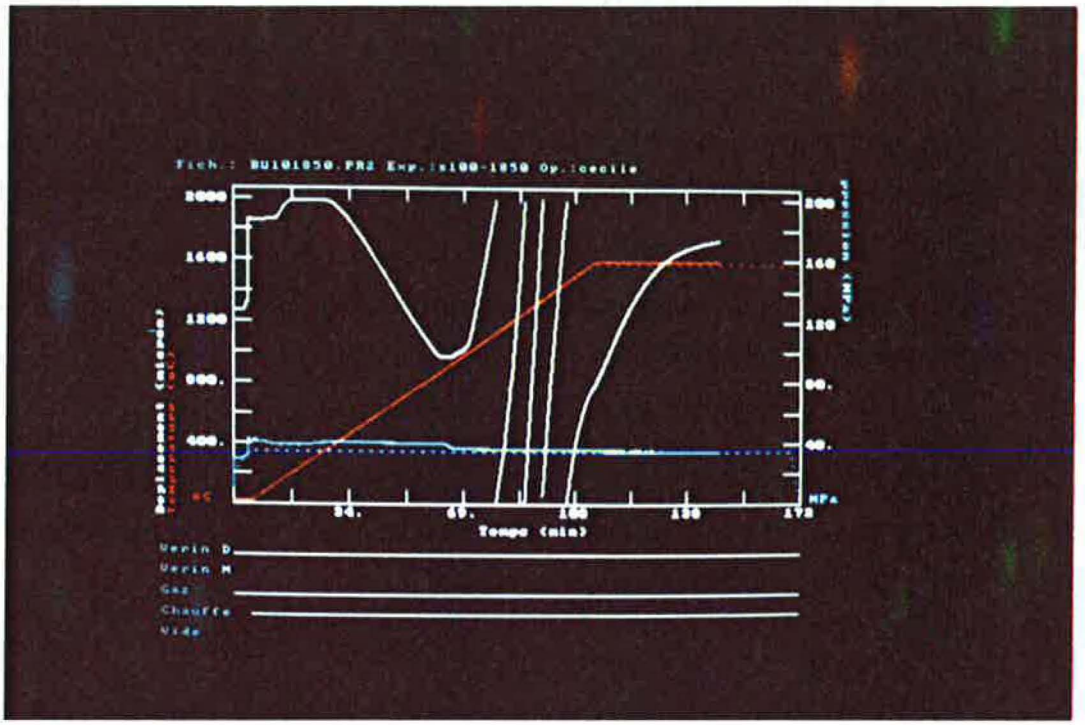


Fig II-8 : Visualisation en temps réel des données (température, pression et déplacement) et état des relais (vide, gaz, vérin, etc ...). Le cycle programmé est rappelé en traits pointillés.

6.3. ECHANTILLONNAGE ET TRACES SIMULTANES

Le programme d'acquisition prévoit simultanément la visualisation des données (température, pression, déplacement) sur écran (Fig II-8) et leur sauvegarde dans un fichier résultat.

Pour ce faire, les données sont collectées pendant que d'autres instructions exécutent simultanément les autres fonctions. ASYST effectue ce travail en divisant le temps ordinateur en tâches d'acquisition en "arrière-plan" et en exécutant des mots en "avant-plan" ; les données peuvent être activement saisies dans un tableau d'arrière-plan, tandis qu'un autre tableau effectue le tracé en avant-plan. Pour que les opérations aient un sens, ces deux tableaux ne doivent pas être les mêmes. Donc la saisie arrière-plan/avant-plan exige deux tampons en alternance, l'un recevant les données de l'extérieur, et l'autre stockant celles à tracer. Quand le tampon d'acquisition est plein, il devient le tampon de tracé, et le tampon précédemment de tracé devient le récepteur de données nouvelles.

Ainsi le programme de commande permet le suivi en temps réel de l'évolution de la température, du retrait et de la pression.

7. ORGANIGRAMME DU PROGRAMME D'ACQUISITION AVEC VISUALISATION EN TEMPS REEL

Cet organigramme (Fig II-9) met en évidence la structure interne du programme de commande (voir Annexe II-1 pour plus de détails), en particulier les conditions successives amenant à l'acquisition des différentes mesures.

La commande et l'acquisition des données se font segment par segment. En début de chaque segment, les relais désirés (gaz ou vide, montée ou descente du vérin, etc ...) sont activés par programmation. Le programme procède également à cet instant au calcul de la période d'acquisition égale ou supérieure à une seconde selon la durée du segment. Pour un segment donné, plusieurs tests sont effectués :

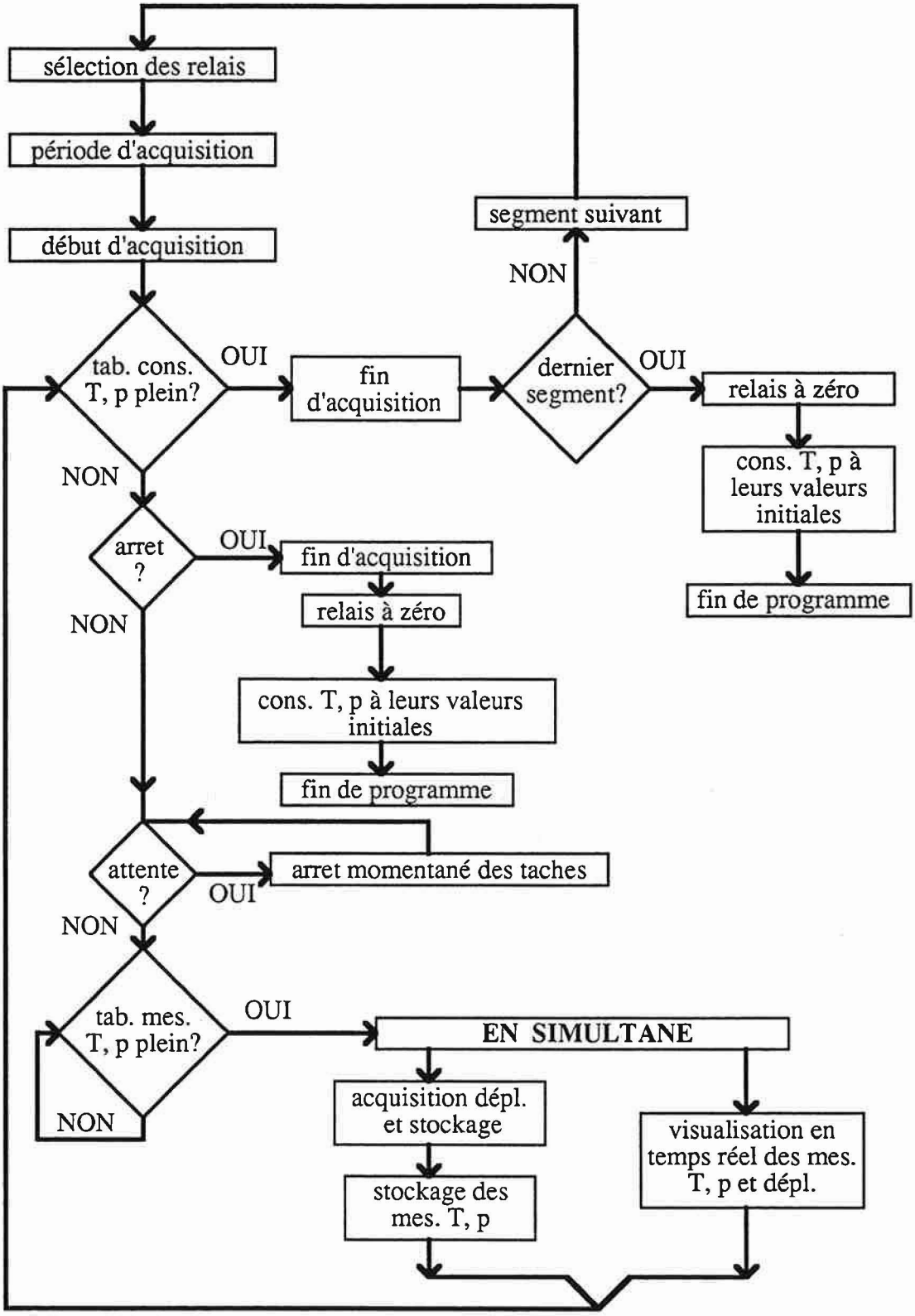


Fig II-9 : Organigramme amenant la commande et l'acquisition des données avec visualisation en temps réel.

- les consignes du segment sont-elles toutes envoyées ?

Si oui, on passe au segment suivant ou à l'arrêt du programme selon le segment considéré.

Si non, on effectue simultanément l'enregistrement sur disque et l'envoi sur écran des différents paramètres (température, pression et déplacement).

- les tâches sont-elles momentanément interrompues ?

Si oui, on est en présence d'un écart trop important entre consigne et mesure de température.

Si non, on assiste à un bon suivi du programme de commande.

- les tâches sont-elles définitivement interrompues ?

Si oui, on se trouve face à un défaut majeur (coupure de courant, coupure d'eau, bouteille de gaz vide, etc ...); le programme est stoppé.

Si non, on continue à effectuer l'enregistrement et l'envoi des mesures de température, pression et déplacement.

8. TRAITEMENT DES DONNEES

Les fichiers résultats sont traités par ASYST à l'aide d'un programme de dépouillement (voir Annexe II-2) qui calcule entre autres la vitesse de densification de l'échantillon. Ces fichiers sont ensuite traduits au format WKS de Lotus 123. Les graphiques sont générés directement par Lotus sur table traçante ou transférés sous format Macintosh en vue d'intégration dans les publications.

9. CONCLUSION

La mise en place de la nouvelle installation de pressage haute température a nécessité l'élaboration de logiciels permettant la régulation et l'acquisition des données sur ordinateur.

L'informatisation de l'installation au moyen du langage de programmation ASYST s'est axée sur trois points principaux :

- la mémorisation du déplacement par une transmission directe presse-ordinateur avec une très grande fiabilité de réception des données.

- l'activation de relais par programmation pour la commande, à partir de l'ordinateur, de la mise sous vide ou sous gaz de l'enceinte, du démarrage de la chauffe et du déplacement de poinçon supérieur.

- l'acquisition des données avec visualisation en temps réel sur écran de contrôle de l'évolution des différents paramètres.

Enfin un programme de dépouillement par ASYST permet une exploitation des données cinétiques facilement transposables en graphiques.

ANNEXE II-1 : PROGRAMME DE COMMANDE ET D'ACQUISITION DES DONNEES AVEC VISUALISATION EN TEMPS REEL

```
ECHO.OFF

\ déclarations des variables

INTEGER SCALAR #Pairs \ nombre de lignes programme commande
INTEGER SCALAR lo \ numéro de ligne du buffer Mes.TF
INTEGER SCALAR co \ introduit pour le tracé déplacement
INTEGER SCALAR c1 \ introduit pour le tracé déplacement
INTEGER SCALAR II \ nb de mesures dans segment de commande
INTEGER SCALAR Vitesse \ introduit pour période d'acquisition
INTEGER SCALAR min \ durée de la manip en minutes
INTEGER DIM[ 1 , 2 ] ARRAY b1 \ premier tampon de données
INTEGER DIM[ 1 , 2 ] ARRAY b2 \ second tampon de données
\ INTEGER DIM[ 1 , 3 ] ARRAY b1
\ INTEGER DIM[ 1 , 3 ] ARRAY b2
DIM[ 3 ] ARRAY Holdit \ buffer sortie #Pairs & diamètre matrice
DIM[ 15 ] ARRAY Coupure \ indique arrêt momentané dans segment
TOKEN Consig.TF \ consignes de T et F envoyées aux régulateurs
TOKEN Mes.TF \ buffer mesures de T et F
\ TOKEN Mes.TFTr \ buffer mesures de T, F et Tr (T°thermocouple)
TOKEN Depl \ buffer mesure du déplacement
TOKEN Temps \ buffer temps
REAL SCALAR MCom \ durée d'un segment en secondes
REAL SCALAR Gain.T \ étalonnage Température
REAL SCALAR Gain.F \ étalonnage Force
REAL SCALAR Diam \ diamètre de la matrice
REAL SCALAR Const \ conversion pression en Force
REAL SCALAR var1 \ étalonnage consigne en Température
REAL SCALAR var2 \ étalonnage consigne en Température
REAL SCALAR var3 \ étalonnage consigne en Force
REAL SCALAR var4 \ étalonnage consigne en Force
REAL SCALAR Cof \ changement d'échelle en pression
REAL DIM[ 2 ] ARRAY Depo \ valeurs déplacement sur écran
DIM[ 15 , 5 ] ARRAY tTpR \ crée buffer valeurs tTpR (temps-
\ T°-pression-Relai-période acquisition) pour prog. commande
DIM[ 1 , 12 ] STRING.ARRAY asc.vals \ buffer de réception du
                                    \ déplacement via RS232
25 STRING Nom.Op \ nom de l'opérateur
40 STRING Nom.Exp \ titre de l'expérience
40 STRING Titre1 \ titre de l'axe des x
40 STRING Titre2 \ titre de l'axe des y
25 STRING Filename \ nom du fichier résultats
12 STRING Date.jour \ date de la manip
8 BINARY.FORMAT
COLOR.ON

\ Définition de fenêtres d'affichage

23 1 24 21 WINDOW {Don} \ clés pour les données
23 25 24 35 WINDOW {Graphic} \ clés pour les graphiques
23 39 24 66 WINDOW {Fich} \ clés pour les fichiers
23 70 24 77 WINDOW {Out} \ clé de sortie
0 0 0 79 WINDOW {Lignehaut} \ ligne.titre en haut écran
2 34 15 79 WINDOW {Repertoire} \ listing du répertoire
20 0 21 79 WINDOW {Lignebas} \ ligne du bas.
0 0 24 79 WINDOW {Def-1} \ écran
10 0 21 79 WINDOW {Commentaire} \ commentaires

\ Définition de fenêtres graphiques

.0 .0 VUPORT.ORIG
.97 .98 VUPORT.SIZE
VUPORT Fenetre.graph


\ Définition de la fenêtre entrée de données mode (MANUAL)

{[]DATA} 2 0 15 32 SET.WINDOW {DEF}
{[]PROMPT} 17 0 20 79 SET.WINDOW {DEF}
{[]INSERT} 24 0 24 35 SET.WINDOW {DEF}
{[]STATUS} 24 37 24 67 SET.WINDOW {DEF}

\ ***********************************************
\ ************* Initialisations valeurs *****************
\ ***********************************************

1.6384 Gain.T := \ étalonnage Température (4096/2500)
0.4096 Gain.F := \ étalonnage Force en daN (4096/9999)
20 Vitesse := \ en millisecondes

\ ***********************************************
\ ************* Initialisations interfaces **************
\ ***********************************************

SERIES.500 \ centrale KEITHLEY 500 comme système d'acquisition
7 DIGITAL.TEMPLATE Relai \ définition plateforme digitale Relai
5 DIGITAL.TEMPLATE Depl.vrz \ déf plateforme digit Depl.vrz
4 DIGITAL.TEMPLATE Arret \ définition plateforme Arret prog.
4 DIGITAL.TEMPLATE Attente \ déf plateforme Attente program.
0 1 D/A.TEMPLATE Consig.Regul \ définition plateforme D/A
\ 0 2 A/D.TEMPLATE Mes.Regul \ définition plateforme A/D
0 1 A/D.TEMPLATE Mes.Regul \ définition plateforme A/D
0.5 CONVERSION.DELAY \ intervalle conversion de 0.5 millisec
3F8H RS232.DEVICE vrz \ défini le périphérique vrz
7 SET.DATA.BITS \ défini le nb de bits du périphérique en cours
2 SET.PARITY \ défini la parité (2=paire)
1 SET.STOP.BITS \ déf nb de bits de stop du périphérique en cours
2400 SET.BAUD \ déf vitesse de transfert en BAUD à la valeur 2400
RS232.INT.MODE \ met périphérique en cours en " Interrupt mode "

\ ***********************************************
\ ***** Programme module pilotage presse à chaud ******
\ ***********************************************

\ ***********************************************
\ ******************** F2 : Arrêt ********************
\ ***********************************************

: Stop.Com \ arrêt du programme
CLEAR.FUNCTION.KEYS QUIT
;

\ ***********************************************
\ ***************** F1 : Démarre ****************
\ ***********************************************

: Tok.Com \ formate ARRAY de mesure T F et déplacement
CLEAR.TOKENS
tTpR [ I 1 + , 1 ]
tTpR [ I , 1 ] - 60 * MCom := \ durée du segment en secondes
MCom tTpR [ I , 5 ] / II := \ nombre de mesures sur le segment
INTEGER DIM[ II , 2 ] UNNAMED.ARRAY
BECOMES> Mes.TF \ dimension du tableau de mesures TF
\ INTEGER DIM[ II , 3 ] UNNAMED.ARRAY
\ BECOMES> Mes.TFTr
INTEGER DIM[ II , 1 ] UNNAMED.ARRAY
BECOMES> Temps \ dimension du tableau de mesures Temps
tTpR [ I , 1 ] 60 * tTpR [ I 1 + , 1 ] 60 *
Temps XSECT[ 1 ] []FILL \ Temps en secondes
II REAL RAMP
BECOMES> Depl \ dimension du tableau déplacement
;

: Init.Com \ changement d'échelle
11 3 FIX.FORMAT
tTpR [ I 1 + , 2 ] Gain.T * var2 :=
tTpR [ I 1 + , 3 ] Const * Gain.F * var4 :=
CLEAR.FUNCTION.KEYS
;

: Calcule.Com \ formate ARRAY de commande T et p
9 0 FIX.FORMAT
INTEGER DIM[ II , 2 ] UNNAMED.ARRAY
BECOMES> Consig.TF \ tableau de consigne Température Force
var1 var2 Consig.TF XSECT[ ! , 1 ] []FILL
var3 var4 Consig.TF XSECT[ ! , 2 ] []FILL
var2 var1 :=
var4 var3 :=
;

: Debut.Acquisition
CLEAR.TASKS
Relai \ plateforme digitale
DIGITAL.INIT \ initialisation plateforme digitale
tTpR [ I , 4 ] DIGITAL.OUT \ commande les relais
Depl.vrz \ plateforme digitale
8 3 FIX.FORMAT
RS232.EOS.OFF \ met HORS service la fonction End Of String
\ 13 RS232.EOS.CHAR
\ RS232.EOS.ON \ met EN service la fonction End Of String
asc.vals "RS232.RCV.BUFFER \ déclare le tableau de chaînes
\ asc.vals comme buffer de réception par le périphérique en cours
"RS232.RCV.RESET
BINARY
100000000, \ , met le nombre sur le symbol stack
DIGITAL.MASK \ masque le port digital 8
DECIMAL
DIGITAL.INIT \ initialisation de la plateforme digitale
\ SET.BITS
RS232>BUFFER
Mes.Regul \ plateforme A/D
9 0 FIX.FORMAT
b1 b2 DOUBLE.TEMPLATE.BUFFERS \ affectation des 2 tampons
CYCLIC \ si le tampon est plein, remplissage de l'autre tampon
```

```
A/D.INIT
1 TASK A/D.IN>ARRAY
50 TASK.PERIOD \ fixe l'intervalle entre deux interruptions
                \ background en millisecondes
tTpR [ I , 5 ] Vitesse * 1 TASK.MODULO \ période d'acquisition
2 1 TASK.DEACTIVATED.BY \ 2 désactive 1
Consig.Regul \ plateforme D/A
9 0 FIX.FORMAT
Consig.TF TEMPLATE.BUFFER \ définition du buffer de sortie
D/A.INIT \ initialisation de la sortie analogique
2 TASK ARRAY>D/A.OUT
50 TASK.PERIOD \ fréquence d'horloge
tTpR [ I , 5 ] Vitesse * 2 TASK.MODULO \ période d'acquisition
Arret \ arrêt définitif du programme de commande
BINARY
00000001,
DIGITAL.MASK
DECIMAL
DIGITAL.INIT
Attente \ arrêt momentané du programme de commande
BINARY
00000010,
DIGITAL.MASK
DECIMAL
DIGITAL.INIT
PRIME.TASKS \ préparation de toutes les tâches
0 lo :=
0 c1 :=
TRIGGER.TASKS \ démarrage des tâches
BEGIN
Arret DIGITAL.IN
1 = IF
STOP.TASKS \ arrêt définitif
CLEAR.TOKENS
FILE.CLOSE
Consig.Regul
D/A.INIT
20 0 D/A.OUT \ remise à leur valeur initiale de T et F
Relai
DIGITAL.INIT
0 DIGITAL.OUT \ remise à zéro des relais
Stop.Com
THEN
STACK.CLEAR
BEGIN
Attente DIGITAL.IN
4 <> ?DUP IF ELSE
1 1 TASK.STATE
1 2 TASK.STATE \ arrêt momentané des tâches
1 Coupure [ I ] := THEN \ indique si pause dans le segment
UNTIL
2 1 TASK.STATE
2 2 TASK.STATE \ reprise des tâches
BEGIN
Mes.Regul
?BUFFER.SWITCH \ tableau rempli ?
UNTIL
STACK.CLEAR
lo 1 + lo := \ incrément ligne tableau
Depl.vrz
RS232>BUFFER
PULSE.BITS \ enregistrement par impulsion
50 MSEC.DELAY \ laisse un temps pour l'enregistrement
Mes.Regul
?BUFFER.A/B IF \ quel tableau a été rempli ?
Mes.Regul
b1 [ 1 , 1 ] 0.610 * Mes.TF [ lo , 1 ] := \ 0.596
b1 [ 1 , 2 ] Cof * Mes.TF [ lo , 2 ] :=
\ b1 [ 1 , 1 ] 0.610 * Mes.TFTr [ lo , 1 ] :=
\ b1 [ 1 , 2 ] Cof * Mes.TFTr [ lo , 2 ] :=
\ b1 [ 1 , 3 ] 0.4883 * Mes.TFTr [ lo , 3 ] :=
\ b1 [ 1 , 3 ] 2.441 * Mes.TFTr [ lo , 3 ] :=
Depl.vrz
asc.vals "[ 1 ]
32 "COMPRESS \ supprime les blancs
32 "NUMBER \ conversion en réel de la chaîne de caractères
Depl [ lo ] := ELSE \ Depl : buffer de réception du déplacement
Mes.Regul
b2 [ 1 , 1 ] 0.610 * Mes.TF [ lo , 1 ] := \ 0.596
b2 [ 1 , 2 ] Cof * Mes.TF [ lo , 2 ] :=
\ b2 [ 1 , 1 ] 0.610 * Mes.TFTr [ lo , 1 ] :=
\ b2 [ 1 , 2 ] Cof * Mes.TFTr [ lo , 2 ] :=
\ b2 [ 1 , 3 ] 0.4883 * Mes.TFTr [ lo , 3 ] :=
\ b2 [ 1 , 3 ] 2.441 * Mes.TFTr [ lo , 3 ] :=
Depl.vrz
asc.vals "[ 1 ]
32 "COMPRESS
32 "NUMBER
Depl [ lo ] := THEN
lo 1 > IF
HORIZONTAL 0 tTpR [ #Pairs , 1 ] 60 * WORLD.SET
VERTICAL 0 2000 WORLD.SET \ intervalle valeurs verticales
SOLID \ ligne continue
CURSOR.OFF
12 COLOR \ graphe en rouge intense
Temps XSECT[ 1 ] SUB[ lo 1 - , 2 ]
Mes.TF XSECT[ 1 ] SUB[ lo 1 - , 2 ]
XY.DATA.PLOT \ tracé sur écran de la température
\ Mes.TFTr XSECT[ 1 ] SUB[ lo 1 - , 2 ]
\ XY.DATA.PLOT
STACK.CLEAR
8 3 FIX.FORMAT
Depl [ lo 1 - ] DUP 0 < IF
BEGIN 2. + DUP 0 < WHILE REPEAT ELSE
Depl [ lo 1 - ] DUP 2 > IF
BEGIN 2. - DUP 2 > WHILE REPEAT THEN THEN
Depo [ 1 ] :=
0 co :=
Depl [ lo ] DUP 0 < IF
BEGIN 2. + DUP 0 < co 1 + co := WHILE REPEAT ELSE
Depl [ lo ] DUP 2 > IF
BEGIN 2. - DUP 2 > co 1 + co := WHILE REPEAT THEN THEN
Depo [ 2 ] :=
co c1 = IF
VERTICAL 0 2 WORLD.SET \ intervalle valeurs verticales
SOLID \ ligne continue
CURSOR.OFF
15 COLOR \ graphe en blanc intense
Temps XSECT[ 1 ] SUB[ lo 1 - , 2 ]
Depo XY.DATA.PLOT \ tracé sur écran du déplacement
THEN
co c1 :=
STACK.CLEAR
\ VERTICAL 0 2000 WORLD.SET \ intervalle valeurs verticales
\ SOLID \ ligne continue
\ CURSOR.OFF
\ 10 COLOR \ couleur vert intense
\ Temps XSECT[ 1 ] SUB[ lo 1 - , 2 ]
\ Mes.TFTr XSECT[ 3 ] SUB[ lo 1 - , 2 ]
\ XY.DATA.PLOT \ tracé sur écran de la T°thermocouple
\ STACK.CLEAR
VERTICAL 0 200 WORLD.SET \ intervalle valeurs verticales
SOLID \ ligne continue
CURSOR.OFF
9 COLOR \ couleur bleu intense
Temps XSECT[ 1 ] SUB[ lo 1 - , 2 ]
Mes.TF XSECT[ 2 ] SUB[ lo 1 - , 2 ]
XY.DATA.PLOT \ tracé sur écran de la pression
\ Mes.TFTr XSECT[ 2 ] SUB[ lo 1 - , 2 ]
\ XY.DATA.PLOT
THEN
STACK.CLEAR
Consig.Regul
?BUFFER.FULL \ segment suivant si buffer plein
UNTIL
STOP.TASKS
CLEAR.TEMPLATE.BUFFERS
CLEAR.TASKS
;

: Fin.Acquisition
LINE.BUFFER.OFF
PAUSE PAUSE
CR
;

\ ***********************************************
\ ************** Programme principal *************
\ ***********************************************

: Ligne.Titre \ définition ligne titre
{Lignehaut}
1 BACKGROUND \ fond en bleu
SCREEN.CLEAR
20 SPACES ." Programmation de la presse a chaud "
CURSOR.OFF
;

: Data.Vu \ définition vuport pour graphique
GRAPHICS.DISPLAY \ mode graphique
Fenetre.graph
VUPORT.CLEAR \ initialise fenetre
AXIS.DEFAULTS \ valeur par défaut des axes
VERTICAL
AXIS.FIT.OFF GRID.OFF \ grille verticale
LABEL.SCALE.OFF \ pas de légende verticale
HORIZONTAL
AXIS.FIT.OFF GRID.OFF \ id pour horizontal
LABEL.SCALE.OFF
NORMAL.COORDS \ utilise les coordonnées normalisées
0.12 0.340 AXIS.ORIG \ position origine axes bas gauche
0.12 0.340 AXIS.POINT \ point d'intersection des axes
0.8 0.56 AXIS.SIZE \ longueur des axes
10 10 AXIS.DIVISIONS \ nombre de graduations
VERTICAL 0 2000 WORLD.SET \ intervalle valeurs verticales
-1. 0 5 LABEL.FORMAT \ positionne les comm. vert.
HORIZONTAL 0 min WORLD.SET
2 2 LABEL.POINTS \ sélectionne grad. horiz. pour comm.
-.5 -.8 5 LABEL.FORMAT \ positionne les comm. horizont.
0 0 TICK.JUST \ positionne les grad. sur les axes
```

```
XY.AXIS.PLOT \ trace les axes
9 COLOR \ couleur bleue
NORMAL.COORDS \ utilise les coordonnées normalisées
0.92 0.92 AXIS.POINT \ position origine axes haut droit
1 1 TICK.JUST \ positionne les grad. sur les axes
10 8 AXIS.DIVISIONS \ nombre de graduations
\ VERTICAL 0 70 WORLD.SET \ intervalle valeurs verticales
VERTICAL 0 200 WORLD.SET \ intervalle valeurs verticales
0 0 5 LABEL.FORMAT \ positionne les comm. vert.
HORIZONTAL NO.LABELS \ pas de comm. horiz. (ils existent)
7 COLOR \ couleur blanche
XY.AXIS.PLOT \ trace les axes
NORMAL.COORDS \ utilise les coordonnées normalisées
" Fich.: " CR Filename " .PR2" "CAT
CR "  Exp.:" CR  Nom.Exp "CAT "CAT "CAT
"  Op.:" CR Nom.Op  "CAT "CAT
.050 .960 POSITION  LABEL
12 COLOR  \ couleur rouge
.07 .35 POSITION  0 CHAR.DIR  0 LABEL.DIR  " oC" LABEL
9 COLOR  \ couleur bleue
.94 .35 POSITION  0 CHAR.DIR  0 LABEL.DIR  " MPa" LABEL
7 COLOR  \ couleur blanche
.01 .09 POSITION  "  Vide         " LABEL
.01 .13 POSITION  "  Chauffe      " LABEL
.01 .17 POSITION  "  Gaz          " LABEL
.01 .21 POSITION  "  Verin M      " LABEL
.01 .25 POSITION  "  Verin D      " LABEL
12 COLOR  \ couleur rouge
.030 .325 POSITION  90 CHAR.DIR  90 LABEL.DIR
" Temperature (oC)" LABEL
15 COLOR  \ couleur blanc intense
.015 .325 POSITION  90 CHAR.DIR  90 LABEL.DIR
" Deplacement (micron)" LABEL
.470 .290 POSITION   0 CHAR.DIR   0 LABEL.DIR
" Temps (min.)" LABEL
11 COLOR  \ couleur bleue
.985 .970 POSITION 270 CHAR.DIR 270 LABEL.DIR
"  pression (MPa)" LABEL
15 COLOR  \ couleur blanche intense
WORLD.COORDS  \ rétablis les coordonnées valeurs
CURSOR.OFF  \ cache le curseur graphique
;

: Menu.Principal
NORMAL.DISPLAY
COLOR.ON
{Don} 4 BACKGROUND  SCREEN.CLEAR
."      DONNEES : " CR ."  F1:Edite F2:Nouveau" CURSOR.OFF
{Graphic} 4 BACKGROUND  SCREEN.CLEAR
."   GRAPH :" CR ."  F3:Trace" CURSOR.OFF
{Fich} 4 BACKGROUND  SCREEN.CLEAR
."                FICHIER :" CR ."    F4:Lit  F5:Ecrit  F6:Imprime"
CURSOR.OFF
{Out} 4 BACKGROUND  SCREEN.CLEAR
."  SUITE" CR ."    F7 " CURSOR.OFF
;

\  ***********************************************
\ ************ F1 : Edite donnees : Ed.Data ************
\  ***********************************************

: Nombre.paires  \ nombre de lignes programme commande
15 1 DO
tTpR [ I , 1 ] 0 >
IF
I #Pairs :=
THEN
LOOP
;

: Affiche.Relais  \ affiche les valeurs de codification des relais
{Repertoire} {BORDER}  \ listing du répertoire
." Vide 2aire    oui : 1    non : 0" CR
." Chauffe       oui : 2    non : 0" CR
." Gaz inerte    oui : 4    non : 0" CR
." Verin      montee : 8          " CR
."          descente : 16  rien : 0 " CR
;

: Test.Incompat  \ teste incompatibilités vide & gaz, montée & descente
{REPERTOIRE} SCREEN.CLEAR {BORDER}
#Pairs 1 DO  \ I premier indice de boucle
tTpR [ I , 4 ] #>MASK 1, AND
IF
tTpR [ I , 4 ] #>MASK 4, AND
IF
." Incompatibilite a la ligne" I . CR
."    Vide secondaire et Gaz" CR
THEN
THEN
tTpR [ I , 4 ] #>MASK 8, AND
IF
tTpR [ I , 4 ] #>MASK 16, AND
IF
." Incompatibilite a la ligne" I . CR
."    Verin monte et descend simultanement" CR
THEN
THEN
LOOP
;

: Ed.Data
6 0 FIX.FORMAT
#Pairs 0 >
IF
LOAD.OVERLAY AR-EDIT.SOV
tTpR SUB[ 1 , 15 ; 1 , 5 ] ARRAY.EDIT(MANUAL)
INTEN.ON BELL
." Utilisez la souris ou les fleches pour bouger le curseur."
CR CR
." Tapez <cr> pour revenir au menu principal"
ARRAY.EDIT.WORDS
Affiche.Relais  \ affiche les valeurs de codification des relais
INSERT
" ---" Filename ":= \ plus de nom de fichier
GRAPHICS.DISPLAY
Nombre.paires  \ nombre de valeurs non nulles
Test.Incompat  \ teste incompatibilités vide & gaz, montée & descente
Menu.Principal
THEN
;

\  ***********************************************
\ ************** F2 : Entrée : Enter.Data **************
\  ***********************************************

: Enter.Data
{Commentaire} SCREEN.CLEAR
." Nouvelles donnees :" CR
." Votre nom s'il vous plait ? " "INPUT   Nom.Op ":=  CR
." Titre de l'experience ? (nom pour les donnees)" "INPUT Nom.Exp
":= CR
." Diametre de la matrice ( en mm ) : " "INPUT
5 2 FIX.FORMAT
32 "NUMBER Diam := CR
." Premier titre " "INPUT Titre1 ":= CR
." Second titre " "INPUT Titre2 ":= CR
Ed.Data
Nombre.Paires  \ calcule #Pairs
;

\  ***********************************************
\ ****** F3 : Graphiques affichage : Main.Plot.Data ******
\  ***********************************************

: Temps.Aff  \ affichage échelle température pour les relais
#Pairs 1 DO  \ I indice de boucle
tTpR [ I , 1 ] 0 POSITION
tTpR [ I , 1 ] 21 DRAW.TO
LOOP
;

: Relais.Aff  \ affichage des temps pour les relais
8 0 DO  \ J premier indice de boucle
#Pairs 1 DO  \ I second indice de boucle
tTpR [ I , 4 ]
#>MASK
2 J ** #>MASK
AND
IF
tTpR [ I , 1 ]  J POSITION
tTpR [ I 1 + , 1 ]  J DRAW.TO
THEN
LOOP
LOOP
;

: Dessine  \ dessine les consignes de T et P
VERTICAL  0 2000  WORLD.SET  \ intervalle valeurs verticales
HORIZONTAL 0 tTpR [ #Pairs , 1 ]  WORLD.SET
\  SOLID  \ ligne continue
0.005 0.01 0.005 0.01   DASHED  \ pointillés
12 COLOR  \ graphe en rouge intense
tTpR  XSECT[ 1 ] SUB[ 1 , #Pairs ]
tTpR XSECT[ 2 ] SUB[ 1 , #Pairs ]
XY.DATA.PLOT \ trace temperature f(temps)
\ VERTICAL 0 70 WORLD.SET  \ intervalle valeurs verticales
VERTICAL 0 200 WORLD.SET  \ intervalle valeurs verticales
9 COLOR  \ couleur bleue
tTpR  XSECT[ 1 ] SUB[ 1 , #Pairs ]
tTpR XSECT[ 3 ] SUB[ 1 , #Pairs ]
XY.DATA.PLOT \ trace pression f(temps)
VERTICAL 6.5 21  WORLD.S  \ intervalle valeurs verticales
SOLID
15 COLOR  \ graphe en couleur
Relais.Aff
;

: Main.Plot.Data  \ fonctions graphiques principales
#Pairs 0 >
```

```
IF
SCREEN.CLEAR
tTpR [ #Pairs, 1 ] min :=
Data.Vu  \ définition vuport graphique
Dessine  \ dessine consignes de T et p
NORMAL.COORDS
Fenetre.graph
.10 .02 POSITION 0 CHAR.DIR 0 LABEL.DIR
" Appuyer sur une touche pour revenir au menu principal" LABEL
OUTLINE \ trace cadre
PCKEY ?DROP DROP
Menu.Principal
INTERPRET.KEYS
THEN
ONESCAPE: RESTORE.FUNCTION.KEYS Menu.Principal
;

\  ***********************************************
\ ********** F4 : Lit fichier : Input.Data.File **********
\  ***********************************************

: Get.Filename  \ window:  {Lignebas}
SCREEN.CLEAR
." Nom du fichier S.V.P. ?  [ valeur par defaut : "
Filename "TYPE ." ]  : "
"INPUT
Filename ":=
SCREEN.CLEAR
Filename "TYPE
;

: Nom.Defaut  \ valeur par défaut du programme
" DEFAUT" Filename ":=
SCREEN.CLEAR
;

: Read.File  \ window:  {Lignebas}
."  Lit " Filename "TYPE
13  EMIT Filename " .PR2" "CAT
DEFER> FILE.OPEN  \ ouverture fichier
1 COMMENT> Nom.Exp ":= \ nom fichier 8 caractères
2 COMMENT> Nom.Op ":= \ nom opérateur
3 COMMENT> Titre1 ":= \ titre no 1
4 COMMENT> Titre2 ":= \ titre no 2
5 COMMENT> Date.jour \ date de la manip
1 SUBFILE Holdit FILE>ARRAY  \ transfert sous-fichier vers tableau
Holdit [ 1 ] #Pairs :=
Holdit [ 2 ] Diam :=
9 0 FIX.FORMAT
2 SUBFILE tTpR  FILE>ARRAY
FILE.CLOSE  \ fermeture fichier
ONERR:  \ traitement d'erreurs
{Commentaire} SCREEN.CLEAR
." Impossible d'ouvrir le fichier en lecture. "
." Appuyez sur une touche pour continuer."
BELL PCKEY ?DROP DROP
?FILE.OPEN IF FILE.CLOSE THEN
;

: Input.Data.File
SCREEN.CLEAR  \ clears prompt
{REPERTOIRE} SCREEN.CLEAR DIR *.PR2
{Lignebas} SCREEN.CLEAR ." Entree "
Get.Filename  \ nom programme de données
Read.File  \ lecture programme
Nombre.Paires  \ calcule #Pairs : nombre lignes programme commande
Menu.Principal
;

\  ***********************************************
\ ********** F5 : Ecrit fichier : Out.Data.File **********
\  ***********************************************

: Write.File  \ window:  {Lignebas}
SCREEN.CLEAR
#Pairs 0 DO
tTpR [ I 1 + , 3 ] 50 > IF
LEAVE
{Lignebas} SCREEN.CLEAR BELL
." Interdit d'appliquer pression superieur a 50 MPa "
CR ." Appuyer sur une touche pour changer la valeur "
PCKEY ?DROP DROP
Ed.Data THEN
LOOP
FILE.TEMPLATE  \ début spécialisation plateforme fichier
5 COMMENTS  \ nombre de commentaires
REAL DIM[ 3 ] SUBFILE  \ #Pairs, diamètre matrice
REAL DIM[ 15 , 5 ] SUBFILE
END  \ fin spécialisation plateforme fichier
HOME  \ curseur en position 0,0 fenetre texte
."  Opening file " Filename "TYPE
13 EMIT Filename
DEFER> FILE.CREATE  \ crée fichier sur disque
."  Writing file " Filename "TYPE
13 EMIT Filename
DEFER> FILE.OPEN  \ ouverture fichier
Nom.Exp 1 >COMMENT  \ nom du fichier 8 caracteres
Nom.Op 2 >COMMENT  \ nom opérateur
Titre1 3 >COMMENT  \ titre no 1
Titre2 4 >COMMENT  \ titre no 2
"DATE 5 >COMMENT  \ date de la manip
#Pairs Holdit [ 1 ] :=  \ nombre lignes programme commande
Diam Holdit [ 2 ] :=  \ diamètre de la matrice
\ 0 Holdit [ 3 ] :=  \ densite finale
1 SUBFILE Holdit ARRAY>FILE  \ transfert tableau vers sous-fichier
9 0 FIX.FORMAT
#Pairs 1 DO
tTpR [ I 1 + , 1 ]
tTpR [ I , 1 ] - 60 * MCom :=  \ durée du segment en secondes
MCom 1201 < IF
1 tTpR [ I , 5 ] := ELSE
MCom 1200 / 0.5 + FIX tTpR [ I , 5 ] := THEN
LOOP
2 SUBFILE tTpR ARRAY>FILE
FILE.CLOSE  \ fermeture fichier
ONERR:  \ traitement d'erreurs par le programme
{Commentaire} SCREEN.CLEAR
." Impossible d'ouvrir le fichier en ecriture. "
." Appuyez sur une touche pour continuer." BELL PCKEY ?DROP
DROP
?FILE.OPEN IF FILE.CLOSE THEN
;

: Output.Data.File
#Pairs 0 >
IF
SCREEN.CLEAR
{Lignebas} SCREEN.CLEAR ." Sortie "
Get.Filename  \ nom programme de données
Write.File  \ écriture fichier sur disque
Menu.Principal
THEN
;

\  ***********************************************
\ ****** F6 : Imprime fichier : Imprime.Sommaire *******
\  ***********************************************

: Imprime.Sommaire
{Lignebas} SCREEN.CLEAR
." <cr> when printer is ready.. " BELL
." (Any other key aborts)"
PCKEY ?DROP 13 <>
IF
Menu.Principal
ELSE
{DEF-1} SCREEN.CLEAR OUT>PRINTER CR CR CR
4 SPACES ." Date: " .DATE  5 SPACES ." Heure: " .TIME
8 SPACES ." Operateur: "       Nom.Op  "TYPE CR CR
4 SPACES ." Nom experience: "  Nom.Exp "TYPE CR
4 SPACES ." Axe des X: "       Titre1 "TYPE CR
4 SPACES ." Axe des Y: "       Titre2 "TYPE CR CR
."  X-values          Y-values"
CR CR
#Pairs 1 + 1 DO
tTpR [ I , 2 ]
tTpR [ I , 1 ]
. 18 ?COL - SPACES . CR
LOOP
CONSOLE
CR ." Appuyez sur une touche pour continuer."
PCKEY ?DROP DROP
SCREEN.CLEAR
Menu.Principal
THEN
;

\  ***********************************************
\ ************** Menu de commande ***************
\  ***********************************************

: Demarre.Com
13 EMIT Filename DEFER> FILE.OPEN  \ ouverture du fichier
10 4 FIX.FORMAT
Diam 2 / 2 ** PI * 10 / Const :=  \ conversion en Force (daN)
2.390 Const / Cof :=  \ et changement d'échelle
tTpR [ 1 , 2 ] Gain.T * var1 :=
tTpR [ 1 , 3 ] Const * Gain.F * var3 :=
0 Coupure :=
Data.vu
Dessine
#Pairs 1 DO  \ indice I
tTpR [ I 1 + , 1 ] 0 =
IF
Fin.Acquisition
ELSE
Tok.Com  \ acquisition
Init.Com  \ initialisation
Calcule.Com  \ formatage commmande
Debut.Acquisition
```

```
Fin.Acquisition
STACK.CLEAR
12 3 FIX.FORMAT
tTpR [ I , 2 ] tTpR [ I 1 + , 2 ] Consig.TF XSECT[ ! , 1 ] []FILL
tTpR [ I , 3 ] tTpR [ I 1 + , 3 ] Consig.TF XSECT[ ! , 2 ] []FILL
STACK.CLEAR
Consig.TF
Mes.TF
\ Mes.TFTr
Depl DIM[ II , 1 ] RESHAPE CATENATE
CATENATE
APPEND.ARRAY>FILE
STACK.CLEAR
CLEAR.TOKENS
THEN
LOOP
Coupure APPEND.ARRAY>FILE
15 COLOR
NORMAL.COORDS
.10 .02 POSITION  0 CHAR.DIR  0 LABEL.DIR
" Acquisition terminee. Tapez BYE pour sortir de ASYST." LABEL
CURSOR.OFF
OUTLINE
FILE.CLOSE
Consig.Regul
D/A.INIT
20 0 D/A.OUT
Relai
DIGITAL.INIT
0 DIGITAL.OUT
Stop.Com
CURSOR.OFF
;

: Cles.Com
F1 FUNCTION.KEY.DOES Demarre.Com \ démarre
F2 FUNCTION.KEY.DOES Stop.Com \ arrêt
;

: Menu.Com
COLOR.OFF
{Def-1} SCREEN.CLEAR
{Out} SCREEN.CLEAR
{Repertoire} SCREEN.CLEAR
SCREEN.CLEAR COLOR.ON
{Don}  4 BACKGROUND  \ fond en rouge
SCREEN.CLEAR
."       Demarre" CR ."        F1" CURSOR.OFF
{Graphic}  4 BACKGROUND  SCREEN.CLEAR
."   Sortie" CR ."     F2" CURSOR.OFF
;

: Programme.Com
Cles.Com
Menu.Com
INTERPRET.KEYS
;

\  ***********************************************
\ ************** F7 : Suite : Fin.Principal **************
\  ***********************************************

: Fin.Principal  \ window: {Lignebas}
Consig.Regul
D/A.INIT
20 0 D/A.OUT
Relai
DIGITAL.INIT
0 DIGITAL.OUT
SCREEN.CLEAR \ clears prompt
{Lignebas} SCREEN.CLEAR BELL
4 0 FIX.FORMAT
." Le diametre de la matrice ( en mm ) est :"  Diam .
."   Diametre exact (O,N) ? "
PCKEY ?DROP dup 79 = 111 = OR  \ codes ASCII pour O ou o
IF
{Lignebas} SCREEN.CLEAR BELL
11 5 FIX.FORMAT
Diam 2 ** PI * 5 * 4 /
5 0 FIX.FORMAT
." Mettre W3 (consigne limitation de pression) a  "  .
."       Suite (O,N) ? "
PCKEY ?DROP dup 79 = 111 = OR  \ codes ASCII pour O ou o
IF
RESTORE.FUNCTION.KEYS
Programme.Com \ programme commande sortie
THEN
THEN
Menu.Principal
;

\  ***********************************************
\ ******** Menu Principal affichage et déclaration *******
\  ***********************************************

: Cles.Principal  \ positionne clés fonction pour programme.principal.
F1 FUNCTION.KEY.DOES Ed.Data
F2 FUNCTION.KEY.DOES Enter.Data
F3 FUNCTION.KEY.DOES Main.Plot.Data
F4 FUNCTION.KEY.DOES Input.Data.File
F5 FUNCTION.KEY.DOES Output.Data.File
F6 FUNCTION.KEY.DOES Imprime.Sommaire
F7 FUNCTION.KEY.DOES Fin.Principal
;

: Programme.Principal
Cles.Principal
Menu.Principal
Ligne.Titre
INTERPRET.KEYS
;

: CLEAR.FKEYS
133 0 DO
I FUNCTION.KEY.DOES NOP
LOOP
;

: init
?FILE.OPEN IF FILE.CLOSE THEN
Consig.Regul
D/A.INIT
20 0 D/A.OUT
Relai
DIGITAL.INIT
0 DIGITAL.OUT
STORE.FUNCTION.KEYS
CLEAR.FKEYS
GRAPHICS.DISPLAY
Ligne.Titre
0 tTpR :=
11 3 FIX.FORMAT  \ Paramètres pour déplacement (RS232)
Nom.Defaut Read.File
Programme.Principal
;

BELL
NORMAL.DISPLAY SCREEN.CLEAR ECHO.ON
init
```

ANNEXE II-2 : PROGRAMME DE DEPOUILLEMENT D'UNE COMPRESSION A CHAUD

```
ECHO.OFF

\ déclarations des variables

INTEGER SCALAR #Pairs  \ nb de lignes programme de commande
INTEGER SCALAR Longueur  \ nombre de lignes par subfile
INTEGER SCALAR II  \ nombre de mesures dans un segment
INTEGER SCALAR Vitesse  \ période d'acquisition
INTEGER SCALAR Nb.donnees  \ pas fixant nb données sur fichier
DIM[ 3 ] ARRAY Holdit  \ buffer sortie #Pairs & diamètre matrice
DIM[ 10 ] ARRAY Coupure  \ indique si arrêt momentané dans
                         \ un segment
TOKEN Temps.Ech  \ échelle de T recalculé pour le SUBARRAY
TOKEN Derive.Dep  \ dérivée du déplacement
TOKEN Valeurs.Lues  \ valeurs lues dans le SUBARRAY
REAL SCALAR MCom  \ durée d'un segment en secondes
REAL SCALAR Diam  \ diamètre de la matrice en millimètres
DIM[ 15 , 5 ] ARRAY tTpR  \ crée buffer valeurs tTpR (temps - T°-
\ pression - Relai - période acquisition) pour prog de commande
25 STRING Nom.Op  \ nom de l'opérateur
40 STRING Nom.Exp  \ titre de l'expérience
40 STRING Titre1  \ titre de l'axe des x
40 STRING Titre2  \ titre de l'axe des y
8 STRING Filename  \ nom du fichier sans extension
12 STRING Filen.PR2  \ nom du fichier extension .PR2
12 STRING Filen.WKS  \ nom du fichier extension .WKS
12 STRING Date.jour  \ date de la manip
COLOR.ON

\  ************************************************
\  ********************** Lit fichier ***************
\  ************************************************

: Read.File
"  Lit " Filename "cat "TYPE
Filen.PR2 DEFER> FILE.OPEN  \ ouverture fichier
?FILE
1 COMMENT> Nom.Exp ":=  \ nom fichier 8 caractères
2 COMMENT> Nom.Op ":=  \ nom opérateur
3 COMMENT> Titre1 ":=  \ titre no 1
4 COMMENT> Titre2 ":=  \ titre no 2
5 COMMENT> Date.jour ":=  \ date de la manip
Nom.Exp  \ nom fichier 8 caractères
Nom.Op  \ nom opérateur
Titre1  \ titre no 1
Titre2  \ titre no 2
Date.jour "TYPE  \ date de la manip
1 SUBFILE Holdit FILE>ARRAY  \ transfert sous-fichier vers tableau
Holdit [ 1 ] #Pairs :=
Holdit [ 2 ] Diam :=
9 0 FIX.FORMAT
2 SUBFILE tTpR  FILE>ARRAY
;

: Lit.segment
10 3 FIX.FORMAT
I 2 + SUBFILE  FILE>UNNAMED.ARRAY
BECOMES> Valeurs.Lues
SUBFILE.SHAPE ROT  Longueur :=
STACK.CLEAR
CR " Lit segment  " "type I .
REAL DIM[ Longueur , 1 ] UNNAMED.ARRAY
BECOMES> Temps.Ech
tTpR [ I , 1 ] tTpR [ I 1 + , 1 ] Temps.Ech []FILL
6 SET.DEGREE
Temps.ech Valeurs.Lues SUB[ 1 , ! , 1 ; 6 , 1 , 1 ]
CATENATE TRANS[ 1 , 2 ]
0.05 SET.CUTOFF.FREQ
SMOOTH
DIFFERENTIATE.DATA TRANS[ 1 , 2 ]
BECOMES> Derive.Dep
Derive.Dep SUB[ 1 , ! , Nb.donnees ; 2 , 1 , 1 ]
Derive.Dep SUB[ 1 , ! , Nb.donnees ; 1 , 1 , 1 ] /
BECOMES> Derive.Dep
Derive.Dep 0.06 / Derive.Dep :=
Temps.Ech SUB[ 1 , ! , Nb.donnees ; 1 , 1 , 1 ]
BECOMES> Temps.ech
Valeurs.Lues SUB[ 1 , ! , Nb.donnees ; 1 , 6 , 1 ]
BECOMES> Valeurs.Lues
Temps.Ech Valeurs.Lues Derive.Dep CATENATE CATENATE
;

\  ************************************************
\  ********************** Ecrit fichier ***************
\  ************************************************

: Ecrit.Entete
"  Ecrit " Filename "CAT "TYPE
Filen.WKS DEFER> 123FILE.CREATE  \ création fichier lotus
Filen.WKS DEFER> 123FILE.OPEN  \ ouverture fichier lotus
1 1 123WRITE.ACROSS Filename ">123FILE
1 2 123WRITE.ACROSS Nom.exp ">123FILE
1 3 123WRITE.ACROSS Nom.Op ">123FILE
1 4 123WRITE.ACROSS Titre1 ">123FILE
1 5 123WRITE.ACROSS Titre2 ">123FILE
1 6 123WRITE.ACROSS Date.Jour ">123FILE
2 1 123WRITE.ACROSS Holdit  ARRAY>123FILE
;

: Fin
STACK.CLEAR
CLEAR.TOKENS
FILE.CLOSE
123FILE.CLOSE
;

\  ************************************************
\  ********************** Programme principal ***************
\  ************************************************

: Ligne.Titre  \ définition ligne titre
1 BACKGROUND  \ fond en bleu
SCREEN.CLEAR
20 SPACES ." Depouillement de la presse a chaud "
;

: Get.Filename
." Nom du fichier S.V.P. ?  "
"INPUT
Filename ":=
Filename " .PR2" "CAT Filen.PR2 ":=
Filename " .WKS" "CAT Filen.WKS ":=
;

: Nombre.Paires
0 Nb.donnees :=
16 1 DO
tTpR [ I , 5 ] 0 >
IF
I #Pairs :=
tTpR [ I 1 + , 1 ]  tTpR [ I , 1 ] - 60 *
DUP tTpR [ I , 5 ] /
Nb.donnees + Nb.donnees :=
THEN
LOOP
\ Nb.donnees 1000 / .5 - FIX Nb.donnees :=
        \ nb données important pour dépouillement complet
Nb.donnees 500 / .5 - FIX Nb.donnees : =
        \ nombre de données limité pour graphique
;

: Go
SCREEN.CLEAR  \ clears prompt
STACK.CLEAR
Ligne.Titre  \ définition ligne titre
DIR *.PR2
." Entree "
Get.Filename  \ nom programme de données
Read.File  \ lecture programme
Ecrit.Entete
Nombre.Paires  \ calcule #Pairs : nombre lignes programme commande
3 1 123WRITE.ACROSS
#Pairs 1 DO
Lit.Segment
ARRAY>123FILE
STACK.CLEAR
LOOP
Fin
;

BELL
NORMAL.DISPLAY SCREEN.CLEAR ECHO.ON
Go
```

CHAPITRE III

METHODOLOGIE APPLIQUEE AU FRITTAGE SOUS CHARGE

Sommaire du chapitre III

METHODOLOGIE APPLIQUEE AU FRITTAGE SOUS CHARGE

1. INTRODUCTION 83

2. CHOIX DU PLAN D'EXPERIENCES 85

2.1. METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES 85

2.2. QUALITE DE LA PREVISION DES REPONSES 85

2.2.1. CRITERE DE LA MATRICE UNITE 85

2.2.2. CRITERE DU DETERMINANT MAXIMAL 87

2.2.3. CRITERE DE LA TRACE MINIMALE 87

2.2.4. CRITERE "LE PLUS FORT EST LE PLUS FAIBLE" 87

2.3. QUALITE DE LA MATRICE D'EXPERIENCES 87

3. PLANS D'EXPERIENCES UTILISES 89

3.1. PLANS FACTORIELS FRACTIONNAIRES (ILLUST. CHAP. IV) 89

3.1.1. RAPPELS SUR LES PLANS FACTORIELS COMPLETS 89

3.1.2. RAPPELS SUR LES PLANS FACTORIELS FRACTIONNAIRES 91

3.1.3. PLAN FACTORIEL FRACTIONNAIRE UTILISE (ILLUST. CHAP IV) 93

3.2. PLAN COMPLEMENTAIRE A UN PLAN FACTORIEL FRACTIONNAIRE (ILLUST. CHAP. V) 95

3.2.1. PLAN INITIAL 95

3.2.2. PLAN COMPLEMENTAIRE 95

3.3. PLANS DE HOKE (ILLUST. CHAP. VI) 97

3.3.1. PLANS FACTORIELS 3^K 97

3.3.2. PLAN D'EXPERIENCES DE HOKE UTILISE (ILLUST. CHAP. VI) 97

4. ANALYSE DES RESULTATS 99

4.1. LOGICIEL NEMROD 99

4.2. MODELISATION DES RESULTATS 99

4.3. VALIDITE DU MODELE 101

5. CONCLUSION 103

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 105

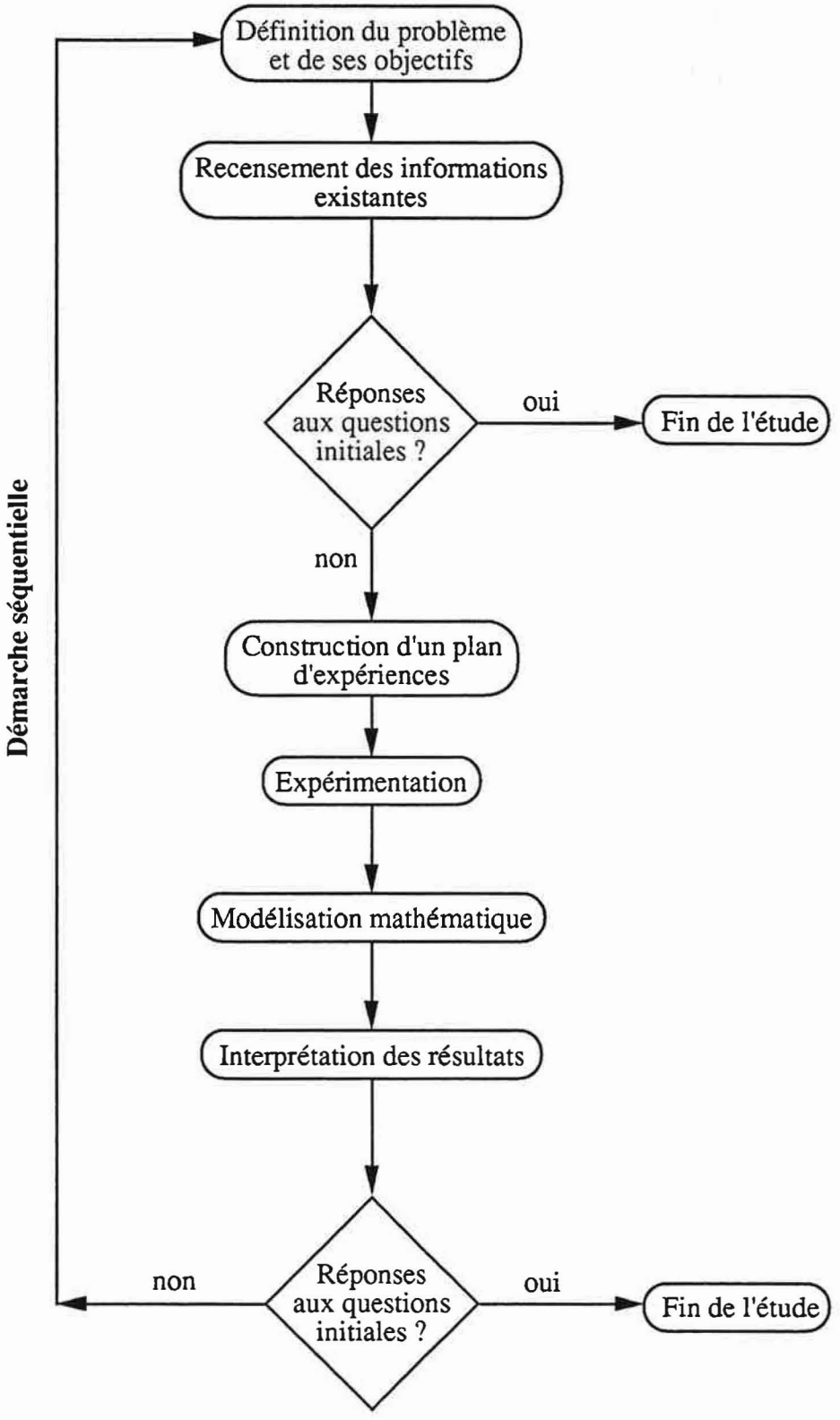


Fig III-1 : Démarche séquentielle permettant une acquisition progressive des résultats.

1. INTRODUCTION

Face à l'étude de nombreux paramètres d'un système, l'expérimentateur est amené à se poser le problème de l'organisation de ses essais. L'adoption d'une stratégie de recherche est alors souhaitable pour obtenir le maximum d'informations avec le maximum d'efficacité mais avec le minimum d'essais expérimentaux.

Cette stratégie de recherche existe [GOU88] et s'appuie sur une démarche méthodique permettant une acquisition progressive des résultats. La démarche globale peut se résumer en différentes étapes (Fig III-1) :

- la définition du problème, de ses objectifs et des contraintes (temps, coûts ...)

- le recensement des informations existantes : l'expérimentateur effectue un inventaire de connaissances (théorie, bibliographie ou expériences antérieures) et définit les paramètres à faire varier et le domaine expérimental d'intérêt dans lequel les informations manquantes seront recherchées.

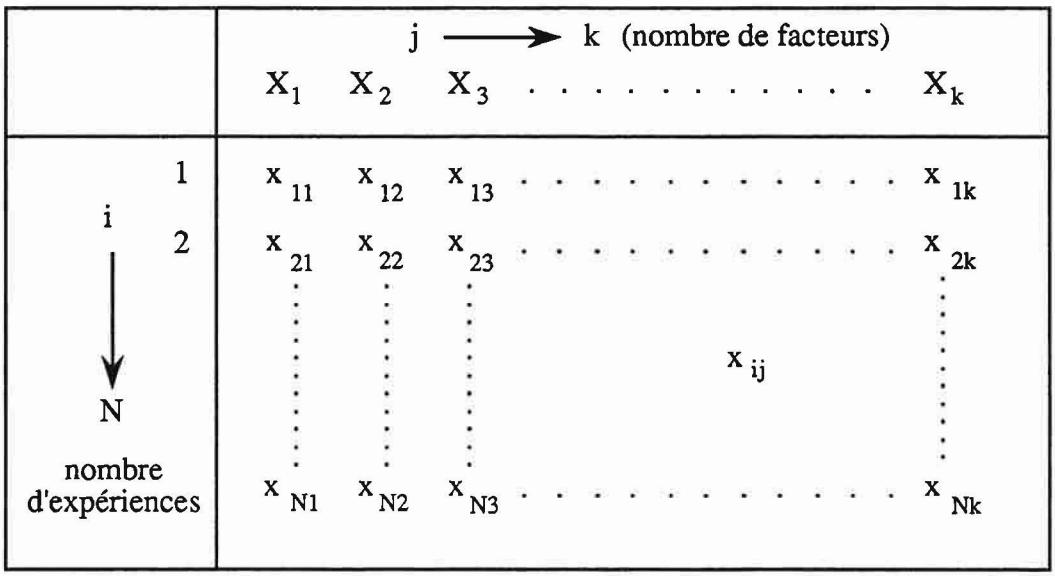
- l'élaboration d'un plan d'expériences qui fixe les expériences à effectuer en fonction des informations désirées ; ce plan doit donner des informations efficaces et non biaisées avec un nombre minimum d'expériences.

- l'expérimentation et la collecte des valeurs des réponses

- la modélisation mathématique qui donne accès à la valeur d'une ou plusieurs réponses en tout point du domaine expérimental.

- l'interprétation des résultats, facilitée par le développement de logiciels qui calculent et représentent en un instant sous forme graphique les résultats.

A partir des résultats obtenus, il est alors possible ou non de répondre aux questions posées initialement. Dans la négative on est amené à redéfinir un plan d'expériences plus apte à répondre au problème posé.



X_j est le jème facteur

x_{ij} est la valeur ou le niveau du jème facteur dans l'expérience i

Fig III-2 : Représentation matricielle utilisée pour décrire les expériences à réaliser.

2. CHOIX DU PLAN D'EXPERIENCES

2.1. METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

Le principe de cette méthode est de faire varier tous les facteurs à la fois à chaque expérience mais de façon programmée et raisonnée. Ceci offre de nombreux avantages :

- diminution du nombre des essais
- détection des interactions entre facteurs
- meilleure précision sur les résultats

Les plans d'expériences sont très bien adaptés à la recherche de facteurs influents. L'ensemble des expériences à exécuter est représenté sous forme matricielle, les lignes correspondant aux expériences et les colonnes aux facteurs (Fig III-2).

Un plan d'expériences doit également faciliter la démarche séquentielle ; on pourra ainsi par l'intermédiaire de quelques expériences supplémentaires, utiliser un plan initial pour en créer un nouveau plus apte à répondre au problème posé et ceci dans le but de ne pas engager tout le budget (temps et/ou argent) dans une seule voie de recherche.

2.2. QUALITE DE LA PREVISION DES REPONSES

Un plan d'expériences est optimal s'il permet de calculer les effets avec la meilleure précision possible. Pour comparer plusieurs matrices d'expériences nous allons faire intervenir des critères d'optimalité [GOU88] par ordre de qualité :

2.2.1. CRITERE DE LA MATRICE UNITE

La meilleure précision possible sur les effets est atteinte si la matrice d'expériences X vérifie la relation $X^tX = nI$ (X^t étant sa transposée). On démontre que ce critère n'est satisfait que pour un nombre d'expériences multiple de 4. Dans la négative, il faut employer d'autres critères d'optimalité.

2.2.2. CRITERE DU DETERMINANT MAXIMAL

On cherche un plan tel que : det (X^tX) soit le plus fort possible où X est la matrice d'expériences et X^t sa transposée.

2.2.3. CRITERE DE LA TRACE MINIMALE

La trace de la matrice $(X^tX)^{-1}$ doit être la plus faible possible.

2.2.4. CRITERE "LE PLUS FORT EST LE PLUS FAIBLE"

La valeur de l'élément le plus fort de la diagonale principale de $(X^tX)^{-1}$ doit être la plus faible possible ; en d'autres termes la plus grande variance de l'estimation de la réponse est minimum.

Il est à noter que ces critères ne sont pas incompatibles entre eux ; si une matrice vérifie le premier critère $X^tX = nI$, elle satisfait aux trois autres.

2.3. QUALITE DE LA MATRICE D'EXPERIENCES

Les quatre critères précédemment cités permettent d'apprécier les qualités de la prévision de la réponse. On peut envisager une qualité supplémentaire concernant la matrice d'expériences ; on fait intervenir l'efficacité R définie en fonction du nombre de paramètres à estimer et du nombre d'expériences N :

$$\text{eff.R (\%)} = \frac{\text{nombre de paramètre (coef.)}}{N.d_{max}} \times 100$$

où d_{max} représente la fonction de variance maximale

On peut ainsi apprécier le "coût" d'une matrice d'expériences par rapport au nombre d'informations désirées.

Le meilleur compromis doit permettre de minimiser le plus possible le nombre d'expériences sans détériorer la qualité des résultats.

Numéro de l'essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Fig III-3a : Construction d'une matrice factorielle complète pour 3 facteurs.

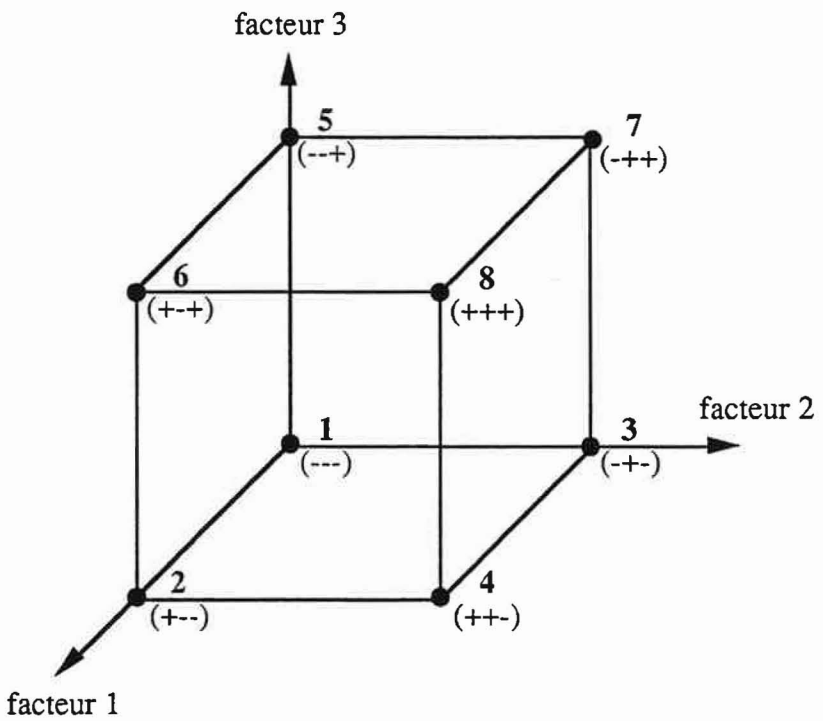


Fig III-3b : Domaine expérimental pour 3 facteurs à 2 niveaux.

3. PLANS D'EXPERIENCES UTILISES

3.1. PLANS FACTORIELS FRACTIONNAIRES (ILLUST. CHAP. IV)

3.1.1. RAPPELS SUR LES PLANS FACTORIELS COMPLETS

Les plans factoriels à deux niveaux sont les plus couramment utilisés, soit sous forme de plans complets, soit sous forme de plans fractionnaires et permettent de calculer les coefficients d'un modèle linéaire.

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont des plans répondant au critère d'optimalité $X^tX = nI$ [GOU88]. Ils permettent donc de calculer les effets avec la meilleure précision possible. Leur construction est facile puisque les facteurs à étudier ne peuvent prendre que deux valeurs symbolisées par + et - : la colonne i est une alternance de 2^{i-1} fois le signe - et +. Les colonnes des interactions sont construites en faisant le produit des colonnes des facteurs concernés.

Voici pour illustrer, un plan factoriel 2^3 ; la notation 2^3 signifie que l'on est en présence de trois facteurs et que chacun d'eux prend deux niveaux notés + et - (Fig III-3a). Le domaine expérimental peut être schématisé par un cube ; les huit points expérimentaux sont aux sommets de ce cube (Fig III-3b).

La matrice des effets, résume les conditions expérimentales et permet de calculer les effets de chaque facteur et la valeur des interactions.

La somme des réponses pondérées par les signes figurant dans la colonne de l'effet recherché (facteur ou interaction) divisée par le nombre d'expériences donne l'effet recherché.

Ainsi l'effet du facteur 2 sera :

$(-Y_1 - Y_2 + Y_3 + Y_4 - Y_5 - Y_6 + Y_7 + Y_8)/8$

n° essai	facteur 1	facteur 2	facteur 3
1	-	-	+
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	+

Fig III-4 : Matrice factorielle sous une forme fragmentée (4 essais au lieu de 8 pour la matrice complète).

Les matrices factorielles sont cependant rarement utilisées sous leur forme complète puisqu'elles nécessitent un nombre d'expériences N croissant exponentiellement avec le nombre de facteurs k : ($N = 2^k$).

3.1.2. RAPPELS SUR LES PLANS FACTORIELS FRACTIONNAIRES

Dans la pratique, l'expérimentateur préfère employer les plans factoriels sous une forme fragmentée car ils permettent d'ajuster le nombre d'expériences nécessaires en nombre d'effets et d'interactions recherchés.

Ce type de plans est très utile en début d'étude et facilite la démarche séquentielle pour une acquisition progressive des résultats [GOU88] : un plan complémentaire, si nécessaire, apportera des informations supplémentaires.

Les plans fractionnaires font intervenir des hypothèses de travail qui sont en général les suivantes :

- les interactions du troisième ordre ou ordre plus élevé sont considérées comme négligeables.

- si deux effets sont faibles, on supposera que leur interaction l'est aussi.

La matrice factorielle à deux niveaux sous une forme fragmentée ($N = 2^{3-1}$, par exemple) se construit de la même façon que sous sa forme complète ($N = 2^3$) pour les deux premières colonnes (alternance de 2^{i-1} fois le singe - et +). La troisième colonne est obtenue par combinaison (produit) de deux premières (Fig III-4). Ainsi l'effet du facteur 3 (E_3) est confondu avec l'effet de l'interaction des facteurs 1 et 2 (E_{12}).

En notant I_i l'effet du facteur i sur la réponse y et I_M la moyenne des réponses, on obtient quatre relations :

$$I_1 = E_1 + E_{23}$$

$$I_2 = E_2 + E_{13}$$

$$I_3 = E_3 + E_{12}$$

$$I_M = \sum_{i=1} y_i + E_{123}$$

	T (2^0)	t (2^1)	p (2^2)	M_p (2&3)	v (1&3)	b (1&2&3)
E1	-	-	-	+	+	-
E2	+	-	-	+	-	+
E3	-	+	-	-	+	+
E4	+	+	-	-	-	-
E5	-	-	+	-	-	+
E6	+	-	+	-	+	-
E7	-	+	+	+	-	-
E8	+	+	+	+	+	+

Fig III-5 : Matrice d'expériences pour évaluer l'influence de 6 facteurs à l'aide de 8 essais.

Si l'expérimentateur considère les interactions E_{12}, E_{13} et E_{23} négligeables, ce plan donne accès directement aux effets principaux des facteurs étudiés. Par contre, si certaines interactions sont considérées comme non négligeables, des essais complémentaires seront nécessaires pour séparer les effets des facteurs et des interactions.

3.1.3. PLAN FACTORIEL FRACTIONNAIRE UTILISE (ILLUST. CHAP IV)

L'étude du frittage sous fortes pressions d'YBaCuO nous a amené à élaborer un plan fractionnaire à deux niveaux comportant huit essais pour six facteurs étudiés ($N = 2^{6-3}$).

Les facteurs choisis sont :

- la température : T
- le temps de palier en température : t
- la pression : p
- le moment de mise en pression M_p
- la barrière de diffusion : b
- le vide ou non en début de cycle : V

Les trois premières colonnes sont construites de façon à ce que la colonne i soit une alternance de 2^{i-1} fois le signe - et +.

Les trois dernières colonnes sont construites par combinaison des trois premières (Fig III-5). Ainsi la colonne 4 sera le produit de la colonne 2 et 3.

L'effet des 6 facteurs vérifient les relations suivantes (les interactions d'ordre 3 sont négligées) :

$I_1 = E_1 + E_{35} + E_{46}$

$I_2 = E_2 + E_{34} + E_{56}$

$I_3 = E_{12} + E_{36} + E_{45}$

$I_4 = E_3 + E_{24} + E_{15}$

n° essai	température	temps	pression
1	-	-	+
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	+

Fig III-6 : Plan initial pour l'étude de l'influence des paramètres lors d'un cycle de compression à chaud.

$I_5 = E_5 + E_{13} + E_{26}$

$I_6 = E_4 + E_{16} + E_{23}$

$I_7 = E_6 + E_{14} + E_{25}$

$I_M = \sum_{i=1}^{8} y_i$

Nous pouvons donc écrire une équation linéaire donnant la variation de la réponse étudiée y en fonction des 6 facteurs pris en compte :

$$y = I_M + I_1(T + pv + M_pb) + I_2(t + pM_p + vb) + I_3(Tt + pb + M_pv)$$
$$+ I_4(p + tM_p + Tv) + I_5(v + Tp + tb) + I_6(M_p + Tb + tp) + I_7(b + TM_p + tv)$$

3.2. PLAN COMPLEMENTAIRE A UN PLAN FACTORIEL FRACTIONNAIRE (ILLUST. CHAP. V)

3.2.1. PLAN INITIAL

Le plan fractionnaire initial permet d'évaluer l'influence de trois facteurs (température, temps et pression) d'un cycle de compression à chaud sur deux réponses (densité et taille de grains d'une alumine Bayer). Ce plan (Fig III-6) est à deux niveaux ($N = 2^{3-1}$) ; il permet de calculer les coefficients d'un modèle linéaire.

La troisième colonne est une combinaison (produit) des deux premières : l'effet principal de la pression sera confondu avec l'effet de l'interaction température-temps.

3.2.2. PLAN COMPLEMENTAIRE

Pour lever certaines ambiguïtés, deux possibilités peuvent être envisagées :

- élaborer un plan complémentaire au plan initial pour séparer, le cas échéant, l'interaction du facteur principal ; ce nouveau plan nécessite quatre essais supplémentaires (Fig III-3a) mais ne permet de calculer que les coefficients d'un modèle linéaire.

température	temps	pression
-	-	+
+	-	-
-	+	-
+	+	+
-	0	0
+	0	0
0	-	0
0	+	0
0	0	-
0	0	+

Fig III-7 : Matrice d'expériences à 3 niveaux selectionnée à partir des critères d'optimalité (la partie sombre représente le plan initial).

- construire un nouveau plan capable de fournir les coefficients d'un modèle du second degré ; pour limiter le nombre d'essais, le plan initial sera un sous-ensemble du nouveau plan.

Nous avons opté pour la deuxième possibilité permettant une modélisation des résultats pour un polynôme du second degré.

Pour élaborer ce nouveau plan il a fallu trouver un compromis entre efficacité (nombre minimum d'expériences) et optimalité (meilleure précision sur les réponses). Par simulation de matrices d'expériences et au moyen du logiciel NEMROD (voir § 4.1), nous avons finalement dégagé un plan satisfaisant (Fig III-7). Chaque facteur prend 3 niveaux différents notés -, 0 et +.

3.3. PLANS DE HOKE (ILLUST. CHAP. VI)

3.3.1. PLANS FACTORIELS 3^K

Pour calculer les coefficients d'un modèle de degré 2, il faut que chaque variable prenne trois états (symbolisés par - 1, 0 et + 1) ; un plan factoriel 3^k est formé de toutes les combinaisons possibles de ces trois niveaux.

Ces plans sont peu utilisés à cause de leur faible efficacité : l'exemple de trois facteurs donne une efficacité de 37 % seulement.

3.3.2. PLAN D'EXPERIENCES DE HOKE UTILISE (ILLUST. CHAP. VI)

Dérivés des plans factoriels à trois niveaux, les plans de HOKE comportent un nombre plus faible d'expériences.

L'élaboration d'un matériau en compression à chaud par frittage-réaction nous a conduit à construire une matrice de HOKE pour quatre facteurs par extraction de 15 à 19 points (Fig III-8) parmi les 81 d'un plan factoriel complet 3^k. La meilleure façon de choisir ces points est déterminée par l'utilisation d'algorithmes et de simulations de matrices d'expériences. Une simple comparaison des caractéristiques matricielles vis-à-vis des

facteur 1	facteur 2	facteur 3	facteur 4
-	-	-	-
+	+	+	-
+	+	-	+
+	-	+	+
-	+	+	+
+	0	0	0
0	+	0	0
0	0	+	0
0	0	0	+
+	+	-	-
+	-	+	-
+	-	-	+
-	+	+	-
-	+	-	+
-	-	+	+
-	-	-	0
-	-	0	-
-	0	-	-
0	-	-	-

Fig III-8 : Matrice de HOKE pour 4 facteurs par extraction de 15 points (partie sombre) et 19 points.

critères	plan à 15 points	plan à 19 points
log (det X^tX)	11,541	13,605
tr $(X^tX)^{-1}$	5,461	3,359
variance max.	≤ 0,89	≤ 0,47
efficacité (%)	100	84,72

Fig III-9 : Qualités sur la prévision des réponses pour un plan à15 et 19 points.

critères d'optimalité (Fig III-9) montre une qualité sur la prévision des réponses nettement supérieure avec l'apport seulement de 4 essais supplémentaires (voir également le paragraphe 2.2). L'étude sera donc basée sur la réalisation des 19 essais.

4. ANALYSE DES RESULTATS

4.1. LOGICIEL NEMROD

Le professeur R. PHAN-TAN-LUU et son équipe ont mis en pratique divers plans expérimentaux [PHA79] et ont conçu le logiciel NEMROD (New Efficient Methodology for Research using Optimal Design) permettant une analyse rapide et aisée des résultats. Ce logiciel prévoit entre autre :

- la génération et la modification d'une matrice d'expériences
- la construction d'un modèle mathématique à partir d'une matrice d'expériences
- le calcul et l'estimation des coefficients du modèle
- l'étude graphique (courbes d'isoréponse) en 2D ou 3D.

4.2. MODELISATION DES RESULTATS

Le développement d'un modèle mathématique non seulement intègre les résultats expérimentaux mais prévoit aussi avec la meilleure précision possible la réponse en un point non expérimenté du domaine.

En général l'expérimentateur postule un modèle empirique de type polynomial en faisant deux hypothèses souvent vérifiées :

- le phénomène ne présente pas de discontinuité dans le domaine étudié
- la surface de réponse f n'est pas trop complexe (fortes variations en présence de nombreux maxima locaux par exemple).

Pour deux facteurs x_1 et x_2, on obtient la représentation polynomiale suivante :

$$f(x_1,x_2) = C_0 + C_1 x_1 + C_2 x_2 + C_{11} x_{21} + C_{22} x_{22} + C_{12} x_1 x_2 + ...$$

Un polynôme sera donc un bon modèle empirique à condition que le degré soit suffisamment élevé et/ou le domaine d'intérêt pas trop grand.

4.3. VALIDITE DU MODELE

L'analyse des résultats est une phase délicate au cours de laquelle l'expérimentateur est amené à comparer les résultats expérimentaux avec ceux donnés par le modèle. En général cette comparaison se fait en des points-tests parfois choisis au point central du domaine.

Si les valeurs mesurées et calculées diffèrent de trop, le modèle mathématique associé au plan d'expériences n'est pas valable. Il faut alors postuler un modèle moins simple ou bien envisager un changement de domaine d'intérêt.

5. CONCLUSION

L'adoption d'une stratégie de recherche permet d'organiser méthodiquement une expérimentation dans le but d'obtenir le maximum d'informations efficaces avec le minimum d'essais expérimentaux. Cette stratégie est basée sur l'élaboration de plan d'expériences ; le choix de ces plans est fixé par des critères d'optimalité (qualité de la prévision des réponses) et d'efficacité (qualité de la matrice d'expériences).

Trois études distinctes développées dans les chapitres IV, V et VI nous ont amené à développer des plans d'expériences variés, adaptés soit à la recherche de facteurs influents, soit à la recherche d'optimum dans un domaine d'intérêt.

L'interprétation des résultats, même facilitée par la construction de modèles mathématiques, reste toutefois entre les mains de l'expérimentateur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

GOU88 : **GOUPY J.** La méthode des plans d'expériences. Paris : Dunod, 1988. Chap.5, Plans factoriels fractionnaires à deux niveaux, p.77-114

PHA79 : **PHAN-TAN-LUU R., BAZARD D., FLAYEUX R. et al.** Plans d'expérience factorielle et Simplex séquentiels - Exemples. *Ind. Alimentaires et Agricoles*, 1979, N°5, p.441-451

CHAPITRE IV

FRITTAGE SOUS FORTES PRESSIONS DE LA PHASE SUPRACONDUCTRICE $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Sommaire du chapitre IV

FRITTAGE SOUS FORTES PRESSIONS DE LA PHASE SUPRACONDUCTRICE $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

1. INTRODUCTION 113

2. RAPPELS SUR LA SUPRACONDUCTIVITE 115

   2.1. CHRONOLOGIE 115

   2.2. PROPRIETES DES SUPRACONDUCTEURS 115

   2.3. SURFACE CRITIQUE (J_C-H_C-T_C) 117

   2.4. SYSTEME PSEUDOTERNAIRE Y_2O_3-BaO-CuO 117

   2.5. DESCRIPTION STRUCTURALE D'$YBa_2Cu_3O_7$ 119

   2.6. FAIBLESSE DES DENSITES DE COURANT DANS LE COMPOSE POLYCRISTALLIN $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 121

3. PROCEDURE EXPERIMENTALE 123

   3.1. DESCRIPTION DE LA POUDRE $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ UTILISEE 123

   3.2. DISPOSITIF AVANT COMPRESSION A CHAUD 123

4. FACTEURS ET REPONSES CONSIDERES LORS DE L'ELABORATION 125

5. FACTEURS INFLUANT SUR LA POROSITE 127

   5.1. POROSITE OUVERTE 129

   5.2. POROSITE TOTALE 131

   5.3. DISCUSSION SUR LA VALIDITE DES RESULTATS 133

6. OPTIMISATION POUR UNE POROSITE MINIMALE 135

6.1. DETERMINATION DU CYCLE DE FRITTAGE 135

6.2. REMARQUES SUR LA PRESSION APPLIQUEE 137

6.3. INFLUENCE DE LA DENSITE A VERT SUR LA POROSITE 137

7. CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES 139

8. CARACTERISATIONS ELECTROMAGNETIQUES 141

8.1. TEMPERATURES CRITIQUES 141

8.2. COURANT CRITIQUE 141

9. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 145

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 147

1. INTRODUCTION

Dans le but d'améliorer les densités de courant critique dans les supraconducteurs massiques, nous nous sommes intéressés à une des voies permettant de densifier à basses températures : le frittage sous charge.

Les travaux entrepris dans ce domaine [LOE89, MAK89, WAN89, PAN88, REG90, BUS89, AGU92] ont montré qu'il était possible de densifier des composés $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, par compression à chaud, à des températures supérieures à 800°C, mais qu'il fallait en contrepartie restaurer la supraconductivité par recuit sous oxygène [MAK89, SMI90]. Cette dernière étape, favorisant le changement de phase Quadratique-Orthorhombique est longue, parfois incomplète (phase quadratique restante) [LOE89, MON90, HEI90]. De plus, cette transformation s'accompagne d'une diminution de volume par contraction de l'axe c [KRO89, CLA89] ; ce qui provoque le développement d'une porosité intergranulaire par séparation aux joints de grains, et introduit ainsi des contraintes facilitant la formation de fissures à l'origine de courants critiques bas [JAG90, MAY90].

Pour toutes ces raisons, il est important de savoir si on peut densifier des échantillons avant transformation par pressage à chaud de poudre YBaCuO sous fortes pressions et à basses températures.

Il est à noter que d'autres travaux, comme l'orientation sous champ magnétique de poudres élaborées en sel fondu [BER91], visent à augmenter par texturation les densités de courant critiques.

Une approche méthodologique basée sur l'utilisation d'un plan d'expérience approprié, va permettre d'évaluer les paramètres de compression à chaud prépondérants sur l'évolution de la porosité ouverte et de la porosité totale. Nous déterminerons donc un cycle de frittage pour une porosité minimale.

Enfin on dressera un bilan des caractéristiques microstructurales et électromagnétiques des échantillons ainsi élaborés.

4 K	1911	**Onnes** découvre la supraconductivité du mercure
15 K	1941	Supraconductivité d'alliages à base de Niobium
0,3 K	1966	Supraconductivité du titanate de strontium ($SrTiO_3$)
13,7 K	1973	Supraconductivité du titanate de lithium ($LiTiO_3$)
13 K	1975	Supraconductivité du composé $BaPb_{0,75}Bi_{0,25}O_3$
30 K	Jan. 1986	**Muller** et **Bednorz** observent la supraconductivité dans un matériau inorganique de type céramique (BaLaCuO)
39 K	Dec. 1986	Supraconductivité de l'oxyde métallique YBaCuO
98 K	Fev. 1987	**Chu** annonce la présence de supraconductivité dans le système YBaCuO avec une densité de courant de 10^3 A/cm^2

Tab IV-1 : Liste chronologique des évènements marquant la découverte des matériaux supraconducteurs.

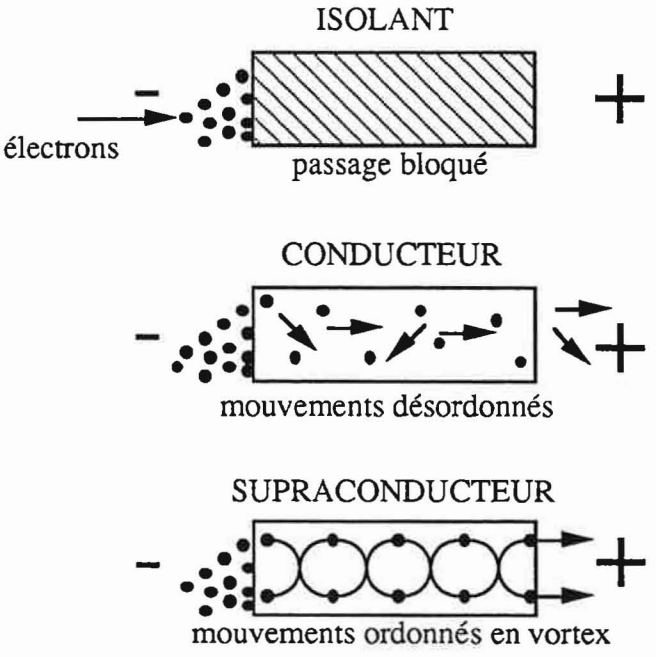


Fig IV-1 : Représentation schématique du mouvement des électrons pour des matériaux isolants, conducteurs et supraconducteurs.

2. RAPPELS SUR LA SUPRACONDUCTIVITE

2.1. CHRONOLOGIE

La découverte de la supraconductivité revient à ONNES en 1911 lorsqu'il observa une chute brutale de la résistance électrique du mercure à une température voisine de celle de l'hélium liquide (Tab IV-1).

MULLER et BEDNORZ ont été les premiers à observer la supraconductivité dans un composé céramique à base d'oxydes de cuivre, de baryum et de lanthane à une température critique - pour laquelle le matériau devient supraconducteur - voisine de 30K (Tab IV-1).

Actuellement le supraconducteur le plus étudié est le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Tab IV-1) avec une température critique supérieure à la température de l'azote liquide (77 K) mais avec une densité de courant critique faible (10^3 A/cm^2 sous champ nul).

Les propriétés supraconductrices seront prometteuses pour des applications techniques à condition d'élever les densités de courant critique jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10^6 A/cm^2.

2.2. PROPRIETES DES SUPRACONDUCTEURS

Dans un conducteur classique, les électrons ou plutôt les porteurs de charge, se déplacent de façon désordonnée dans toutes les directions ; ils sont plus ou moins déviés par les défauts du matériau. Cette résistance au mouvement des électrons transforme une partie de l'énergie électrique en chaleur (Fig.IV-1).

Par contre, dans un supraconducteur, les électrons se déplacent de façon ordonnée en décrivant des lignes de tourbillon appelées vortex. Ce mouvement ordonné des électrons signifie que le courant électrique traverse le supraconducteur sans résistance, c'est-à-dire sans aucune transformation d'énergie électrique en chaleur (Fig.IV-1).

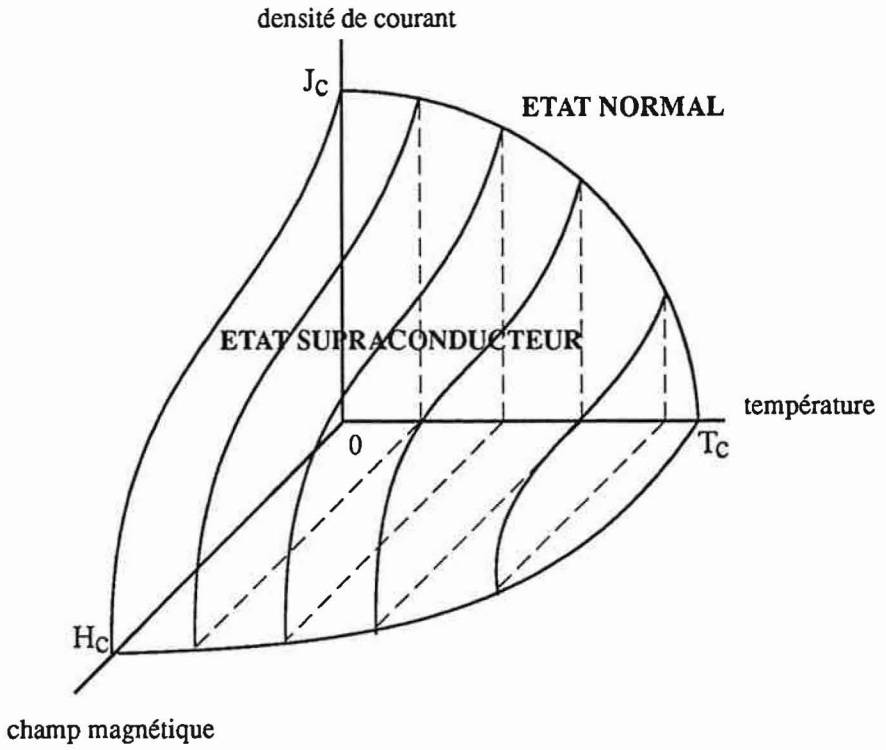


Fig IV-2 : Représentation schématique de la surface critique (Jc-Hc-Tc).

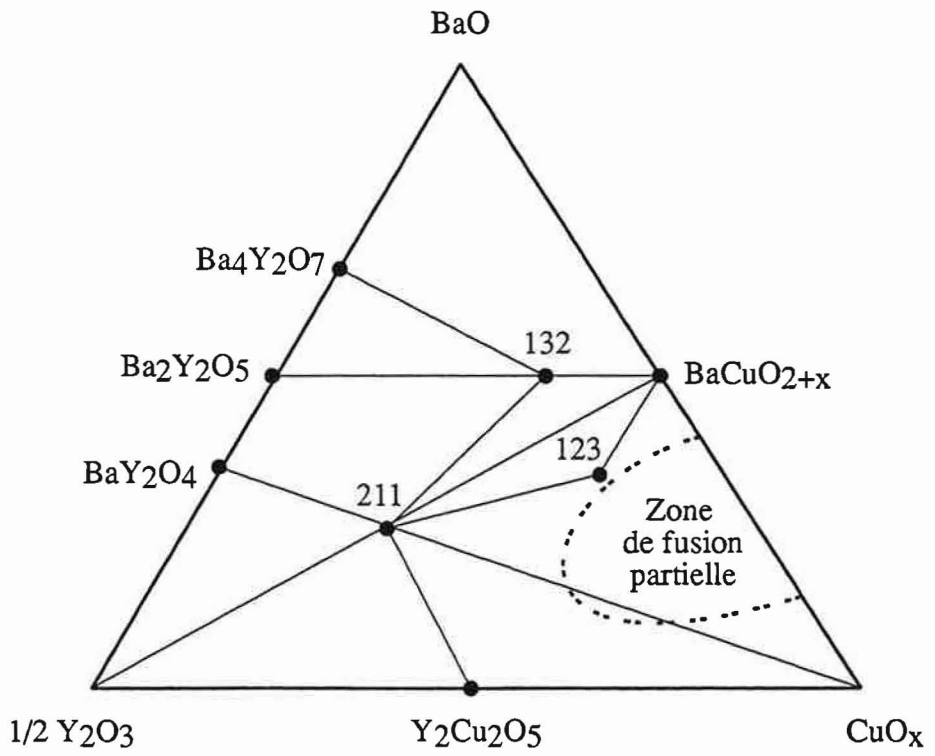


Fig IV-3 : Diagramme de phase Y_2O_3-BaO-CuO à 950°C. Les points notés 123, 211 et 132 correspondent respectivement aux compositions $Y_1Ba_2Cu_3O_x$, $Y_2Ba_1Cu_1O_x$ et $Y_1Ba_3Cu_2O_x$ [ROT87].

De plus, les courant électriques associés aux vortex ont la propriété d'isoler le champ magnétique ; le supraconducteur se comporte comme un matériau diamagnétique parfait avec une induction magnétique nulle à l'intérieur. Plus précisément, si on applique un champ magnétique extérieur à une température supérieure à sa température critique et si l'on refroidit le supraconducteur en présence du champ magnétique en dessous de T_c, le flux magnétique présent au départ est éjecté du matériau ; ce phénomène est appelé effet MEISSNER [MEI33].

Ces deux propriétés, résistance électrique nulle et effet Meissner sont caractéristiques de la supraconductivité.

2.3. SURFACE CRITIQUE (J_c-H_c-T_c)

Pour des applications spécifiques, on caractérise un matériau supraconducteur par une relation entre trois grandeurs : le champ magnétique (H), la température (T) et la densité de courant (J). Cette relation, représentée schématiquement dans Fig IV-2, définit la surface de transition pour laquelle le matériau passe d'un état normal à un état supraconducteur. Les valeurs critiques de ces trois variables (J_c, H_c et T_c) permettent de fixer les limites d'applications d'un matériau donné.

Il faut noter que la présence d'un champ extérieur réduit considérablement les densités de courant critique.

2.4. SYSTEME PSEUDOTERNAIRE Y_2O_3-BaO-CuO

Après la découverte de la supraconductivité à une température supérieure à celle de l'azote liquide dans le système YBaCuO, une étude plus systématique a montré l'existence de plusieurs phases stables à 900°C [ROT87] incluant la phase supraconductrice $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (notée 123), la phase "verte" Y_2BaCuO_5 (notée 211), la phase "bleue" $Y_2Cu_2O_5$ et la phase $BaCuO_2$ (Fig IV-3).

D'autre part il existe une fusion eutectique au dessus de 900°C pour des compositions riches en CuO et BaO par rapport à la stoechiométrie de la phase supraconductrice

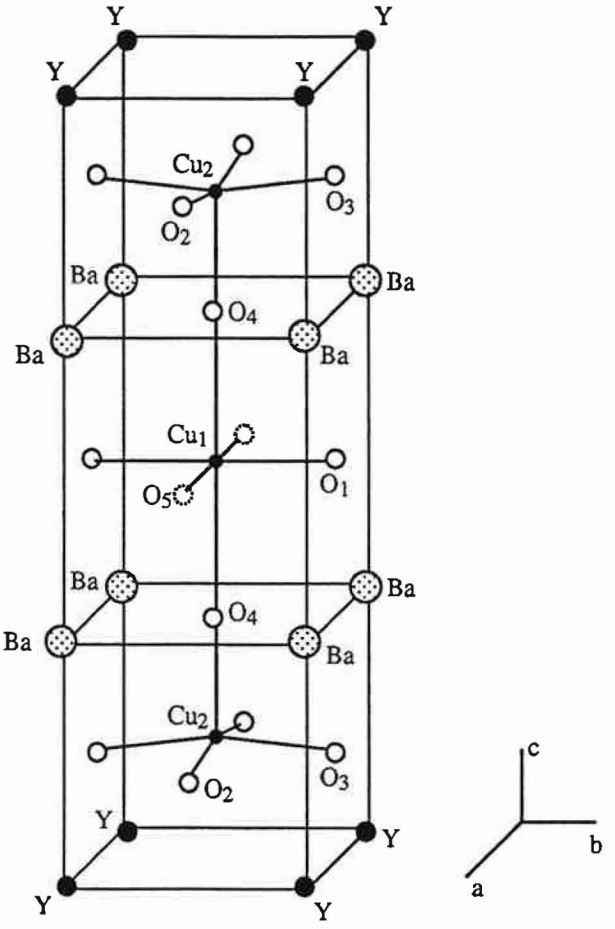


Fig IV-4 : Structure du composé $YBa_2Cu_3O_7$ d'après [BAE90].

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Fig IV-3). Bien que facilitant la densification, cet eutectique produit aux joints de grains une phase isolante néfaste aux propriétés supraconductrices.

On constate également à 1000°C une décomposition de type péritectique de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pour former une phase liquide et la phase verte Y_2BaCuO_5 [ROT87] selon la fusion non congruente :

$$2YBa_2Cu_3O_6 \rightarrow Y_2BaCuO_5 + \text{liquide}$$

2.5. DESCRIPTION STRUCTURALE d'$YBa_2Cu_3O_7$

La structure des composés $YBaCu_3O_7$ peut être décrite comme celle d'une pérovskite déficitaire en oxygène.

De façon générale, une pérovskite est un empilement d'octaèdres BO_6 où B est un cation métallique de petite taille entouré de six ions oxygène. Les sites existant entre huit octaèdres centrés au sommet d'un cube sont occupés par un cation métallique A.

Dans la phase $YBa_2Cu_3O_7$, les sites A sont occupés par les atomes Y et Ba selon la séquence Ba-Y-Ba, et les sites B sont occupés par des ions cuivre (Fig IV-4).

Les lacunes en oxygène sont localisées dans le plan de l'atome d'yttrium et dans les plans Cu-O situés entre deux atomes de baryum. La maille élémentaire peut être décrite schématiquement par une séquence de couches successives perpendiculaires à l'axe c :

- une couche Cu-O où le cuivre Cu (1) est en coordinence 4 et est entouré de quatre ions oxygène (plan carré CuO_4).

- une couche Ba-O

- une couche Cu-O où le cuivre Cu (2) est en coordinence 5 et est entouré de cinq ions oxygène (pyramide à base carrée CuO_5).

- une couche d'yttrium.

Les paramètres de maille du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dépendent étroitement du taux δ de lacunes en oxygène ; le passage entre $YBa_2Cu_3O_7$ et $YBaCu_3O_6$ se traduit par une augmentation

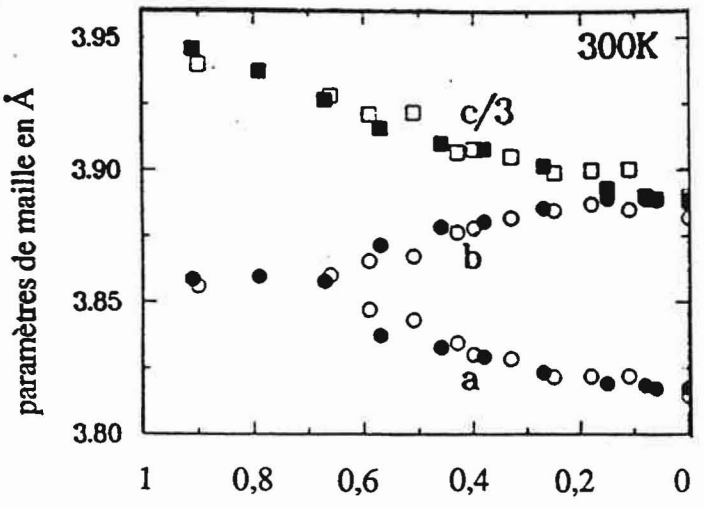


Fig IV-5 : Evolution des paramètres de maille de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en fonction du taux δ de lacunes en oxygène d'après [KIN88].

progressive du paramètre c et une diminution de l'écart entre a et b (Fig IV-5). Le composé $YBa_2Cu_3O_6$ non supraconducteur est de structure quadratique avec des paramètres de maille a = b = 3,85 Å et c = 11,77 Å. Les lacunes d'oxygène sont situées dans les couches plan carré CuO_4 ; les atomes de cuivre Cu (1) voient leur coordinence passer de 4 à 2 (Fig IV-4).

Le composé supraconducteur $YBa_2Cu_3O_7$ est de structure orthorombique avec des paramètres de maille a = 3,82 Å, b=3,88 Å et c = 11,66 Å (Fig IV-5).

2.6. FAIBLESSE DES DENSITES DE COURANT DANS LE COMPOSE POLYCRISTALLIN $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Contrairement aux monocristaux et aux couches minces, le composé polycristallin $YBaCu_3O_{7-\delta}$ possède des densités de courant critique J_c faibles ($\approx 10^3$ A/cm^2) à 77 K.

La cause principale de cette limitation est attribuée à la faiblesse du couplage intergranulaire. Plusieurs arguments peuvent expliquer ce faible couplage :

(i) présence aux joints de grains d'impuretés, de phases amorphes, de phases non stoechiométriques avec variation de la teneur en oxygène.

(ii) formation aux joints de grains de microfissures identiques pour la contraction anisotrope selon l'axe c des grains lors du refroidissement au cours d'un cycle de frittage ou d'un cycle d'oxygénation des compacts.

(iii) présence d'une porosité importante empêchant la circulation du courant.

Compte tenu de ces trois arguments, il nous a apparu intéressant d'utiliser une technique de compression à chaud dans le but d'abaisser la température de frittage et d'obtenir une densification suffisante des compacts. Si tel est le cas, on limiterait la formation de microfissures lors du refroidissement à partir de la température de frittage. De plus, on supprimerait l'étape d'oxygénation - permettant la restauration de la

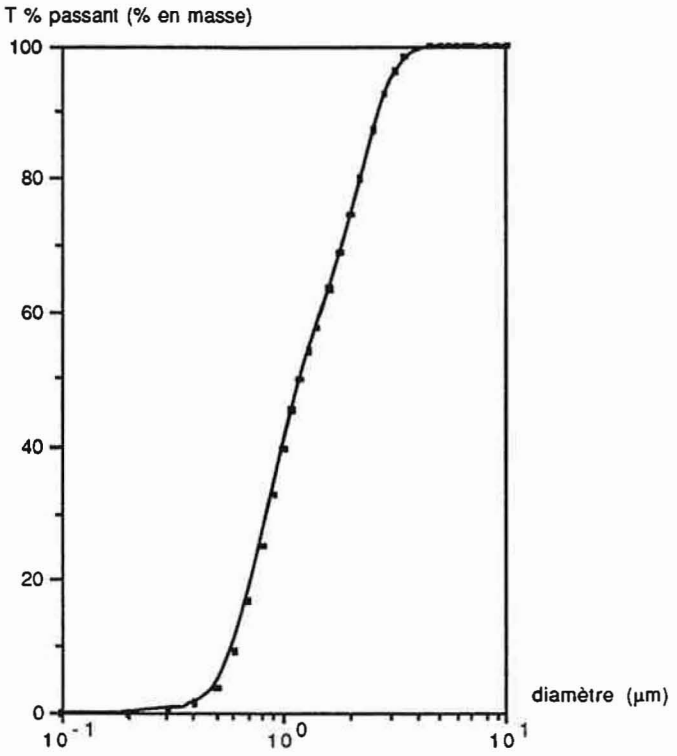


Fig IV-6 : Distribution granulométrique de la poudre initiale;
diamètre médian : 1,19 µm
diamètre à T=10% : 0,61 µm
diamètre à T=90% : 2,65 µm.

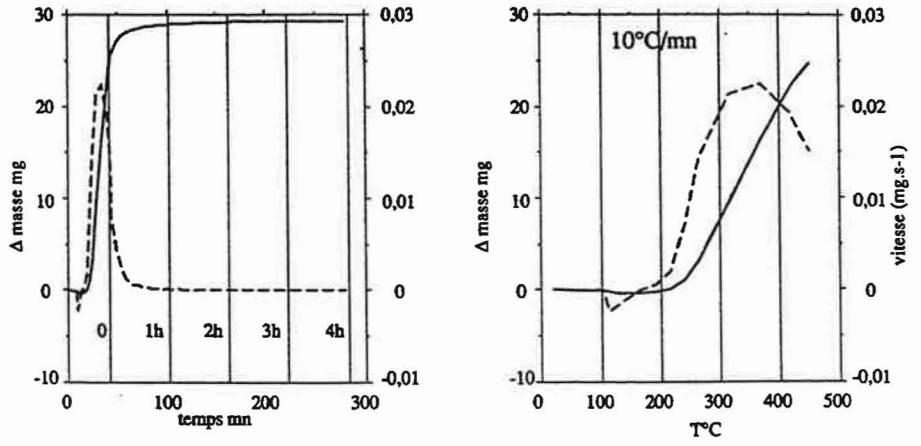


Fig IV-7 : Recuit sous oxygène suivi par ATD-ATG (masse initiale : 4,5g).

supraconductivité par changement de phase quadratique —> orthorhombique - lente et souvent incomplète lorsque la température d'élaboration est supérieure à 900°C.

3. PROCEDURE EXPERIMENTALE

La méthode d'élaboration par pression uniaxiale à chaud permet d'obtenir des phases denses à des températures moins élevées. Le dispositif mis au point permet d'appliquer de fortes pressions (100 à 200 MPa) à basses températures (T < 550°C) ; on évite ainsi tout changement de structure orthorhombique —> quadratique néfaste aux propriétés supraconductrices. La matrice et les poinçons de la presse à chaud sont en acier thermodurastable (matière Z6NCTDV25-15) pour résister à de fortes pressions.

3.1. DESCRIPTION DE LA POUDRE $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ UTILISEE

La poudre $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a été élaborée par Rhône Poulenc. Des mesures effectuées donnent une description de la distribution granulométrique de la poudre (Fig IV-6). Le diamètre médian est voisin de 1 µm.

Pour évaluer le taux de lacunes en oxygène par rapport au composé $YBa_2Cu_3O_7$, nous avons effectué un recuit sous oxygène suivi par ATD-ATG (Fig IV-7) ; un gain de 0,6 % par rapport à la masse initiale permet d'approcher la stoechiométrie de la poudre initiale, voisine de $YBa_2Cu_3O_{6,75}$, en faisant l'hypothèse que le composé $YBa_2Cu_3O_7$ est totalement regénéré après recuit.

3.2. DISPOSITIF AVANT COMPRESSION À CHAUD

Afin d'isoler l'échantillon de la matrice et des poinçons, nous avons immergé la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dans un lit de poudre (alumine ou nitrure de bore). La poudre YBaCuO est préalablement mise en forme dans une matrice de diamètre intérieur 20 mm, puis comprimée lentement par pression uniaxiale à froid, jusqu'à une valeur d'environ 10 MPa

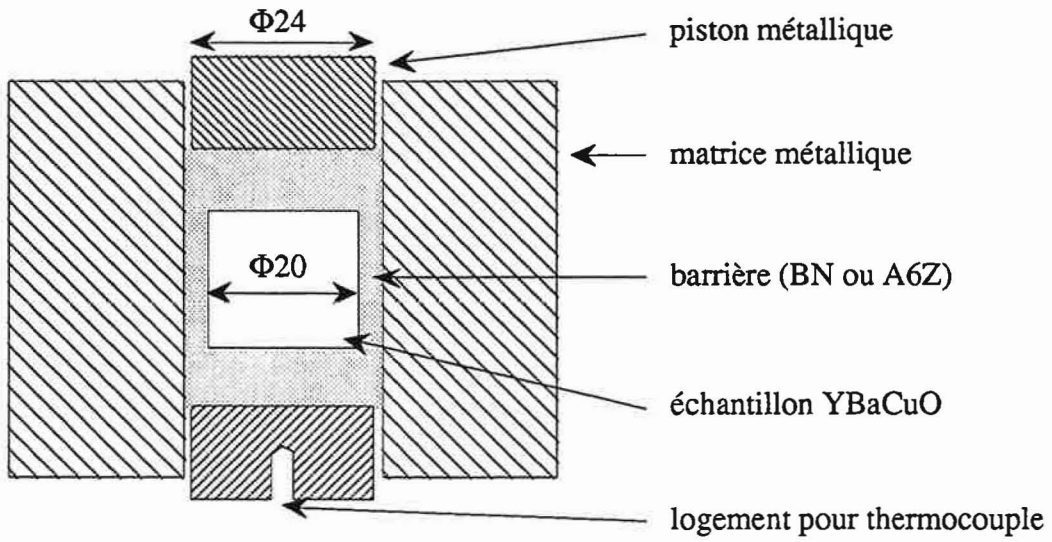


Fig IV-8 : Dispositif avant compression à chaud.

correspondant à une densité à vert de 2,54 : valeur limite en-dessous de laquelle l'échantillon n'est pas suffisamment solide pour être démoulé.

L'échantillon ainsi formé de diamètre 20 mm est centré dans la matrice métallique (Ø 24 mm) à l'aide d'une pièce intermédiaire. De cette façon, nous pouvons noyer totalement l'échantillon YBaCuO dans un lit de poudre. Ce lit joue un double rôle [HEN89] :

- il empêche toute réaction entre YBaCuO et les pièces métalliques
- il facilite le démontage en jouant le rôle de lubrifiant.

Le dispositif avant compression à chaud (Fig IV-8) est placé dans le four de la presse à chaud. La force est exercée par mouvement du piston supérieur sur une matrice flottante. Un logement pour thermocouple permet une mesure de température à proximité de l'échantillon (détails presse dans Chap II).

Les performances de la presse à chaud sont axées principalement sur la précision :

- des mesures de pression ; les jauges de contraintes sont placées directement sur le piston supérieur.
- des mesures de température ; le thermocouple chromel-alumel, placé à un ou deux millimètres de l'échantillon, donne une mesure de température à +/- 1°C).
- des mesures de déplacement ; la règle optique couplée à un compteur affiche une précision de +/- 1 µm.
- de l'enregistrement simultané de ces trois paramètres température, pression et déplacement (voir Chap II).

4. FACTEURS ET REPONSES CONSIDERES LORS DE L'ELABORATION

Lors d'un cycle en compression à chaud, nous avons sélectionné six facteurs susceptibles d'influer sur la densification du matériau après frittage ; en plus des paramètres classiques de frittage (température T, temps de palier t et pression

	valeur basse -	valeur haute +
T (°C)	370	510
t (mn)	20	60
p (MPa)	100	200
M_D (mn)	0	30
barrière	BN	A6Z
vide	oui	non

Tab IV-2 : Choix des facteurs étudiés et de leurs bornes respectives.

	barrière	moment de mise en pression	pression (MPa) en palier	atmosph.	T (°C) en palier (1)	durée du palier	porosité ouverte en %	porosité totale (2)	porosité totale (3)
E1	BN	30 mn	100	N2	370	20 mn	1,6	11,2	10,2
E2	Al_2O_3	30 mn	100	vide	435	20 mn	1,3	15,1	15,0
E3	Al_2O_3	début	100	N2	450	1 h	2,5	13,7	12,0
E4	BN	début	100	vide	510	1 h	1,3	11,4	10,7
E5	Al_2O_3	début	200	vide	370	20 mn	1,2	11,0	10,2
E6	BN	début	200	N2	435	20 mn	3,2	12,6	10,2
E7	BN	30 mn	200	vide	450	1 h	1,0	9,7	9,6
E8	Al_2O_3	30 mn	200	N2	510	1 h	1,5	10,7	10,0

Tab IV-3 : Description des huit essais réalisés.

(1) : température réelle à comparer avec celle programmée

(2) : à partir de mesures dans l'éthanol

(3) : à partir des dimensions des échantillons

appliquée p), il nous a semblé utile de faire intervenir le moment de mise en pression M_p, la barrière de diffusion b et un facteur qualitatif sur la mise sous vide de l'enceinte en début de cycle.

Pour chacun de ces facteurs, nous avons fixé une valeur basse (-) et une valeur haute (+) (Tab IV-2). Les valeurs basse et haute de température correspondent respectivement à des temps de palier de 20 et 60 mn.

La méthode utilisée, basée sur la construction d'une matrice factorielle fractionnaire (voir Chap III), est particulièrement bien adaptée à l'étude des facteurs influents. Le plan d'expériences résultant permet en outre de tenir compte des interactions entre paramètres et d'ajuster le nombre d'expériences.

Nous avons réalisé huit expériences - déterminées par le plan d'expériences approprié (voir détails dans Chap III) - pour évaluer l'influence de six facteurs sur la porosité ouverte et la porosité totale des échantillons frittés (voir Tab IV-3). Certaines valeurs de température diffèrent de celles imposées du fait de l'inertie thermique et des mauvais échanges thermiques four/matrice métallique. Cet inconvénient sera discuté ultérieurement. Ces huit expériences se font à vitesse imposée (400°C/h) en montée comme en descente et on applique la pression de palier lentement en 30 mn à partir du moment de mise en pression.

Le vide, s'il a lieu, y est meilleur que 4.10^{-4} mb et le débit d'azote est de 15 l/h.

5. FACTEURS INFLUANT SUR LA POROSITE

Les mesures de porosité sont déterminées par la technique de la poussée d'Archimède dans l'éthanol ; l'emploi de l'eau est à proscrire si l'on veut éviter la réaction de décomposition :

$$2YBa_2Cu_3O_7 + 3H_2O \longrightarrow Y_2BaCuO_5 + 5CuO + 3Ba(OH)_2 + 1/2\ 0_2$$

La phase Y_2BaCuO_5 (211) est néfaste aux propriétés supraconductrices.

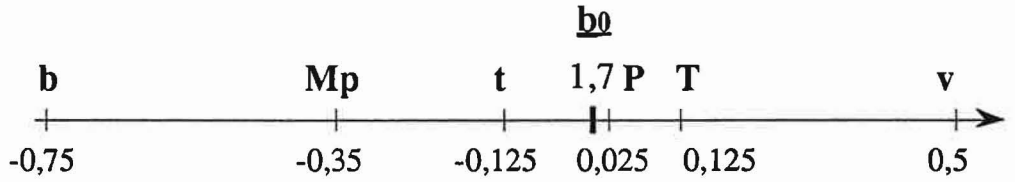


Fig IV-9 : Représentation graphique du poids des facteurs pour la porosité ouverte (b_0 : porosité ouverte moyenne).

5.1. POROSITE OUVERTE

La mesure de porosité ouverte est déterminée dans l'éthanol de densité $d_e = 0,7896$.

L'échantillon est tout d'abord pesé à sec (masse m_s) puis, après imprégnation sous vide pour permettre à l'éthanol de remplir les pores, il est pesé dans l'éthanol (masse m_e). Enfin l'échantillon imprégné par l'éthanol est pesé à l'air (masse m_h).

$$\text{la porosité ouverte } P_{ouv}\ (\%) = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_e} \times 100$$

Des mesures ont également été effectuées en remplaçant l'éthanol par le xylène mais les résultats n'étaient pas satisfaisants ; le xylène ne remplissait pas les pores après passage sous vide.

L'approche méthodologique permet d'évaluer le poids de chaque facteur sur la porosité ouverte. Une représentation graphique (Fig IV-9), met en évidence les facteurs favorables à la fermeture de la porosité :

ce sont les trois facteurs situés à gauche de $b_o - b_o$ étant la valeur moyenne des réponses mesurées. Le poids d'un facteur correspond, pour une réponse donnée, à la demi-variation de la valeur moyenne b_o lors du passage du niveau -1 au niveau + 1 de ce facteur. Par conséquent la barrière en alumine, la mise en pression 30 mn après le début de cycle et le temps de palier d'une heure limite le taux de porosité ouverte.

Le vide en début de cycle est également souhaitable. Par contre une température de frittage supérieure à 450°C semble néfaste à la fermeture de porosité.

La pression, dans la plage 100-200 MPa, a peu d'influence.

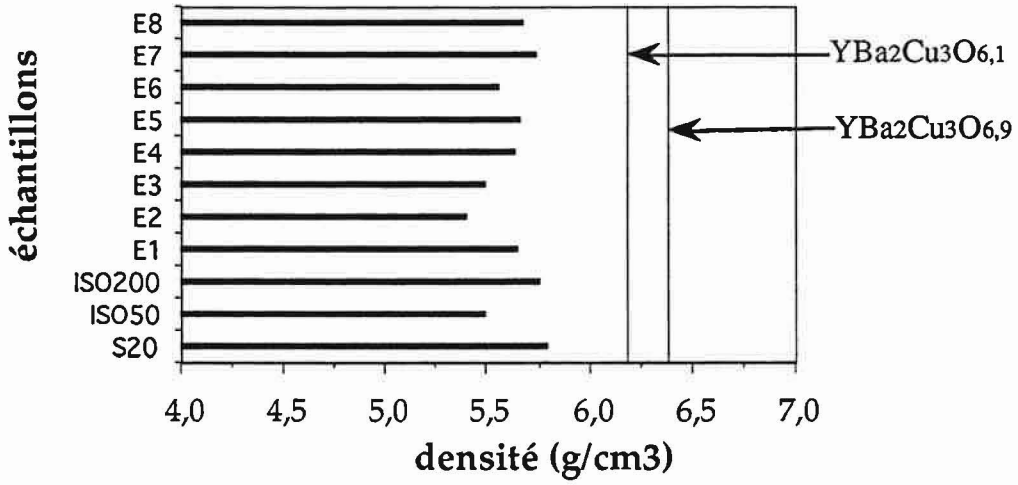


Fig IV-10 : Densités des échantillons par rapport aux composés totalement denses en $O_{6,1}$ et $O_{6,9}$.

5.2. POROSITE TOTALE

La densité mesurée par la technique de la poussée d'Archimède dans l'éthanol vérifie l'équation :

$$d = \frac{m_s}{m_h - m_e} \times d_e$$

où d et d_e sont respectivement les densités de l'échantillon et de l'éthanol

m_s, m_h et m_e sont définies dans le paragraphe 5-1.

La porosité totale P_{tot} est donnée par la relation :

$$P_{tot}\ (\%) = \frac{d_{th} - d}{d_{th}} \times 100$$

avec d_{th} = 6,36 g/cm^3 correspondant à la stoechiométrie de $YBa_2Cu_3O_7$.

Il est évident que les porosités totales dépendent de la valeur adoptée par la densité théorique d_{th}. Le départ d'oxygène entraîne une augmentation du volume qui n'a pas été mesurée.

Néanmoins O'BRYAN et GALLAGHER [GAL87, LOE89] ont calculé une diminution de volume de 1,02 % dans la transformation à 500°C de la phase quadratique ($YBa_2Cu_3O_{6,37}$) à la phase orthorhombique ($YBa_2Cu_3O_{6,92}$). Cette transformation s'effectue avec un apport d'oxygène équivalent à 1,32 % de la masse molaire. C'est donc une diminution de l'ordre de 2,3 % de la densité théorique qu'il faudrait prendre en compte lors du calcul de la densité relative, ce qui est loin d'être négligeable.

Connaissant les paramètres de maille pour deux teneurs en oxygène (6,1 et 6,9) [BUT88], nous avons calculé les densités théoriques correspondantes pour les comparer à celle adoptée. La figure (Fig IV-10) donne les densités de nos échantillons par rapport aux composés totalement denses en $0_{6,1}$ et $0_{6,9}$.

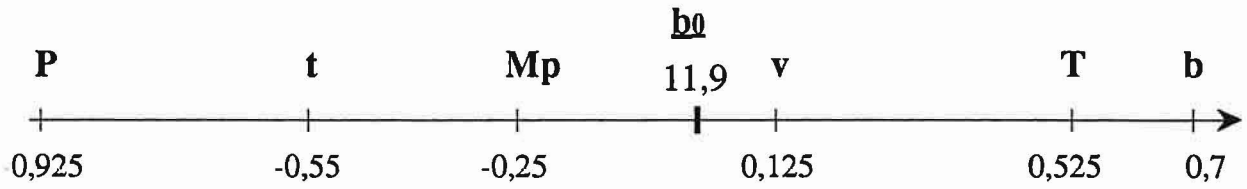


Fig IV-11 : Représentation graphique du poids des facteurs pour la porosité totale (b_0 : porosité totale moyenne).

Par analogie avec la porosité ouverte, nous avons évalué le poids de chacun des facteurs sur la porosité totale. Une représentation graphique (Fig IV-11) permet une visualisation de l'influence des facteurs.

Les trois facteurs à la gauche de b_o limitent le taux de porosité totale : la pression de 200 MPa, le palier d'une heure et la mise en pression 30 mn après le début de cycle.

Par contre la barrière en alumine et la température de frittage supérieure à 450°C sont nettement défavorables. Le vide est souhaitable.

5.3. DISCUSSION SUR LA VALIDITE DES RESULTATS

Compte tenu des résultats précédents, l'amélioration de la densité se fera en augmentant, si possible, la pression et le temps de palier. Bien qu'ayant peu d'influence sur la porosité ouverte, la pression élevée aide grandement à la disparition de la porosité totale. La mise en pression plus tardive est souhaitable pour un dégazage éventuel. Le vide en début de cycle est recommandé pour fermer la porosité.

Les résultats concernant le poids du facteur barrière en alumine ou en nitrure de bore sont à reconsidérer. En effet, par construction, la colonne de la matrice d'expériences concernant le facteur barrière est obtenue par combinaison des trois premières (voir Chap III). Ainsi l'effet représenté sur les graphes (Fig IV-9 et Fig IV-11) n'est pas l'effet de la barrière seule mais la somme de l'effet de la barrière et de l'effet de l'interaction temps-température-pression.

Or l'équilibre thermique four-matrice métallique ne se fait que lentement et induit une dépendance entre la température et le temps de palier : pour un palier d'une heure, les valeurs basse et haute en température sont respectivement 450°C et 510°C ; par contre pour un palier de 20 mn, ces valeurs sont revues à la baisse avec 370°C et 435°C.

Par conséquent l'effet de l'interaction temps-température-pression n'est plus négligeable, on ne peut donc pas apprécier l'effet de la barrière seule.

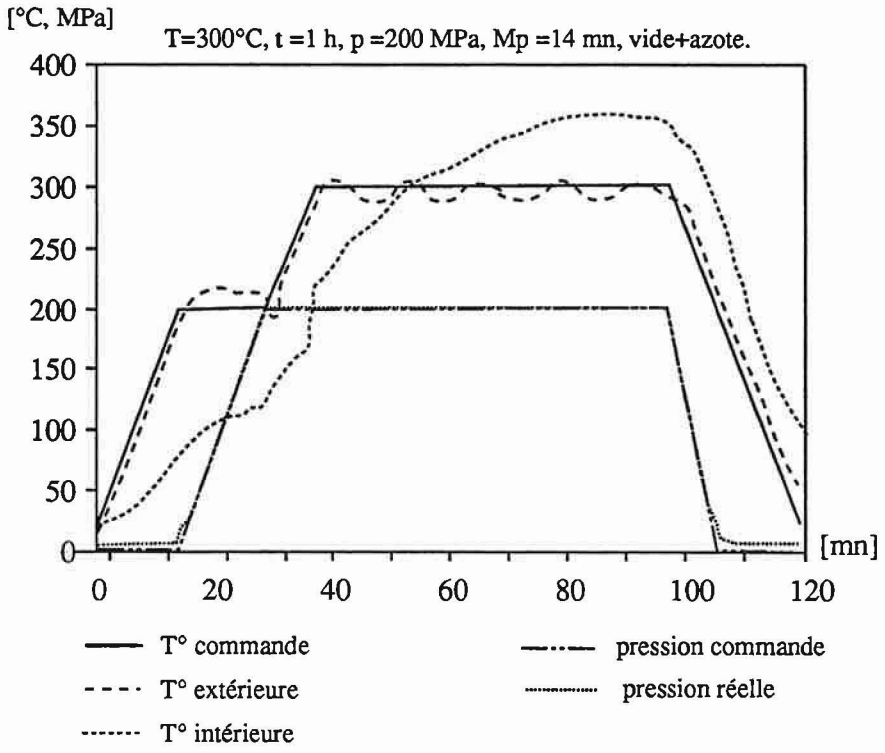


Fig IV-12 : Cycle permettant d'approcher 92 % de densité théorique pour des températures inférieures à 400 °C.

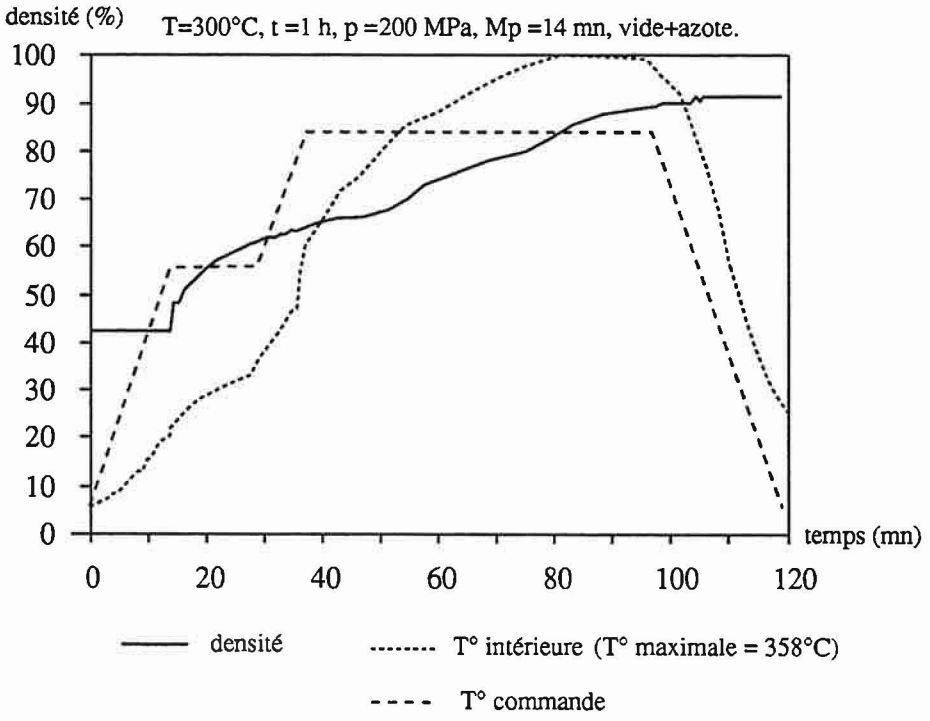


Fig IV-13 : Courbe de densité en fonction du temps (on prend d_{th} = 6,36).

Pour connaître l'effet de la barrière sur la porosité ouverte et la porosité totale, nous avons fait deux expériences supplémentaires, de cycle strictement identique (T = 400°C, p = 200 MPa, t = 2h), l'une avec la barrière alumine et l'autre avec la barrière nitrure de bore. Les résultats montrent une porosité moindre pour la barrière en alumine : - 20 % pour la porosité ouverte et - 50 % pour la porosité totale.

Un autre résultat important concerne la place de la température par rapport à b_o dans les deux graphes ; en effet il semblerait qu'une température de l'ordre de 500°C entraîne une augmentation de la porosité. Pour confirmer cette tendance, nous avons effectué deux expériences supplémentaires à différents paliers de température (T = 450°C et T = 550°C) mettant en évidence une porosité accrue pour l'essai à plus haute température (+ 15 % pour la porosité totale et + 100 % pour la porosité ouverte). L'évaluation de la porosité totale est légèrement surestimée pour la prise en compte d'une densité relative théorique non lacunaire en oxygène.

Une température élevée non favorable peut s'expliquer par un début de transformation de phase orthorhombique —> quadratique dû à un départ d'oxygène qui empêche la fermeture des pores.

6. OPTIMISATION POUR UNE POROSITE MINIMALE

L'étude méthodologique précédente met en évidence qualitativement et quantitativement les facteurs les plus influents pour diminuer la porosité. Nous pouvons ainsi déterminer aisément un cycle de frittage pour lequel la densité des échantillons sera importante.

6.1. DETERMINATION DU CYCLE DE FRITTAGE

L'objectif fixé étant de ne pas dépasser une certaine valeur en température afin d'éviter tout départ d'oxygène. Compte tenu de cette limitation, nous proposons un cycle en compression à chaud (Fig IV-12) capable d'approcher 92 % de densité théorique pour des températures n'excédant pas 360°C.

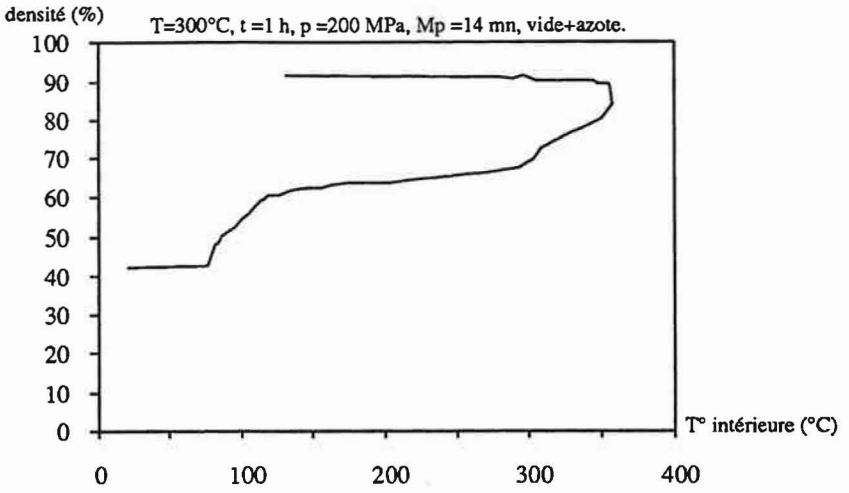


Fig IV-14 : Courbe de densité en fonction de la température intérieure.

notation courbes	densité à vert (en % de densité théorique.)	porosité ouverte (en %)	porosité totale (en %)
S20	**39.8** (CIP=0 MPa, t=2h)	**0.9**	**8.9**
ISO50	**49.9** (CIP=50 MPa, t=1h)	**0.6**	**13.6**
ISO100	**55.8** (CIP=100 MPa, t=1h)	échantillon délité	échantillon délité
ISO200	**59.8** (CIP=200 MPa, t=3h)	**1.0**	**9.5**

Tab IV-4 : Mesures de porosité pour différentes densités à vert.

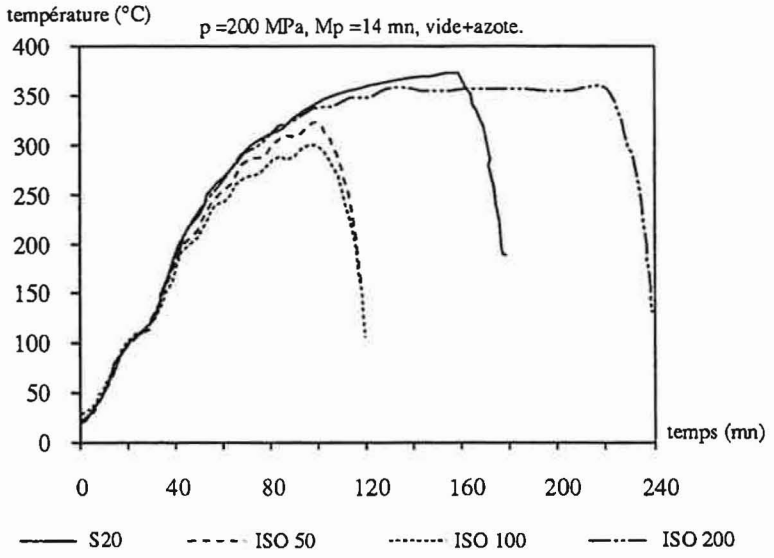


Fig IV-15 : Description des cycles pour 4 densités à vert différentes.

On peut remarquer l'écart important entre les mesures de température prises à l'intérieur de la matrice métallique par un thermocouple Chromel-Alumel et celles prises au niveau de la face extérieure de la matrice par un pyromètre à dilatation (voir Chap II) mettant ainsi en évidence un inconvénient majeur : la matrice métallique - contrairement à une matrice en graphite, par exemple - retarde l'équilibre thermique four/matrice.

Pour connaître le retrait exact de l'échantillon nous avons effectué un essai à blanc afin de retrancher le déplacement parasite dû à la dilatation des pistons et au tassement éventuel du lit de poudre utilisé pour isoler YBaCuO de la matrice métallique. En connaissant la densité finale et l'épaisseur de l'échantillon en fin de cycle et en faisant l'hypothèse que la section de l'échantillon reste constante lors de la compression, nous avons pu tracer la courbe de densification en fonction du temps (Fig IV-13) et en fonction de la température du thermocouple (Fig IV-14).

6.2. REMARQUES SUR LA PRESSION APPLIQUEE

L'influence de la vitesse de mise en pression sur le cycle précédemment défini, est considérable puisqu'une mise en pression en 2 mn, comparée à une mise en pression en 15 mn, se traduit par une augmentation de la porosité totale de 45 %. Ceci montre avec évidence qu'un chargement rapide développe une forte porosité.

D'autre part, en fin de cycle, la pression est relâchée graduellement afin d'éviter des contraintes internes trop importantes.

6.3. INFLUENCE DE LA DENSITE A VERT SUR LA POROSITE

Pour évaluer l'influence de la densité à vert sur le taux de densification après le cycle de compression à chaud défini au paragraphe 6-1, nous avons pressé isostatiquement à froid plusieurs échantillons à différentes pressions. Pour quatre densités à vert différentes (voir Tab IV-4), nous avons appliqué des cycles de compression ne se différenciant que par la durée en palier (t = 1h à 3h) (Fig IV-15).

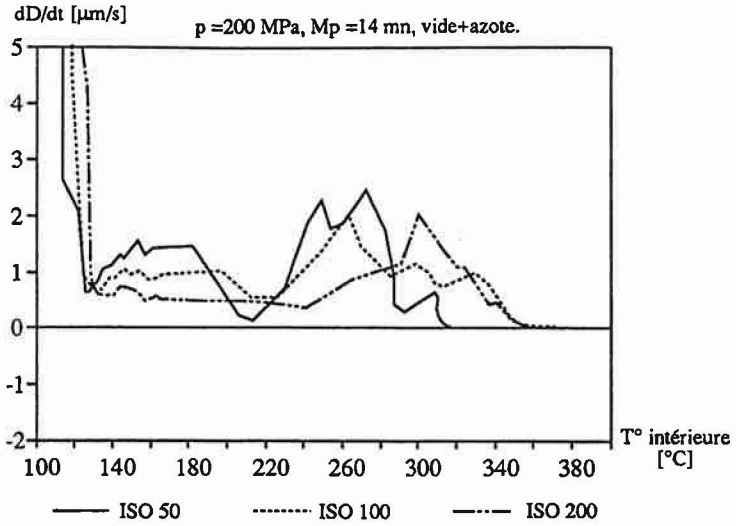


Fig IV-16 : Taux de densification pour différentes densités à vert.

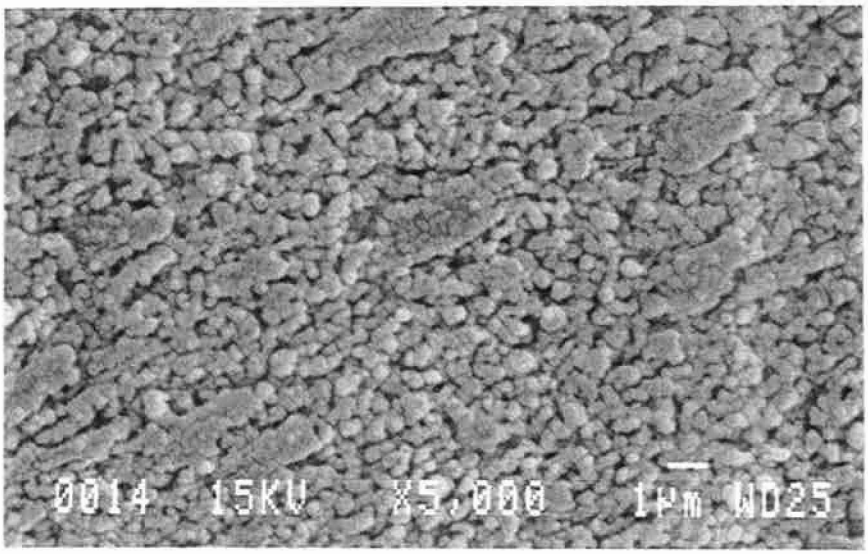


Fig IV-17 : Microstructure d'un échantillon YBaCuO à 92 % de densité (température d'élaboration inférieure à 400°C).

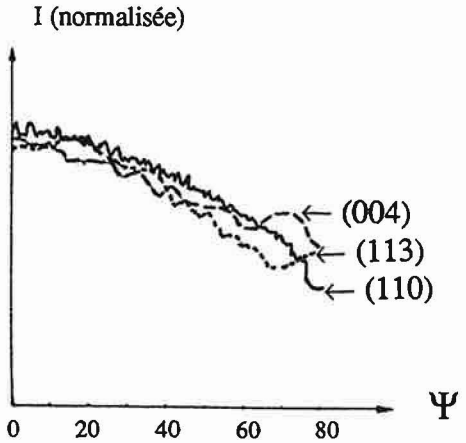


Fig IV-18 : Variations d'intensités pour différents pics en fonction de l'angle de basculement Ψ.

La mesure de porosité n'a pu être réalisée pour l'échantillon comprimé isostatiquement à froid à 100 MPa (ISO100) puisqu'il n'avait pas une résistance mécanique suffisante ; la température lors du cycle de composition était trop faible (T< 300°C) (Fig IV-15).

Les résultats de ces expériences font ressortir deux points importants :

- la porosité se résorbe plus rapidement pour de faibles densités à vert (S20 à comparer avec ISO 200).

- une densité à vert accrue piège davantage les pores à basses températures se traduisant par un pic de densification déplacé vers les hautes températures (Fig IV-16).

7. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALES

En vue d'une observation en microscopie électronique à balayage, on effectue un prépolissage au disque diamanté (20 µm) puis un polissage à la pâte diamantée (6 µm) ; le liquide du polissage utilisé est l'éthanol.

Pour révéler la microstructure, les échantillons subissent une attaque chimique dans HCl/H_2O pendant 20 secondes.

Les clichés montrent une microstructure régulière à grains fins ; leur taille, de l'ordre du micromètre, est sensiblement égale à la taille de la poudre de départ (Fig IV-17). La porosité restante (environ 8 %) est fine, très bien répartie. On constate peu de porosité intragranulaire mais généralement une porosité résiduelle aux joints de grains.

Une analyse par diffraction des RX ne donne aucune texture prononcée. Les variations d'intensités pour différents pics sont surtout dues à la défocalisation de l'appareil (voir Fig IV-18).

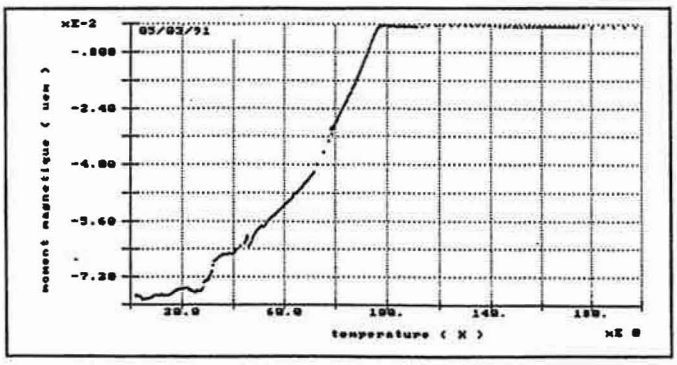


Fig IV-19 : Courbes d'aimantation en champ libre en fonction de la température.

	densité	frittage sous charge	Tc (Ha=500 Oe)	ΔT (Ha=500 Oe)	Hmax (Oe)	Mmax (uem/g)	Jc (A/cm^2)
E5	89 %	sous vide	92 °K	70 °K	5000	-0,521	< 1
S20	92 %	sous azote	92 °K	60 °K	5000	-0,762	< 1

Tab IV-5 : Caractérisations électromagnétiques d' échantillons supraconducteurs YBaCuO

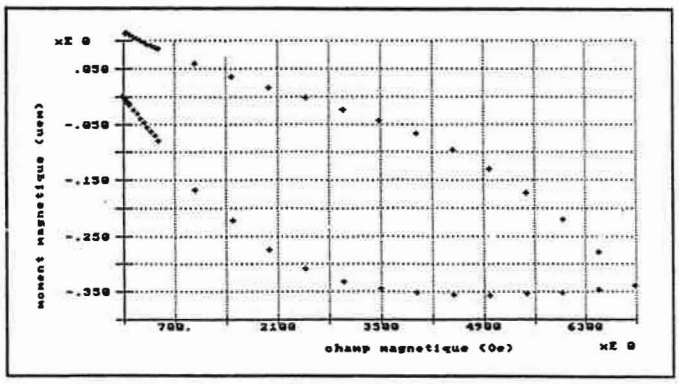


Fig IV-20 : Courbes d'aimantation à 4,2 °K en fonction du champ magnétique H.

8. CARACTERISATIONS ELECTROMAGNETIQUES

Les caractérisations électromagnétiques ont été effectuées au Centre de Recherche de Rhône Poulenc.

Les propriétés magnétiques permettent des mesures relativement aisées en évitant l'utilisation plus ou moins délicate des contacts électriques. Nous nous sommes attachés à évaluer les températures critiques T_c, les largeurs de la transition ΔT_c, et les courants critiques sur certains échantillons massifs précédemment élaborés.

8.1. TEMPERATURES CRITIQUES

Les courbes d'aimantation, mesurées en champ libre, en fonction de la température permettent de déterminer la température critique T_c et la largeur de la transition ΔT_c (voir Fig IV-19). La température critique est d'environ 92K. Les courbes montrent que le champ magnétique appliquée de 500 Oe commence à pénétrer l'échantillon pour T > 30 K ; ce qui traduit un couplement relativement fragile entre grains. La largeur de la transition est au mieux égale à 60 K pour l'échantillon S20 (voir Tab IV-5).

L'existence d'une phase intergranulaire néfaste aux propriétés électriques associée à une microstructure fine entraîne une résistivité, c'est-à-dire la probabilité de transfert d'un électron d'un grain vers son voisin - 2 à 3 ordres de grandeur supérieurs à celle d'un frittage classique.

8.2. COURANT CRITIQUE

Les courbes d'aimantation à 4,2°K en fonction du champ magnétique (H) sont obtenues après refroidissement en champ nul (Fig IV-20).

L'aimantation M est mesurée pour des valeurs croissantes puis décroissantes du champ magnétique.

Le champ maximum H_{max} est de l'ordre de 5000 Oe (Tab IV-5) ce qui est approximativement la valeur mesurée sur les poudres. L'aimantation maximale, relativement faible (- 0,5 à -0,7 uem/g) s'explique par la faible taille des grains.

Les valeurs du courant critique peuvent être calculées à partir des courbes d'aimantation (Fig IV-20), en utilisant la relation de BEAN [BEA64]:

$J_e = 20\ \Delta M/e$ où ΔM correspond à l'hystérèse du cycle d'aimantation et

e l'épaisseur.

Les valeurs trouvées sont très faibles ($T_c < 1$ A/cm^2) ; elles traduisent une mauvaise "jonction" entre les grains du point de vue électrique.

9. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La technique de compression à chaud utilisée aux fortes pressions a permis d'abaisser la température de frittage tout en obtenant une densification suffisante des massifs ainsi élaborés.

Une approche méthodologique, particulièrement bien adaptée à l'étude des facteurs influents, a mis en évidence un cycle de frittage pour une porosité minimale. Nous avons pu densifier des échantillons YBaCuO jusqu'à 92 % de densité théorique pour des températures n'excédant pas 400°C.

La porosité restante est fine, bien répartie et située généralement aux joints de grains. Par ailleurs, nous avons vu qu'une forte densité à vert n'était pas favorable à l'amélioration de la densité dans les conditions de frittage citées précédemment.

Les caractérisations électromagnétiques confirment une microstructure à grains très fins et révèlent l'existence d'une phase intergranulaire néfaste aux propriétés. Bien que relativement densifiés, les échantillons présentent une mauvaise jonction électrique entre les grains.

Cependant, compte tenu d'une faible porosité ouverte (< 1 %), on pourrait envisager l'amélioration de la densité et des jonctions intergranulaires à plus hautes températures par pression isostatique à chaud sous oxygène.

Un recuit éventuel n'affecterait que modérément la cohésion : en effet le départ d'oxygène serait bien inférieur voire négligeable comparé à celui qui se produirait lors du frittage sous charge à plus hautes températures.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AGU92 : **AGU J.** Effets de la compression à chaud sur la microstructure et les propriétés supraconductrices de l'YBaCuO polycristallin. *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble,* mar.1992, 124 pages

BAE90 : **BAETZOLD R.C.** Atomistic Study of Polarons in YBaCuO. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, Vol.73, N°11, p.3185-3188

BEA64 : **BEAN C.P.** Hysteresis from aimantation cycle. *Rev. Mod. Phys.* 1964, Vol.36, p.31

BER91 : **BERMIS P.** Synthèse en sel fondu de poudres d'YBaCuO et application à l'élaboration de céramiques supraconductrices texturées. *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble,* déc.1991, 215 pages

BUS89 : **BUSSOD G. et al.** Effects of Temperature and Strain Rate on the Plastic Deformation of Fully Dense Polycrystalline YBaCuO Superconductor. *J Am. Ceram. Soc.*, 1989, Vol.72, N°1, p.137-139

BUT88 : **BUTTON T.W. et al.** Oxygen Stoichiometry, Microstruture and the Orthorhombic-tetragonal Transformation in YBaCuO. *British Ceramic Proceedings, Canterbury, 9th-10th Sept. 1987.* Edited by R.FREER. U.K. : The Institute of Ceramics, mar 1988, Vol.40, p.93-108

CLA89 : **CLARKE D.R. et al.** Issues in the Processing of Cuprate Ceramic Superconductors. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, Vol.72, N°7, p.1103-1113

GAL87 : **GALLAGHER P.K, O'BRYAN H.M et al.** Oxygen Stoichiometry in YBaCuO. *Mater. Res. Bull.*, 1987, Vol.22, p.995-1006

HEI90 : **HEINTZ J.M.** Etude de la Cinétique d'Oxidation des Céramiques YBaCuO Frittées à Basse Température. *Journées " Céramiques supra. à haute Tc",* Caen, 1990, p.61-63

HEN89 : **HENDRIX B.C. et al.** Chemical Instability of YBaCuO at High Mechanical Pressures. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, Vol.55, N°3, p.313-314

JAG90 : **JAGANNADHAM K. et NARAYAN J.** Critical Current Density and Atomic Structure of Grain Boundaries in High-Tc Superconductors. *Philosophical Magazine B*, 1990, Vol.61, N°2, p.129-146

KIN88 : **McKINNON W.R., POST M.L., SELWYN L.S., PLEIZIER G., TARASCON J.M., BARBOUX P.,GREENE L.H., HULL G.W.** YBaCuO hot pressing. *Phys. Rev.,* 1988, B38, Vol.10, p.6543-6551

KRO89 : **KROEGER D.M.** Grain Boundaries and Jc in High-Tc Oxide Superconductors. *JOM,* Jan.1989, p.14-17

LOE89 : **LOEHMAN R.E. et al.** Preparation and Properties of Hot-Pressed YBaCuO. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, Vol.72, N°4, p.669-674

MAK89 : **MAK S. et CHAKLADER A.C.D.** High Density High-Tc Ceramic Superconductors by Hot Pressing. *J. Can. Ceram. Soc.*, 1989, Vol.58, N°1, p.52-55

MAY90 : **MAYER P.** et al. Materials Characterization Techniques for High Temperature Superconductors. *Cer. Acta*, 1990, Vol.2, N°5, p.11-26

MON90 : **MONTEIRO O.R. et JOHNSON S.M.** Transmission Electron Microscopy Study on the Annealing of YBaCuO. *J.. Am. Ceram. Soc.*, 1990, Vol.75, N°5, p.1159-1164

PAN88 : **PANDEY R.K. et al.** Processing of Single-Phase Ceramic 123 YBaCu-Oxide Superconductor by Hot Pressing. *J. of Superconductivity*, 1988, Vol.1, N°1, p.45-52

REG90 : **REGNIER P.** Investigation de Divers Procédés de Texturage de Céramiques Supraconductrices a Haute Tc. *Journées " Céramiques supra. à haute Tc",* Caen, 1990, p.181-185

ROT87 : **ROTH R.S., DAVIS K.L. et DENNIS J.R.** Phase diagram of Y2O3-BaO-CuO. *Adv. Ceram. Mater.*, 1987, Vol.2 (3B), p.303-312

SMI90 : **SMITH D.S.** YBaCuO : à la Recherche de la Microstructure Idéale des Céramiques Massives. *Journées " Céramiques supra. à haute Tc",* Caen, 1990, p.115-119

WAN89 : **WANG J. et al.** Type II Magnetic Levitation on Sinter-Forged YBaCuO Superconductor. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, Vol.72, N°5, p.846-848

CHAPITRE V

COMPORTEMENT MICROSTRUCTURAL D'UNE ALUMINE EN FONCTION DES PARAMETRES DE FRITTAGE AVEC OU SANS CHARGE

Sommaire du chapitre V

COMPORTEMENT MICROSTRUCTURAL D'UNE ALUMINE EN FONCTION DES PARAMETRES DE FRITTAGE AVEC OU SANS CHARGE

1. INTRODUCTION 155

2. PRESENTATION ET CARACTERISATION DE LA POUDRE 155

3. DETERMINATION DES POINTS EXPERIMENTAUX 157

3.1. EN FRITTAGE NATUREL 157

3.2. EN FRITTAGE SOUS CHARGE UNIAXIALE 157

4. INFLUENCE DES PARAMETRES DE FRITTAGE SUR LE TAUX DE DENSIFICATION 159

4.1. EN FRITTAGE NATUREL 159

4.2. EN FRITTAGE SOUS CHARGE 161

4.3. ROLE DE LA PRESSION 161

5. INFLUENCE DES PARAMETRES DE FRITTAGE SUR LA MICROSTRUCTURE 165

5.1. CARACTERISATION QUANTITATIVE DES MICROSTRUCTURES 165

5.2. INFLUENCE SUR LE GROSSISSEMENT DES GRAINS 165

5.2.1. EN FRITTAGE NATUREL 165

5.2.2. EN FRITTAGE SOUS CHARGE 167

6. EVOLUTION DE LA DENSITE ET DE LA TAILLE DES GRAINS DANS LES DEUX MODES DE FRITTAGE 169

7. GROSSISSEMENT NORMAL ET ANORMAL 169

8. INFLUENCE DE LA PRESSION SUR L'ALLONGEMENT ET L'ORIENTATION DES GRAINS 171

8.1. ALLONGEMENT PREFERENTIEL DES GRAINS 171

8.2. ORIENTATION DES GRAINS 173

9. INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LA RESISTANCE A LA FLEXION 175

9.1. MESURE DE LA RESISTANCE A LA FLEXION 175

9.2. RELATION ENTRE TAILLE DES GRAINS ET RESISTANCE A LA FLEXION 175

10. CONCLUSION 179

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 181

Procédé		Bayer
Poudre		P172SB
Producteur		PECHINEY (France)
Surface spécifique (m^2/g)		10.3
Diamètre médian D_{50} (µm)		0.45
Impureté (ppm)	Fe	161
	Na	237
	Si	443
	Ca	250
	Mg	660
Densité à vert (à 352 MPa)		2.20

Tab V-1 : Caractéristiques de l'alumine étudiée.

1. INTRODUCTION

Le frittage de l'alumine met en jeu de nombreux mécanismes comme la diffusion en volume et la diffusion en surface, qui permettent la réduction de l'énergie libre interfaciale du système. Ces mécanismes peuvent intervenir simultanément pour contrôler la densité, le grossissement normal et anormal des grains suivant le degré d'avancement du frittage.

Des modèles récents essaient d'expliquer le comportement de céramiques dans les phases intermédiaire et finale du frittage mais ils ne prennent pas en compte les variations de forme des grains [SHA89, HAR83, SON90b] influencées soit par le pourcentage d'impuretés [HAN89], soit par la présence d'un ajout [BEN83, HAR80, HAR84] dans la poudre initiale.

Le but de cette étude est de suivre l'évolution microstructurale d'une alumine lors d'un cycle en frittage naturel et en frittage sous charge uniaxiale. Les variations de taille, de forme des grains seront quantifiées par une technique semi-manuelle de digitalisation des microstructures.

Pour analyser l'influence des paramètres de frittage - à savoir la température de frittage, la durée du palier de frittage et, dans le cas de la compression à chaud, la pression appliquée - sur la microstructure et les propriétés mécaniques, nous avons adopté une stratégie de recherche [GOU88] basée sur la modélisation des résultats à l'aide de différents plans d'expériences.

2. PRESENTATION ET CARACTERISATION DE LA POUDRE

La poudre employée dans cette étude est une alumine α Bayer avec une surface spécifique de 10 m^2/g et un diamètre médian de 0,45 μm (voir Tab. V-1). Ces poudres sont constituées d'agrégats submicroniques contribuant à augmenter le diamètre médian de la distribution granulométrique. Dans le procédé Bayer, les étapes de décomposition et de calcination amènent simultanément la transformation de l'hydroxyde $Al(OH)_3$ en alumine de

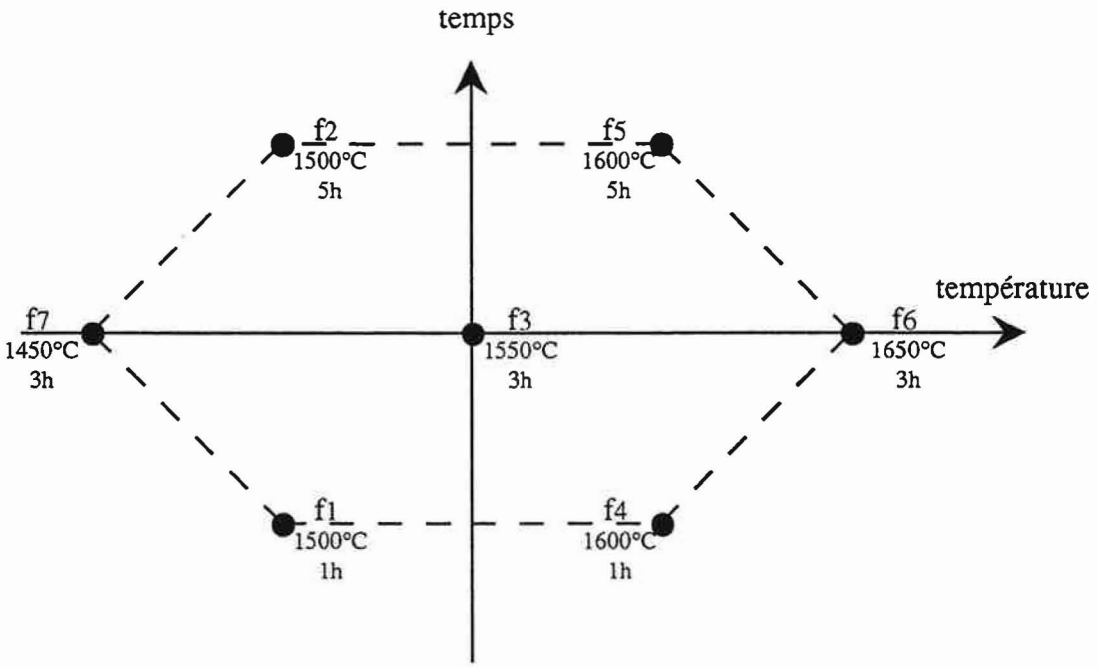


Fig V-1 : Points expérimentaux en frittage naturel dans l'espace temps - température.

transition de grande surface spécifique, et en boehmite "grosse" AlOOH se décomposant ultérieurement en alumine γ de faible surface spécifique.

Les alumines de type Bayer pures à environ 99,7 % sont riches en sodium, en silicium, en calcium et en fer (Tab. V-1). De l'oxyde de magnésium est généralement ajouté à ces poudres pour limiter le grossissement de grains au cours du frittage.

3. DETERMINATION DES POINTS EXPERIMENTAUX

Pour apprécier l'influence des différents paramètres de frittage sur la microstructure, nous avons adopté deux types différents de plans d'expériences selon qu'il s'agisse d'un frittage naturel ou d'un frittage sous charge.

Les réponses étudiées (densité, taille des grains, ...) seront modélisées sous une forme polynomiale à l'aide du logiciel d'exploitation NEMROD.

3.1. EN FRITTAGE NATUREL

Le domaine d'exploration est défini par la température de frittage T (1450 °C $\leq$ T $\leq$ 1650 °C) et par la durée du palier de frittage t (1 h $\leq$ t $\leq$ 5 h).

Le plan d'expériences choisi est un plan de Doehlert qui permet la modélisation des réponses par un polynôme du second degré au moyen de sept essais expérimentaux répartis de façon uniforme dans l'espace température-temps (Fig. V-1).

3.2. EN FRITTAGE SOUS CHARGE UNIAXIALE

Dans ce cas, il nous faut apprécier l'influence de trois facteurs : température de frittage, temps de palier et pression appliquée.

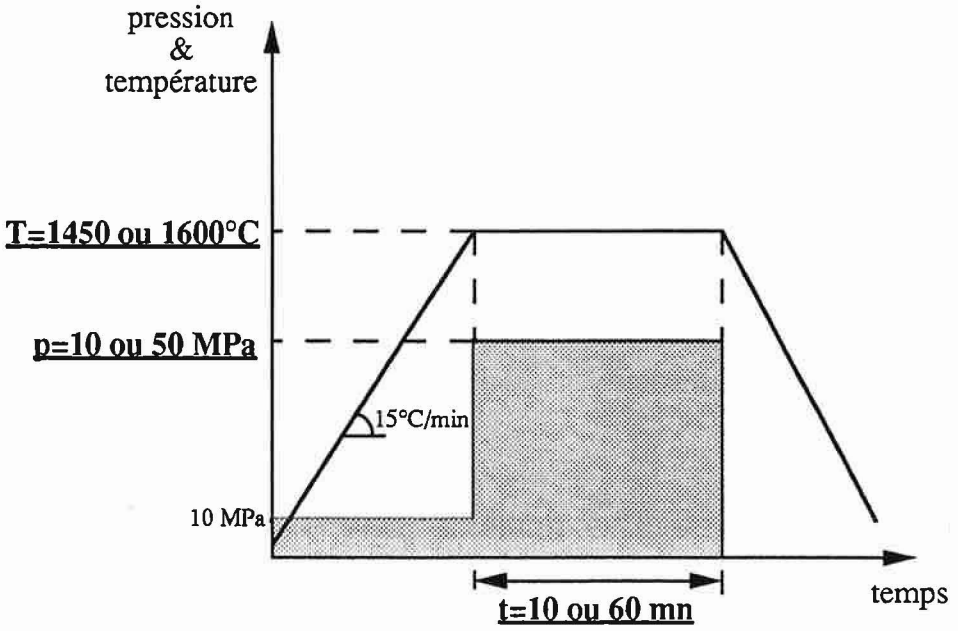


Fig V-2 : Etendue des paramètres température-temps-pression en frittage sous charge.

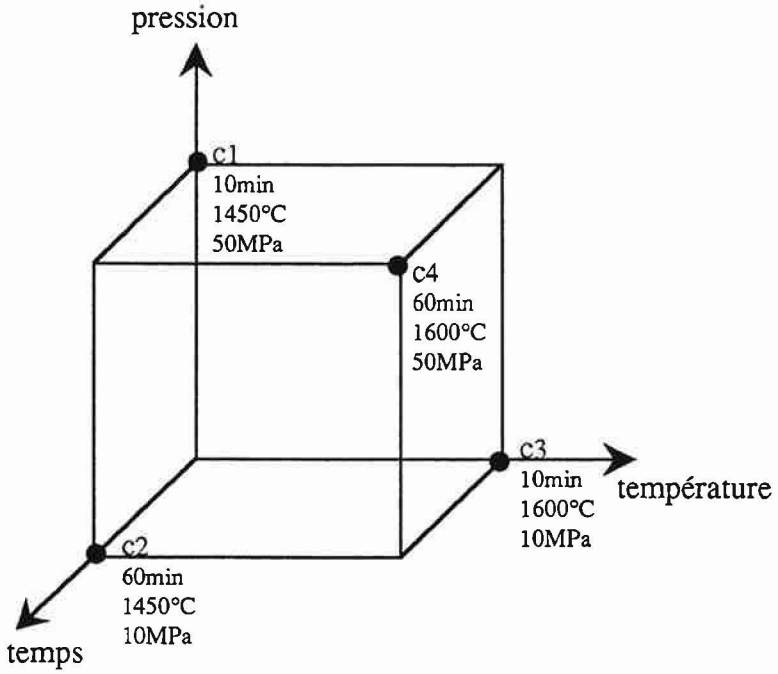


Fig V-3 : Points expérimentaux dans l' espace température-temps-pression en frittage sous charge.

Une représentation schématique (Fig. V-2) d'un cycle de frittage sous charge montre les facteurs étudiés ainsi que leurs bornes. Le cycle se fait sous vide secondaire inférieur à 9.10^{-4} mb. La vitesse de montée en température est fixée à 15°C/min et on applique une pression initiale de 10 MPa. Des essais préliminaires ont précisé l'étendue des températures (1460 °C ≤ T ≤ 1600 °C), l'étendue des temps de palier (10 mn ≤ t ≤ 1 h) et l'étendue de la pression appliquée (10 ≤ p ≤ 50 MPa) dans le but d'obtenir des microstructures facilement comparables avec celles issues du frittage naturel (à densité égale, à taille des grains égale, par exemple).

Dans un premier temps, nous avons réalisé quatre essais (Fig. V-3) de façon à apprécier l'évolution des réponses dans le domaine exploré. Ces essais sont choisis à partir d'un plan fractionnaire (voir Chapitre III) peu coûteux en expériences mais ne permettant l'accès qu'à un modèle du premier degré.

Ce modèle n'étant pas satisfaisant pour décrire l'évolution des réponses, nous nous sommes orientés vers un modèle du second degré nécessitant des essais supplémentaires. Le plan retenu inclut les quatre essais initiaux et sept essais supplémentaires sélectionnés au moyen du logiciel NEMROD (voir Chapitre III).

4. INFLUENCE DES PARAMETRES DE FRITTAGE SUR LE TAUX DE DENSIFICATION

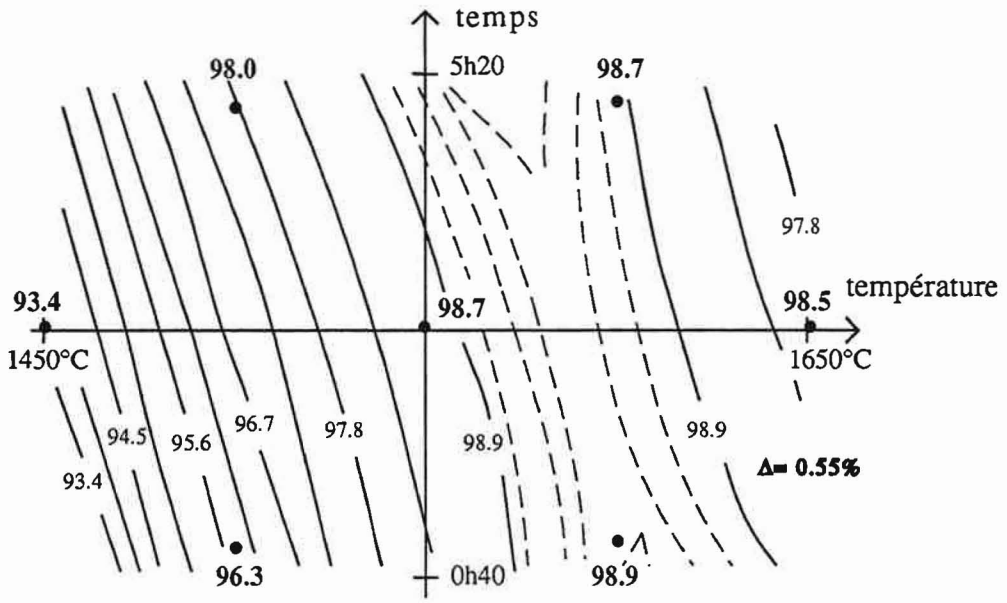
4.1. EN FRITTAGE NATUREL

La poudre destinée au frittage naturel est préalablement comprimée isostatiquement à froid jusqu'à 400 MPa (densité à vert comprise entre 58,6 et 60,9 %).

Les densités sont mesurées par la poussée d'Archimède dans l'eau. Ces résultats expérimentaux permettent d'établir la formule empirique sous la forme suivante :

$$D\ (\%) = 98{,}70 + 2{,}23\ T + 0{,}46\ t - 2{,}75\ T^2 - 0{,}02\ t^2 - 1{,}15\ Tt$$

où D est la densité à estimer.



$$D\ (\%) = 98{,}70 + 2{,}23\ T + 0{,}46\ t - 2{,}75\ T^2 - 0{,}02\ t^2 - 1{,}15\ Tt$$

Fig V-4a : Courbes d'isodensités en frittage naturel.

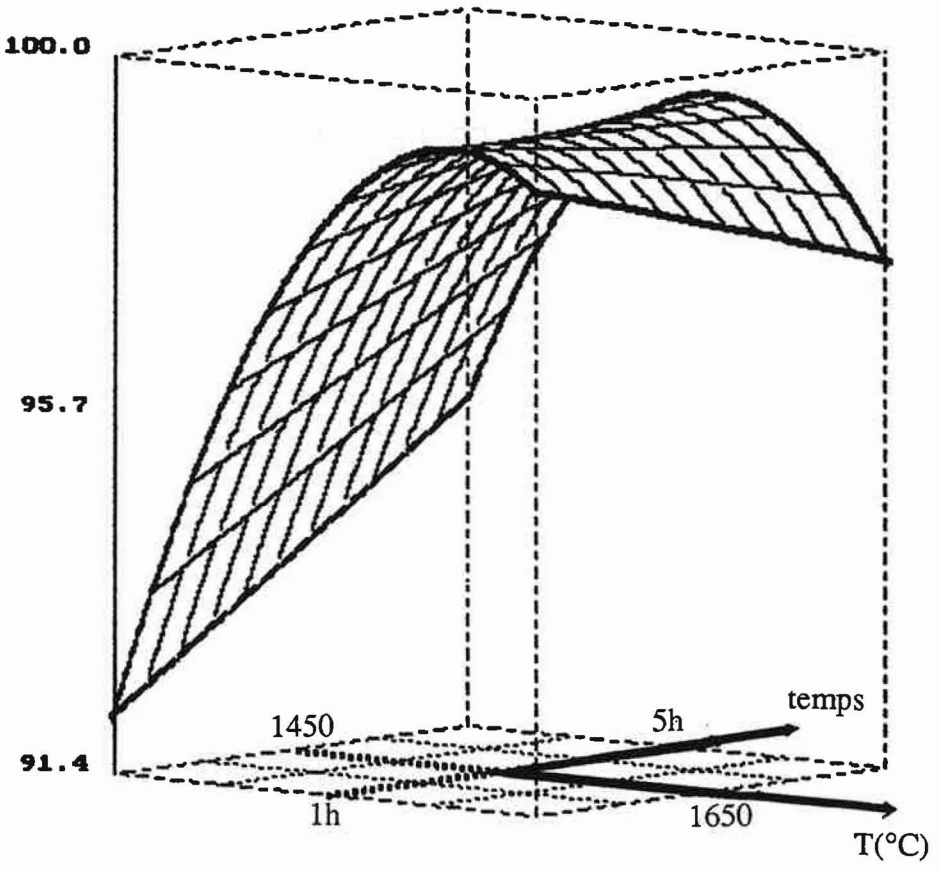


Fig V-4b : Courbes d'isodensités en frittage naturel (la densité est représentée sur l'axe vertical.

T et t sont respectivement la température de frittage et le temps de palier. Cette équation est donnée en variables codées ramenant ainsi les facteurs T et t dans l'intervalle [- 1 ; 1]. La précision sur les coefficients du modèle est estimée à ± 0,7 %.

A partir du modèle, le logiciel NEMROD permet la visualisation de courbes d'isodensités dans tout le domaine expérimental (Fig. V-4a et Fig V-4b). On peut remarquer que le taux de densification croît avec la température et/ou le temps de palier jusqu'à environ 1600°C. Au delà, il apparaît une dédensification particulièrement sensible pour les temps de palier prolongés [DES91]. Certains auteurs justifient cette dédensification par l'élimination de gaz adsorbés à la surface des grains [RIC70] et par des phénomènes d'oxydation d'impuretés carbonées [BEN85b] ; d'autres auteurs interprètent la dédensification comme la conséquence d'une diminution d'énergie libre interfaciale du système par la formation de pores [ROD90b] facilitant le développement de joints de grains à faible énergie.

Dans notre cas, l'interprétation de ce phénomène de dédensification est délicate bien que l'on puisse supposer l'existence d'une phase liquide au-dessus de 1600°C.

4.2. EN FRITTAGE SOUS CHARGE

Les mesures de densité sont effectuées à l'aide d'un picnomètre à hélium. Cette technique permet la détermination du volume d'un échantillon à partir du changement de pression d'hélium dans un volume calibré.

Le modèle donne l'évolution des densités suivantes :

$$D(\%) = 99,47 - 0,03\ T + 0,07\ t + 0,12\ p - 0,62\ T^2 - 0,36\ t^2 - 0,423\ p^2 - 0,06\ Tt + 0,62\ Tp - 0,06\ tp.$$

où D est la densité en pourcentage par rapport à la densité théorique ($d_{th} = 3,98$). T, t et p sont respectivement la température de frittage, le temps de palier et la pression appliquée.

La précision sur les coefficients est estimée à ± 0,1 %.

	temp (°C)	temps	pres (MPa)	densité (%)(*)	D_{10} (µm)	D_{50} (µm)	D_{90} (µm)	% de grains allongés (d1/d2>2)
poudre initiale	/	/	/	/	0.14	0.45	0.88	/
f_1	1500	1 h	/	96.31	0.42	0.83	1.72	**11**
f_2	1500	5 h	/	98.12	0.54	1.04	2.18	**14**
f_3	1550	3 h	/	98.71	0.72	1.31	2.66	**14**
f_4	1600	1 h	/	98.88	0.92	1.84	4.33	**15**
f_5	1600	5 h	/	98.72	1.39	2.84	8.80	**24**
f_6	1650	3 h	/	98.51	1.70	3.90	11.49	**25**
f_7	1450	3 h	/	93.40	/	/	/	/
c_1	1450	10 mn	50	98,83	0.47	0.90	1.91	**14,6**
c_2	1450	1 h	10	99.22	0.46	0.92	2.01	**12,8**
c_3	1600	10 mn	10	98.66	0.96	2.02	5.26	**20,5**
c_4	1600	1 h	50	99.25	1.40	3.63	10.50	**24,1**
c_5	1450	35 mn	30	99,30	0,36	0,81	1,80	**15,4**
c_6	1600	35 mn	30	99,27	0,95	2,02	5,90	**21,4**
c_7	1525	10 mn	30	99,33	0,38	0,88	2,22	**12,8**
c_8	1525	1 h	30	99,41	1,07	1,96	5,00	**16,4**
c_9	1525	35 mn	10	99,28	0,60	1,15	2,64	**15,7**
c_{10}	1525	35 mn	50	99,42	0,53	1,05	2,28	**14,4**

Tab V-2 : Description et caractérisation des essais expérimentaux;
f=frittage naturel, c=compression à chaud.
(*) : précision sur la mesure de densité ≤ 0,02 %

Les variations de densité dans le domaine exploré sont faibles (de 98,5 à 99,5 %) étant donné que nous nous trouvons au stade final du frittage.

Bien qu'au delà de 1525°C l'accroissement de température conduise à une légère réduction de densité (un essai à t = 35 min et p = 30 MPa donne une densité de 99,38 % pour T = 1525°C et 99,27 % pour T = 1600°C), le modèle accentue ce phénomène et le généralise pour le temps de palier et la pression appliquée. Cet inconvénient peut être limité en faisant intervenir d'autres essais supplémentaires.

4.3. ROLE DE LA PRESSION

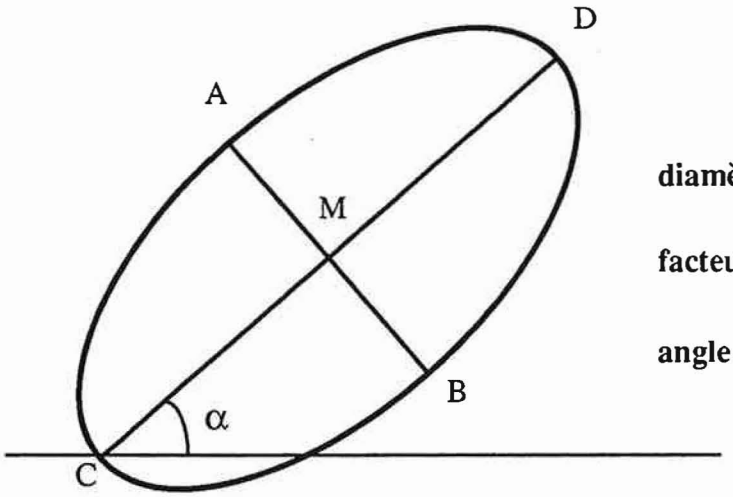
Le tableau récapitulatif (Tab. V-2) montre de façon logique des taux de densification plus élevés en compression à chaud et ceci malgré des durées de frittage plus courtes qu'en frittage naturel.

La pression "accélère" le frittage, une densité de 98,7 % est obtenue soit par un cycle en frittage naturel à 1600°C pendant 5 heures, soit en frittage sous charge à 1600°C pendant 10 min mais avec une pression appliquée de 10 MPa (comparaison de f_5 et c_3).

De plus, une pression de l'ordre de 10 MPa suffit à densifier mieux et à plus basses températures ; pour un temps de palier d'une heure, on obtient en frittage sous charge une densité de 99,2 % avec une température de frittage de 1450°C (p = 10 MPa) alors qu'en frittage naturel on a seulement une densité de 98,9 % avec une température de 1600°C (comparaison de c_2 et f_4).

La dédensification observée en frittage naturel semble se produire également en frittage sous charge mais à plus basses températures (inférieures à 1600°C).

L'existence de ce phénomène est donc indépendante de la pression appliquée.



diamètre médian : (AB+CD)/2 = (d1+d2)/2

facteur d'allongement : CD/AB = d1/d2

angle d'anisotropie : α

Fig V-5 : Données enregistrées lors de la digitalisation.

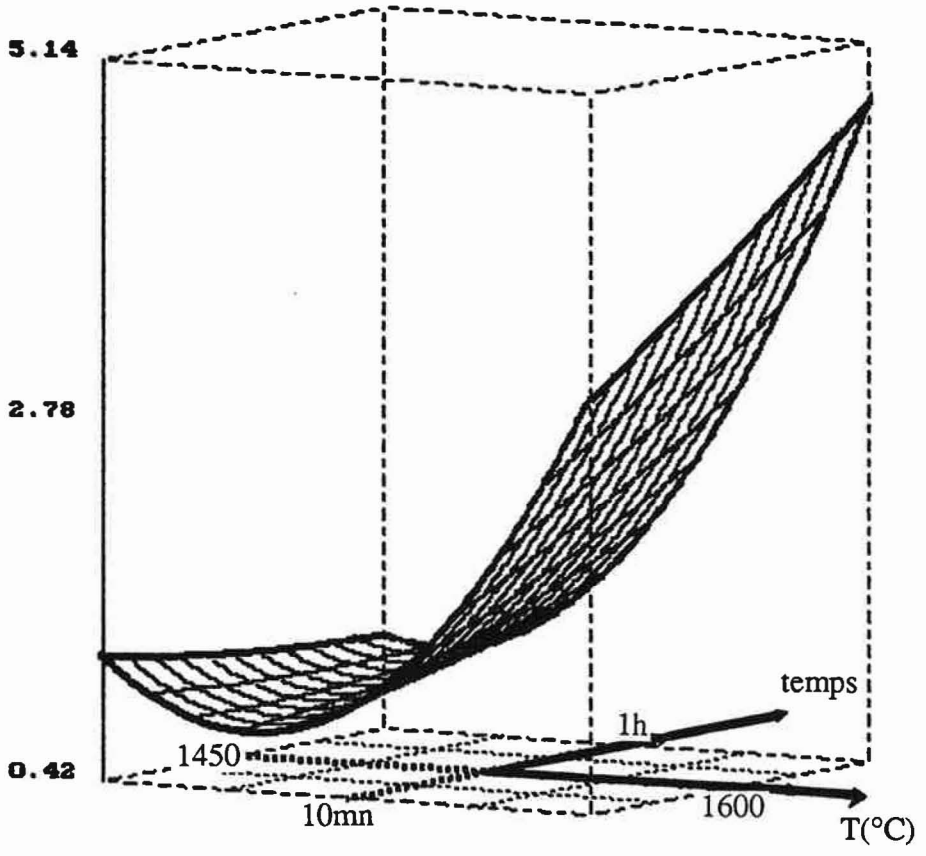


Fig V-6 : Evolution de la taille moyenne des grains D50 dans le cas du frittage naturel

5. INFLUENCE DES PARAMETRES DE FRITTAGE SUR LA MICROSTRUCTURE

5.1. CARACTERISATION QUANTITATIVE DES MICROSTRUCTURES

Les échantillons frittés sont tronçonnés à la scie diamantée. Les faces observées dans le cas du frittage sous charge sont parallèles à l'axe de pression de façon à apprécier éventuellement une orientation préférentielle.

Une attaque thermique sous air à 1450°C pendant une heure permet de révéler les joints de grains sans modifier la microstructure des échantillons.

Les images au MEB n'étant pas d'une qualité suffisante pour faire une analyse d'images directe, nous nous sommes tournés vers une méthode semi-manuelle [BRO89] de digitalisation des microstructures. Les clichés pris à partir du microscope à balayage, sont placés sur une tablette à digitaliser connectée à un ordinateur personnel. Chaque grain est repéré par deux diamètres pour tenir compte de la forme du grain. Les coordonnées du centre du grain, le rapport CD/AB (grand diamètre/petit diamètre), l'orientation du grain par rapport à une référence et le diamètre moyen calculé sur la base d'une forme sphérique (Fig. V-5) sont mis en mémoire.

La taille observée est multipliée par $4/\pi$ pour tenir compte de la troncature aléatoire des grains supposés sphériques [FUL53].

Le fichier final de données contient les informations d'environ 1000 grains, nombre qui permet de limiter les erreurs statistiques.

5.2. INFLUENCE SUR LE GROSSISSEMENT DES GRAINS

5.2.1. EN FRITTAGE NATUREL

Un programme d'exploitation permet de calculer le diamètre moyen des grains noté D_{50} pour lequel 50 % des grains sont plus petits. De même on définit D_{10} et D_{90} qui caractérisent respectivement la taille des particules les plus fines et les plus grossières.

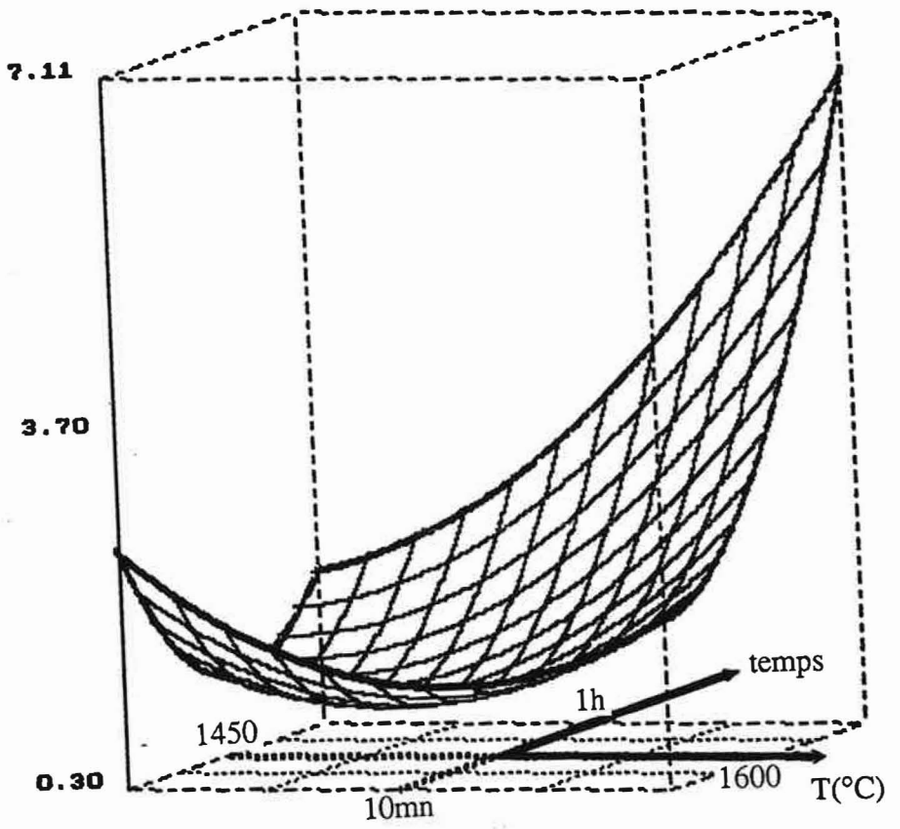


Fig V-7a : Evolution de la taille moyenne des grains D_{50} dans le cas du frittage sous charge (la pression est fixée à 30 MPa).

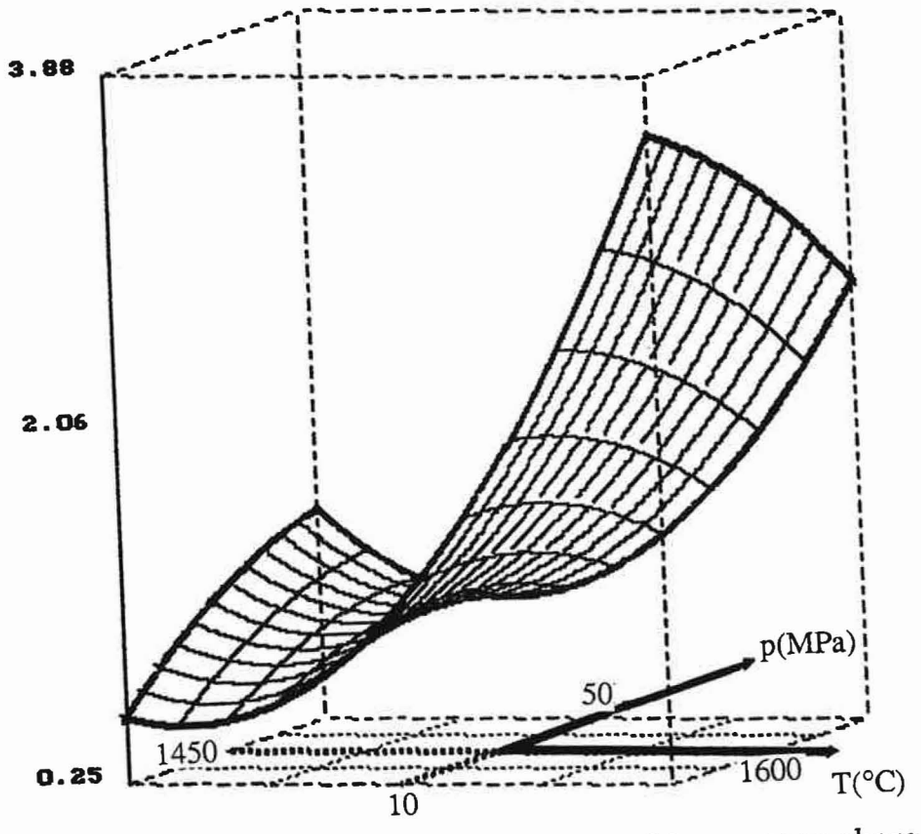


Fig V-7b : Evolution de la taille des grains D_{50} en frittage sous charge (le temps de palier est fixé à 35 mn).

Le modèle empirique donne une relation liant le diamètre médian D_{50} d'une microstructure en fonction des paramètres de frittage température T et temps de palier t :

$$D_{50} = 1,31 + 1,41\ T + 0,35\ t + 1,19\ T^2 + 0,04\ t^2 + 0,46\ Tt$$

On distingue une température seuil pour laquelle l'influence de la température sur la microstructure est différente (Fig. V-6) :

- pour $T \leq 1550°C$, l'accroissement de température n'influe pas sur le grossissement de grains (D_{50} peu différent de 1 µm) ;

- pour $T > 1550°C$, l'accroissement de température entraîne un grossissement des grains d'autant plus important que le temps de palier est prolongé.

5.2.2. EN FRITTAGE SOUS CHARGE

Le modèle donne l'évolution du diamètre médian D_{50} en fonction des paramètres de frittage :

$$D_{50}\ (\mu m) = 1,2 + 1,0\ T + 1,0\ t - 0,1\ p + 0,9\ T^2 + 1,1\ t^2 - 0,1\ p^2 + 1,35\ Tt - 0,45\ Tp + 1,05\ tp$$

La précision de la prévision est acceptable (± 0,4 µm).

L'équation montre de façon évidente que le grossissement est d'autant plus important que la température est élevée et que le temps de palier est prolongé (Fig V-7a). La pression, par contre, a peu d'influence sur le grossissement des grains (Fig V-7b).

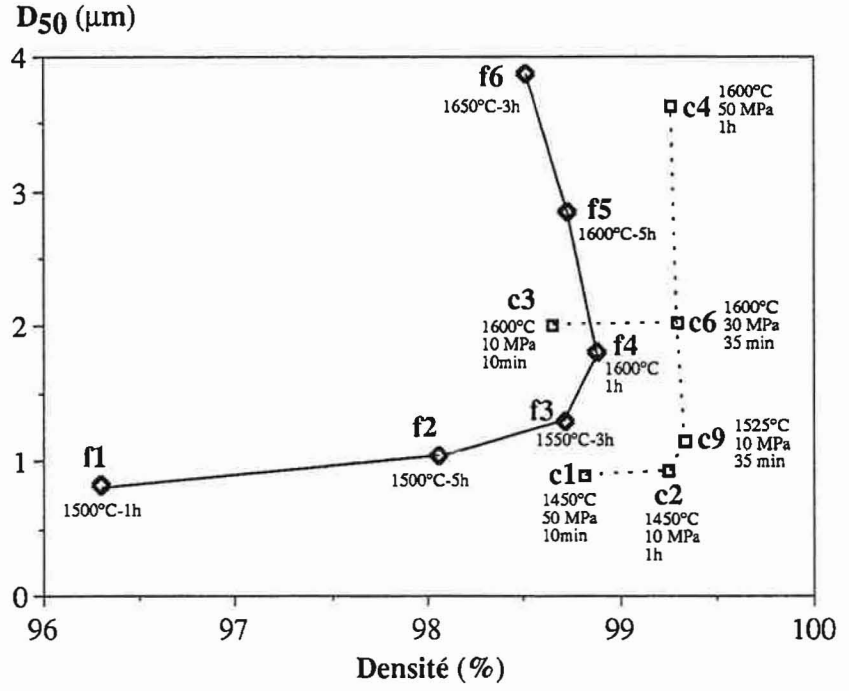


Fig V-8 : Evolution de la taille des grains D_{50} en fonction de la densité; f=frittage naturel, c=frittage sous charge.

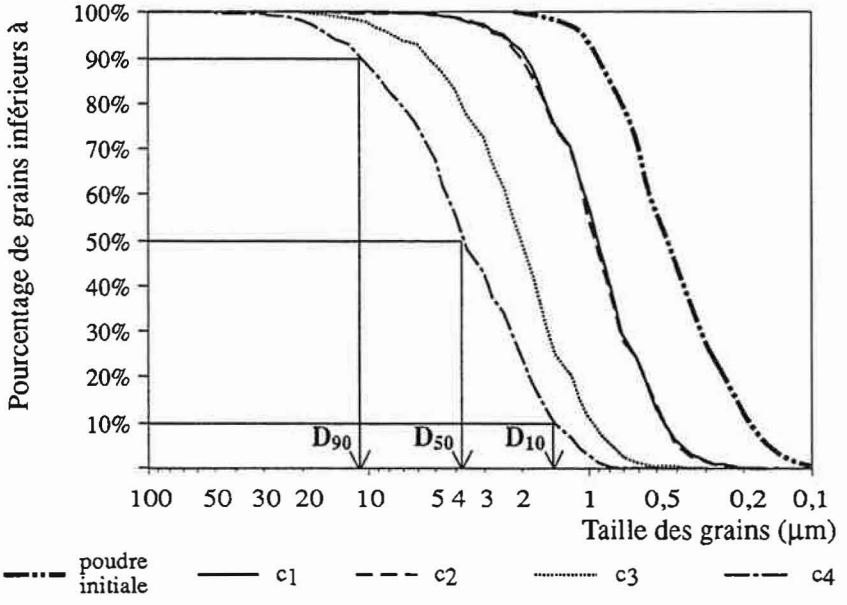


Fig V-9 : Distribution de la taille des grains et définition des différents diamètres : D_{10} (les petites particules), D_{50} (le diamètre moyen) et D_{90} (les grosses particules).

6. EVOLUTION DE LA DENSITE ET DE LA TAILLE DES GRAINS DANS LES DEUX MODES DE FRITTAGE

Quel que soit le mode de frittage, la température contrôle successivement la densité et le grossissement des grains. Nous pouvons ainsi distinguer deux comportements distincts (Fig.V-8) suivant la température utilisée :

- par une température inférieure ou égale à 1500°C, la densité évolue à taille de grains constante (≈ 1 µm) ; les essais concernés sont f_1, f_2, c_1 et c_2.

- pour une température de frittage supérieure à 1500°C, le grossissement des grains se produit avec peu de variations de densité ; les essais concernés sont f_3, f_4, f_5, f_6, c_4, c_6 et c_9 de la Fig V-8.

La pression appliquée permet une distinction plus franche entre densification et grossissement des grains.

La réduction de la densité plus sensible en frittage naturel semble être liée au grossissement exagéré de la microstructure.

7. GROSSISSEMENT NORMAL ET ANORMAL

Lors d'un grossissement normal, tous les grains de la microstructure sont affectés équitablement ; la courbe de distribution granulométrique correspondante peut se superposer parfaitement par simple translation avec la courbe de la poudre initiale.

En compression à chaud, les essais c_1 et c_2 présentent un grossissement normal (Fig. V-9) alors que les essais c_3 et c_4 révèlent un grossissement anormal.

Le type de grossissement peut être caractérisé de façon quantitative si l'on considère les rapports D_{10}/D_{50} et D_{90}/D_{50}. En effet un grossissement normal voit ces deux rapports constants et égaux à ceux de la poudre initiale, les microstructures f_1, f_2, f_3, c_1 et c_2

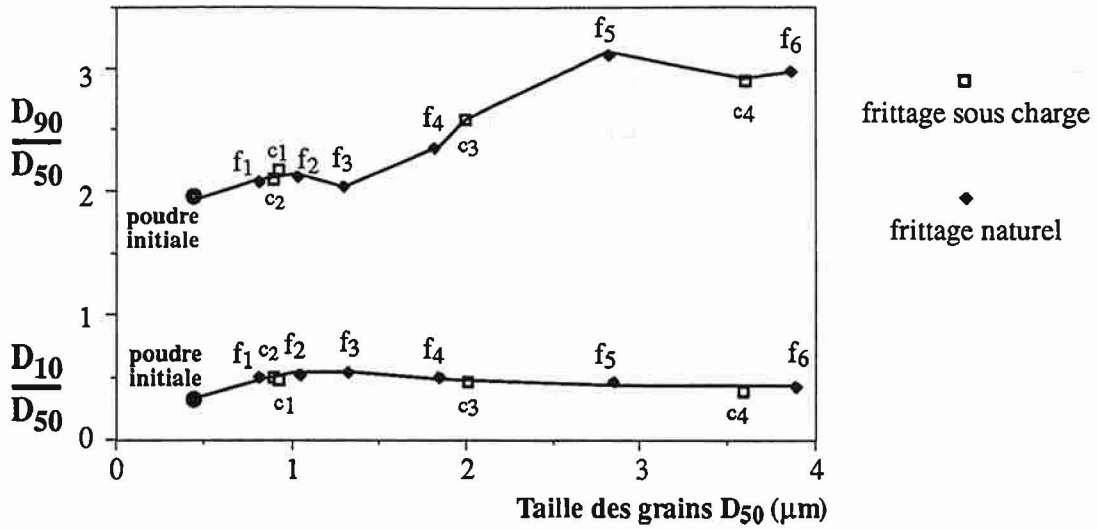


Fig V-10 : Evolution en frittage naturel et en frittage sous charge des rapports granulométriques de l'alumine D_{10}/D_{50} et D_{90}/D_{50} en fonction de leur taille moyenne D_{50}.

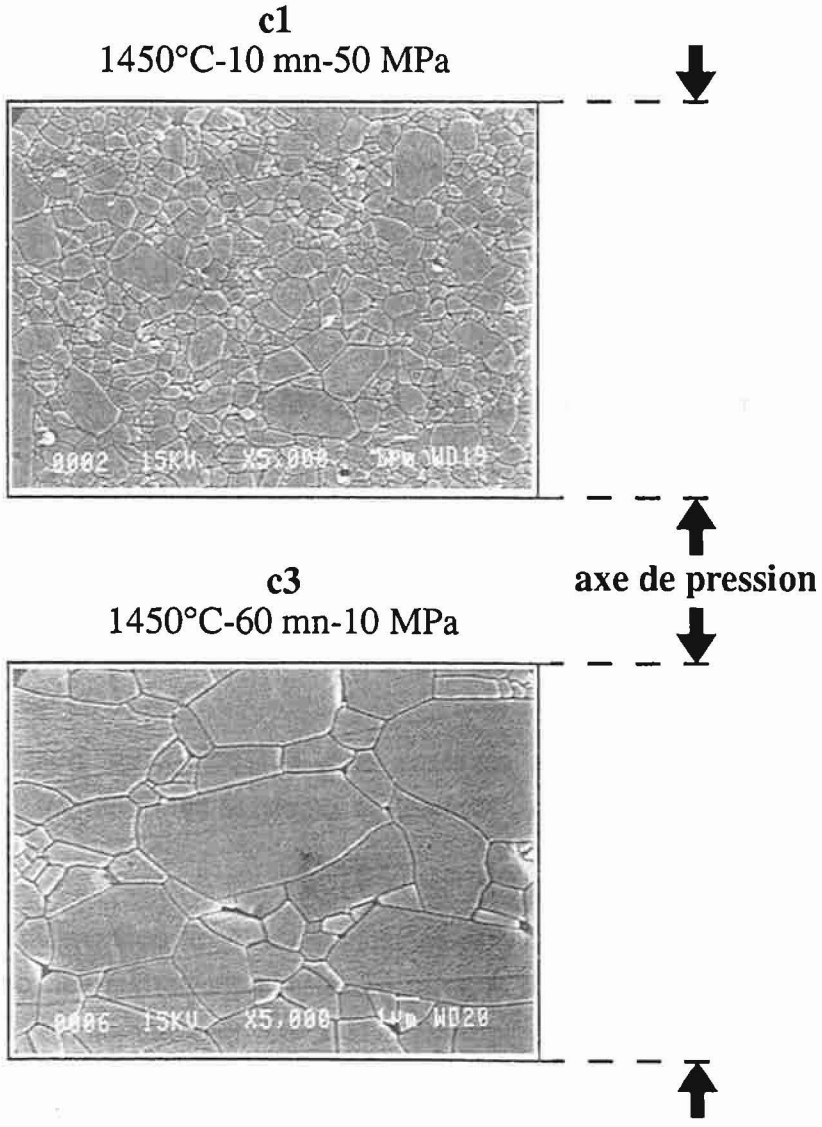


Fig V-11 : Evolution des microstructures en compression à chaud.

présentent donc un grossissement normal des grains (Fig. V-10). Par contre les microstructures f_4, f_5, f_6, c_3 et c_4 ont un rapport D_{90}/D_{50} plus grand que celui de la poudre initiale, qui traduit un grossissement préférentiel des gros grains.

Le passage d'un grossissement normal à un grossissement anormal est fortement contrôlé par la température de frittage et le temps de palier ; les échantillons élaborés à des températures supérieures à 1550°C présentent tous un grossissement anormal.

La pression appliquée n'entraîne pas un grossissement plus marqué des gros grains.

Des observations au microscope électronique à balayage montrent que le grossissement préférentiel des gros grains se fait de façon anisotrope (Fig V-11).

8. INFLUENCE DE LA PRESSION SUR L'ALLONGEMENT ET L'ORIENTATION DES GRAINS

8.1. ALLONGEMENT PRÉFÉRENTIEL DES GRAINS

Quel que soit le mode de frittage, le pourcentage de grains allongés croît avec la température (Tab. V-2) pour des valeurs supérieures à 1550°C. Il est donc lié dans une certaine mesure au grossissement des grains.

En frittage naturel, l'accroissement du temps a peu d'effet sur le pourcentage de grains allongés pour des températures inférieures à 1550°C. Au delà, le grossissement anormal des grains s'accompagne d'un allongement qui concerne une proportion de grains croissante avec le temps (f_4 et f_5).

La pression appliquée permet d'une part de meilleurs taux de densification sans augmentation du nombre de grains allongés (c_2 et f_2), d'autre part une meilleure répartition de grains allongés dans les différentes classes granulométriques (comparaison de c_3 avec f_4).

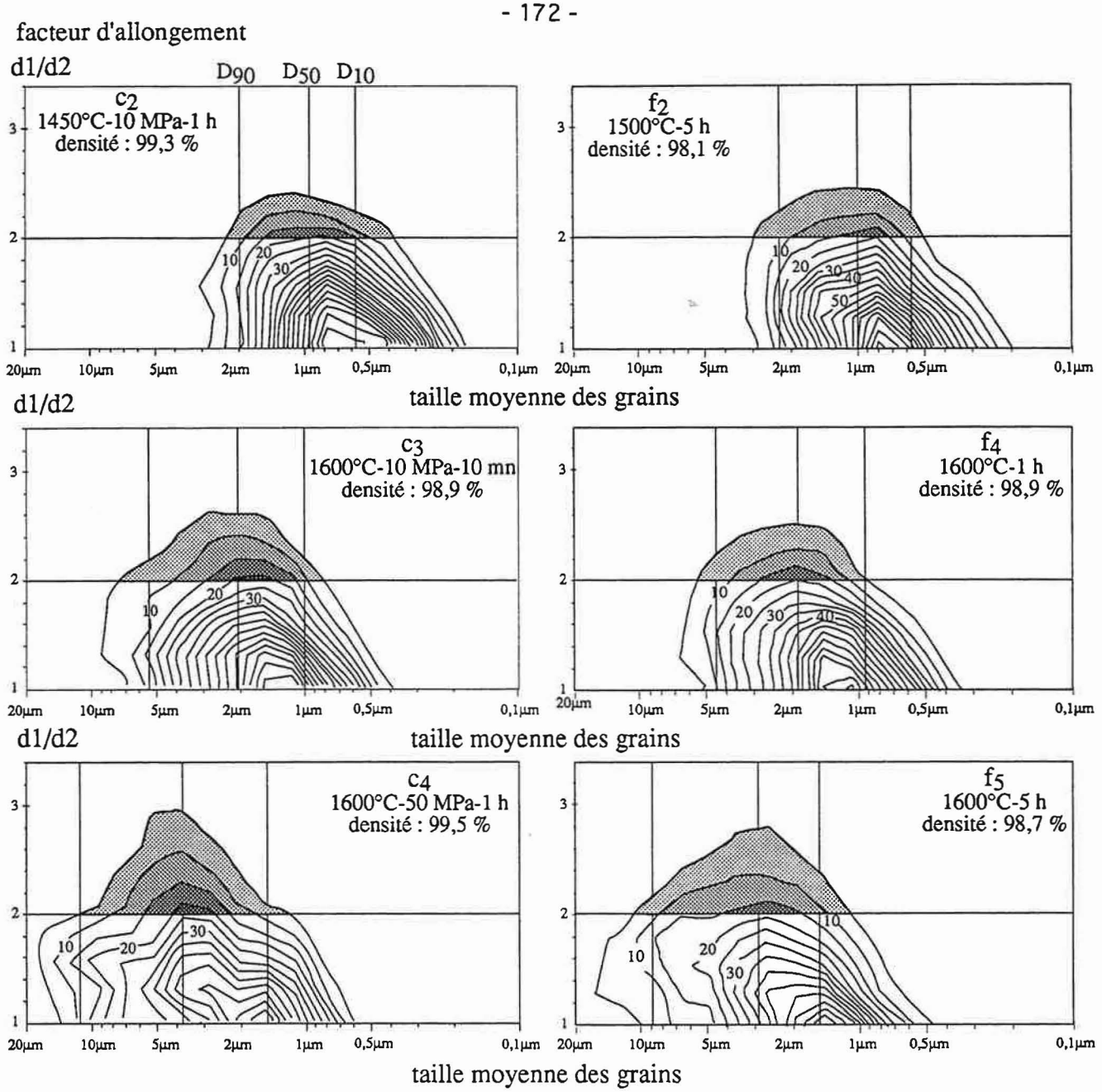


Fig V-12 : Evolution microstructurale sous forme topographique dans les deux modes de frittage (f=frittage naturel, c=frittage sous charge).

	% de grains allongés ($d_1/d_2>2$) par catégorie			
	c_1	c_2	c_3	c_4
$D_{10}>D$ (grains fins)	5.0	4.4	9.7	6.2
$D_{50}>D>D_{10}$	13.3	10.6	16.9	23.0
$D_{90}>D>D_{50}$	17.9	16.5	26.7	31.1
$D>D_{90}$ (gros grains)	28.4	26.0	31.7	31.5

Tab V-3 : Pourcentage de grains allongés par catégorie en compression à chaud.

Cette idée est encore conforter à pourcentage plus important de grains allongés (c_4 et f_5 de Fig. V-12).

Les valeurs indiquées sur les courbes de niveaux (Fig V-12) correspondent au pourcentage de grains situés à l'extérieur de l'enveloppe définie par cette courbe. Si nous prenons, par exemple, la représentation issue de c_2, nous pouvons constater que deux courbes de niveaux consécutives délimitent des grains dont le pourcentage en nombre est de 5 %. Une microstructure homogène se traduit par des lignes de niveaux concentriques et un facteur d'allongement inférieur à 2. Dans le cas contraire, ces lignes se distordent et donnent des informations sur le grossissement anormal de la microstructure. Les parties sombres localisent les grains pour lesquels le facteur d'allongement est supérieur à 2.

Bien que la pression appliquée favorise une meilleure répartition des grains allongés, on s'aperçoit que l'allongement affecte davantage les gros grains (Tab. V-3).

8.2. ORIENTATION DES GRAINS

Pour compléter les informations ci-dessus, nous avons utilisé une représentation graphique donnant le nombre de grains allongés par catégorie en fonction de l'angle d'anisotropie (Fig. V-13).

On peut parler d'orientation préférentielle, perpendiculaire à l'axe de pression, pour les grains de taille moyenne ($D_{10} < D < D_{90}$) malgré quelques fluctuations et ceci quelle que soit la microstructure considérée ; une éventuelle phase liquide faciliterait cette orientation [SON90a, KAY87]. Par contre, les gros grains bien qu'en majorité allongés (Tab. V-3) ne présentent pas d'orientation préférentielle évidente, ceci est à prendre avec prudence du fait du nombre limité de grains dans cette catégorie. Les grains de diamètre inférieur à D_{10} sont peu ou pas orientés.

L'accroissement de la pression et du temps de palier permet d'obtenir à 1600 °C des grains allongés sensiblement plus nombreux mais pas mieux orientés (c_3 et c_4 de Fig. V-13).

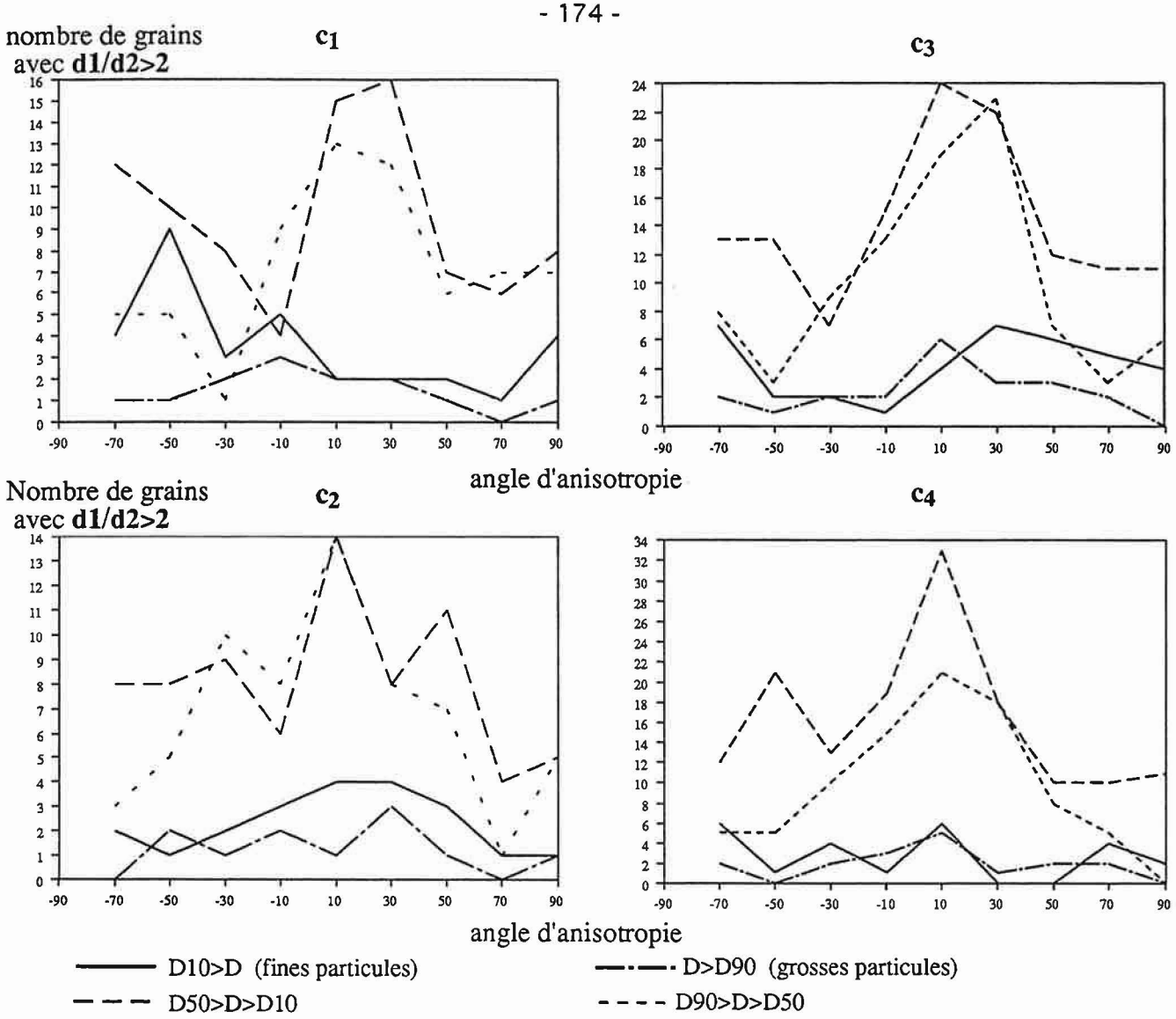


Fig V-13 : Nombre de grains allongés par taille en fonction de l'angle d'anisotropie dans le cas du frittage sous charge.

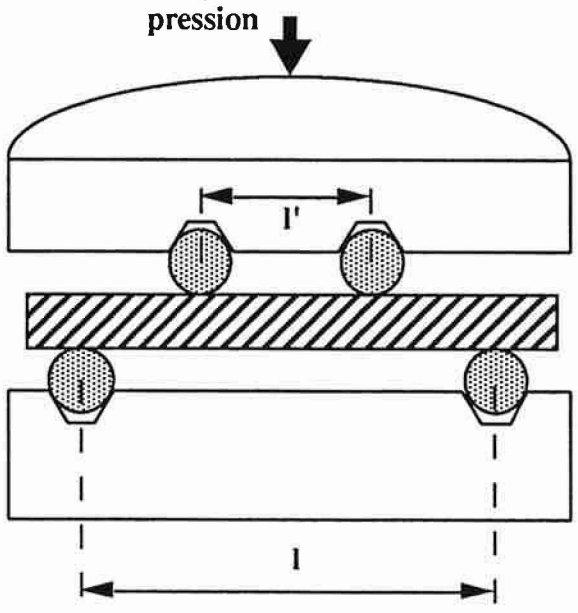


Fig V-14 : Schéma de principe d'un équipage de flexion 4 points.

9. INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LA RESISTANCE A LA FLEXION

9.1. MESURE DE LA RESISTANCE A LA FLEXION

Les résistances à la rupture sont mesurées à l'aide d'un montage de flexion 4 points en alumine. Les essais sont conduits avec une vitesse de traverse de 0,1 mm/min (Fig V-14).

La face en tension de chaque éprouvette est chanfreinée et polie au disque diamanté 6 µm.

Pour chaque échantillon, nous avons pu effectuer environ 10 essais de flexion. On obtient la résistance à la flexion à partir de la relation suivante :

$$\sigma_f = \frac{3P\ (l - l')}{2\ d\ w^2}$$

où σ_f est la contrainte maximum au niveau de la face en tension

l et l' les distances entre les points d'appuis

w et d respectivement la hauteur et la largeur de l'éprouvette.

9.2. RELATION ENTRE TAILLE DES GRAINS ET RESISTANCE A LA FLEXION

Les mesures de résistance à la flexion nous ont permis d'obtenir une relation exponentielle liant le diamètre médian d'une microstructure à la résistance à la rupture (Fig. V-15). On constate clairement qu'un grossissement prononcé des grains entraîne une chute de la résistance.

Pour préciser l'influence de la microstructure, nous avons pris en compte le pourcentage de grains allongés ($d_1/d_2 > 2$) pour chaque essai. Pour un nombre de grains

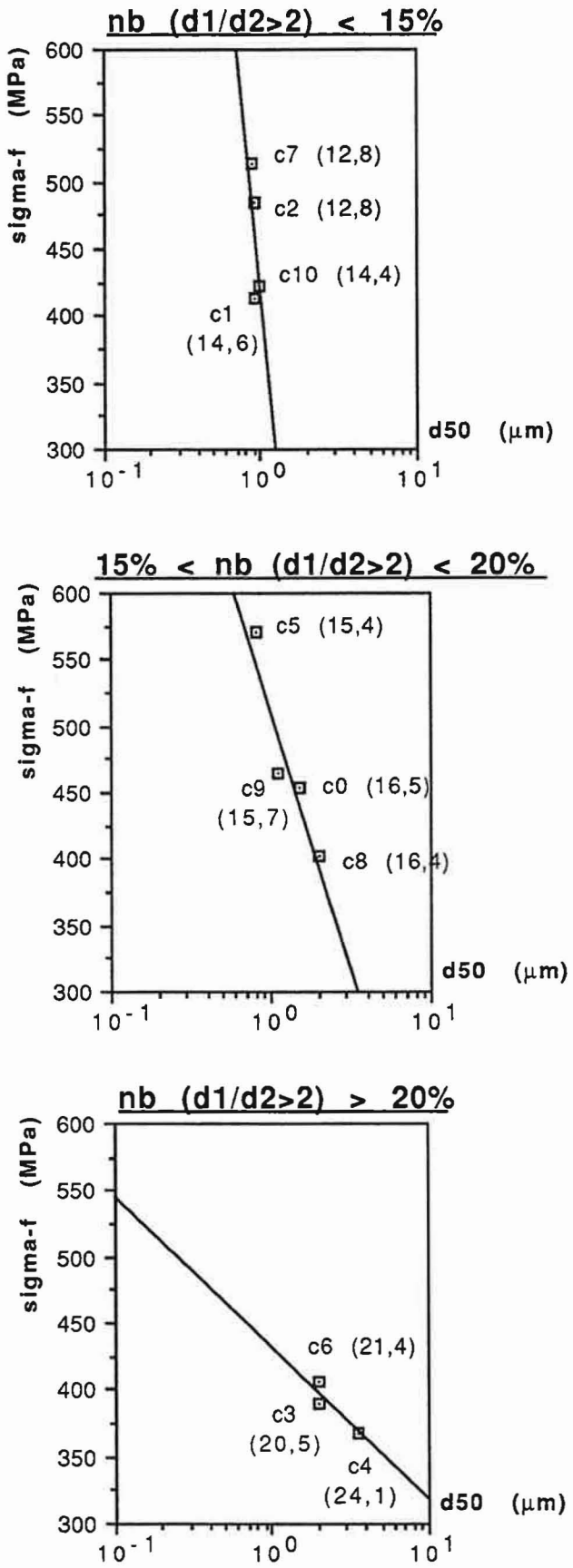


Fig V-15 : Evolution de la résistance à la flexion en fonction de la taille moyenne des grains (les nombres entre parenthèses correspondent au pourcentage de grains allongés).

allongés inférieur à 15 % (Fig. V-15), le σ_f est contrôlé par le nombre de grains allongés de la microstructure ; ils jouent le rôle de défauts.

Pour un nombre de grains allongés supérieur à 15 %, le σ_f est contrôlé par la taille moyenne de la microstructure qui est en général moins fine ; dans ce cas, l'influence de la forme du grain est secondaire. En effet on a simultanément un accroissement du taux de grains allongés et un grossissement important de la microstructure : les deux caractéristiques sont liées.

10. CONCLUSION

Deux types de plans d'expériences ont permis la modélisation sous forme polynomiale des réponses étudiées (densité, taille des grains ...) en frittage naturel et en frittage sous charge ; on a pu ainsi apprécier l'influence des différents paramètres de frittage dans leur domaine respectif.

Quel que soit le mode de frittage employé, la température joue un rôle essentiel sur le contrôle de la microstructure. En effet, pour des températures inférieures à 1550°C, l'accroissement de la température de frittage implique un accroissement de la densité avec peu ou pas de grossissement de grains ; au delà de 1550°C, l'accroissement de la température de frittage entraîne un grossissement préférentiel des gros grains avec peu de variations de densité.

Une technique semi-manuelle de digitalisation des microstructures met en évidence le rôle de la pression lors du frittage ; outre le fait que la pression facilite la densification à basses températures, elle aide globalement à un allongement plus homogène de tous les grains et à une orientation préférentielle, perpendiculaire à l'axe de pression, pour les grains de taille moyenne.

La résistance à la flexion dépend fortement du pourcentage de grains allongés. Pour un pourcentage de grains allongés inférieur ou égal à 15 %, la résistance à la flexion est contrôlée par le nombre de grains allongés ; par contre au-delà de 15 %, la résistance à la flexion est contrôlée par la taille moyenne des grains.

La modélisation des réponses étudiées (taux de densification, taille moyenne des grains, ...) dans un domaine d'exploration présente un intérêt certain quand il s'agit d'obtenir un matériau fritté aux caractéristiques préétablies.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BEN83 : **BENNISON S.J., HARMER M.P.** Effect of MgO Solute on the Kinetics of Grain Growth. *J. Am. Ceram. Soc.,* 1983, Vol.66, N°5, p.C90-C92

BEN85b : **BENNISON S.J., HARMER M.P.** Swelling of Hot-Pressed Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.,* 1985, Vol.68, N°11, p.591-7

BRO89 : **BRODHAG C., BACH J.P., THEVENOT F., DELETTER M.** Microstructure of Zirconia-toughened Alumina Obtained Through Different Precursor Routes. *Mater. Sci. and Eng.*, 1989, A109, p.53-59

DES91 : **DESCEMOND M.** Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde - Application à l'alumine et à la zircone yttriée. *Thèse INPG & ENSMSE*, 1991, 328 pages

FUL53 : **FULLMAN R.L.** Measurement of Particle Sizes in Opaque Bodies. *Trans. AIME, Journal of Metals*, 1953, Vol.197, p.447-52

GOU88 : **GOUPY J.** La méthode des plans d'expériences. Paris : Dunod, 1988. Chap.5, Plans factoriels fractionnaires à deux niveaux, p.77-117

HAN89 : **HANDWERKER C.A., MORRIS P.A., COBLE R.L.** Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in Al2O3. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, Vol.72, N°1, p.130-6

HAR80 : **HARMER M., BROOK R.J.** The Effect of MgO Additions on the Kinetics of Hot Pressing in Al2O3. J.*Mater. Sci.*, 1980, Vol.15, p.3017-24

HAR83 : **HARMER M.P., BENNISON S.J., NARAYAN C.** Microstructural Characterization of Abnormal Grain Growth Development in Al2O3. *Mater. Sci. Res.,* 1983, Vol.15, p.309-320

HAR84 : **HARMER M.P.** Use of Solid-Solution Additives in Ceramic Processing. *Advances in Ceramics,* 1984, Vol.10, p.679-96

KAY87 : **KAYSSER W.A., SPRISSLER M., HANDWERKER C.A., BLENDELL J.E.** Effect of a Liquid Phase on the Morphology of Grain Growth in Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, Vol.70, N°5, p.339-43

RIC70 : **RICE R.W.** Fabrication and Characterization of Hot-Pressed Al2O3. *Naval Research Laboratory*, Washington, 1970, D.C., Rapport AD-709 556

ROD90b : **RODEL J., GLAESER A.M.** Anisotropy of Grain Growth in Alumina J. *Am. Ceram. Soc.,* 1990, Vol.73, N°11, p.3292-301

SHA89 : **SHAW N.J.** Densification and Coarsening during Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models. *Powder Metallurgy International,* 1989, Vol.21, N°6, p.25-29

SON90a : **SONG H., COBLE R.L.** Origin and Growth Kinetics of Platelike Abnormal in Liquid-Phase-Sintered Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.,* 1990, Vol.73, N°7, p.2077-85

SON90b : **SONG H., COBLE R.L.** Morphology of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.,* 1990, Vol.73, N°7, p.2086-90

CHAPITRE VI

FRITTAGE REACTIF SOUS CHARGE DANS LE SYSTEME Al_2O_3-AlN-MgO

Sommaire du chapitre VI

FRITTAGE REACTIF SOUS CHARGE DANS LE SYSTEME Al_2O_3-AlN-MgO

1. INTRODUCTION 189

2. ELABORATION DU MELANGE PULVERULENT Al_2O_3-AlN-MgO 189

   2.1. CHOIX DES MATIERES PREMIERES 189

   2.2. PREPARATION DES POUDRES 191

   2.3. CHOIX DES COMPOSITIONS 191

3. RAPPELS SUR LA REACTIVITE DANS LE SYSTEME Al_2O_3-AlN-MgO 191

4. ETUDE DILATOMETRIQUE DU FRITTAGE 193

5. DETERMINATION DES ESSAIS EXPERIMENTAUX 195

   5.1. CHOIX DES FACTEURS ET DES REPONSES 195

   5.2. CHOIX DES POINTS EXPERIMENTAUX 195

6. INFLUENCE DES PARAMETRES DE FRITTAGE 197

   6.1. INFLUENCE SUR LE TAUX DE PHASE SPINELLE 197

      6.1.1. MESURE DU TAUX DE PHASE SPINELLE APRES FRITTAGE 197

      6.1.2. MODELISATION DES RESULTATS 199

      6.1.3. ANALYSE DES RESULTATS 201

      6.1.4. CONCLUSION 203

6.2. INFLUENCE SUR LE TAUX DE DENSIFICATION 203
6.2.1. EVALUATION DU TAUX DE DENSIFICATION 203
6.2.2. MODELISATION DES RESULTATS 205
6.2.3. ANALYSE DES RÉSULTATS 207
6.2.4. CONCLUSION 207
6.3. INFLUENCE SUR LA MICROSTRUCTURE 207
6.3.1. EVALUATION DE LA TAILLE MOYENNE DES GRAINS 207
6.3.2. MODELISATION DES RESULTATS 209
6.3.3. ANALYSE DES RESULTATS 211
6.3.4. CONCLUSION 213
6.4. INFLUENCE SUR LA DURETE DES FRITTES 213
6.4.1. MESURE DE DURETE 213
6.4.2. MODELISATION DES RESULTATS 213
6.4.3. ANALYSE DES RESULTATS 215
6.5. INFLUENCE SUR LA RESISTANCE A LA FLEXION 217
6.5.1. MESURE DE LA CONTRAINTE A LA RUPTURE 217
6.5.2. MODELISATION DES RESULTATS 217
6.5.3. ANALYSE DES RESULTATS 219

7. SYNTHESE 221

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 227

Caractéristiques	alumine A6Z	AlN grade C	MgO
Fabricant	CRICERAM	STARCK	PROLABO
Taille des particules	0,3 µm	0,8-1,3 µm	non communiqué
Surface spécifique BET	6±1 m^2/g	5-8 m^2/g	non communiqué
Pureté	99,98 %	> 97,2 %	≥ 98 %

Tab VI-1 : Caractéristiques des poudres utilisées.

1. INTRODUCTION

Le composite alumine-oxynitrure d'aluminium γ (Al_2O_3-AlONγ) obtenu par frittage-réaction fait partie des matériaux renforcés par addition d'une seconde phase.

Dans le but de diminuer la température d'élaboration de ce composite à base d'alumine, nous avons non seulement incorporé l'oxyde de magnésium comme ajout de frittage mais nous avons également utilisé la technique de compression à chaud lors de l'élaboration.

L'objectif de ce chapitre est de préciser les modifications apportées par la présence de cet ajout (à raison de 0,04 et 3,3 mol%) sur le frittage du matériau et sur les phases présentes après élaboration. A l'aide de plans d'expériences, nous essaierons de dégager l'influence des paramètres de frittage sur les microstructures et sur les propriétés mécaniques des matériaux frittés.

En outre cette étude nous permettra de voir comment s'applique une stratégie mathématique de la recherche lorsque les plans d'expériences sont établis pour étudier le cas particulier d'un frittage-réactif pour lequel la température de début de réaction est plus basse que la température de frittage.

2. ELABORATION DU MELANGE PULVERULENT Al_2O_3-AlN-MgO

2.1. CHOIX DES MATIERES PREMIERES

La poudre d'alumine utilisée (A6Z de CRICERAM) est de structure cristallographique hexagonale compacte (alumine α). Elle est obtenue par le procédé "ex alun". Le nitrure d'aluminium (STARCK) est de structure hexagonale et l'oxyde de magnésium (PROLABO) est de structure cubique. Leurs caractéristiques données par le fabricant sont rassemblées dans le tableau Tab VI-1.

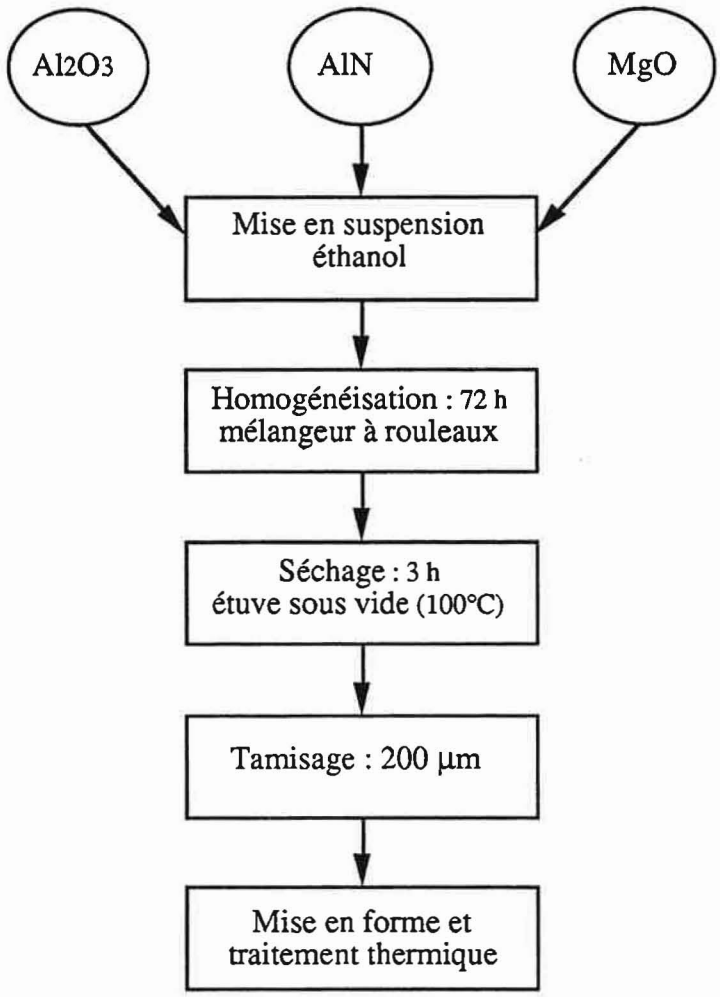


Fig VI-1 : Préparation des mélanges de poudre.

	Composition des mélanges en mol%		
	Al_2O_3	AlN	MgO
Mélange **1**	92,54	7,41	0,04
Mélange **2**	89,49	7,17	3,33

Tab VI-2 : Composition des deux mélanges utilisés.

2.2. PREPARATION DES POUDRES

Les différentes étapes pour préparer le mélange de poudres ont été définies par F.FIEVEZ [FIE91]. Ces étapes sont décrites et résumées dans un organigramme (Fig VI-1).

2.3. CHOIX DES COMPOSITIONS

Nous nous sommes intéressés à deux compositions qui ne diffèrent que par leur pourcentage molaire en oxyde de magnésium (Tab VI-2) correspondant soit à un dopage tel qu'il est utilisé pour le frittage de l'alumine (mélange 1), soit à une concentration supérieure à la limite de solubilité de MgO dans l'alumine (mélange 2).

3. RAPPELS SUR LA REACTIVITE DANS LE SYSTEME Al_2O_3-AlN-MgO

Le système pseudo-ternaire Al_2O_3-AlN-MgO a été étudié par F.FIEVEZ et al. [FIE91] pour des compositions très riches en alumine.

Alors que l'AlONγ de structure spinelle se forme au-delà de 1600°C [GOE87] dans le système Al_2O_3-AlN, la présence de MgO permet d'obtenir une phase spinelle contenant les éléments Mg, Al, O et N dès 1350°C [JAC76, WEI82].

L'avantage de la présence du magnésium dans cette structure spinelle oxyazotée est de stabiliser cette dernière dans un domaine de température où la solution solide AlONγ se démixte en alumine et nitrure d'aluminium.

Par ailleurs, la formation de la phase oxyazotée à basse température limite le grossissement des grains de la matrice [GOE92], ce qui devrait accroître les propriétés mécaniques des matériaux composites ainsi constitués.

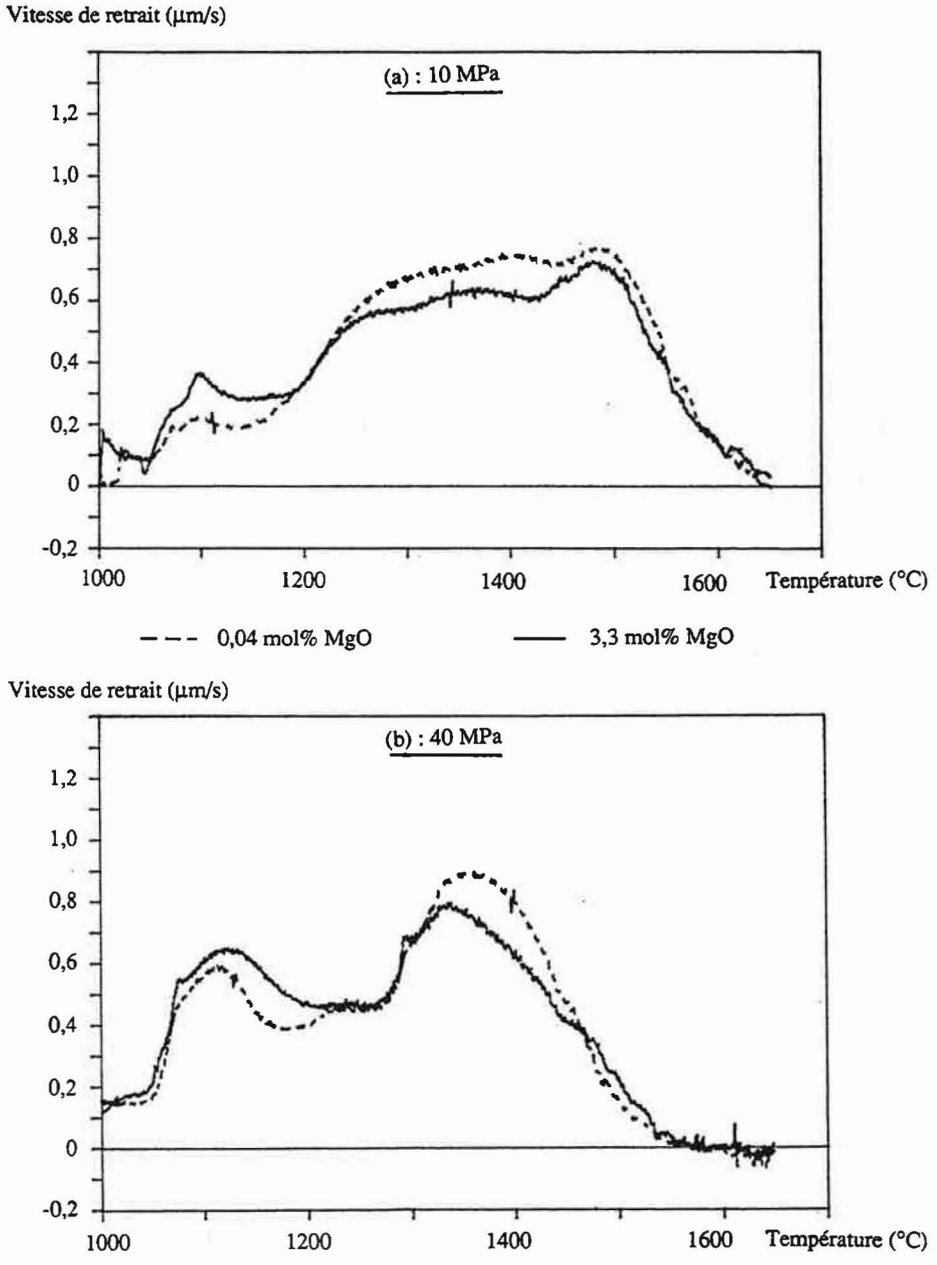


Fig VI-2 : Vitesse de retrait en fonction de la température
(a) pour une pression appliquée de 10 MPa
(b) pour une pression appliquée de 40 MPa

Rappelons que la formation de la structure spinelle oxyazotée se fait dans ce cas par une augmentation de volume par rapport aux volumes des réactants (Al_2O_3, AlN et MgO) [KOS84].

4. ETUDE DILATOMETRIQUE DU FRITTAGE

Nous allons préciser les modifications apportées par l'ajout d'oxyde de magnésium sur le frittage sous charge d'un mélange alumine-nitrure d'aluminium.

Pour chaque essai, nous avons enregistré le retrait des échantillons ainsi que la vitesse de retrait en fonction de la température.

Quel que soit le pourcentage d'oxyde de magnésium initialement présent, nous observons un premier pic de vitesse de densification situé à 1100°C d'autant plus important que la pression appliquée est élevée (Fig VI-2) ; ce pic peut être attribué aux réarrangements de grains ou agglomérats lors du cycle de frittage. En frittage naturel ce pic n'existe pas [FIE91].

Un second pic, dépendant également de la pression appliquée, situé à 1500°C pour une pression de 10 MPa et à 1350°C pour 40 MPa, indique que la pression permet une densification à plus basse température (Fig VI-2).

Entre ces deux pics principaux, il existe une zone intermédiaire traduisant un ralentissement de la vitesse de retrait au-delà de 1250°C quelle que soit la pression appliquée (Fig VI-2). Cette zone est à corréler avec la formation de la phase spinelle MgAlON induisant une dilatation à cette température [FIE91]. L'utilisation d'une pression plus importante (40 MPa au lieu de 10 MPa) permet d'accroître la vitesse de densification donc de réduire la largeur de la zone intermédiaire (Fig VI-2).

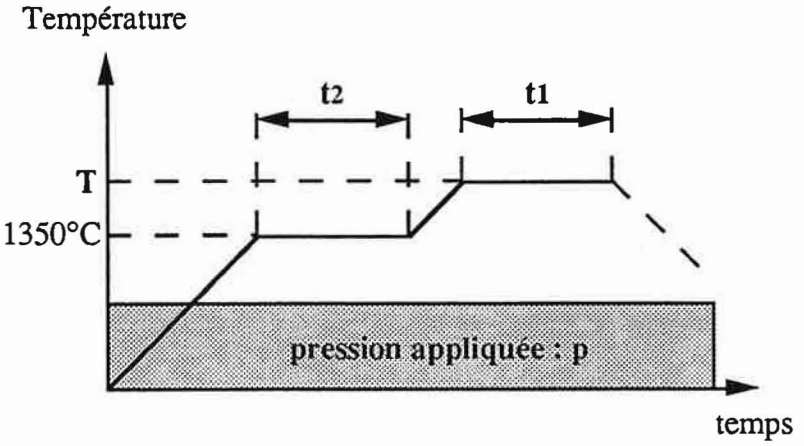


Fig VI-3 : Cycle de frittage et paramètres choisis
T = température de palier
t_1 = durée du palier principal
t_2 = durée du palier secondaire à 1350°C
p = pression appliquée

niveau	température de frittage T (°C)	durée t_1 (mn) du palier principal	durée t_2 (mn) du palier secondaire à 1350°C	pression appliquée p (MPa)
-1	1400	15	0	10
0	1525	30	30	25
+1	1650	45	60	40

Tab VI-3 : Choix des variations pour chaque facteur.

5. DETERMINATION DES ESSAIS EXPERIMENTAUX

L'objectif du point de vue de l'élaboration d'un matériau composite à base d'alumine est de fixer les paramètres du frittage de façon à obtenir la quantité de phase spinelle recherchée (réaction totale du nitrure d'aluminium) dans une matrice d'alumine parfaitement dense et ayant une microstructure la plus fine possible.

L'intérêt réside dans ce frittage réactif que nous voudrions parfaitement caractérisé par une étude méthodologique issue de plans d'expériences.

5.1. CHOIX DES FACTEURS ET DES REPONSES

Les études antérieures [FIE91] et nos propres observations nous conduisent à choisir, en plus des paramètres habituels de la compression à chaud (température de frittage T, durée du palier de frittage t_1 et pression appliquée p) l'existence (ou non) d'un palier intermédiaire de durée t_2 à une température correspondant au début de la formation de la phase MgAlON (1350°C). Ainsi nous traduirons l'importance que prend le frittage par rapport à la réaction dans l'élaboration du matériau.

Le cycle de frittage correspondant est schématisé (Fig VI-3).

Le choix des variations de chaque facteur définit le domaine d'intérêt (Tab VI-3).

Afin de caractériser complètement les matériaux issus de ces cycles de frittage, nous avons choisi les réponses suivantes : taux de phase spinelle, taux de densification et taille des grains pour définir la microstructure, dureté et résistance à la flexion pour les propriétés mécaniques.

5.2. CHOIX DES POINTS EXPERIMENTAUX

Des études antérieures [FIE91] ont montré que la formation de la phase oxyazotée à basse température même si elle limitait la croissance des grains améliorait peu les propriétés mécaniques de ces matériaux. L'existence probable d'un équilibre entre la taille

	paramètres choisis				phase spinelle		densification		taille des grains		dureté		résistance σ_f	
	T (°C)	t_1 (mn)	t_2 (mn)	p (MPa)	R(1) (%)	R(2) (%)	DEN(1) (%)	DEN(2) (%)	d(1) (µm)	d(2) (µm)	DUR(1) (vickers)	DUR(2) (vickers)	SIG(1) (MPa)	SIG(2) (MPa)
1	1400	15	0	10	0,0	8,6	90,3	80,7	0,87	0,87	1287±53	908±20	289±15	161±17
2	1650	45	60	10	13,3	22,8	99,4	98,8	2,70	1,47	1913±31	1889±30	653±12	470±22
3	1650	45	0	40	13,6	23,2	99,5	99,5	3,00	2,59	1916±27	1863±14	714±38	838±153
4	1650	15	60	40	8,8	21,7	99,4	99,3	2,63	2,48	1903±28	1793±14	658±21	656±42
5	1400	45	60	40	0,0	8,1	99,2	97,7	0,87	0,87	2092±26	1910±11	657±23	391±26
6	1650	30	30	25	12,3	21,9	99,4	99,6	3,27	2,43	1942±28	1865±21	777±126	670±85
7	1525	45	30	25	0,0	13,6	99,2	98,5	1,67	1,55	2025±13	1919±16	852±162	559±54
8	1525	30	60	25	0,0	8,2	99,3	97,3	1,79	1,46	2027±16	1915±17	638±37	420±57
9	1525	30	30	40	0,0	14,6	99,2	99,2	1,50	1,65	2078±13	1899±19	523±63	486±68
10	1650	45	0	10	14,2	24,9	99,1	99,3	3,44	1,79	1890±28	1844±10	640±66	496±61
11	1650	15	60	10	7,9	23,6	97,7	98,4	2,63	1,21	1849±32	1781±25	450±29	461±33
12	1650	15	0	40	1,4	20,3	99,0	99,4	2,86	1,89	1980±29	1808±13	532±64	454±12
13	1400	45	60	10	0,0	10,3	92,7	84,3	1,30	0,87	1567±39	1131±12	346±15	212±16
14	1400	45	0	40	0,0	9,2	99,0	98,2	0,87	0,87	2111±20	1842±19	516±50	453±28
15	1400	15	60	40	0,0	8,6	98,8	97,6	0,87	0,87	2167±25	1868±14	507±15	458±137
16	1400	15	0	25	0,0	10,1	96,0	95,4	0,87	0,87	1841±16	1510±29	512±136	458±38
17	1400	15	30	10	0,0	9,4	90,7	84,0	0,87	0,87	1392±29	947±19	313±26	194±7
18	1400	30	0	10	0,0	8,9	90,7	76,0	0,87	0,87	1211±41	594±33	312±26	144±6
19	1525	15	0	10	0,0	11,3	94,8	92,4	2,10	1,80	1570±44	1595±34	376±13	303±29

Tab VI-4 : Ensemble des résultats expérimentaux. (1) : relatif à la composition à 0,04 mol% de MgO.
(2) : relatif à la composition à 3,3 mol% de MgO.

des grains de la matrice et la quantité de phase spinelle, phase fragile du matériau peut conduire à l'existence d'un optimum sur les propriétés mécaniques dans le domaine d'intérêt.

Pour traduire un tel comportement, les réponses seront modélisées par un polynôme du second degré. Le plan d'expériences adopté est un plan de HOKE à trois niveaux (voir Chapitre III-3 pour plus de détails) fixant 19 essais à effectuer pour une composition en MgO donnée. L'ensemble des résultats expérimentaux est consigné au tableau Tab VI-4.

6. INFLUENCE DES PARAMETRES DE FRITTAGE

L'utilisation du logiciel NEMROD doit nous permettre une analyse aisée des résultats ; le logiciel prévoit le calcul et l'estimation des coefficients du modèle.

Le modèle de forme polynomiale, donne l'évolution des réponses (taux de phase spinelle, taux de densification, taille des grains, ...) en fonction des paramètres de frittage (température, durée des paliers et pression appliquée).

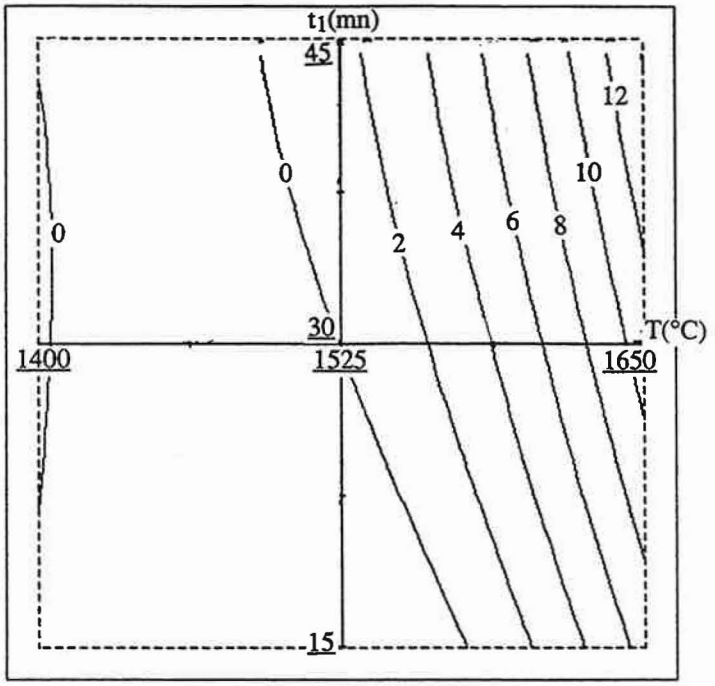
Pour une analyse plus directe, les équations seront exprimées en variables codées ramenant ainsi tous les paramètres de frittage dans l'intervalle sans dimension délimité par le point bas -1 et le point haut +1. De cette façon les coefficients du modèle traduiront directement l'influence des facteurs correspondants.

6.1. INFLUENCE SUR LE TAUX DE PHASE SPINELLE

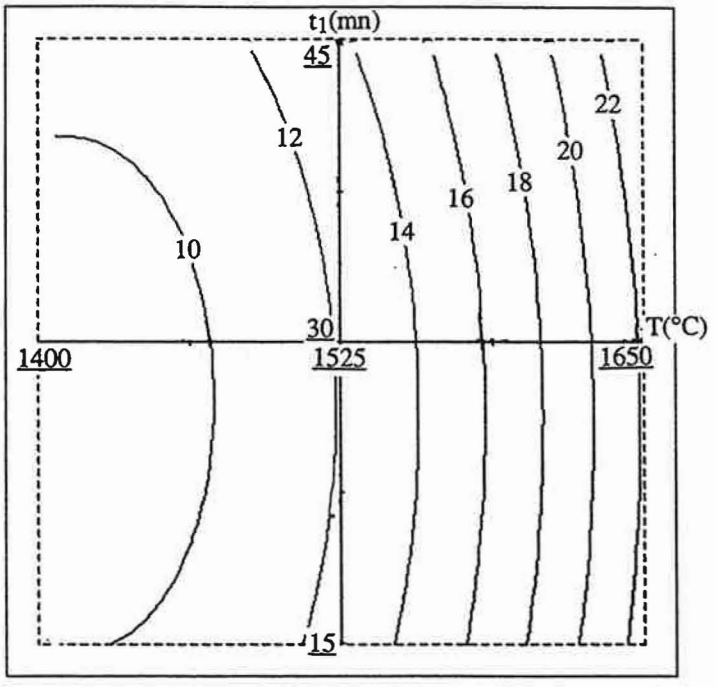
6.1.1. MESURE DU TAUX DE PHASE SPINELLE APRES FRITTAGE

Les matériaux frittés sont analysés par diffraction des RX. Le taux de phase spinelle formée R est défini comme suit [SAP89] :

$$R(\%) = \frac{I^{\text{spinelle }\gamma}_{[400]}}{I^{Al2O3\alpha}_{[113]} + I^{\text{spinelle }\gamma}_{[400]}} \times 100$$



(1)



(2)

Fig VI-4 : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution du **taux de phase spinelle (en %)** entre 1400°C et 1650°C (les variables fixées sont t_2 = 30 mn et p = 25 MPa).
(1) : composition à 0,04 mol% MgO
(2) : composition à 3,3 mol% MgO

où $I^{Al2O3\alpha}_{[113]}$ et $I^{spinelle\ \gamma}_{[400]}$ représentent respectivement les intensités surfaciques des pics [113] de l'alumine α et [400] du spinelle γ.

Cette définition rend compte de manière satisfaisante de l'évolution de la phase spinelle [FIE91].

6.1.2. MODELISATION DES RESULTATS

Pour les mélanges de concentration initiale en oxyde de magnésium égale à 0,04 mol%, nous obtenons l'équation suivante :

$$R1\ (\%) = 5,4\ T + 2,0\ t_1 + 0,6\ t_2 - 0,4\ p + 5,6\ T^2 - 0,5\ t_1^2 + 0,2\ t_2^2 - 0,3\ p^2 + 1,8\ Tt_1 + 0,4\ Tt_2 - 0,6\ t_1t_2 + 0,7\ t_1p + 0,8\ t_2p \qquad (1)$$

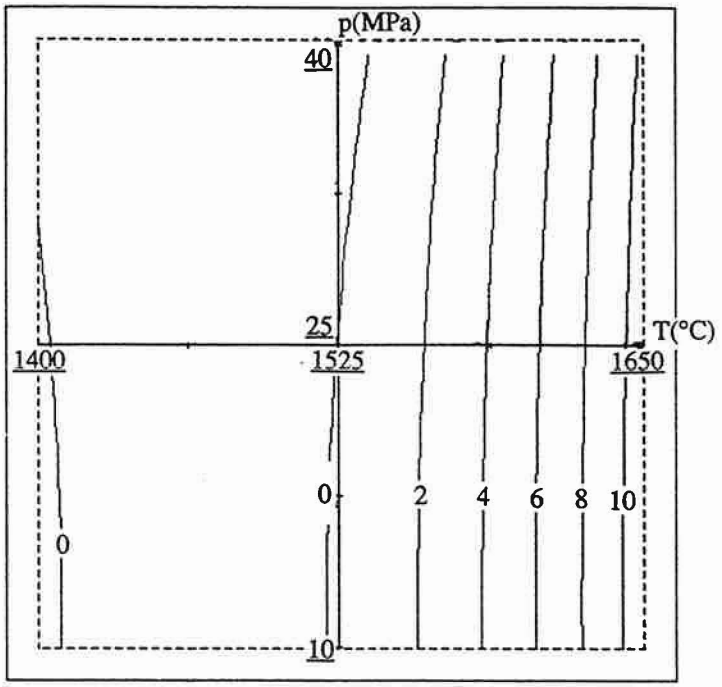
On peut remarquer que le modèle prévoit un taux de phase spinelle nul au centre du domaine (les valeurs codées et sans dimension des variables T, t_1, t_2 et p étant dans ce cas toutes égales à zéro). La réponse expérimentale en ce point confirme la prévision du modèle.

La précision de la prévision du taux de phase spinelle est estimée à ± 2 % ; cette précision est acceptable comparée à la précision des mesures expérimentales.

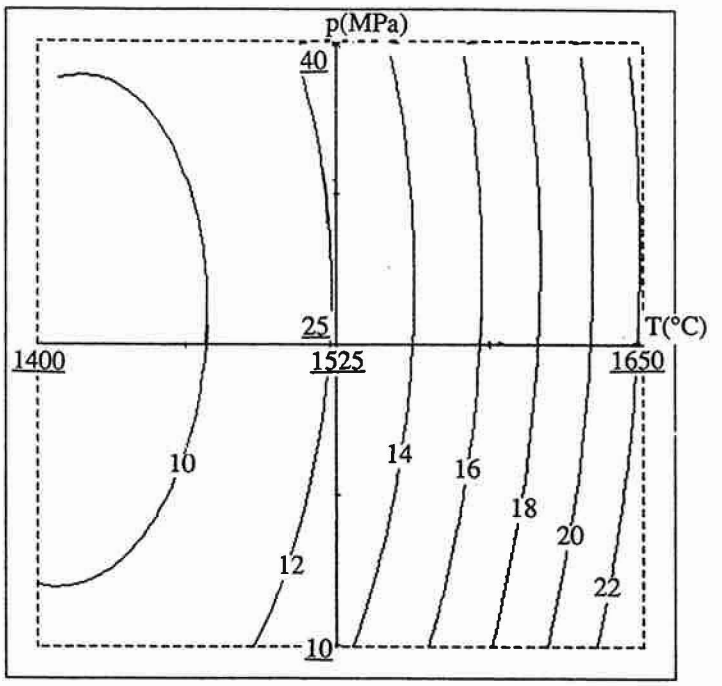
Pour les mélanges contenant initialement 3,3 mol% d'oxyde de magnésium, le modèle nous donne :

$$R2\ (\%) = 12,1 + 6,5\ T + 0,5\ t_1 - 0,5\ t_2 - 0,4\ p + 3,6\ T^2 + 1,1\ T_1^2 - 2,1\ t_2^2 + 1,1\ p^2 + 0,1\ Tt_1 + 0,3\ Tt^2 - 0,4\ t_1t_2 - 0,3\ Tp - 0,5\ t_1p - 0,1\ t_2p \qquad (2)$$

La précision de la prévision du taux de phase spinelle est là encore acceptable (± 2 %) comparée à la précision des mesures expérimentales.



(1)



(2)

Fig VI-5 : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution du **taux de phase spinelle (en %)** entre 1400°C et 1650°C (les variables fixées sont t_1 = 30 mn et t_2 = 30 mn).
(1) : composition à 0,04 mol% MgO
(2) : composition à 3,3 mol% MgO

6.1.3. ANALYSE DES RESULTATS

Le modèle polynomial choisi (polynôme du second degré) traduit de façon satisfaisante l'évolution du taux de phase spinelle dans tout le domaine d'intérêt. Nous allons par la suite nous appuyer sur ce modèle pour évaluer l'influence des différents facteurs de frittage sur le taux de phase spinelle.

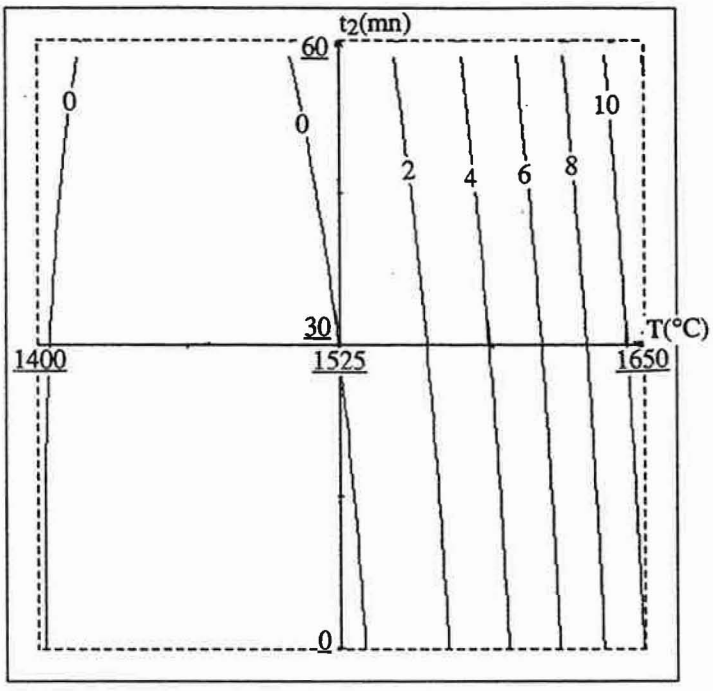
Une simple comparaison entre les équations (1) et (2) montre de façon évidente que le taux de phase spinelle formée dépend fortement de la concentration initiale en oxyde de magnésium ; par exemple au point central du domaine (T = 1525°C, $t_1 = t_2$ = 30 mn et p = 25 MPa), nous n'avons pas encore de phase spinelle formée pour une concentration initiale de 0,04 mol% en MgO alors que nous obtenons 12 % de phase formée pour une concentration initiale de 3,3 mol% en MgO.

Quelle que soit la concentration initiale en MgO, la température de frittage surtout pour des températures supérieures à 1525°C (Fig VI-4) joue un rôle prépondérant sur le contrôle du taux de phase spinelle après frittage ; en effet un essai à 1525°C et à 1650°C (pour $t_1 = t_2$ = 30 mn et p = 25 MPa) entraîne respectivement un taux de phase spinelle de 12 % et 22 % pour les échantillons contenant initialement 3,3 mol% de MgO.

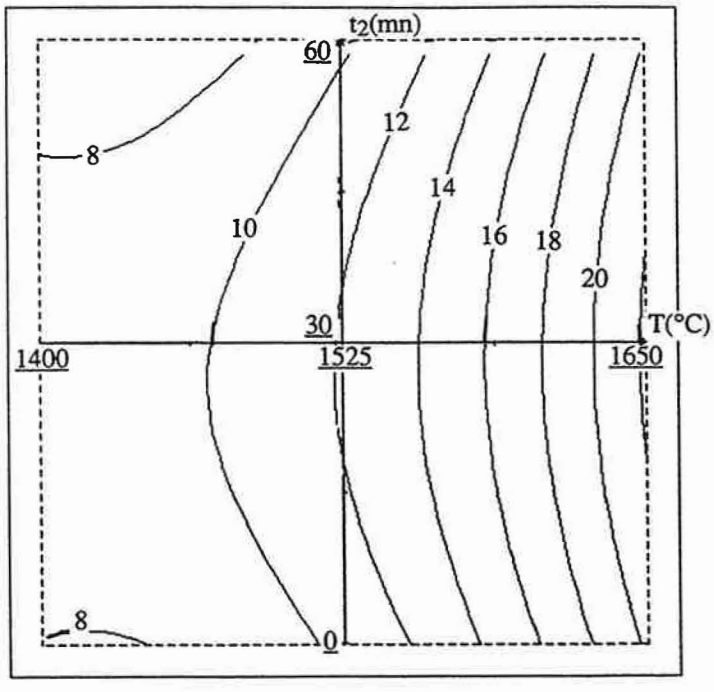
Le palier de frittage, pour des durées t_1 supérieures à 30 mn, facilite la formation de la phase spinelle (augmentation du taux d'environ 2 %) (Fig. VI-4) pour le mélange à 0,04 mol% en MgO (composition 1). La durée du palier de frittage a d'autant moins d'importance que la température est haute (T > 1550°C) pour la composition 2 (Fig VI-4).

La pression appliquée permet une densification de la matrice à plus basse température mais ne perturbe pas pour autant la formation de phase spinelle (Fig VI-5) : les courbes d'isoréponses sont parallèles à l'axe des pressions et les coefficients relatifs à la pression dans les polynômes (1) et (2) sont faibles.

L'effet du palier secondaire à 1350°C (t_2) est délicat à apprécier : pour une concentration initiale à 0,04 mol% de MgO, une durée supérieure à 30 mn favorise



(1)



(2)

Fig VI-6 : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution du **taux de phase spinelle (en %)** entre 1400°C et 1650°C (les variables fixées sont t_1 = 30 mn et p = 30 MPa).
(1) : composition à 0,04 mol% MgO
(2) : composition à 3,3 mol% MgO

légèrement la formation de phase spinelle (Fig VI-6) tandis que pour une concentration initiale à 3,3 mol% de MgO, cette durée semble légèrement défavorable (Fig VI-6).

6.1.4. CONCLUSION

La formation de la phase spinelle dans le système Al_2O_3-AlN-MgO entre 1425°C et 1650°C est principalement régie par la température de frittage choisie, la durée du palier n'ayant qu'une légère influence pour les faibles teneurs en MgO. La quantité de phase spinelle formée ne dépend pas du taux de densification de la matrice dans laquelle elle se forme. Un palier intermédiaire à 1350°C ne favorise pas non plus son développement ; peut-être d'ailleurs que cette température a été choisie un peu trop basse.

L'ajout de MgO diminue fortement l'influence des facteurs cinétiques sur la formation de la phase spinelle dans le système étudié. La concentration de cette phase dictée par les équilibres thermodynamiques est rapidement obtenue quelles que soient les circonstances expérimentales envisagées lorsque la quantité de MgO est suffisante.

6.2. INFLUENCE SUR LE TAUX DE DENSIFICATION

6.2.1. EVALUATION DU TAUX DE DENSIFICATION

Pour tenir compte de l'évolution du taux de densification dans le domaine de température 1400-1650°C, il nous faut accepter deux approximations pas trop restrictives. La première concerne l'évaluation de la masse volumique de la phase spinelle présente après frittage ; nous considérons que cette masse volumique est constante et égale à 3,65 g/cm^3 quel que soit l'échantillon considéré [FIE91]. la seconde approximation suppose que les produits réactants initiaux AlN et MgO aient totalement disparu après frittage.

A partir de ces deux approximations, il nous est facile de déterminer le taux de densification après frittage en fonction du pourcentage de phase spinelle R formée et du pourcentage d'alumine restante ; (il a été montré que le rapport R pouvait être assimilé au taux de phase spinelle présent dans un mélange alumine + alumine γ).

$$(\text{masse vol})_{\text{théorique}} = (\text{masse vol R}) \times R + (\text{masse vol. } Al_2O_3) \times (1 - R)$$

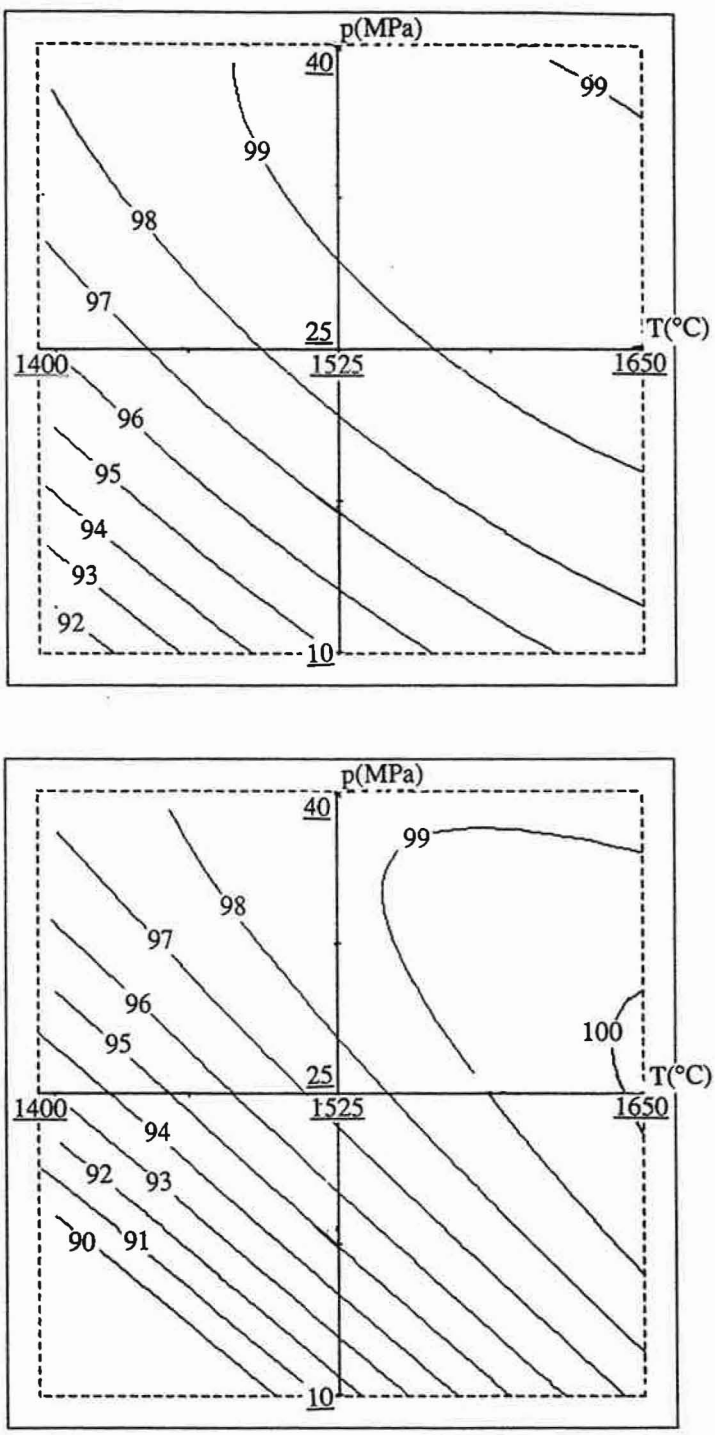


Fig VI-7 : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution du **taux de densification (en %)** entre 1400°C et 1650°C (les variables fixées sont t_1 = 30 mn et t_2 = 30 mn).
(1) : composition à 0,04 mol% MgO
(2) : composition à 3,3 mol% MgO

$$\text{et taux de densification (\%)} = \frac{(\text{masse vol.})_{\text{mesurée}}}{(\text{masse vol.})_{\text{théorique}}} \times 100$$

6.2.2. MODELISATION DES RESULTATS

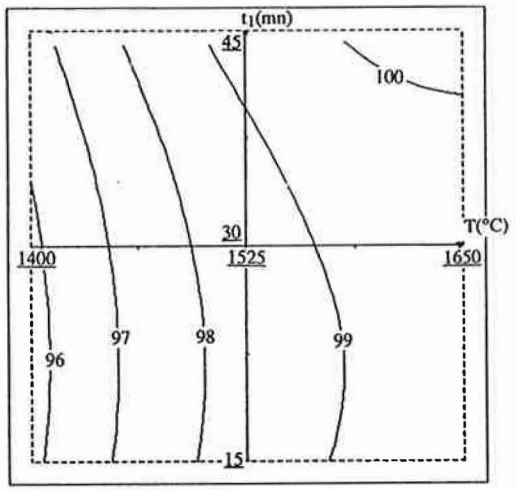
Pour les mélanges contenant initialement 0,04 mol% d'oxyde de magnésium, le modèle polynomial établi à partir des 19 essais expérimentaux donne la relation suivante :

$$\begin{aligned} DEN1\ (\%) = {} & 98{,}52 + 1{,}80\ T + 0{,}48\ t_1 + 0{,}22\ t_2 + 2{,}07\ p \\ & - 0{,}89\ T^2 + 0{,}42\ t_1^2 + 0{,}41\ t_2^2 - 1{,}40\ p^2 \qquad (3) \\ & + 0{,}04\ Tt_1 - 0{,}05\ Tt_2 - 0{,}04\ t_1t_2 - 1{,}56\ Tp - 0{,}30\ t_1p - 0{,}09\ t_2p \end{aligned}$$

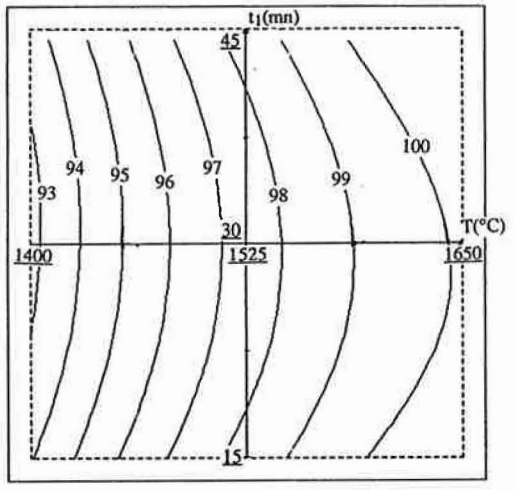
La précision de la prévision est estimée à ± 0,2 %.

Pour les mélanges contenant initialement 3,3 mol% d'oxyde de magnésium, le modèle polynomial établi à partir des 19 essais expérimentaux n'est pas satisfaisant puisqu'il donne une précision trop faible (± 2 %) sur la prévision du taux de densification. Ceci s'explique par les fortes variations de mesures entre des essais réalisés à basse et haute températures. Pour remédier à cet inconvénient il faut, soit passer à un modèle d'un ordre supérieur en effectuant des essais supplémentaires, soit garder le modèle initial mais restreindre le domaine d'exploration. C'est cette dernière solution que nous avons envisagé ; le modèle n'est établi qu'à partir de 16 essais ; les essais remplissant simultanément les trois conditions : température de frittage T = 1400°C, pression appliquée p = 10 MPa et durée de palier $t_1 \leq 30$ mn, ne sont pas pris en compte lors de l'établissement du modèle. L'expression analytique donnant une précision de ± 1,3 % sur la prévision est la suivante :

$$\begin{aligned} DENS2\ (\%) = {} & 97{,}42 + 3{,}68\ T + 0{,}05\ t_1 - 0{,}32\ t_2 + 3{,}59\ p \\ & - 0{,}99\ T^2 + 1{,}02\ t_1^2 + 0{,}20\ t_2^2 - 2{,}33\ p^2 \qquad (4) \\ & + 0{,}23\ Tt_1 + 0{,}33\ Tt_2 + 0{,}07\ t_1t_2 - 3{,}13\ Tp - 0{,}16\ t_1p + 0{,}01\ t_2p \end{aligned}$$

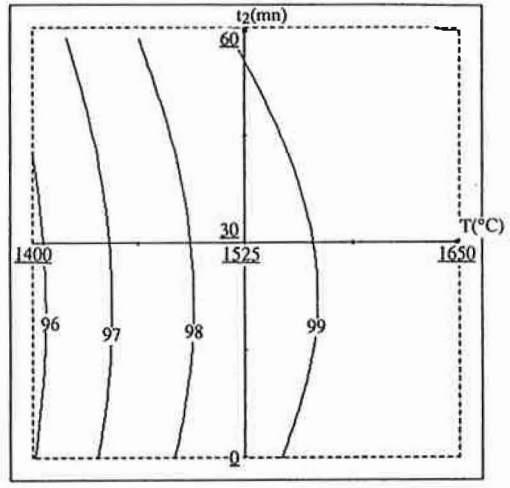


(1)

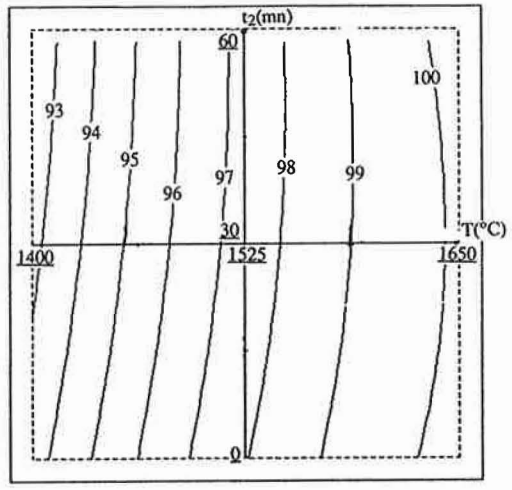


(2)

Fig VI-8 : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution du **taux de densification (en %)** entre 1400°C et 1650°C (les variables fixées sont t_2 = 30 mn et p = 25 MPa).
(1) : composition à 0,04 mol% MgO
(2) : composition à 3,3 mol% MgO



(1)



(2)

Fig VI-9 : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution du **taux de densification (en %)** entre 1400°C et 1650°C (les variables fixées sont t_1 = 30 mn et p = 25 MPa).
(1) : composition à 0,04 mol% MgO
(2) : composition à 3,3 mol% MgO

6.2.3. ANALYSE DES RESULTATS

Quelle que soit la concentration initiale en oxyde de magnésium, l'évolution du taux de densification est contrôlée par la température de frittage (Fig VI-7) et par la pression appliquée (Fig VI-7) ; nous obtenons des taux supérieurs à 99 % pour des échantillons élaborés à des températures supérieures à 1525°C et des pressions dépassant 25 MPa.

Le temps de palier à la température de frittage améliore la densification pour les mélanges à 0,04 mol% de MgO (Fig VI-8). Par contre son influence est difficile à apprécier pour les mélanges à 3,3 mol% de MgO (Fig VI-8) ; les variations sont comprises dans la marge d'erreurs (± 1,3 %) du modèle relatif à l'équation (4).

Le palier secondaire à 1350°C est légèrement favorable à une meilleure densification (Fig VI-9). On constate une amélioration de + 0,6 % entre 30 mn et 1h de palier.

6.2.4. CONCLUSION

Le modèle polynomial décrit correctement l'évolution de la densification dans le cas du mélange 1 pour lequel le taux de phase spinelle n'est atteint que dans une faible partie du domaine expérimental exploré. Par contre ce modèle est davantage critiquable pour le mélange 2 pour lequel nous sommes vraiment en présence d'un frittage réactif. Toutefois les deux approximations effectuées sur le taux et la densité de la phase spinelle introduisent une erreur qui ne nous permet pas de faire un raisonnement absolu, seules les évolutions dues aux paramètres étudiés, données par le modèle peuvent être prises en compte.

6.3. INFLUENCE SUR LA MICROSTRUCTURE

6.3.1. EVALUATION DE LA TAILLE MOYENNE DES GRAINS

Une technique manuelle va nous permettre d'évaluer rapidement la taille moyenne des grains pour une microstructure donnée. On considère un cliché d'une microstructure pris au MEB. On trace un cercle contenant suffisamment de grains (Fig VI-10) :

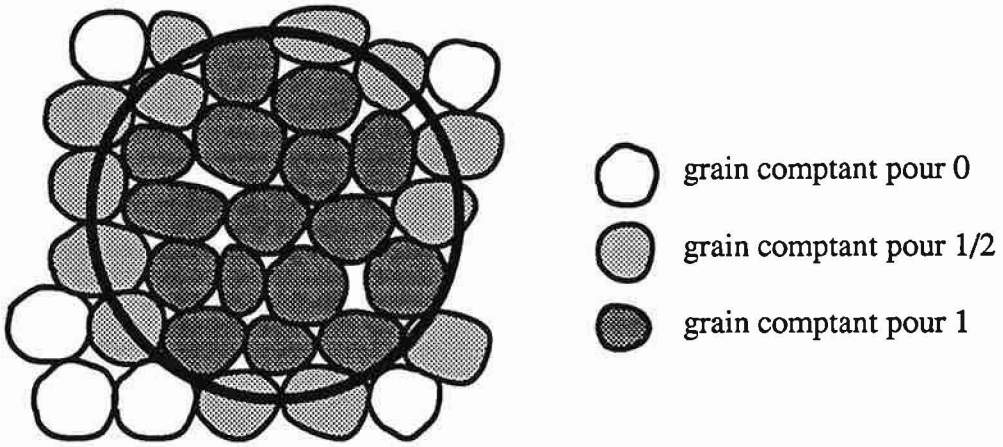
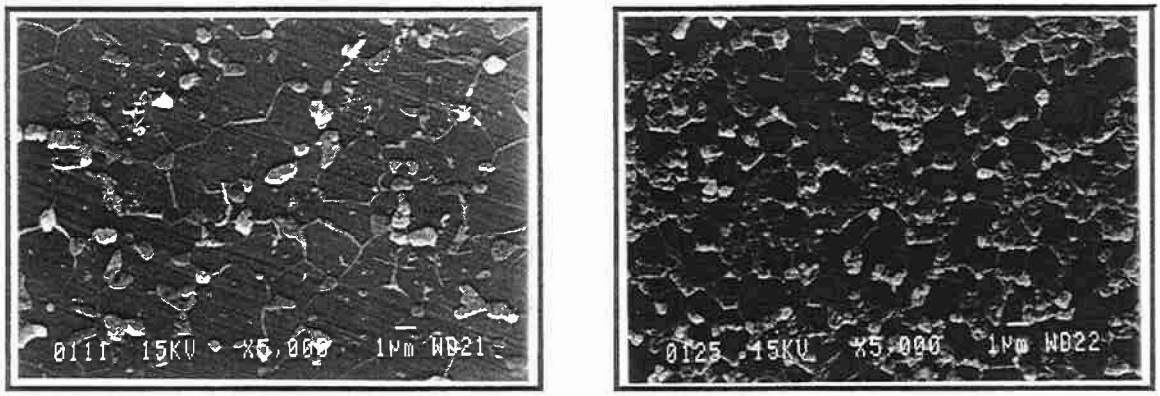


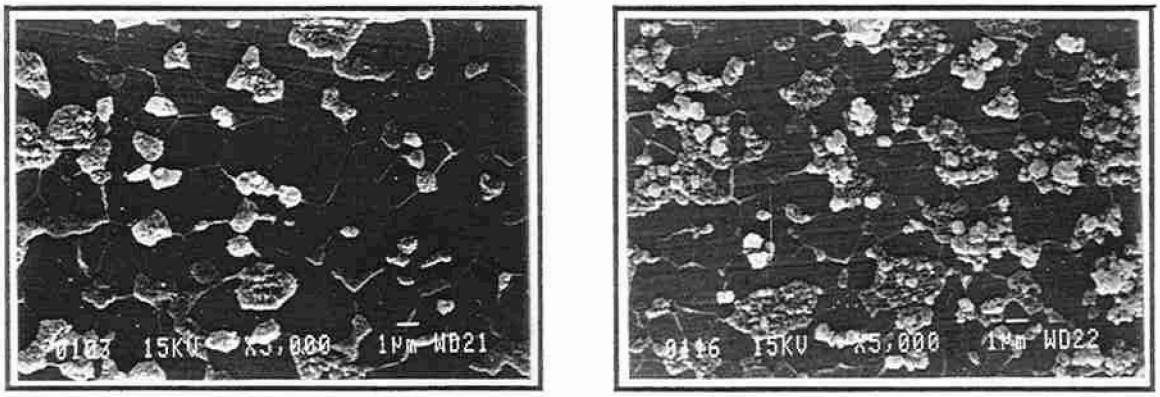
Fig VI-10 : Méthode donnant le diamètre moyen pour une microstructure donnée.

(1) (2)



(T = 1650°C, t1 = 15 mn, t2 = 0 mn, p = 40 MPa)

(1) (2)



(T = 1650°C, t1 = 45 mn, t2 = 0 mn, p = 40 MPa)

Fig VI-11 : Microstructures obtenues à partir de différents paramètres de frittage.
(1) : mélange à 0,04 mol% MgO
(2) : mélange à 3,3 mol% MgO

Soient S : la surface du cercle

η : le nombre de grains compris dans le cercle (η est calculé en comptabilisant 1 pour les grains inclus totalement dans le cercle, 1/2 pour ceux qui sont coupés par le cercle)

La surface moyenne d'un grain $s = S/\eta$ et son diamètre apparent $d_a = (4s/\Pi)^{1/2}$

Pour tenir compte de la troncature aléatoire des grains supposés sphériques, on multiplie le diamètre apparent par un coefficient de correction $4/\Pi$

soit le diamètre moyen corrigé :

$$d = \frac{8}{\Pi^{3/2}}\sqrt{S} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta s}{s} + \frac{\Delta \eta}{\eta}\right) \approx 0,05$$

Cette méthode permet une comparaison satisfaisante des différentes microstructures. En fait ces mesures sont effectuées à partir d'échantillons polis puis attaqués thermiquement. Ceci a pour conséquence d'oxyder la phase spinelle et de révéler les joints de grains de l'alumine (Fig VI-11). Nous suivrons ici uniquement la taille des grains de la matrice d'alumine et négligerons les phénomènes de coalescence de la phase spinelle qui peuvent intervenir.

6.3.2. MODELISATION DES RESULTATS

Le modèle adopté nous permet également d'établir pour chacune des compositions une équation de forme polynomiale donnant une estimation du diamètre moyen des grains de la matrice en fonction des différents paramètres de frittage.

Pour les mélanges contenant initialement 0,04 mol% de MgO, le modèle donne l'équation suivante :

$$\begin{aligned} d1\ (\mu m) = {} & 1,85 + 2,01\ T + 0,08\ t_1 - 0,21\ t_2 - 0,31\ p \\ & + 0,92\ T^2 - 0,17\ t_1^2 + 0,24\ t_2^2 - 0,74\ p^2 \\ & - 0,22\ Tt_1 - 0,79\ Tt_2 - 0,11\ t_1t_2 - 0,07\ Tp - 0,04\ t_1p + 0,20\ t_2p \end{aligned} \qquad (5)$$

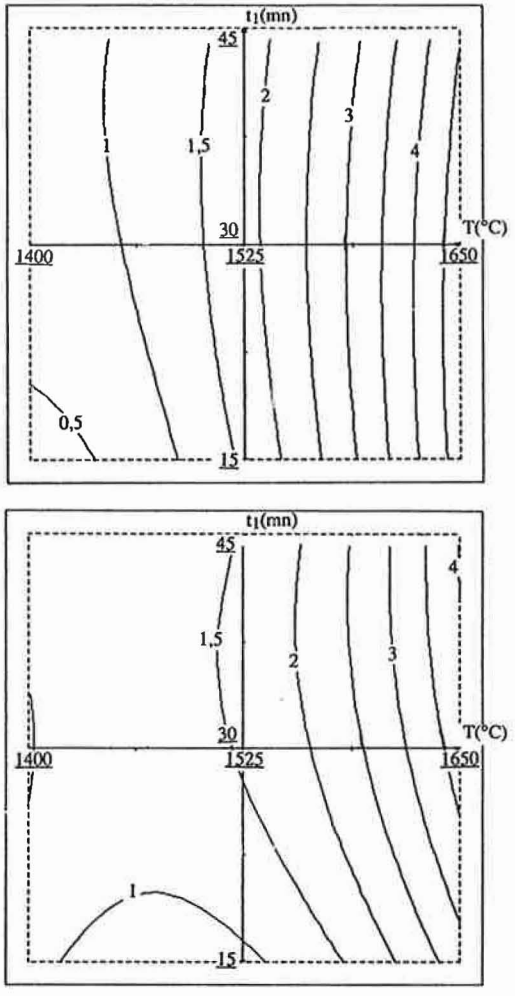


Fig VI-12 : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution du **diamètre moyen (en µm)** entre 1400°C et 1650°C (les variables fixées sont t_2 = 30 mn et p = 25 MPa).
(1) : composition à 0,04 mol% MgO
(2) : composition à 3,3 mol% MgO

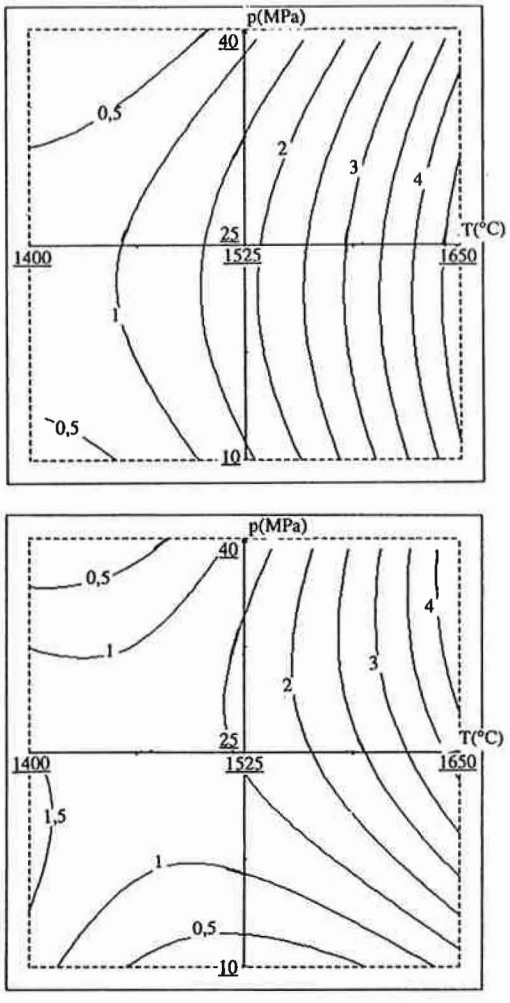


Fig VI-13 : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution du **diamètre moyen (en µm)** entre 1400°C et 1650°C (les variables fixées sont t_1 = 30 mn et t_2 = 30 mn).
(1) : composition à 0,04 mol% MgO
(2) : composition à 3,3 mol% MgO

Le terme constant (1,85 µm) donne une estimation de la taille moyenne des grains d'une microstructure issue d'un essai au centre du domaine avec une précision de ± 0,25 µm. Cette précision est acceptable comparée à la précision des mesures expérimentales définie dans le paragraphe précédent.

Pour les mélanges contenant initialement 3,3 mol% de MgO, le modèle donne l'équation suivante :

$$d2\ (\mu m) = 1{,}56 + 1{,}10\ T + 0{,}32\ t_1 + 0{,}09\ t_2 + 0{,}49\ p + 1{,}07\ T^2 - 0{,}33\ t_1^2 - 0{,}59\ t_2^2 - 0{,}90\ p^2 + 0{,}30\ Tt_1 + 0{,}09\ Tt_2 - 0{,}33\ t_1t_2 + 1{,}12\ Tp + 0{,}02\ t_1p + 0{,}38\ t_2p \qquad (6)$$

L'estimation de la taille des grains est donnée avec une précision satisfaisante (± 0,15 µm).

6.3.3. ANALYSE DES RESULTATS

En comparant (5) et (6), on constate aisément que plus la concentration initiale en oxyde de magnésium est importante, moins les grains de la matrice ont la possibilité de grossir ; les microstructures (voir Fig VI-11) montrent que la phase spinelle se forme aux joints de grains, diminuant ainsi les contacts entre grains d'alumine.

Quelle que soit la concentration initiale en oxyde de magnésium, la croissance des grains est contrôlée en premier lieu par la température de frittage surtout pour des valeurs supérieures à 1500°C (Fig VI-12).

Le palier de frittage, malgré des temps prolongés à haute température, n'entraîne pas un grossissement significatif des grains (Fig VI-12).

La pression appliquée permet globalement d'obtenir une microstructure plus fine (Fig VI-13).

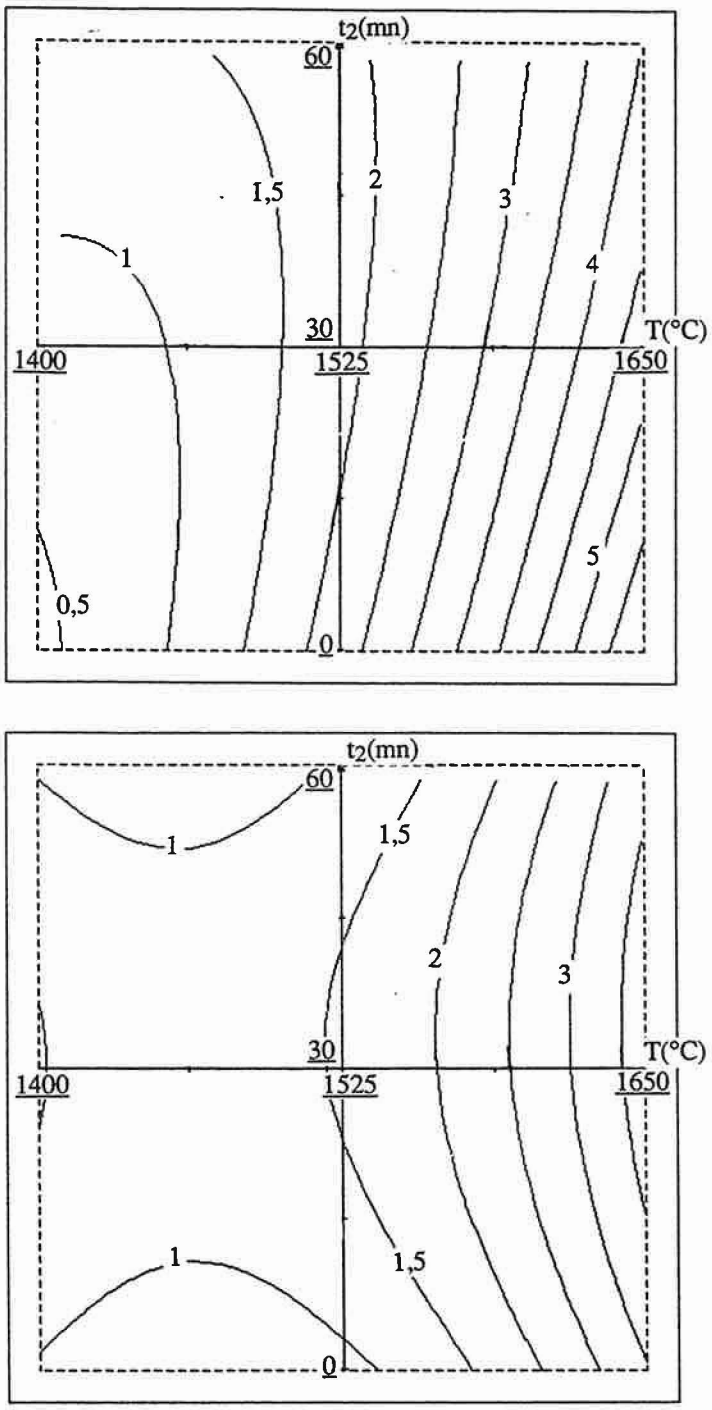


Fig VI-14 : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution du **diamètre moyen (en µm)** entre 1400°C et 1650°C (les variables fixées sont t_1 = 30 mn et p = 25 MPa).
(1) : composition à 0,04 mol% MgO
(2) : composition à 3,3 mol% MgO

Le palier secondaire à 1350°C limite le grossissement de grains pour les deux compositions étudiées (Fig VI-14) ; son effet est plus marqué pour le mélange 2 (Fig VI-14).

6.3.4. CONCLUSION

La formation de la phase spinelle a bien un rôle inhibiteur de grossissement de grains si bien que seule la température a un rôle non négligeable sur la taille des grains d'alumine. La durée du palier de frittage n'a pas d'influence aussi on ne risque pas de coalescence de l'alumine durant l'élimination de la porosité résiduelle.

6.4. INFLUENCE SUR LA DURETE DES FRITTES

6.4.1. MESURE DE DURETE

La dureté des composites est mesurée par indentation Vickers à l'aide d'un microdurimètre ; on utilise une charge de 10 Newtons pendant 10 secondes. Cette charge est suffisamment grande pour que l'empreinte obtenue couvre plusieurs grains sans provoquer de fissurations. Les échantillons sont auparavant polis sur papier SiC puis à la pâte diamantée 3 µm. La dureté VICKERS est donnée par la relation suivante :

$$H_V = \frac{1854,4\ P}{D^2}$$

où H_V est la dureté Vickers [GPa]

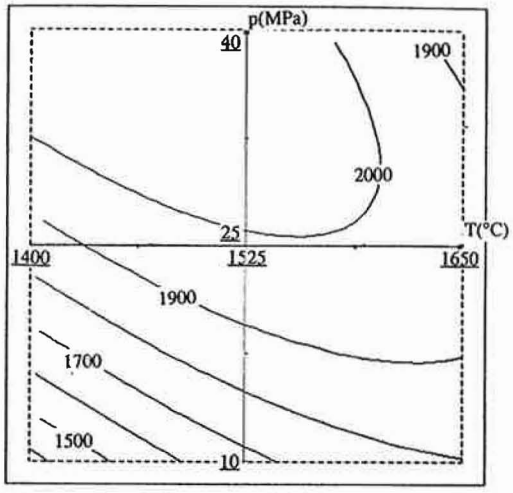
P la charge appliquée [N]

D la dimension de la diagonale de l'empreinte [µm]

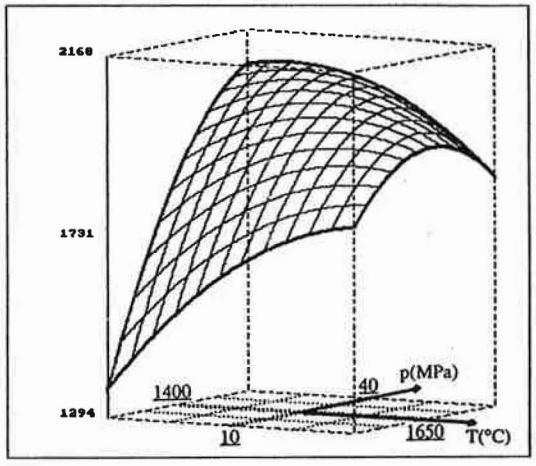
6.4.2. MODELISATION DES RESULTATS

Le modèle donne une estimation de la dureté (Vickers) en fonction des différents paramètres de frittage.

Pour une concentration initiale de 0,04 mol% en MgO nous avons :

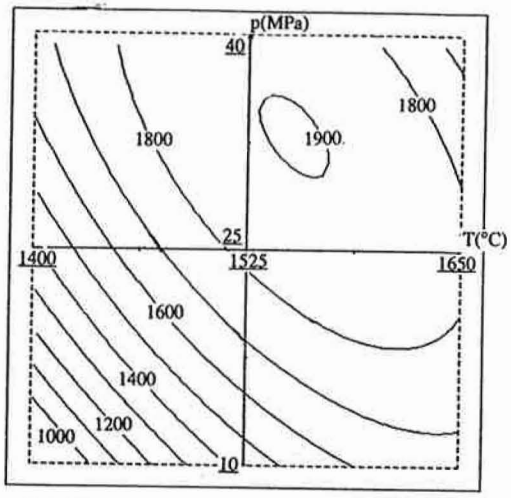


(1)

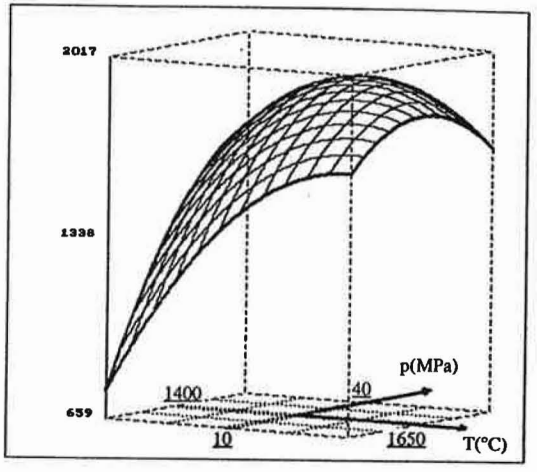


(2)

Fig VI-15a : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution de la **dureté (en Vickers)** entre 1400°C et 1650°C pour la composition à 0,04 mol% MgO (les variables fixées sont t_1 = 30 mn et t_2 = 30 mn).
(1) : en 2 dimensions
(2) : en 3 dimensions



(1)



(2)

Fig VI-15b : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution de la **dureté (en Vickers)** entre 1400°C et 1650°C pour la composition à 3,3 mol% MgO (les variables fixées sont t_1 = 30 mn et t_2 = 30 mn).
(1) : en 2 dimensions
(2) : en 3 dimensions

$$DUR1\ (Vickers) = 1987 + 48\,T + 3\,t_1 + 25\,t_2 + 193\,p - 88\,T^2 + 60\,t_1^2 - 9\,t_2^2 - 125\,p^2 + 2\,Tt_1 - 31\,Tt_2 - 10\,t_1t_2 - 166\,Tp - 42\,t_1p - 50\,t_2p \quad (7)$$

L'estimation de la dureté est donnée avec une précision de ± 40 Vickers.

Pour une concentration initiale de 3,3 mol% en MgO nous avons :

$$DUR2\ (Vickers) = 1882 + 214\,T + 13\,t_1 + 41\,t_2 + 224\,p - 221\,T^2 + 161\,t_1^2 + 27\,t_2^2 - 166\,p^2 + 13\,Tt_1 - 42\,Tt_2 + 18\,t_1t_2 - 225\,Tp + 6\,t_1p - 27\,t_2p \quad (8)$$

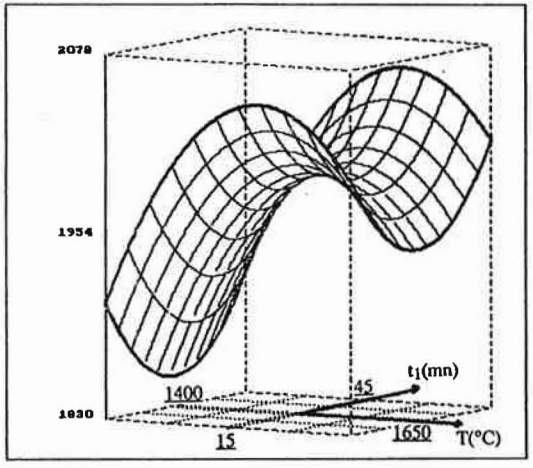
L'estimation de la dureté est donnée avec une précision de ± 90 Vickers.

6.4.3. ANALYSE DES RESULTATS

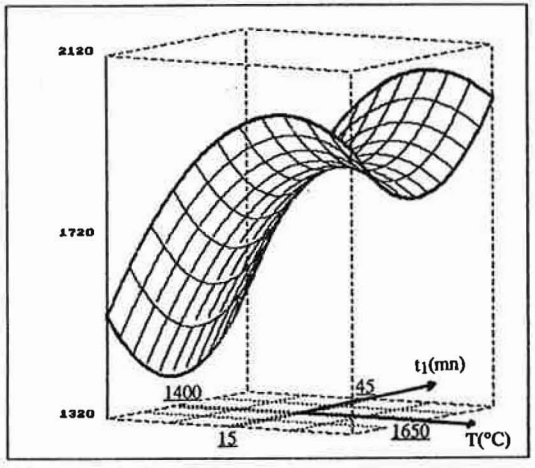
Une concentration initiale à 3,3 mol% en MgO suffit à faire chuter la dureté de plus de 5 % par rapport à une concentration initiale à 0,04 mol% MgO (comparaison de (7) et (8) pour le point médian du domaine étudié).

Pour le mélange 1, la température a un effet limité sur la dureté (Fig VI-15a) tandis que pour le mélange 2, son influence est considérable (Fig VI-15b). Toutefois pour les deux mélanges, il faut éviter les hautes températures (Fig VI-15a et Fig VI-15b). En revanche la pression a un effet favorable pour les températures inférieures à 1600°C environ pour le mélange 1 (Fig VI-15a) et 1575°C pour le mélange 2 (Fig VI-15b). Les surfaces de réponse pour les variables durée du palier (t_1) et température de frittage (T) sont semblables pour les deux mélanges étudiés (Fig VI-16) ; leurs formes sont d'ailleurs assez caractéristiques : une durée moyenne du palier de frittage (30 mn) conduit, quelle que soit la température, à des matériaux moins durs. Un palier long est dans tous les cas favorable. L'évolution de la dureté en fonction simultanément de la température de frittage et de la durée du palier secondaire (t_2) montre que l'effet de ce palier est d'autant plus important que la température de frittage est basse (Fig VI-17).

Pour le mélange à 0,04 mol% en MgO, il existe dans le domaine d'intérêt une zone de température (1400°C-1525°C) et de pression (30-40 MPa) pour laquelle la dureté est

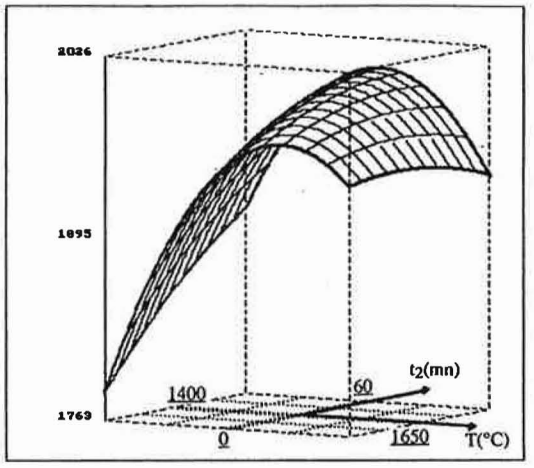


(1)

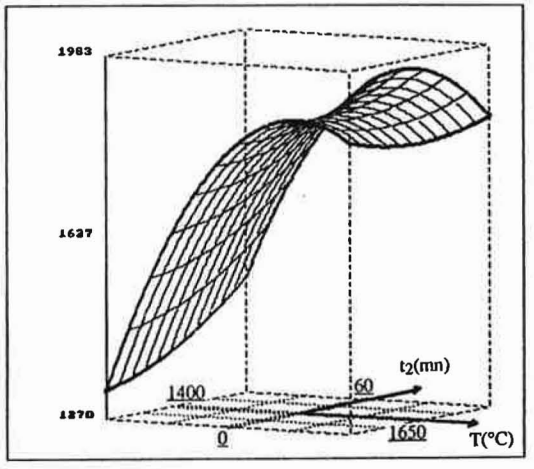


(2)

Fig VI-16 : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution de la **dureté (en Vickers)** entre 1400°C et 1650°C (les variables fixées sont t_2 = 30 mn et p = 25 MPa).
(1) : composition à 0,04 mol% MgO
(2) : composition à 3,3 mol% MgO



(1)



(2)

Fig VI-17 : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution de la **dureté (en Vickers)** entre 1400°C et 1650°C (les variables fixées sont t_1 = 30 mn et p = 25 MPa).
(1) : composition à 0,04 mol% MgO
(2) : composition à 3,3 mol% MgO

optimisée (Fig VI-15a). Plus précisément, par la méthode de la plus grande pente, on peut maximiser la réponse dans le domaine d'exploration ; les paramètres T = 1500°C ; t_1 = 20 mn ; t_2 = 30 mn et p = 35 MPa donnent une dureté de 2100 Vickers.

Pour le mélange à 3,3 mol% en MgO, on peut déterminer un optimum de dureté pour des températures de frittage supérieures à 1525°C (Fig VI-15b). Par la méthode de la plus grande pente, on trouve une dureté maximale de 2100 Vickers pour les paramètres T = 1550°C ; t_1 = 45 mn, t_2 = 35 mn et p = 30 MPa.

6.5. INFLUENCE SUR LA RESISTANCE A LA FLEXION

6.5.1. MESURE DE LA CONTRAINTE A LA RUPTURE

Les éprouvettes de dimensions moyennes 18 x 4 x 3 mm^3 sont sollicitées en flexion 3 points (Fig VI-18). Les essais sont effectués à vitesse de traverse constante (0,1mm/min).

La contrainte à la rupture au niveau de la face en tension est calculée avec la formule suivante :

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

où σ est la contrainte de rupture en flexion [MPa]

P la charge à la rupture [N]

b la largeur de l'éprouvette [mm]

h la hauteur de l'éprouvette [mm]

L la distance entre les 2 points d'appui inférieurs [mm].

6.5.2. MODELISATION DES RESULTATS

Le modèle donne une estimation de la contrainte à la rupture en fonction des différents paramètres de frittage.

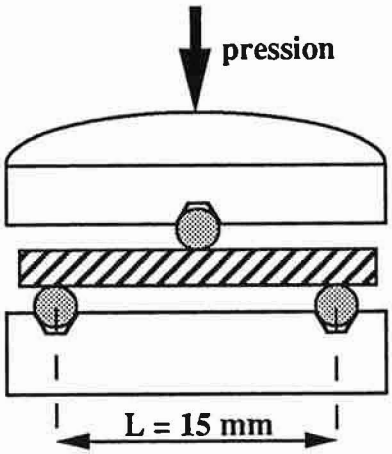
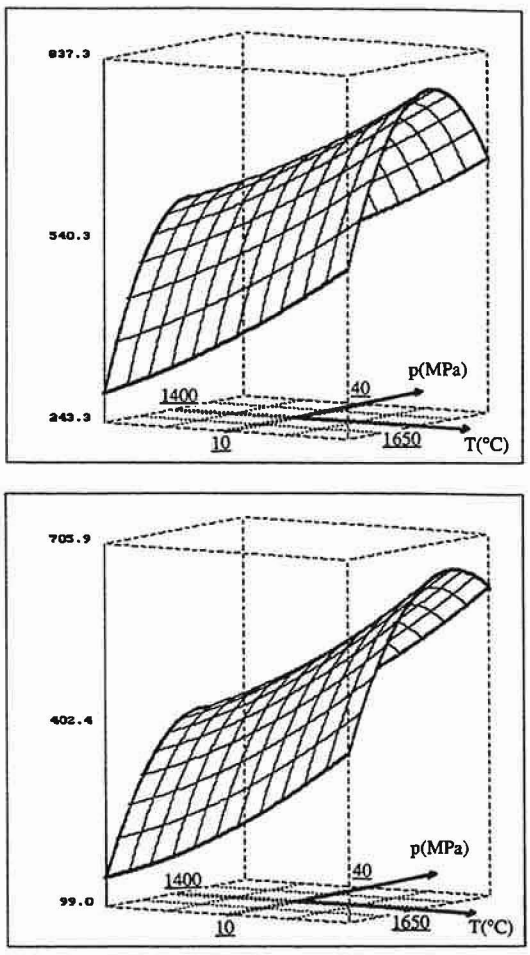


Fig V-18 : Schéma de principe d'un équipage de flexion 3 points.



(1)

(2)

Fig VI-19 : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution de la **résistance à la flexion (en MPa)** entre 1400°C et 1650°C (les variables fixées sont t1 = 30 mn et t2 = 30 mn).
(1) : composition à 0,04 mol% MgO
(2) : composition à 3,3 mol% MgO

Pour une concentration initiale de 0,04 mol% en MgO, nous avons :

$$SIG1\ (MPa) = 660 + 103\ T + 84\ t_1 + 24\ t_2 + 79\ p + 18\ T^2 + 82\ t_1^2 - 45\ t_2^2 - 193\ p^2 + 12\ Tt_1 + 10\ Tt_2 + 4\ t_1t_2 - 10\ Tp + 6\ t_1p + 48\ t_2p \quad (9)$$

L'estimation de la contrainte est donnée avec une précision de ± 30 MPa.

Pour une concentration initiale de 3,3 mol% en MgO, nous avons :

$$SIG2\ (MPa) = 477 + 124\ T + 38\ t_1 + 13\ t_2 + 109\ p + 28\ T^2 + 67\ t_1^2 - 131\ p^2 + 40\ Tt_1 + 8\ Tt_2 - 38\ t_1t_2 + 8\ Tp + 24\ t_1p + 2\ t_2p \quad (10)$$

L'estimation de la contrainte est donnée avec une précision de ± 85 MPa.

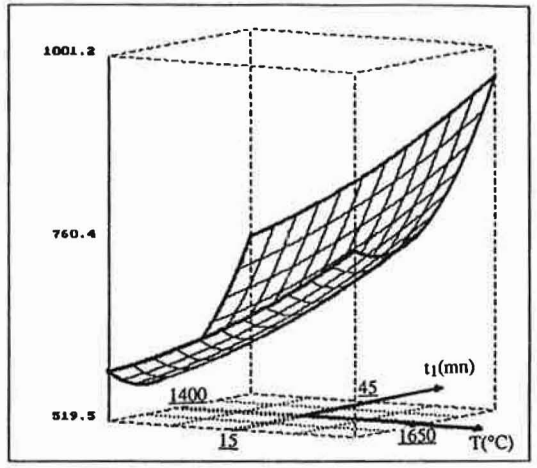
6.5.3. ANALYSE DES RESULTATS

En comparant (9) et (10) une concentration initiale de 3,3 mol% en MgO suffit à diminuer la contrainte à la rupture de plus en 20 % de moyenne pour le point médian du domaine exploré.`

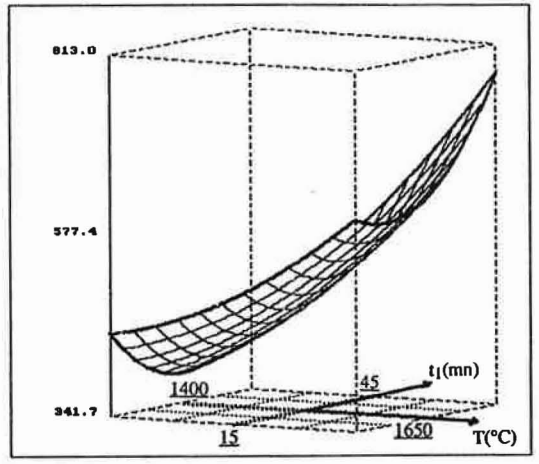
L'évolution de la résistance à la flexion en fonction du couple pression - température de frittage laisse apparaître un comportement voisin pour les deux compositions étudiées : les fortes pressions tendent à faire diminuer la valeur de la réponse (Fig VI-19). Cette décroissance se fait moins sentir pour la composition 2. Le palier de frittage est toujours favorable quelle que soit la composition étudiée (Fig VI-20). Par ailleurs, le palier secondaire à un léger effet positif pour le mélange 2 et un optimum se dégage à toutes températures pour le mélange 1 (Fig VI-21).

La maximisation de la résistance à la flexion, par la méthode de la plus grande pente, donne :

- pour la composition 1 : σ_f = 850 MPa avec T = 1590°C, t_1 = 45 mn, t_2 = 35 mn et p = 30 MPa
- pour la composition 2 : σ_f = 700 MPa avec T = 1625°C, t_1 = 40 mn, t_2 = 30 mn et p = 30 MPa

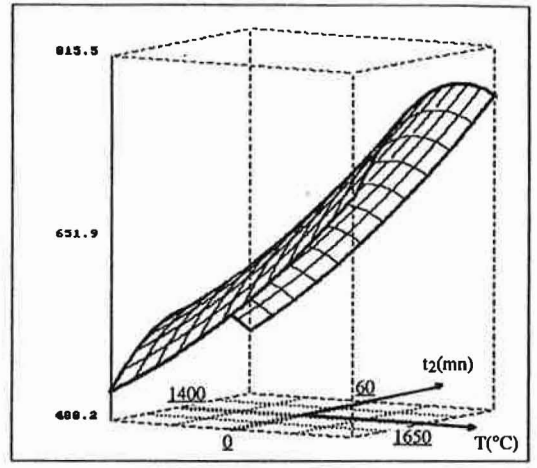


(1)

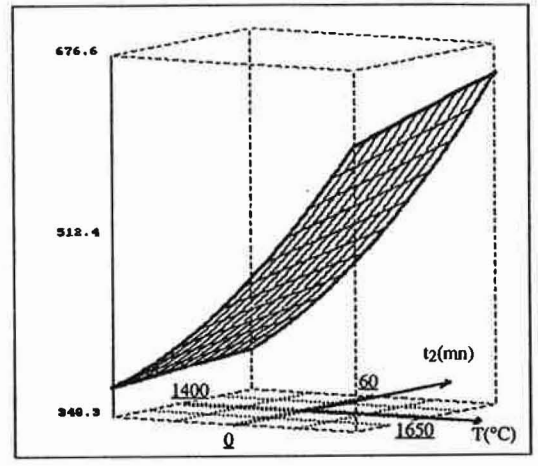


(2)

Fig VI-20 : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution de la **résistance à la flexion (en MPa)** entre 1400°C et 1650°C (les variables fixées sont t_2 = 30 mn et p = 25 MPa).
(1) : composition à 0,04 mol% MgO
(2) : composition à 3,3 mol% MgO



(1)



(2)

Fig VI-21 : Courbes d'isoréponses précisant l'évolution de la **résistance à la flexion (en MPa)** entre 1400°C et 1650°C (les variables fixées sont t_1 = 30 mn et p = 25 MPa).
(1) : composition à 0,04 mol% MgO
(2) : composition à 3,3 mol% MgO

7. SYNTHESE

Nous venons de décrire l'évolution des réponses : taux de phase spinelle, densification, taille des grains et propriétés mécaniques (dureté, résistance à la flexion) dans le domaine expérimental choisi et ceci pour deux compositions initiales en MgO. Il convient désormais de répondre à la question posée : dans un système donnant lieu à un frittage réactif, peut-on aisément déterminer les conditions optimales d'élaboration (T, p, t_1, t_2) qui permettraient d'obtenir un matériau donné (ici biphasé alumine / phase spinelle oxynitrurée) ayant les meilleures caractéristiques mécaniques possibles.

Une difficulté supplémentaire se greffe dans notre cas : le produit formé est une solution solide dont la quantité croît en fonction de la composition mais aussi de la température (par dissolution d'alumine en excès). Les analyses par diffraction X ne permettent pas de déterminer le moment où tout le nitrure d'aluminium a réagi, donc l'instant où le système est réellement biphasé. Un étalonnage relatif aux intensités des pics de diffraction d'un mélange connu alumine-AlONγ nous fixe un rapport R théorique - correspondant à la disparition des 7,4 mol% d'AlN qui forment l'AlONγ - égal à 16 % pour un AlON pauvre en azote en équilibre avec l'alumine. Dans ces conditions le domaine expérimental qui correspond à l'étude du matériau recherché se réduit :

- pour la composition 1 à T ≥ 1650°C. Or les maxima trouvés dans les paragraphes précédents correspondent à des températures de frittage inférieures à 1650°C.

Nous pouvons tout de même constater de bonnes propriétés mécaniques (σ_f = 800 MPa et H_v = 2000 Vickers) pour :

T = 1650°C, t_1 = 45 mn, t_2 = 35 mn et p = 30 MPa.

- pour la composition 2 à T > 1580°C. L'optimum trouvé pour la résistance à la flexion dans le paragraphe précédent (σ_f = 700 MPa et H_v = 2000 Vickers), est tout à fait valable :

T = 1625°C, t_1 = 40 mn, t_2 = 30 mn et p = 30 MPa.

Nous voyons donc que l'ajout de 0,04 mol% de MgO ne modifie pas les conditions expérimentales puisqu'il est nécessaire de travailler avec des paramètres très proches de ceux utilisés sans ajout de MgO. Le domaine expérimental a donc été choisi trop large et l'incertitude est grande pour savoir si l'on peut gagner quelques dizaines de degrés par exemple sur la température de frittage du matériau recherché.

Par contre, pour la composition 2, il est possible d'extraire les optimisations souhaitées. Dès 1580°C, le nitrure d'aluminium et l'oxyde de magnésium ont totalement réagi. Le taux minimum de phase spinelle est atteint. Au regard de la densification, celle-ci atteint 99 % pour les paramètres suivants :

$T \geq 1550°C$, $p \geq 25$ MPa et $t_1 = 40$ min

Le frittage et la réaction sont donc réellement concomitants.

Par ailleurs, la modélisation de la dureté et de la résistance à la flexion nous indique un optimum pour la dureté : $T = 1550°C$; $t_1 = 45$ mn ; $t_2 = 35$ mn et $p = 30$ MPa, tandis qu'il faut atteindre $T = 1625°C$; $t_1 = 40$ mn, $t_2 = 30$ mn et $p = 30$ MPa pour que la résistance mécanique à la rupture soit la meilleure.

Nous mettons là en évidence un point intéressant. On aurait pu considérer que pour une densification acceptable (≈ 99 %), dès lors que le taux de spinelle est atteint, les propriétés devraient alors être les meilleures. Il n'en n'est rien dans la mesure où l'augmentation température n'a qu'un rôle limité sur la taille de grains de la matrice d'alumine. Ainsi, comme il avait été suspecté de manière empirique, il est nécessaire d'avoir des paramètres de frittage assez élevés pour obtenir des matériaux composites alumine - phase spinelle optimisés. La concentration en MgO peut par contre être affinée ; 0,04 mol% étant trop faible pour jouer sensiblement sur le frittage réactif et 3,3 mol% de MgO correspondent à une quantité trop importante de phase spinelle formée.

Du point de vue de la méthodologie expérimentale, l'analyse des deux concentrations en MgO illustrent les problèmes posés par une telle démarche. Malgré l'expérience acquise dans ce système, le choix du domaine expérimental n'a pas été judicieux : le palier intermédiaire a été fixé à une température trop basse (la nouvelle phase spinelle se forme tout juste à la température choisie, la largeur du domaine expérimental est trop grande, principalement pour la composition 1 pour laquelle le taux de phase spinelle désiré n'est obtenu que pour une température proche du maximum étudié. Pour la composition 2, la température basse aurait dû être fixée également 100°C plus haut pour obtenir une densification convenable. De plus, la formation d'une solution solide n'a pas facilité l'investigation dans la mesure où sa composition donc sa masse volumique nous est inconnue.

La recherche d'un optimal nous a conduit à postuler pour un modèle polynomial du deuxième degré. La précision de la prévision des réponses est souvent satisfaisante sauf pour

la densification quand il y a frittage-réaction. Le modèle du second degré est aussi mal adapté pour décrire des phénomènes présentant un plateau. Enfin l'effet de la température mis en évidence est si important par rapport aux autres paramètres qu'il aurait fallu limiter cette prépondérance en restreignant le domaine de température.

L'application d'une telle stratégie implique donc une connaissance importante de ce qui se passe dans le domaine étudié ; les réponses choisies ne doivent souffrir d'aucune contestation (approximation) et les bornes de ce domaine doivent être adaptées. Dans notre cas, malgré les connaissances antérieurement acquises nous avons mal fixé certains de nos paramètres. Dans ces conditions, la recherche d'un optimum par l'utilisation de cette méthodologie expérimentale est donc malaisée ; toutefois l'écriture des modèles nous a permis de quantifier des phénomènes dont nous n'avions jusqu'alors qu'une appréhension intuitive. En particulier, la modélisation a mis en évidence que le domaine expérimental conduisant aux meilleures propriétés mécaniques des matériaux ne correspondait pas à celui donnant les taux de densification et les taux d'AlON optimums.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

FIE91 : **FIEVEZ F.** Influence d'ajouts d'oxydes (Y2O3 ou MgO) sur le frittage et les propriétés d'une céramique composite alumine-oxynitrure d'aluminium γ. *Thèse INSA Lyon & Mines St-Etienne,* N° 56TD, 1991, 306 pages

GOE87 : **GOEURIOT D.** Réactivité, frittage et caractérisation de céramiques dans les systèmes alumine-oxynitrure d'aluminium g et nitrure de bore. *Thèse d'Etat es Sciences, Université Claude Bernard, Lyon I,* 1987, 319 pages

GOE92 : **GOEURIOT P. et al.** Structure spinelle oxyazotée : influence d'un environnement oxyde. *High Temp. Chem. Proc.,* 1992, Vol.1, p.165-179

JAC76 : **JACK K.H.** Reviews. Sialons and related nitrogen ceramics. *J. Mater. Sci.,* 1976, Vol.11, p.1135-1158

KOS84 : **KOSOLAPOVA T.Y.** Formation of the MgAlON spinel structure. *Soviet. Powd. Metall.,* 1984, Vol.11, p.829

SAP89 : **SAPPEI J.** Réactivité de poudre d'alumine avec l'ammoniac. Application à la synthèse de céramiques contenant de l'oxynitrure d'aluminium. *Thèse Mines Paris & St-Etienne,* N° 29TD, 1989, 188 pages

WEI82 : **WEISS J. et al.** The System Al-Mg-O-N. *J. Am. Ceram. Soc.,* 1982, Vol.65, N°5, p.C68-C69.

CONCLUSION GENERALE

Notre objectif est axé sur la connaissance des paramètres de frittage pour un meilleur contrôle de la fabrication et une meilleure maîtrise des propriétés ultérieures (mécaniques, électromagnétiques, ...).

Dans cette optique, nous nous sommes attachés à améliorer les possibilités d'un équipement de pressage haute-température par le pilotage des paramètres de commande (température et pression) et par l'acquisition informatisée des données (température, pression et déplacement) avec affichage graphique en temps réel.

Par ailleurs, l'adoption d'une stratégie de recherche appliquée au frittage sous charge a facilité, par modélisation, l'interprétation des résultats pour l'étude de trois matériaux distincts (phase supraconductrice, alumine, composite à base d'alumine).

L'étude des facteurs influents a permis de préciser les conditions d'élaboration pour obtenir un massif supraconducteur YBaCuO (T_c = 92°K) jusqu'à 92 % de densité théorique sans recuit ultérieur sous oxygène. Par contre les caractérisations électromagnétiques ont révélé l'existence d'une phase intergranulaire néfaste aux propriétés.

L'étude d'une alumine Bayer a montré que la température de frittage jouait un rôle essentiel sur le contrôle de la microstructure et que la pression facilitait la densification à basses températures en favorisant globalement un allongement plus homogène de tous les grains. D'autre part, la résistance à la flexion dépendait fortement du pourcentage de grains allongés.

Enfin l'étude du système Al_2O_3-AlN-MgO a révélé les conditions optimales d'élaboration qui permettraient d'obtenir un matériau donné (ici biphasé alumine/phase spinelle oxynitrurée) ayant les meilleures caractéristiques mécaniques possibles.

Ces trois études distinctes ont fait ressortir, pour différentes raisons, l'intérêt de l'utilisation d'une pression extérieure au cours du frittage :

- possibilité de densifier des composés à des températures plus basses, éloignées des changements de phases néfastes aux propriétés supraconductrices, et dans des temps généralement plus courts que par frittage naturel (étude sur la densification de la phase supraconductrice YBaCuO)

- possibilité de contrôler la microstructure du produit fritté en limitant par exemple la croissance des grains (étude sur le frittage avec ou sans charge de l'alumine Bayer)

- possibilité d'engendrer simultanément le frittage et la réaction dans un système donné (étude du composite biphasé alumine/phase spinelle oxynitrurée)

Au delà de la technique d'élaboration utilisée, il s'avère intéressant de s'attarder sur la stratégie de recherche mise en oeuvre et sous-jacente à ces trois études. Le principe de cette stratégie repose sur l'organisation méthodique d'une expérimentation dans le but d'obtenir le maximum d'informations efficaces avec le minimum d'essais expérimentaux. Les trois études citées précédemment donnent différentes appréciations quant à l'application d'une telle démarche :

- facilité d'interprétation pour la recherche de facteurs influents dans un domaine d'intérêt (étude de la phase supraconductrice)

- intérêt certain quand il s'agit d'obtenir un matériau fritté aux caractéristiques préétablies grâce à l'utilisation du modèle prévisionnel sur les réponses

- difficulté d'appréciation, même à partir d'un modèle mathématique, lorsque le domaine expérimental n'est pas judicieusement choisi (variation trop importante d'une réponse pouvant masquer l'influence des autres réponses) ou lorsque la mesure d'une réponse est entachée d'approximations (étude du composite alumine/phase spinelle oxynitrurée)

L'application d'une stratégie de recherche est tout-à-fait adaptée au cas du frittage sous charge. Cependant les difficultés d'interprétations rencontrées au-dessus sont dues à la mauvaise connaissance du système étudié (mauvais choix de facteurs, limites du domaine mal adaptées) et non à la technique même de démarche méthodique. En d'autres termes, la méthodologie de la recherche est un outil utile mais c'est à l'expérimentateur qu'incombe la maîtrise de l'expérimentation et l'interprétation des résultats.

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : **ROY**	**Date de soutenance**
Prénom : **Jean-François**	**5 mai 1993**

TITRE : **APPROCHE METHODOLOGIQUE DU FRITTAGE SOUS CHARGE DE CERAMIQUES (SUPRACONDUCTEUR, ALUMINE, SYSTEME ALUMINE - NITRURE D'ALUMINIUM - MAGNESIE)**

NATURE : Doctorat — **Numéro d'ordre : 93 ISAL 0038**

Spécialité : Génie des matériaux

Cote B.I.U. - Lyon : T 50 / 210 / 19 / et bis — CLASSE :

RESUME :

Notre objectif est axé sur la connaissance des paramètres de frittage de poudres céramiques pour un meilleur contrôle de la fabrication et une meilleure maîtrise des propriétés ultérieures (mécaniques, électromagnétiques, ...).

Dans cette optique, nous nous sommes attachés à améliorer les possibilités d'un équipement de pressage haute-température par le pilotage et l'acquisition informatisée des données.

D'autre part, l'adoption d'une stratégie de recherche, basée sur l'élaboration de plans d'expériences, a facilité, par modélisation, l'interprétation des résultats pour trois études distinctes :

- l'étude de la phase supraconductrice YBaCuO a mis en évidence les conditions d'élaboration de massifs supraconducteurs par frittage à des températures inférieures à 450°C sous fortes pressions et sans recuit ultérieur.
- l'étude d'une alumine Bayer a montré l'influence des paramètres de frittage avec ou sans charge sur la microstructure et les propriétés mécaniques.
- l'étude du système Al_2O_3-AlN-MgO a permis par frittage réactif sous charge d'optimiser les propriétés mécaniques dans un domaine d'intérêt.

MOTS-CLES : PRESSAGE CHAUD; FRITTAGE REACTIF; ALUMINE; SUPRACONDUCTEUR; MATERIAU COMPOSITE; PROPRIETE MECANIQUE; PLAN EXPERIENCE; LANGAGE PROGRAMMATION

Laboratoire de recherches : Céramiques Spéciales - ENSM de Saint-Etienne

Directeur de thèse : BRODHAG C.

Président du jury : GAULT C.

Composition du jury : BRODHAG C.; FANTOZZI G.; JARRIGE J.; JOUBERT J.C.; THEVENOT F.