

CARACTERISATION D'UNE ALUMINE FRITTEE PAR FRITTAGE NATUREL ET SPS

H. Belghalem¹, G. Bonnefont², G. Fantozzi²

1. Département de Mécanique, Université Cheikh Larbi Tébessi, Tébessa, Algérie
2. INSA-Lyon, MATEIS CNRS-UMR 5510, 69621 Villeurbanne, France.

Résumé: Nous avons élaboré des échantillons en alumine α (α -Al₂O₃), par frittage naturel et frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering). Nous avons utilisé une nano-poudre commercialisée par (Baikalox-BMA15, Baikowsky, la France). Elle présente les caractéristiques suivantes: une pureté de 99.99 % et une taille moyenne de grains de 150 nm. La méthode d'élaboration choisie est la voie humide, des échantillons ont été façonnés par coulage en barbotine. Pour éviter la fissuration, un séchage lent a été réalisé. Le déliantage a été réalisé à 600°C, suivi d'un frittage naturel effectué à différentes températures (1200°C, 1300°C, 1400°C et 1500°C) avec des temps de maintien de 1h et 3h. D'autre part, avec la même nanopoudre, des échantillons ont été frittés par SPS à des températures variant de 1100°C à 1350°C durant 3 et 10 min, sous une pression de 25 et 50 MPa.

La densité apparente des échantillons frittés a été déterminée selon le principe d'Archimède. Le module de Young a été mesuré à l'aide d'un appareil de type Grindo-Sonic. La résistance mécanique, mesurée par flexion à 4 points, a montré un meilleur comportement lorsque la densité est plus importante. La microstructure des frittés a été étudiée par microscopie électronique.

Mots clés: nano-poudre, Alumine, frittage naturel, frittage flash.

1. Introduction

L'usage de des poudres, de tailles nanométriques, joue un rôle dans de nombreux domaines de recherche, y compris l'ingénierie des matériaux. Elles permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et d'atteindre des performances élevées telles que: De hauts modules d'élasticité, une bonne résistance aux attaques chimiques (inertie chimique), une dureté élevée, une température de fusion élevée. Les nanomatériaux sont utilisés dans de nombreux domaines d'applications: optiques, électronique, mécanique, médecine [1-3]. De nombreux chercheurs ont étudié les différentes méthodes d'élaboration des céramiques soit par voie humide ou sèche en utilisant la poudre brute ou atomisée ou [4-6].

Le Spark Plasma Sintering, appelé SPS, est une technique de frittage qui permet la

densification sous charge d'une poudre à des températures moyennes avec des temps de maintien courts [7] [8].

Le but de cette étude est d'élaborer des échantillons et de connaître l'effet des conditions de frittage (naturel ou SPS) sur les caractéristiques des céramiques obtenues. Les propriétés mécaniques des échantillons frittés par les deux techniques ont été comparées.

2. Procédure expérimentale

La matière première utilisée est nano-poudre de type α -alumine commerciale (Baikalox-BMA15, Baikowski). Elle présente une pureté de 99,99% et une taille moyenne des particules de 150 nm. Les échantillons pour le frittage naturel ont été préparés par coulage en barbotine. L'organigramme de la figure 1, résume les étapes suivies.

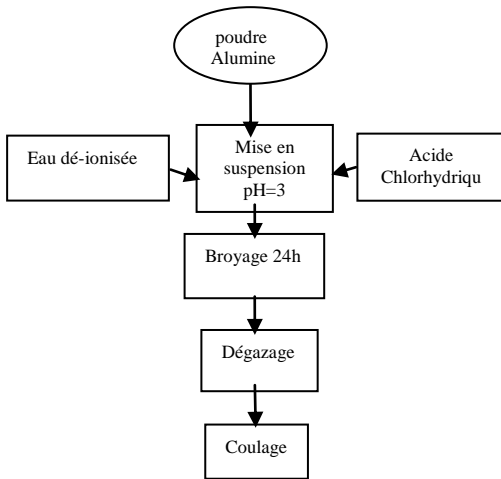


Figure 1 : Etapes d'élaboration par coulage en barbotine

Cette voie humide a été choisie car elle permet d'obtenir des échantillons hautement densifiés [9-11]. Une quantité de 50 g de poudre BMA15 est dispersée dans 50 g d'eau désionisée pour former la suspension. Un pH = 3 (obtenu avec de l'acide chlorhydrique) a été ajusté pour assurer une bonne dispersion électrostatique de la barbotine. La suspension a été ensuite désagglomérée pendant 24h avec un broyeur à boulets dont les billes de broyage sont en alumine afin d'éviter toute contamination de la suspension. Toutes les deux heures, le pH a été réajusté à 3 et l'état de la dispersion a été vérifiée par analyse granulométrique laser (Mastersizer 2000). Avant le broyage, la distribution de la taille des particules est bimodale, des agglomérats de plusieurs microns ont été observés. Un temps de 24 h de broyage a été suffisant pour obtenir une distribution de taille de particule monomodale dont la moyenne est de 150 nm (figure 2).

Pour éliminer les bulles d'air, un dégazage de 3 à 5 min a été réalisé avant la coulée. Par la suite, la barbotine est coulée dans des moules en PVC posés sur une plan-support en plâtre. Nous avons obtenu des échantillons sous forme de plaques de dimensions $(50 \times 45 \text{ mm}^2)$ et 10 mm d'épaisseur). Afin d'éviter l'apparition de fissures, un processus de séchage lent a été appliqué. Il a lieu comme suit : Trois

jours en atmosphère humide à 100% (présence d'une eau bouillante), deux jours en présence d'un gel de silice, puis à l'atmosphère ambiante pendant 2 jours et enfin dans une étuve à 50 °C pendant 5 jours. La couche de la face inférieure des échantillons a été découpée pour éviter toute contamination par la plaque de plâtre du fond du moule.

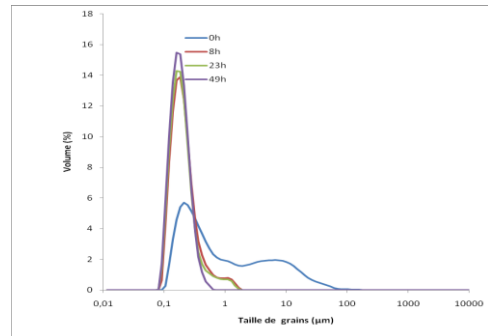


Figure 2: Distribution granulométrique de l'alumine BMA15 à différents temps de broyage

Toutes les plaques crues et séchées ont été déliantées à 600 °C pendant 1 heure (rampe de chauffage: 1 °C/min et une rampe de refroidissement: 5 °C/min. Le frittage a été réalisé selon le cycle suivant: le chauffage a été effectué avec une vitesse de 1,6 °C/min jusqu'à la température de maintien (1200°C, 1300°C, 1400°C et 1500°C). La durée de maintien a été de 1h ou 3h à cette température de frittage. Le refroidissement a été effectué naturellement avec maintien dans le four éteint. Finalement les plaques ont été découpées en barreaux $(40 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3)$ à l'aide d'une meule diamantée. Pour avoir une surface miroir, les barreaux ont été rectifiés et polis avec une pâte en diamant de 1 µm.

Le frittage par SPS a été réalisé sous vide avec un appareil de type (FCT System HPD 25, Germany). La nanopoudre d'alumine (45g) a été chargée dans une matrice cylindrique en graphite ayant un diamètre intérieur de 50 mm. Les échantillons ont été chauffés en faisant passer un courant continu pulsé à travers deux électrodes pressant l'échantillon (figure 2). Pour une étude comparative,

différents paramètres ont été variés. La température de frittage a été choisie entre 1150 et 1350°C, avec un pas de 50°C. Lors du chauffage et lorsque la température atteint 450°C (au bout 3 à 5 min), elle est contrôlée et régulée par un pyromètre optique focalisé sur la surface de la matrice. La vitesse de chauffage est comprise entre 100 et 200 °C/min.

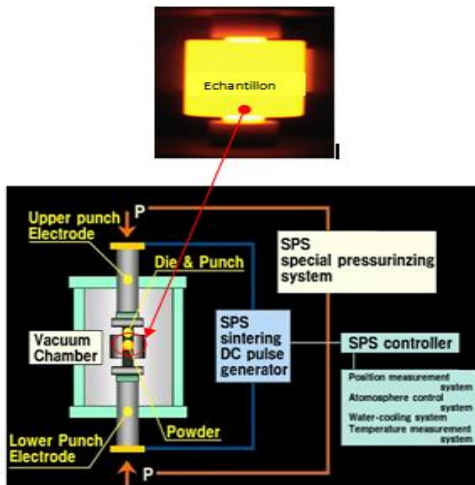


Figure 2: Schéma de principe de l'appareil SPS (Spark Plasma Sintering)

Une pression, de 25 ou 50 MPa, est appliquée au moment où la température atteint 800 °C. Cette pression est maintenue constante jusqu'à la fin du frittage. Cette pression est nécessaire pour la densification et permet aussi d'éviter la fissuration des échantillons. Le temps de maintien à la température de frittage est fixé à 3 min ou 10 min. Le cycle thermique s'est terminé par un refroidissement naturel dans l'enceinte.

Les caractéristiques des échantillons, préparés par frittage naturel et par frittage flash (SPS), ont été mesurées (densité, dureté, modules élastiques, résistance à la flexion et ténacité). Les faciès de rupture ont été examinés au MEB. La densité apparente des échantillons frittés a été déterminée selon la méthode d'Archimède.

Le module élastique a été mesuré par une technique dynamique (fréquences de résonance) à l'aide d'un appareil de type Grindo-Sonic. La dureté et la ténacité ont été mesurées par indentation avec un pénétrateur en diamant de type Vickers en appliquant une charge de 98 N. L'empreinte obtenue est montrée dans la photographie de la figure 3. Les fissures générées aux quatre coins de l'empreinte Vickers ont permis la détermination de la ténacité.

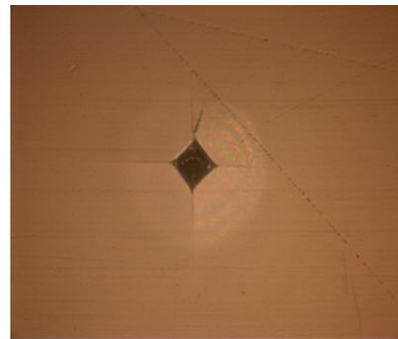


Figure 3 : Microphotographie d'une indentation Vickers obtenue

Le facteur d'intensité de contrainte K_{10} a été calculé selon la formule d'Anstis [12].

$$K_{10} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{p}{C^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (1)$$

E est le module d'Young du matériau, p est la charge d'indentation, C est la longueur de la fissure mesurée à partir du centre de l'empreinte d'indentation et H est la dureté Vickers, déterminée par la formule:

$$H = 1,8544 \frac{p}{d^2} \quad (2)$$

d : Moyenne arithmétique des deux diagonales de l'empreinte

3. Résultats et discussion

3.1. Microstructure

La température et le temps de palier du frittage ont des effets très importants sur la microstructure et les propriétés des céramiques. Dans le cas du frittage naturel, une température de frittage élevée et un temps de maintien allongé font grossir les grains (figure 5). Selon la température de cuisson et la durée de frittage, différentes tailles (fines et grosses) ont été obtenues. Elles varient entre (320-346 nm) et (1430-1872 nm) respectivement pour des températures et temps de palier (1200 °C et 1-3h) et (1400 °C et 1-3h). Sous l'effet de l'augmentation de la température, l'augmentation de la taille des grains est favorisée par le phénomène de migration des joints des grains.

Les figures (5a et 5c) montrent que l'influence de la température est plus notable que le temps de palier. Pour un même temps de palier 1h les grains gardent presque leurs tailles de 320 nm à 346 nm. En revanche, pour les échantillons préparés par SPS, la taille des grains dépend des 3 facteurs: température, pression et temps de maintien. Nous rappelons que dans notre cas les paramètres de frittage ont été variés comme suit: La température varie respectivement entre 1150 et 1350 °C, la pression entre 25 et 50 MPa et le temps entre 3 et 10 mn. Pour ces différentes conditions, la taille des grains varie entre 500 et 2570 nm. Cette augmentation est clairement distinguée dans les micrographies de la figure 6.

La pression ralentit le phénomène de grossissement de grains. Pour une même température 1350 °C et un même temps de palier (3 mn) et avec des pressions différentes (50 et 25 MPa) la taille de grains varie de 1200 à 2570 nm respectivement.

Une analyse de la taille des grains a été réalisée sur différentes microstructures figures (7a et 7b), pour les conditions (température de frittage 1200 °C, une pression de 25 MPa et deux temps paliers différents (3 et 10 mn), la taille des grains a presque doublé (664 à 1179 nm).

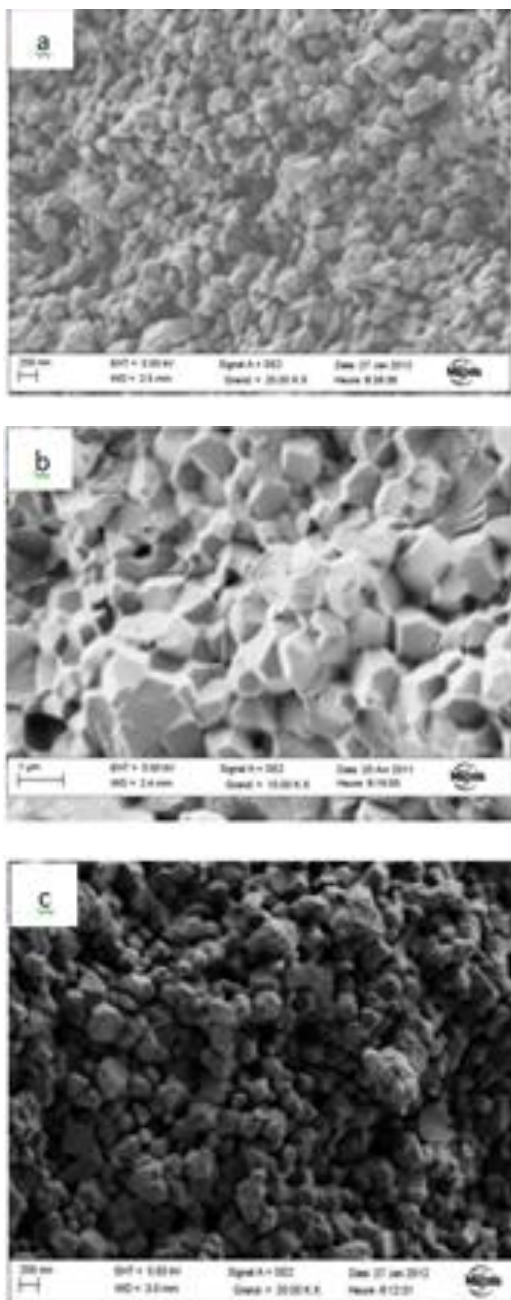


Figure 5 : Influence de la température et du temps sur les microstructures obtenues par frittage naturel, (a) 1200/1h, (b) 1400/1h, (c) 1200/3h.

La figure 8, montre l'influence de la température sur le grossissement des grains. Pour un temps de palier 10 mn et une même pression de 50 MPa. Lorsque la température varie de 1150 à 1350 °C, la taille de grains varie de 588 à 1067 nm respectivement figures (8a et 8b).

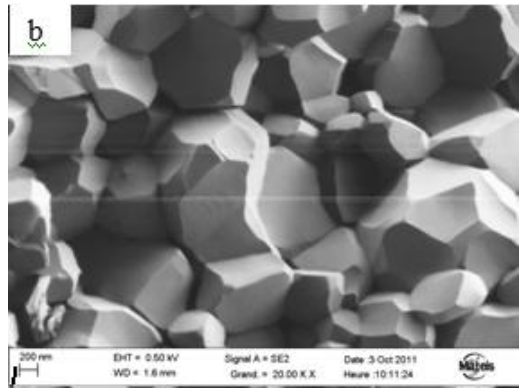
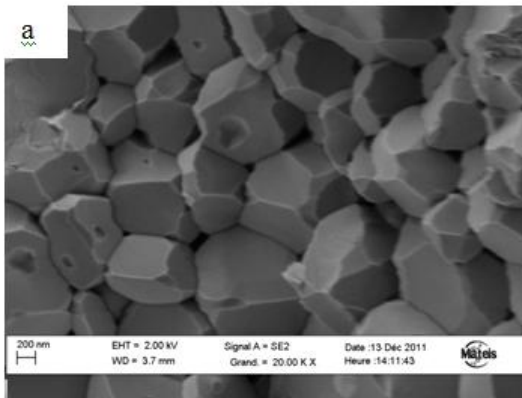


Figure 7: Micrographies MEB des faciès de rupture des échantillons frittée par SPS à une température de 1200 °C et une pression de 25 MPa (a: 3 min, b: 10 min)

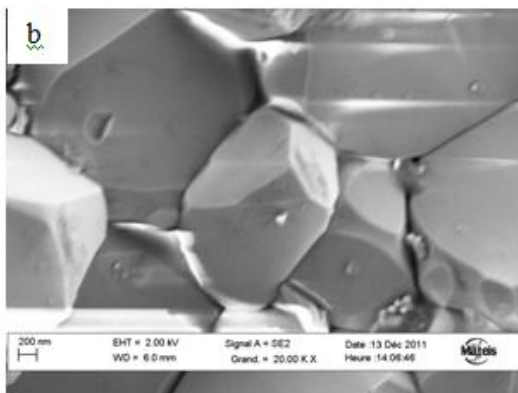


Figure 6: Effet de la pression sur la taille de grains de microstructures obtenues par SPS :(a) 1350/3mn/50MPa, (b) 1350°C/3mn/25MPa

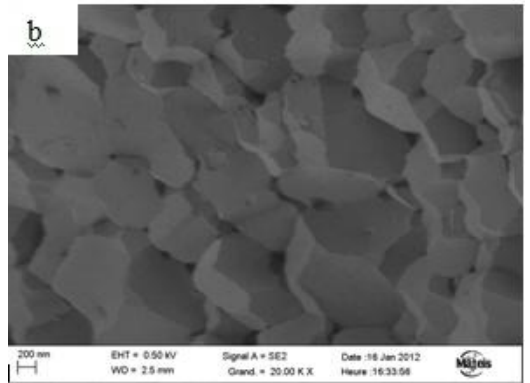
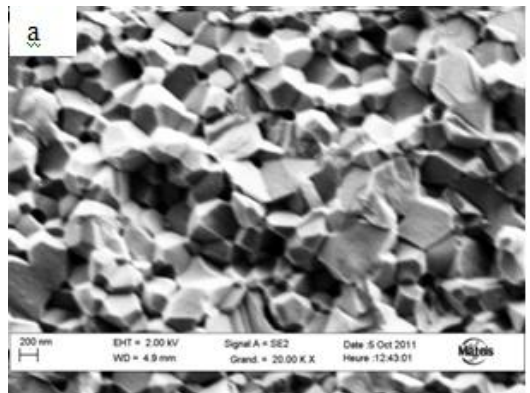
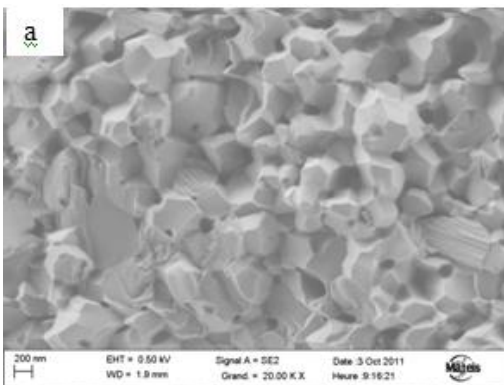


Figure 8: Effet de la température sur la taille de grains de microstructures obtenues par SPS :(a) 1150/10mn/50MPa, (b) 1350°C/10mn/50MPa



La figure 9 montre l'évolution de la densité en fonction de la taille des grains.

Pour les faibles tailles (500 nm), le frittage n'a pas encore eu lieu, par conséquent, la densité est moindre. Les tailles moyennes conduisent à une densification optimale. Pour le frittage naturel, une densité de 100% a été obtenue pour des frittés à une température 1400°C et un temps de maintien de 3 heures. Malgré toutes les précautions prises, une densité de 99% est obtenue pour les échantillons élaborés par SPS avec un temps de palier de 3mn et une température 1150°C.

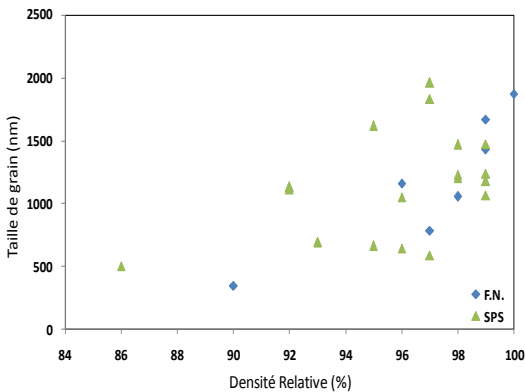


Figure 9 : Variation de la densité en fonction de la taille de grains obtenue par frittage (SPS et Naturel)

3.2. Comportement mécanique

La porosité est un facteur qui fragilise les échantillons frittés. La figure 10 montre l'évolution de la ténacité en fonction de la porosité. Les échantillons les plus denses sont les plus tenaces. La ténacité est proportionnelle à la contrainte à la rupture. Le module de Young est très influencé par la porosité.

La figure 11 montre clairement que la ténacité des échantillons frittés naturellement est plus sensible à la taille des grains. Par contre, la ténacité des échantillons obtenus par SPS est indépendante de la taille des grains. Une faible taille de grains provoque généralement un facteur d'intensité de contrainte plus élevé. L'augmentation de la taille de grain augmente le nombre de microfissures qui se traduit par une diminution de la ténacité.

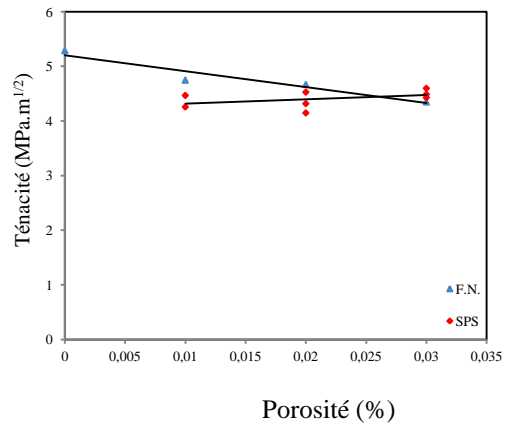


Figure 10: Variation de la ténacité en fonction de la porosité

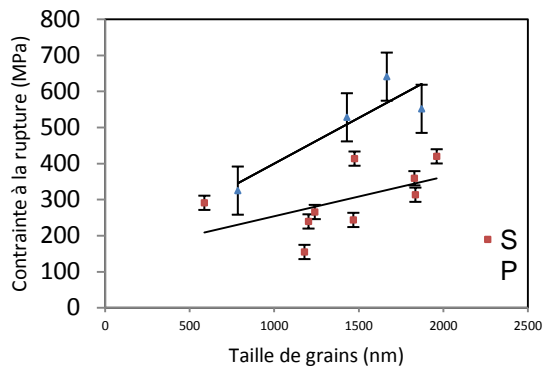


Figure 11: Variation de la contrainte de rupture en fonction de la taille de grains d'échantillons obtenus par SPS et frittage naturel

Conclusion

Les microstructures à grains fins, le frittage n'a pas encore eu lieu causant une densification moindre. Pour les tailles moyennes, la densification est optimale alors que la croissance des grains induit une porosité. Pour le frittage naturel, la densification est meilleure que celles des échantillons obtenus par SPS, dans le cas des températures 1400°C et 1500°C.

La contrainte à la rupture des frittés naturellement est plus importante par rapport à ceux frittés par SPS dont la valeur varie entre 362 MPa et 641 MPa.

References

- [1] C.E. Borsa, N.M.R. Jones, R.I. Todd, Influence of processing on the microstructural development and flexural strength of Al₂O₃/SiC nanocomposites, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997)865–872.

- [2] T. Sekine, T. Nakajima, S. Ueda, K. Nühara, Reduction and sintering of a nickel-dispersed-alumina composite and its properties, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1139–1148.
- [3] PASCAL Bizot, Remy Nizard et Laurent Sedel Hopital Lariboisière. Paris, Centre Médico-chirurgical de la porte de Pantin Paris in maîtrise orthopédique N° 11 Février 2002.
- [4] H. Belghalem, M. Hamidouche, L. Gremillard, G. Bonnefont, G. Fantozzi, " Effect of grains size and pores on the thermal shock resistance of micro-structured alumina, *Ceramics International*, 40 (2014) 619-627.
- [5] Violaine Guerin, Prédiction et compréhension de la densification des poudres commerciales d'alumine et de fer grâce à une approche par réseau de neurones artificiels", Thèse de doctorat école polytechnique fédérale de Lausanne, N° 3021, (2004)
- [6] S .J. Lukaseiwicz, Spray-Dring Ceramic Powder, *J. Am. Ceram.soc.*, 72(4) 617 24(1989
- [7] Chaim, R., Superfast densification of nanocrystalline oxide powders by spark plasma sintering. *J. Mater. Sci.*, 2006, 41, 7862–7871.
- [8] G. D. Zhan, J. Kuntz, J. Wan, J. Garay, A.K. Mukherjee, Alumina-based nanocomposites consolidated by Spark plasma Sintering. *Scripta Mater.* 47 (2002) 737-741.
- [9] F. F. Lange, Powder processing science and technology for increased reliability, *J. Am. Ceram.Soc.*, Vol. 72, pp. 3-15 (1989).
- [10] J. Seidel, N. Claussen, J. Rodel, Reliability of Alumina Ceramics, 2: Effect of Processing, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 17, pp. 727-733 (1997).
- [11] J. MA, L. C. Lim, Effect of particles size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 22, pp. 2197-2208 (2002).
- [12] Anstis, G. R., Chantikul, P., Lawn, B. R. & Marshall, D. B., A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness by direct crack measurements . *J. Am. Ceram. Sot.* 64[9] (1981) 533-538.