

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DU GÉNIE DE LA CONSTRUCTION  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE



**MÉMOIRE DE MAGISTER**  
SPÉCIALITÉ GÉNIE MÉCANIQUE  
OPTION SCIENCES DES MATÉRIAUX

THÈME

**Étude du composite céramique-métal (SiC/  
alliage d'aluminium) obtenu par infiltration**

**PRÉSENTÉ PAR  
SIDHOUM ZEHRA**

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. DJEBBAR Arezki	Professeur	UMMTO	Président
Mr. AZEM Said	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mr. HALEM Nacer	Professeur	UMMTO	Examineur
Mr. BILEK Ali	MC A	UMMTO	Examineur

Année 2012-2013

## ***Dédicaces et Remerciements***

---

### **Remerciements**

*Je remercie Dieu de m'avoir donné le courage et la patience pour mener à bien mon travail.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à Monsieur le Professeur AZEM Saïd de m'avoir proposé ce sujet. Son aide, ses orientations et conseils pour la réalisation de ce travail ont été d'un grand apport.*

*Je remercie Monsieur DJEBBAR Arezki, Professeur au département de Génie Mécanique de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*Je remercie également Monsieur HALEM Nacer, Professeur au département de Chimie pour avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur BILEK Ali, Maître de conférences au département de Génie Mécanique, d'avoir accepté de prendre part au jury de soutenance.*

*Que les enseignants de l'Université Mouloud Mammeri qui ont contribué à ma formation trouvent ici l'expression de mes remerciements.*

*Je tiens à remercier tout le personnel du laboratoire SDM du département de Génie mécanique et ceux du hall de technologie de Oued Aissi.*

*Que mes collègues de promotion et de laboratoire soient remerciés pour leurs encouragements et de leur sympathie.*

*Je ne remercierai jamais assez mes parents « Abdenour & Rachida » pour tout ce qu'ils ont fait et continuent à faire pour mon instruction et mon confort. Pour eux ma plus tendre affection.*

*Enfin, que toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail trouvent ici ma profonde reconnaissance.*

---

***Zehra Sidhoum.***

## *Dédicaces et Remerciements*

---

*À ceux que j'aime et qui m'aiment*

# *Liste des figures*

## **Partie I : Analyse bibliographique**

### **Chapitre I**

<b>Figure I.1</b> : Morphologie des renforts discontinus (G=180). (a) particules, (b) trichites, (c) fibres courtes.....	04
<b>Figure I.2</b> : Formes des mèches continues (G=200). (a) monofilamentaire, (b) multifilamentaire.....	04
<b>Figure I.3</b> : Exemples de diverses morphologies et tailles des particules.....	07
<b>Figure I.4</b> : Effet des particules de TiB sur le module de Young des matériaux composites à matrice de Titane.....	10
<b>Figure I.5</b> : La limite d'élasticité des CMTi renforcé par 10% TiB en volume à une température de 810°C.....	11

### **Chapitre II.**

<b>Figure II.1</b> : Schéma d'élaboration par infiltration spontanée.....	16
<b>Figure II.2</b> : Principe de l'infiltration sous pression.....	17
<b>Figure II.3</b> : Caractéristiques de déformation des poudres de départ utilisées dans la technique de l'alliage mécanique.....	19
<b>Figure II.4</b> : Schéma de l'évolution de la microstructure de la combinaison des poudres ductile-fragile durant le broyage à haute énergie.....	19
<b>Figure II.5</b> : Principales étapes de la compaction uniaxiale.....	21
<b>Figure II.6</b> .Compaction isostatique à chaud.....	21
<b>Figure II.7</b> : Représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes du frittage en phase liquide.....	23
<b>Figure II.8</b> : Schéma d'une enceinte de frittage SPS.....	25

## Liste des figures

---

### Chapitre III

<b>Figure III.1:</b> disque de freins en alliage d'aluminium (A359) renforcé par 20% (en volume) du SiC <sub>p</sub> .....	27
<b>Figure III.2:</b> Tétraèdre de base du SiC. Un atome de carbone est lié à quatre atomes de silicium premiers voisins.....	28
<b>Figure III.3 :</b> Définition de l'angle de contact, $\alpha$ : la mouillabilité ; $\beta$ : non mouillabilité.....	33
<b>Figure III.4 :</b> Variation de l'angle de contact, entre le SiC et l'aluminium pur, en fonction de la température.....	35
<b>Figure III.5 :</b> Teneurs en silicium exigés dans les matrices pour éviter la formation d'Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> en fonction de la température de fusion.....	38
<b>Figure III.6 :</b> Variation des propriétés des composites Al-SiC en fonction de la fraction massique du SiC <sub>p</sub> .....	40

## Partie II : Expérimentation

### Chapitre IV

<b>Figure IV.1:</b> Diffractogramme de la poudre du SiC.....	42
<b>Figure IV.2:</b> Morphologie des particules du carbure de silicium.....	43
<b>Figure IV.3 :</b> Courbe de la répartition granulométrique de la poudre du carbure de silicium.....	44
<b>Figure IV.4:</b> Aspect des particules de la poudre d'aluminium.....	45
<b>Figure IV.5 :</b> Courbe de la répartition granulométrique de la poudre d'aluminium.....	46
<b>Figure IV.6:</b> Microstructure de l'alliage d'aluminium.....	46
<b>Figure IV.7 :</b> Analyse EDS-X globale de du massif.....	47
<b>Figure IV.8 :</b> Schéma du dispositif de compression uniaxiale.....	48
<b>Figure IV.9 :</b> Schéma du four de frittage.....	51

## Liste des figures

---

<b>Figure IV. 10 :</b> Schéma du four à moufle.....	52
<b>Figure IV.11:</b> Schéma de principe du granulomètre laser.....	54
<b>Figure IV .12 :</b> Différents sortes de signaux émis par les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon.....	55
<b>Figure IV. 13 :</b> Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X.....	57
<b>Figure IV.14 :</b> Illustration de la condition de Bragg.....	58

## Chapitre V

<b>Figure V.1 :</b> Principe de la technique de l'infiltration spontanée .....	61
<b>Figure V.2:</b> Spectre de diffraction du composite Al-SiCox élaboré par frittage en phase liquide (900°C).....	63
<b>Figure V.3 :</b> Micrographies du composite Al-SiCp élaboré par frittage en phase liquide.....	64
<b>Figure V.4 :</b> Points ciblés.....	66
<b>Figure V.5 :</b> Analyses EDS- X de l'interface Al-SiCp élaboré par frittage en phase liquide.....	66
<b>Figure V.6 :</b> Structure analysée et cartographies X du composite Al-SiCp fritté à 900°C.....	68
<b>Figure V.7:</b> Spectre de diffraction du composite Al-SiCox élaboré par incorporation.....	70
<b>Figure V.8 :</b> Micrographies du composite Al-SiCp élaboré par la technique de l'incorporation.....	71
<b>Figure V.9 :</b> Micrographie optique du composite Al-SiCp élaboré à la température de 1200°C.....	73
<b>Figure V.10.</b> Micrographie électronique du composite Al-SiCp fritté à 1200°C...	74
<b>Figure V. 11 :</b> Principe de la technique de l'infiltration sous pression mécanique.....	75
<b>Figure V.12 :</b> Micrographie optique du composite Al-SiCp élaboré sous	

## Liste des figures

---

pression.....	75
<b>Figure V.13 :</b> Micrographie électronique du composite Al-SiCp élaboré sous pression.....	76
<b>Figure V.14 :</b> Micrographie optique du composite Al-SiCp élaboré traité par $K_2ZrF_6$ .....	78
<b>Figure V.15 :</b> MEB du composite Al-SiCp élaboré après traitement au $K_2ZrF_6$ .....	79
<b>Figure V.16 :</b> Interface Al-SiCp traitée par $K_2ZrF_6$ .....	79

# Liste des tableaux

## Partie I : Analyse bibliographique

### Chapitre I

<b>Tableau I.1 :</b> Caractéristiques des renforts utilisés dans les CMM.....	05
<b>Tableau I.2 :</b> Alliages de magnésium les plus couramment utilisés comme matrice.....	09
<b>Tableau I.3:</b> propriétés mécaniques des CMMg à particules.....	09

### Chapitre III

<b>Tableau III.1 :</b> Quelques propriétés du carbure de silicium.....	29
<b>Tableau III.2 :</b> Séries des alliages d'aluminium.....	30
<b>Tableau III.3 :</b> matrices des matériaux composites à base d'aluminium.....	30
<b>Tableau III.4 :</b> Produits formés à l'interface Carbure de silicium -aluminium et ses alliages ainsi que leurs effets.....	32

## Partie II. Expérimentation

### Chapitre IV

<b>Tableau IV.1 :</b> Quelques propriétés du carbure de silicium.....	42
<b>Tableau IV.2 :</b> Quelques propriétés mécanique de l'aluminium.....	44
<b>Tableau IV.3 :</b> Composition chimique du massif d'aluminium.....	47

### Chapitre V

<b>Tableau V.1.</b> Composition chimique des points ciblés.....	67
---	----

# *Sommaire*

Introduction .....	01
--------------------	----

## **Partie 1 : Synthèse bibliographique**

### **Chapitre I : Composites à matrice métallique renforcée par des particules**

I.1. Introduction.....	03
I.2. Présentation des composites à matrice métallique.....	03
I.3. Composites à matrice métallique renforcée par des particules.....	05
I.3.1. Particules.....	06
I.3.2. Matrices.....	08
a. Composites à matrice de magnésium.....	08
b. Composites à matrice de titane.....	09
c. Composites à matrice d'aluminium.....	11
I.4. Propriétés générales des CMMp.....	12

### **Chapitre II : Méthodes d'élaboration des CMMp**

II.1. Introduction.....	13
II.2. Elaboration à partir d'une matrice à l'état liquide.....	14
II.2.1. procédés de l'incorporation.....	14
II.2.2. Infiltration.....	15
II.3. Elaboration à partir d'une matrice à l'état solide.....	17
II.3.1. Métallurgie des poudres.....	17
II.3.1.1. Mélange de poudres.....	18
a. Mélange conventionnel.....	18
b. Technique de l'alliage mécanique (mécano-synthèse).....	18
II.3.1.2. Mise en forme.....	20
a. compaction uniaxiale.....	20
b. compaction isostatique à froid.....	21

## Sommaire

---

c. compaction isostatique à chaud.....	21
II.3.1.3.Frittage.....	22
II.3.1.3.1. Définition et généralités.....	22
- Frittage en phase solide.....	22
- Frittage en phase liquide.....	23
II.3.1.3.2. Techniques du frittage.....	24
<b>Chapitre III. Le composite Al/SiC<sub>p</sub></b>	
III.1.Introduction.....	26
III.2. Composites Al-SiC <sub>p</sub> .....	26
III.2.1. Renfort en carbure de silicium « SiC ».....	27
a. Formes cristallographiques du SiC.....	28
b. Propriétés et utilisations du carbure de silicium .....	29
III.2.2. Matrice en alliage d'aluminium.....	29
III.2.3. Principaux problèmes liés au système Al/SiC.....	31
III.3.1. Mouillabilité .....	32
a. Modification de la matrice.....	34
b. Modification de la surface des particules.....	34
- Traitement aux fluorures.....	34
- Revêtements métalliques.....	36
III.3.2. Réactions d'interface : formation du carbure d'aluminium « Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> ».....	36
a. Revêtements céramiques.....	36
- Revêtement de SiO <sub>2</sub> .....	37
b. Ajout du Silicium.....	38
III.4. Influence des caractéristiques des particules sur les propriétés générales des composites Al-SiC <sub>p</sub> .....	39

## Partie II : Expérimentation

### Chapitre IV : Matières premières et techniques expérimentales

IV.1. Introduction.....	41
IV.2. Matières premières.....	41

## Sommaire

---

IV.2.1. Carbure de silicium « SiC ».....	41
IV.2.1. Aluminium.....	44
a. Poudre d'aluminium.....	45
b. Massif d'aluminium.....	46
IV.3. Techniques d'élaboration.....	47
IV.3.1. Préparation des poudres.....	47
a. Compression uniaxiale.....	48
b. Traitement aux fluorures ( $K_2ZrF_6$ ).....	48
IV.3.2. Élaboration du composite SiC/alliage d'aluminium.....	49
a. Infiltration.....	49
b. Frittage.....	50
c. Techniques de l'incorporation.....	51
IV.4. Techniques de caractérisation.....	53
IV.4.1. Granulométrie laser .....	53
IV.4.2. Caractérisation microstructurale.....	54
a. Préparation des surfaces à analyser : Polissage .....	54
b. Analyse par microscopie optique (MO).....	55
c. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	55
d. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	57
 <b>Chapitre V : Résultats et discussions</b>	
V.1. Introduction.....	60
V.2. Composite Al-SiC élaboré par infiltration spontanée.....	60
V.3. Composite Al-SiC élaboré par frittage naturel en phase liquide (900°C).....	62
V.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	62
V.3.2. Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB).....	63
V.3.2.1. Micrographie.....	64
V.3.2.2. Analyses EDS-X globale et ponctuelles .....	65
V.3.2.3. Cartographie X.....	68
V.4. Composite Al-SiCp élaboré par la technique de l'incorporation.....	69

## Sommaire

---

V.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	69
V.4.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	70
V.4.2.1. Micrographie.....	70
Conclusion.....	71
V. 5. Amélioration du mouillage.....	71
V. 5.1. Traitement à haute température (1200°C).....	72
a. Analyse par la microscopie optique (MO).....	72
b. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	73
V. 5.2. Influence de la pression.....	74
a. Analyse par la microscopie optique (MO).....	75
b. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	76
V. 5.1. Traitement aux fluorures.....	76
a. Analyse par microscopie optique (MO).....	77
b. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	78
✓ Mécanisme de l'amélioration de la mouillabilité du SiC par l'aluminium .....	80
1- Dislocation de la couche d'alumine .....	80
2- Dissolution de la couche d'alumine.....	81
3- Augmentation locale de la température.....	81
Conclusion générale.....	82
Références bibliographiques.....	84
Annexe.....	90

## Introduction

La recherche permanente des performances techniques, jointe au besoin d'amélioration et d'allègement de certaines structures, a conduit les chercheurs et les techniciens à développer des matériaux spécifiques qu'on ne trouve pas directement dans la nature. Les matériaux composites à matrice métallique renforcée par des particules céramiques sont des matériaux qui ont été développés pour leur ténacité assurée par la matrice métallique et leurs résistances et dureté que leurs confèrent les renforts particuliers.

Parmi ces matériaux, les composites à matrice d'aluminium renforcée par des particules du carbure de silicium « Al-SiC<sub>p</sub> » ont fait l'objet de nombreuses études. Ces composites ont l'avantage de présenter une excellente combinaison de propriétés, résultant de l'association de leurs constituants, telles que l'amélioration des caractéristiques mécaniques à hautes températures et les propriétés tribologiques. Grâce à ces propriétés améliorées, les composites Al-SiC<sub>p</sub> sont largement utilisés dans l'automobile, les mines, l'aérospatial, la défense et d'autres industries.

À l'heure actuelle, plusieurs techniques d'élaboration des composites à particules sont utilisées telles que la métallurgie des poudres, le moulage-forgeage (squeeze-casting), la métallurgie classique et l'infiltration. Le choix d'une méthode par rapport à l'autre dépend des matières premières utilisées, des propriétés recherchées, du coût de revient ainsi que de la future utilisation de ces matériaux. Quelque soit la technique utilisée, le but est de produire un composite qui puisse répondre favorablement aux exigences techniques tout en maintenant un prix compétitif.

Dans ce présent travail, le but est d'élaborer un composite à matrice d'aluminium renforcée par des particules de carbure de silicium « Al-SiC<sub>p</sub> » à l'aide de la technique de l'infiltration. Celle-ci consiste à faire fondre l'aluminium et le mettre en contact avec le renfort à l'état de poudre. La pénétration du métal liquide,

# Introduction

---

dans les vides laissés par les particules du renfort, est favorisée par les forces de gravité et de capillarité comme c'est le cas de l'infiltration spontanée. Une pression extérieure est également utilisée pour aider l'écoulement du liquide dans la porosité : c'est le cas de l'infiltration sous pression. Pour assurer un contact intime du liant et des particules, les deux poudres sont mélangées et comprimées à froid puis traitées à température pour former la phase liquide : c'est le procédé du frittage en phase liquide. L'autre technique utilisée pour assurer le contact intime entre l'aluminium et le carbure de silicium est l'immersion des particules directement dans le bain du métal en fusion.

Le matériau ainsi obtenu sera caractérisé par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Une étude de l'interface carbure-liant nous a permis d'évaluer la meilleure technique d'élaboration.

Ce présent manuscrit est structuré en deux parties : une synthèse bibliographique, englobant trois chapitres, et une partie expérimentale scindée en deux autres chapitres.

Les généralités sur les composites à matrice métallique renforcée par des particules (CMMp) font l'objet du chapitre I. Le chapitre II porte sur les techniques d'élaboration des CMMp. Trois techniques y sont exposées à savoir la technique de l'incorporation, celles de l'infiltration et de la métallurgie des poudres. Le chapitre III est consacré aux composites Al-SiCp, en s'intéressant à ses constituants, aux problèmes de leur élaboration et les méthodes proposées pour les surmonter. Les matières premières rentrant dans la composition de notre composite ainsi que les techniques expérimentales mises en œuvre au cours de notre investigation sont exposées au chapitre IV. Dans le dernier chapitre sont regroupés les résultats portant sur l'élaboration et la caractérisation microstructurale du produit élaboré. Le manuscrit est achevé par une conclusion générale et des perspectives.

# **Chapitre I. Composites à matrice métallique renforcée par des particules**

---

## **Chapitre I**

### **Composites à matrice métallique renforcée par des particules**

#### **I.1. Introduction**

Les matériaux composites sont des matériaux qui associent deux ou plusieurs matières différentes, appartenant parfois à 2 classes distinctes, pour obtenir une combinaison de propriétés qui tire avantage de chacun.

Il existe aujourd'hui un grand nombre de ces matériaux que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice : les composites à matrices organiques (CMO), les composites à matrices céramiques (CMC) et les composites à matrices métalliques (CMM).

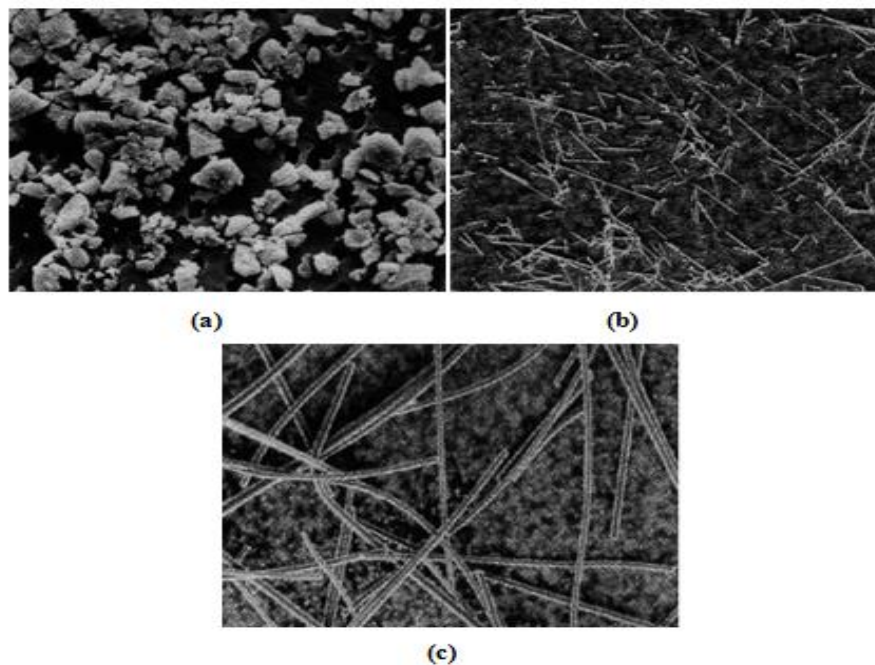
#### **I.2. Présentation des composites à matrice métallique**

Les composites à matrice métallique (CMM) ont été développés à partir des années 1960-1965 aux Etats-Unis et en France. À cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et l'espace. Ce n'est qu'aux années 80 que les recherches dans ce domaine ont été élargies pour d'autres applications industrielles. Ces matériaux ont l'avantage de présenter de meilleures propriétés spécifiques par rapport aux métaux monolithiques. Toutefois, leur ténacité est inférieure à celle des alliages non renforcés et ils sont plus chers à l'heure actuelle.

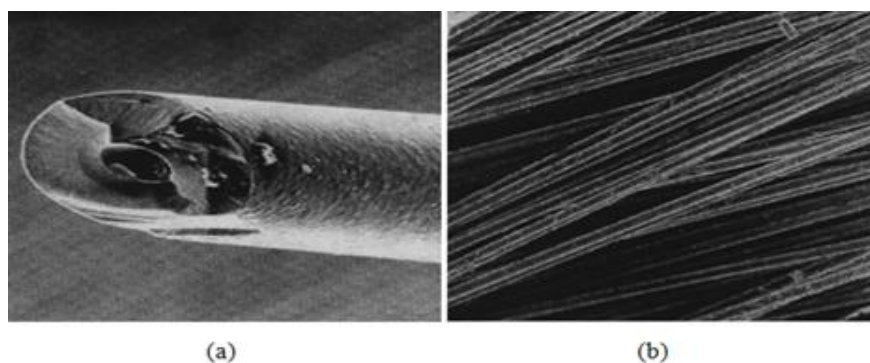
Les CMM sont en général composés d'au moins deux composantes: l'une est la matrice métallique et le second est le renfort. Dans tous les cas, la matrice est définie comme un métal, mais le métal pur est rarement utilisé: il est généralement un alliage [1]. Les matrices les plus couramment répandues sont à base d'aluminium vu la faible densité de ce dernier. Les renforts utilisés sont généralement des céramiques (carbures, oxydes, borures). Ils se présentent sous trois types, tout d'abord, nous avons un renfort discontinu, un renfort dont toutes les dimensions sont très inférieures à celle du

# Chapitre I. Composites à matrice métallique renforcée par des particules

composite (Fig. I.1), ensuite, il y a un renfort continu si au moins une dimension est supérieure ou égale à celle du composite (Fig. I.2). Nous appelons un composite à renforts hybrides si celui-ci contient des renforts continus et discontinus. Le tableau I.1 regroupe les caractéristiques de ces renforts. Selon la forme du renfort, les CMM peuvent classés en trois groupes : les CMM à particules ( $CMM_p$ ), à fibres ( $CMM_f$ ) et hybrides ( $CMM_h$ ). Dans ce qui suit, nous allons nous intéressés aux composites à matrice métallique renforcée par des particules ( $CMM_p$ ).



**Figure I.1 :** Morphologie des renforts discontinus ( $G=180$ ). (a) particules, (b) trichites, (c) fibres courtes [2].



**Figure I.2 :** Formes des mèches continues ( $G=200$ ). (a) monofilamentaire, (b) multifilamentaire.[2].

# Chapitre I. Composites à matrice métallique renforcée par des particules

**Tableau I.1** : Caractéristiques des renforts utilisés dans les CMM [2].

Type de renfort	Nature chimique	Densité à 20°C	Diamètre (µm)	Module d'Young (Gpa)	Résistance à la rupture(Gpa)
<b>Particules</b>	SiC	3,2	5 à 50	480	
	TiC	4,7	5 à 10	310 à 380	
	Ba <sub>4</sub> C	2,5	5	390	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	3 à 30	390	
<b>Trichites</b>	SiC	3,2	0,1 à 0,5	400 à 700	3 à 14
	K <sub>2</sub> O <sub>n</sub> (TiO <sub>2</sub> )	3,3	0,2 à 0,5	280	17
<b>Fibres courtes</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,3	3	300	2
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	2,7	3	158	2,5
<b>Mèches multifilamentaires</b>	PCS-SiC (1)	2,55	15	196	2,75
	PTCS-SiC(2)	2,4	8 à 12	200	2,8
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α	3,9	20	379	1,4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	3,2	17	200	1,5
	Carbone HR (3)	1,76	7	230	3,53
	Carbone HM (4)	1,81	6	392	2,74
	Acier	7,74	13	196	4,12
<b>Mèches monofilamentaires</b>	Bore	2,49	140	392	3,5
	SiC	3	140	427	3,5
	Acier	7,8	150	200	2,2

(1) SiC produit à partir de précurseurs polycarbosilane

(2) SiC produit à partir de précurseurs polytitanocarbosilane

(3) Carbone haute résistance

(4) Carbone haut module

## I.3. Composites à matrice métallique renforcée par des particules

Comme leur nom l'indique, ces composites sont constitués d'une matrice en alliage métallique et d'un renfort en particule. Ils sont conçus pour avoir la ténacité de la matrice en alliage métallique et la dureté, la rigidité et la résistance des particules dures. Ces composites présentent une isotropie de propriétés par rapport aux composites à fibres. Ces matériaux attirent une considérable attention, et cela à cause de :

- la disponibilité d'une gamme de renfort à des coûts compétitifs ;
- la réussite du développement des procédés de fabrication à produire des composites à matrice métallique renforcées par des particules avec des microstructures et des propriétés reproductibles ;
- la disponibilité des procédés de fabrication qui peuvent être utilisés pour élaborer ces matériaux.

# Chapitre I. Composites à matrice métallique renforcée par des particules

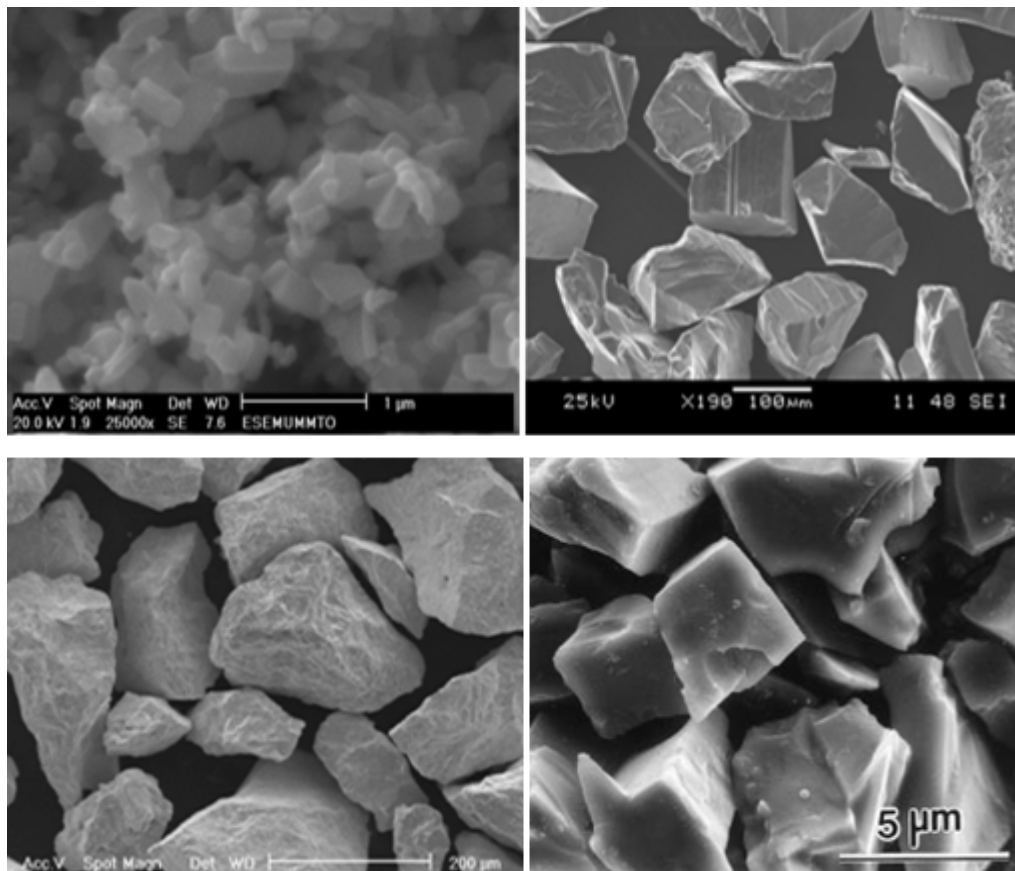
---

En outre, l'utilisation des renforts discontinus minimise les problèmes associés à la fabrication des composites à matrice métallique renforcée par les renforts continus tel que l'endommagement des fibres, hétérogénéité de la microstructure et les réactions d'interface.

## I.3.1. Particules

Les particules les plus utilisées comme renfort sont généralement des céramiques telles que les carbures métalliques (SiC, TaC, TiC, WC, B<sub>4</sub>C), les nitrures métalliques (TaN, ZrN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN), les borures métalliques (TaB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, BM) et les oxydes métalliques (ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>) [4]. Elles se caractérisent par la nature des liaisons chimiques entre les éléments (essentiellement des liaisons ioniques ou covalentes) et leurs structures cristallines. La force des liaisons ioniques et covalentes confère à ces matériaux des modules de Young, des contraintes de ruptures et des duretés assez élevés. Ils présentent aussi une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion à hautes températures. Ils sont néanmoins fragiles et présentent de faibles coefficients de dilatation. Elles permettent d'assurer aux CMM<sub>p</sub> une meilleure tenue mécanique, c'est-à-dire une bonne rigidité et une bonne résistance, et d'améliorer les propriétés thermiques.

Les particules céramiques sont en général de formes polyédriques ou irrégulières et de tailles différentes (figure I.3). Ces caractéristiques élémentaires dépendent de leurs procédés de fabrication. Diverses techniques permettent l'élaboration des particules céramiques, parmi lesquelles on citera le procédé sol-gel, le broyage et le procédé SHS (Self-propagating High temperature Synthesis).



**Figure I.3.** Exemples de diverses morphologies et tailles des particules.

## ▼ Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel a été utilisé pendant plusieurs années pour produire des oxydes métalliques et des poudres céramiques. Dans cette technique, le sol est constitué de précurseurs qui sont soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide de taille comprise entre un nanomètre et un micromètre, soit des alkoxydes (organométallique ou bien une solution dans un solvant). Pour l'obtention des poudres, on doit éliminer par séchage la phase liquide interstitielle constituée principalement d'alcool et d'eau piégés dans la structure du gel humide. Le contrôle simultané de la taille, de la morphologie et de la surface des particules est l'un des avantages de l'utilisation de cette méthode [5]. Cependant, cette dernière est souvent limitée par le coût élevé des précurseurs alkoxydes.

# Chapitre I. Composites à matrice métallique renforcée par des particules

---

## ✓ Broyage

Le broyage est une technique basée sur la fragmentation des particules par choc. Il permet l'obtention des poudres de morphologies variées et de tailles pouvant atteindre des dizaines de microns. La fracturation des poudres est assurée par des broyeurs dotés d'une enceinte fermée contenant des éléments broyant (billes ou galets), animés d'un mouvement rotatif ou vibratoire.

## ✓ Procédé SHS

La synthèse par combustion auto-propagée à haute température (Self propagating High-Temperature Synthesis) est une réaction de combustion qui se produit dans certains mélanges de poudres comprimés et portés à une température favorable au déclenchement d'une réaction chimique de synthèse entre les éléments en présence.

## I.3.2. Matrices

Quand à la matrice, Les métaux et alliages légers tels que le magnésium, le titane, l'aluminium et leurs alliages sont les matériaux les plus utilisés pour ces composites. D'autres métaux sont utilisés pour leur haut point de fusion. Les plus fréquents sont le cuivre et les superalliages à base de fer de nickel ou de cobalt.

### a. Composites à matrice de magnésium

La faible densité du magnésium et ses alliages ainsi que sa basse température de fusion en font un candidat intéressant comme matrice pour les structures très sensibles aux incidences de masses élevées (satellites) [2]. On le retrouve renforcé soit par des particules de SiC ou bien de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le renfort de particules SiC permet d'augmenter les modules d'élasticité et les propriétés statiques (R<sub>m</sub>, R<sub>p0,2</sub>) et le renfort de particules d'alumine permet d'accroître la résistance à l'usure. Dans les tableaux I.2 et I.3 sont donnés

# Chapitre I. Composites à matrice métallique renforcée par des particules

respectivement les alliages de magnésium les plus couramment utilisés comme matrice pour les matériaux composites ainsi que les propriétés mécaniques des CMMg.

**Tableau I.2 :** Alliages de magnésium les plus couramment utilisés comme matrice [4].

designation	composition chimique
WE54	Mg, 3.0% terres rares, 5.1%, 0.5%Zr
AE42	Mg, 4.2%Al, 2.5% terres rares, 0.3% Mn
AZ31	Mg, 3%Al, 1%Zn
AZ61	Mg, 6%Al, 1%Zn
AZ91	Mg, 9%Al, 0.6%Zn
QE22	Mg, 2.5%Ag, 2.0%Nd, 0.6%Zr
ZC63	Mg, 6%Zn, 3%Cu
ZE41A	Mg, 4.2%Zn, 1.2% terres rares, 0.7%Zr

**Tableau I.3:** propriétés mécaniques des CMMg à particules [4].

Matériau	Limite élastique $R_e$ (MPa)	Résistance à la rupture $R_p$ (MPa)	Allongement A (%)	Module de Young E (GPa)
ZC 63.12%SiCp T6	220	240	0,6	63
ZC 63	158	232	4,5	44

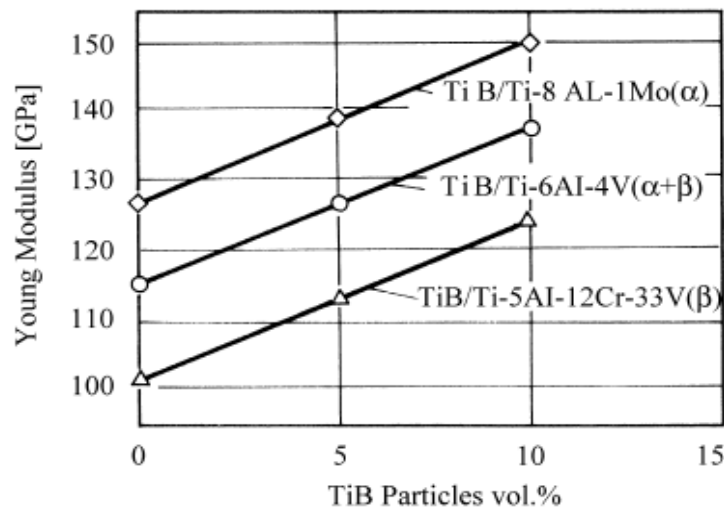
## b. Composites à matrice de titane

Les alliages de titane présentent des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées à l'ambiante et à hautes températures, mais leur module d'élasticité est de l'ordre de 120 GPa. [2]. Les études des composites à matrice de titane CMTi ont donc cherché à augmenter le niveau de rigidité des alliages de titane sans dégrader les caractéristiques mécaniques de la matrice. Les renforts utilisés sont principalement les borures et les carbures de titane (TiB, TiC) [4]. Sur la figure I.4 est montré l'effet de la teneur en particule de TiB sur le module de Young des CMTi.

# Chapitre I. Composites à matrice métallique renforcée par des particules

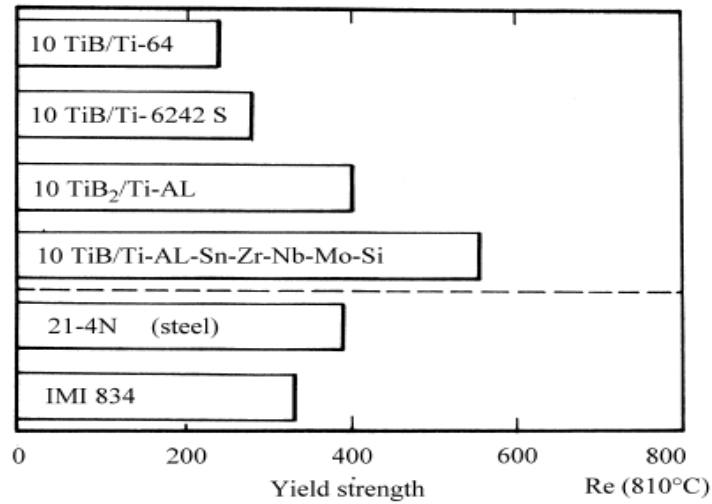
Les propriétés mécaniques à haute température de ces composites sont élevées par rapport à celles des aciers de résistance à chaud, la figure I.5 montre la limite d'élasticité à une température de 810°C du CMTi renforcé par 10% TiB en volume.

Les matériaux composites à matrice de titane sont prévus pour la fabrication des soupapes d'admission et d'échappement et des bielles de moteurs à combustion interne et les engrenages. Les pièces mentionnées, en plus d'avoir de très bonnes propriétés mécaniques, sont caractérisées par des coûts de production raisonnables en comparaison avec celles produites en alliage de titane et peuvent être compétitives aux pièces en aciers.



**Figure I.4 :** Effet des particules de TiB sur le module de Young des matériaux composites à matrice de Titane [4].

# Chapitre I. Composites à matrice métallique renforcée par des particules



**Figure I.5:** La limite d'élasticité des CMTi renforcé par 10% TiB en volume à une température de 810°C [4].

## c. Composite à matrice d'aluminium

Parmi les différentes matrices métalliques disponibles, l'aluminium et ses alliages restent les matériaux les plus utilisés pour ces composites. Ils sont à renfort de particules SiC ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les composites à matrice aluminium (CMAI) ont des rapports module de Young/densité largement supérieurs à ceux des aciers ou des alliages de titane. Le module d'élasticité des CMAI obéit à la loi des mélanges et dépend, de ce fait, de la fraction volumique des renforts.

Les propriétés mécaniques de ces matériaux dépendent des propriétés de la matrice, de la mutuelle mouillabilité à l'interface et de la quantité ainsi que les dimensions des particules. Ce type de matériaux sont généralement fabriqués par la métallurgie des poudres, en appliquant la technique de l'alliage mécanique, aussi bien que par la technique de moulage forgeage (squeeze casting).

# Chapitre I. Composites à matrice métallique renforcée par des particules

---

## I.4. Propriétés générales des CMMp

D'une manière générale, à cause de la présence de particules de renfort très dures, les CMMp montrent une excellente combinaison de propriétés. Ces matériaux résistent à l'usure, aussi bien en abrasion qu'en érosion ou en frottement.

Par rapport aux alliages d'aluminium, le module d'Young et la limite d'élasticité sont plus élevés, de l'ordre de 10 à 15 %. Comparés aux aciers, les CMMp offrent beaucoup d'intérêt.

Leur densité est plus faible (principal critère de choix). Ramenés à l'unité de masse volumique, la limite d'élasticité et le module d'Young sont plus élevés et la résistance à l'usure est meilleure.

De plus, les CMMp présentent un intérêt certain à cause de leurs propriétés ajustables presque à volonté. Selon la morphologie des particules et leur répartition, il est possible de faire varier les propriétés dans des proportions intéressantes. C'est le cas, par exemple, de la majorité des propriétés physiques telles que le coefficient de dilatation thermique, la diffusivité thermique, la résistance électrique, etc.

**Chapitre II****Méthodes d'élaboration des CMM<sub>p</sub>****II.1. Introduction**

De nos jours, de nombreux chercheurs semblent intéresser par le développement et la création de nouveaux procédés d'élaboration des CMM<sub>p</sub>, ce qui a entraîné une augmentation sensible du nombre de publications. L'arrivée à un procédé qui assure de meilleures propriétés de ces matériaux tout en réduisant les coûts de fabrication reste l'un des principaux objectifs de ces chercheurs.

Les procédés les plus utilisés pour l'élaboration des CMM<sub>p</sub> peuvent se décliner suivant deux catégories en fonction de l'état du matériau de la matrice lors de la fabrication :

- sous forme liquide (procédés de fonderie, infiltration) ;
- sous forme solide (métallurgie des poudres) ;

Chacune de ces techniques possède ses avantages et ses inconvénients, donc le choix d'une méthode par rapport à l'autre dépend des matières premières utilisées, des propriétés recherchées, du coût de revient ainsi que de la future utilisation de ces matériaux.

De manière générale, quelle que soit la méthode choisie, elle devra respecter certains impératifs nécessaires pour l'obtention des CMM<sub>p</sub> de hautes performances :

- assurer une bonne mouillabilité des particules par le métal de la matrice,
- garantir un taux minimal de porosité,
- assurer un contrôle des réactions interfaciales matrice/particule,
- assurer une bonne distribution des particules.

**II.2. Élaboration à partir d'une matrice à l'état liquide****II.2.1. Procédés de l'incorporation**

Ces procédés sont les plus simples et les plus économiques méthodes de fabrication des CMM<sub>p</sub>. Ils permettent l'incorporation des particules dans le métal liquide moyennant un brassage. Le brassage s'effectue sous atmosphère protectrice (vide ou gaz neutre) pour éviter toute interaction avec le métal liquide. Il existe plusieurs technologies de brassage : le brassage mécanique (développé par Alcan), le brassage électromagnétique (utilisation d'un four à induction) et le brassage électromagnétique assisté par ultrasons [6]. Après le brassage, le composite est coulé en lingot et ensuite mise en forme d'une manière analogue aux méthodes de mise en forme des alliages non renforcés.

Plusieurs approches ont été utilisées pour produire les particules céramiques dans l'alliage fondu. Il s'agit de :

- injection de poudres entraînées dans un gaz porteur inerte dans le métal fondu à l'aide d'un pistolet d'injection ;
- addition de particules céramiques dans le jet du métal fondu au moment du remplissage du moule ;
- addition de particules dans le métal fondu à travers un vortex introduit par l'agitation mécanique ;
- addition de particules dans le métal fondu suivie immédiatement par un brassage ;
- forcer les particules dans le métal fondu à l'aide d'une tige à mouvement alternatif ;
- dispersion des fines particules dans le métal fondu par l'action centrifuge ;
- injection de particules dans le métal fondu tant que le ce dernier est continuellement irradié par ultrason.

Malgré leur simplicité, ces procédés rencontrent certaines difficultés lors de l'introduction du renfort dans la matrice en fusion. En effet, la différence de densité entre le renfort et la matrice ainsi que la mauvaise mouillabilité des particules en céramiques par les alliages fondus peuvent poser des problèmes de ségrégation.

Pour contourner ces problèmes et assurer l'efficacité de ce procédé, quelques critères sont à respecter lors de l'incorporation des particules. Ces critères sont les suivants :

- éviter la sédimentation ou la flottaison des particules dans le liquide lorsqu'il est dans le four ou pendant la coulée ;
- contrôler la réactivité des particules avec le métal liquide, afin d'éviter la formation de composés intermétalliques, à l'interface métal/matrice, qui sont généralement fragiles ;
- augmenter la mouillabilité des particules par le métal liquide et cela soit par l'ajout des éléments d'alliages ou par l'utilisation des revêtements métalliques. Idéalement, le revêtement doit être de faible épaisseur et non fragile pour assurer une bonne adhérence et ne pas détériorer les propriétés du composite ;
- dégazer le métal liquide pour éviter l'apparition de porosités au cours du traitement thermique.

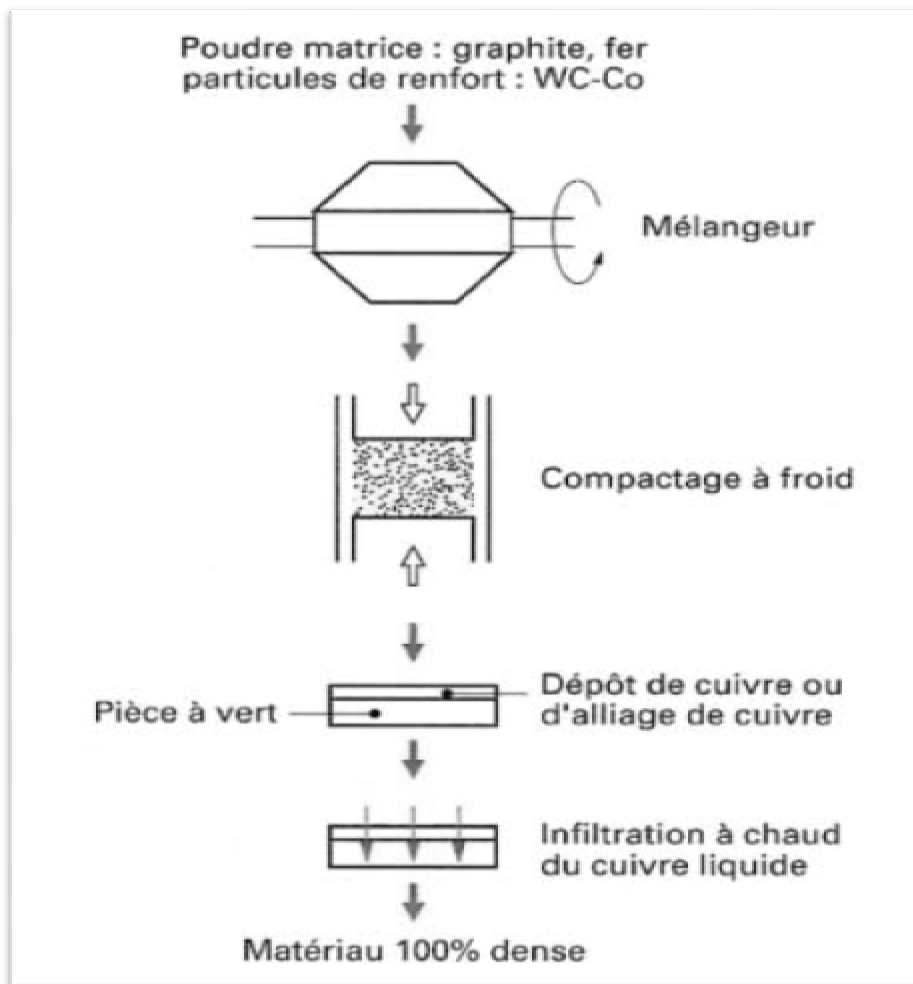
### **II.2.2. Infiltration**

Parmi toutes les techniques d'élaboration des CMM<sub>p</sub>, celle de l'infiltration d'un métal liquide dans une préforme de particule reste la seule technique qui convient le mieux à la fabrication des CMM<sub>p</sub> à haute fraction volumique (> 50%) [7], [8]. Elle permet d'obtenir des composites de forme précise et de bonne qualité de surface avec une distribution uniforme des renforts et une haute stabilité dimensionnelle [9].

Cette technique se décompose en deux étapes, d'abord la réalisation d'une préforme à base des particules de renfort par compression à froid, suivie ou non par un frittage, tel que cela se pratique couramment en métallurgie des poudres, puis l'infiltration du métal liquide dans cette préforme pour remplir toute la porosité. La facilité de l'infiltration dépend de plusieurs facteurs tels que la composition de l'alliage, la nature de la céramique de la préforme, la tension de surface entre le liquide et les particules, les réactions interfaciales, l'atmosphère environnante, la pression appliquée et de la température et le temps [1].

L'infiltration du métal liquide dans la préforme peut s'effectuer avec ou sans pression. Dans le cas de l'infiltration spontanée (sans pression), l'écoulement du

liquide entre les particules est favorisé par les forces de gravité et de capillarité (Fig. II.1) [3]. Ce mode de l'infiltration minimise considérablement les risques de la déformation plastique ou de la rupture de la préforme pendant le traitement. Cependant, la mauvaise mouillabilité des renforts en céramiques par la matrice en alliages légers constitue le point critique de ce mode. Contrairement à l'infiltration spontanée, l'infiltration sous pression consiste à utilisée une pression mécanique (Fig. II.2.a) ou gazeuse (Fig. II.2.b) pour forcer le métal liquide à pénétrer dans la préforme en particules et améliorer ainsi la mouillabilité. Les compagnies P-Cast et Cercast utilisent ce mode de l'infiltration [3].



**Figure II.1** : Schéma d'élaboration par infiltration spontanée [3].

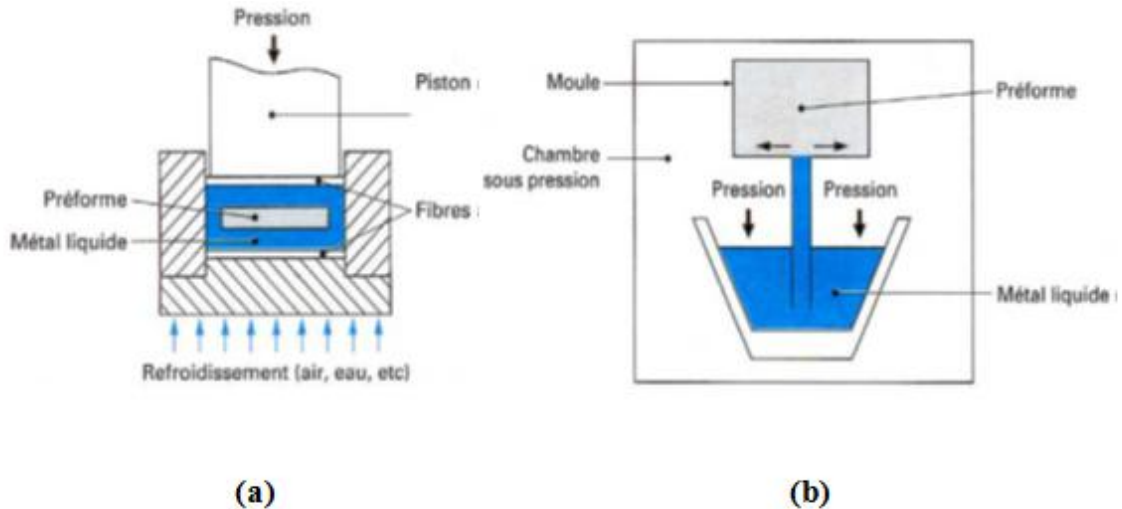


Figure II.2 : Principe de l'infiltration sous pression [3].

### II.3. Élaboration à partir d'une matrice à l'état solide

#### II.3.1. Métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres (MDP) est un ensemble de procédés technologiques permettant la réalisation de composant de formes prédéterminées à partir de poudres dont la granulométrie et la constitution sont maîtrisées [10].

Cette méthode est la technique la plus utilisée pour la fabrication des CMM<sub>p</sub> avec n'importe quel type de particules et matrice métallique et cela à cause de nombreux avantages qu'elle montre. Par cette méthode la répartition uniforme des particules est facilement réalisée. D'autre part, le processus à l'état solide minimise les réactions entre la matrice métallique et les particules, ce qui augmente la liaison entre ces derniers [11]. Malgré ces avantages, cette technique souffre de certains inconvénients qui sont généralement :

- la lenteur des procédés ;
- les risques d'incendies, surtout avec les poudres métalliques trop petites ;
- le coût élevé, ce qui limite ces procédés à la production de pièces de hautes performances et de faibles dimensions [3].

Les différentes étapes de ce procédé sont : le mélange de poudres, la mise en forme et le frittage.

**II.3.1.1. Mélange de poudres**

Afin d'assurer une répartition homogène des poudres du renfort et de la matrice, une opération de mélangeage semble être nécessaire. Pour cela, deux options sont utilisées: le mélange conventionnel des poudres ou la mécano-synthèse.

**a. Mélange conventionnel**

Les poudres métalliques et de renfort sont mélangées dans un cylindre rotatif (type broyeur à sec autogène) ou équipé d'un agitateur mécanique (type malaxeur) pendant un certain temps. Pendant cette phase, le temps de brassage, la forme du brasseur et l'atmosphère sont des éléments à étudier, car ils conditionnent la qualité de la répartition des particules. Les particules du renfort sont généralement plus petites que celles du métal, ce qui favorise l'élimination des porosités aux interfaces métal-particule. Les particules de petites dimensions ont tendance à s'agglomérer, pour éviter que cela se produise, l'utilisation d'un liant ou de l'eau avec de faibles quantités d'additifs devient nécessaire.

**b. Technique de l'alliage mécanique (mécano-synthèse)**

Cette technique particulière de la métallurgie des poudres est de nos jours l'une des méthodes les plus employées pour la fabrication des CMM<sub>p</sub> avec de fines particules. Le mélange des particules de céramique et des poudres métalliques est effectué dans un broyeur à bille à haute énergie [4], [12]. Les billes sont en alumine ou en acier inoxydable afin de limiter les interactions chimiques ou les oxydations imprévues. Au cours du broyage, les poudres métalliques se déforment plastiquement par la force de l'impact bille-poudre-bille et deviennent sous forme de lamelles, tandis que les particules en céramiques se fragmentent (Fig. II.3). Les particules réduites en fragment tendent à s'introduire et s'emprisonner entre les lamelles des poudres métalliques (Fig. II.4.a). Par déformation plastique successive, les lamelles se raffinent, l'espacement interlamellaire diminue et les fragments en céramiques se disposent uniformément dans la matrice métallique. Pour éviter la contamination des poudres

métalliques et des particules en céramique, l'opération de broyage est effectuée à sec (sans liant) [12], et sous gaz inerte tel que l'argon ou l'hélium.

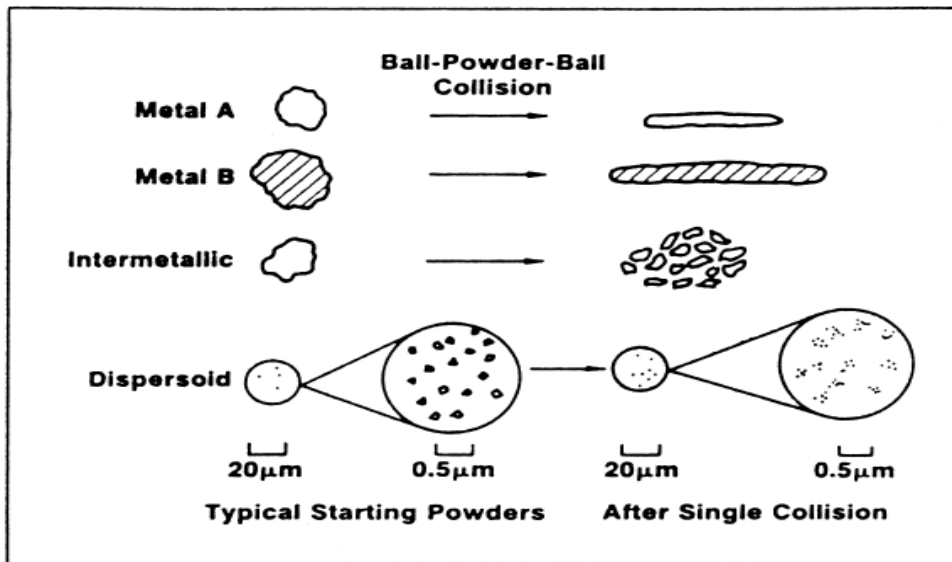


Figure II.3 : Caractéristiques de déformation des poudres de départ utilisées dans la technique de l'alliage mécanique [12]

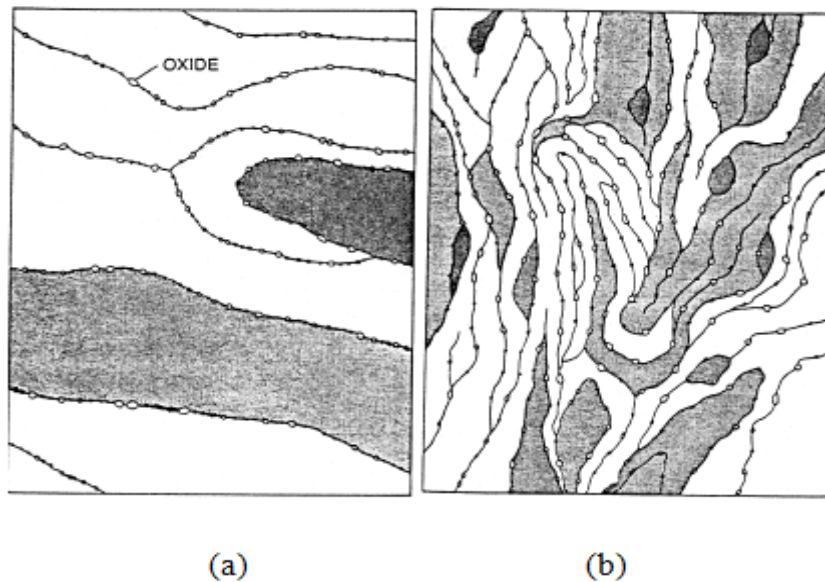


Figure II.4 : Schéma de l'évolution de la microstructure de la combinaison des poudres ductile-fragile durant le broyage à haute énergie [12].

**II.3.1.2. Mise en forme**

Le principal procédé de mise en forme à partir des poudres est le compactage. La technique consiste essentiellement à compacter, sous pression, une masse de poudre contenant habituellement une petite quantité d'eau ou de liant afin de lui donner une forme précise. La compaction maximale et la quantité minimale d'espaces vides sont obtenues à l'aide d'un mélange approprié de grains fins et de grains plus grossiers. Pour cela la compaction uniaxiale, la compaction isostatique et la compression à chaud sont les trois procédés les plus utilisés.

**a. Compaction uniaxiale**

Cette technique consiste à réaliser sur une presse et dans un outillage (pastilleuse) comportant une matrice et des poinçons, à partir du mélange de poudres, un compact de forme donnée. Les principales étapes de cette technique peuvent être décrites comme c'est schématisé dans la figure II.5. Il s'agit de trois phases : remplissage de la matrice, compression et éjection.

**✓ Phase de remplissage**

La quantité contrôlée de la poudre s'écoule par gravitation et remplit la matrice.

**✓ Phase de compression**

Dans cette phase, le poinçon supérieur ferme la matrice puis les deux poinçons convergent l'un vers l'autre sous une pression de 400 à 700 MPa dans le cas des pièces mécaniques.

**✓ Phase d'éjection**

Quand la poudre est comprimée, le poinçon supérieur remonte avec le coulisseau de la presse et le compact est éjecté par la remontée du poinçon inférieur.

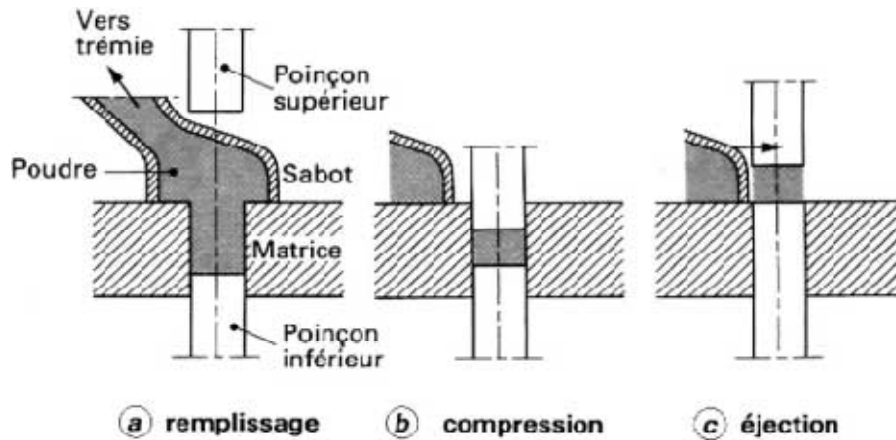


Figure II.5 : Principales étapes de la compaction uniaxiale.

### b. Compaction isostatique à froid

Dans le cas de cette technique, la poudre est placée dans une enveloppe en caoutchouc, dont la forme est affine de la forme désirée, et est soumise à une pression isostatique d'un fluide. Cette méthode permet d'obtenir des pièces de formes plus complexes que celles par la compaction uniaxiale.

### c. Compaction isostatique à chaud

Ce procédé combine l'action de sollicitations mécanique et thermique. Le principe consiste à placer de la poudre dans un container sur lequel est appliquée une pression isotrope et une température proche de la température de fusion du matériau comme l'illustre la figure II.6. La conjugaison de la sollicitation mécanique et de l'apport thermique permet d'effectuer une soudure des grains sous pression.

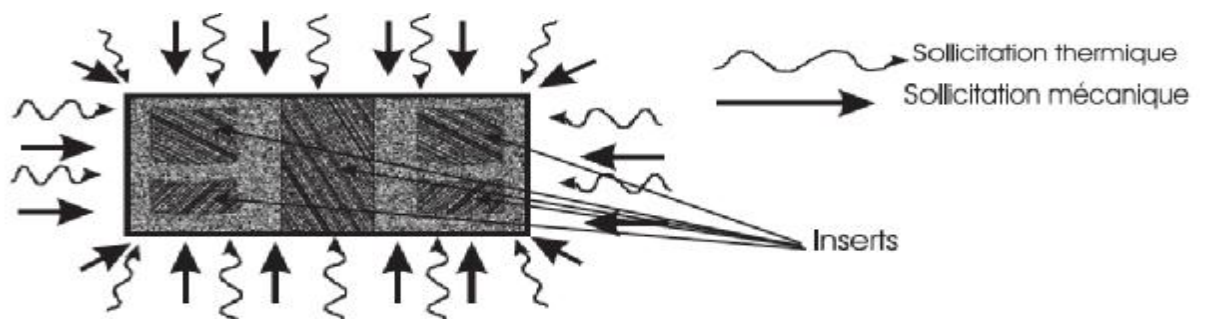


Figure II.6. Compaction isostatique à chaud [13].

**II.3.1.3. Frittage****II.3.1.3.1. Définition et généralités**

Bien qu'il n'est pas facile de donner une définition simple et complète du frittage, il peut être défini comme le processus de traitement thermique qui permet à un système pulvérulent d'évoluer vers un état de compacité maximale, c'est-à-dire vers un état de porosité presque nulle et de conférer ainsi au compact des propriétés mécaniques convenables. Au cours du frittage, la forme de la pièce est conservée contrairement à son volume qui diminue en général (phénomène du retrait) [14].

Le frittage est caractérisé essentiellement par des transports d'atomes par diffusion. Ce transport est activé par des énergies motrices, et aboutit à de nouveaux arrangements des atomes. On convient de considérer plusieurs types d'énergies motrices :

- Energie de surface ;
- Energie motrice liée aux défauts aux voisinages des surfaces courbes ;
- Energie motrice liée aux équilibres entre phase fluide et phase solide.

Deux types de frittage sont généralement distingués : le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide. Ces deux types de frittage font appel à deux concepts différents : mouillabilité et viscosité pour le frittage en phase liquide, défauts ponctuels pour le frittage en phase solide [14].

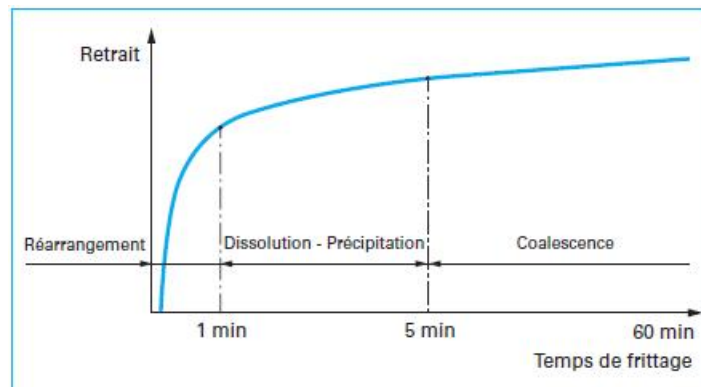
**▼ Frittage en phase solide**

Au cours de ce phénomène, tous les constituants demeurent en phase solide, tout au long du traitement thermique. Le transport des constituants au sein du matériau est assuré par diffusion. Ce mode de frittage peut être utilisé pour un système mono ou polyphasé. Il est particulièrement utilisé pour l'élaboration des céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage : thermomécaniques (outils de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire), électriques ou magnétiques (diélectriques, varistances, supraconducteurs), optiques, voire biologiques.

On distingue trois étapes principales lors du frittage en phase solide, correspondant successivement à la formation des ponts, le grossissement des grains et l'élimination de la porosité.

### ▼ Frittage en phase liquide

Contrairement au premier type, le frittage en phase liquide fait intervenir la fusion d'au moins l'un des constituants initiaux. La présence de la phase liquide accélère les phénomènes de diffusion et permet la dissolution de la phase solide. Ce type de frittage est observé uniquement dans le cas d'un mélange de poudre. Lors du frittage en présence d'une phase liquide, trois étapes principales sont observées, ces étapes sont bien représentées dans la figure II.7.



**Figure II.7 :** Représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes du frittage en phase liquide

On distingue deux types de frittage en phase liquide régis par le diagramme d'équilibre [2].

#### - Frittage homogène

La phase liquide apparaît transitoirement et disparaît avant la fin du frittage par formation des solutions solides. Le système est ramené ensuite au cas du frittage en une seule phase. La structure finale de l'alliage est homogène. Ce cas de frittage est observé dans le cas où la phase liquide se dissout parfaitement dans la phase solide [13].

**- Frittage hétérogène**

Le liquide est présent pendant tout le temps du frittage. L'opération se déroule dans la zone solidus-liquidus de l'ensemble du système est constamment hétérogène. Les particules solides restent en suspension dans le liquide qui, après solidification, les soude fortement [13].

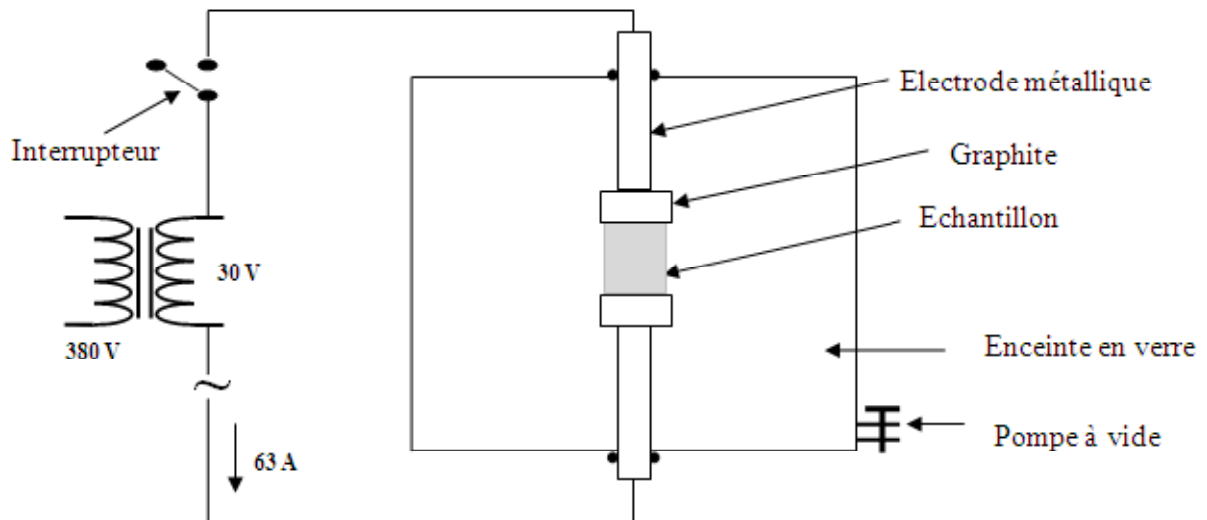
Si la composition chimique du produit obtenu après frittage est identique dans son volume à celle des poudres initiales, on parle de frittage non réactif. Dans le cas contraire, où le produit formé est composé d'un mélange de deux (ou plusieurs) composés chimiques ; dans ce cas, le traitement thermique permet, d'une part de former un nouveau matériau d'autre part de le densifier; on parle alors de frittage réactif.

**II.3.1.3.2. Techniques du frittage**

D'un point de vue technologique, on distingue deux types de frittage : le frittage naturel ou libre et le frittage sous charge. Le premier type est généralement réalisé par chauffage résistif ou inductif et sans application de contraintes mécaniques. Quant au second, il implique l'application de contraintes mécaniques au cours du traitement thermique. Ce dernier est particulièrement utilisé pour les matériaux difficiles à fritter ou pour obtenir des densités proches de la densité maximale théorique. Parmi les procédés du frittage sous charge, nous citerons plus particulièrement :

- Le pressage à chaud (Hot Pressing, HP) où le matériau à fritter est placé dans une enceinte où il est pressé de manière uniaxiale au cours du frittage.
- La compaction isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing, HIP) et le frittage sous pression de gaz (Gas Pressure Sintering, GPS). Lors de ces procédés, la contrainte mécanique est appliquée de manière isotrope par l'intermédiaire d'un gaz. Dans le procédé HIP, l'échantillon est encapsulé préalablement au traitement et la contrainte est transmise par l'intermédiaire de cette enveloppe tandis que le procédé GPS implique l'application directe de la contrainte par le gaz environnant.
- Le frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS) est la technique qui connaît le plus grand essor actuellement. Ce procédé se distingue du pressage à chaud par la source de

chaleur utilisée (figure II.8). Le chauffage est réalisé par l'application d'un courant électrique (continu, pulsé ou alternatif) à travers l'enceinte de pressage et parfois à travers l'échantillon. De très importantes vitesses de montée en température (jusqu'à 1000 °C/min et plus) sont ainsi atteintes par effet Joule. L'application d'un champ électrique est par ailleurs supposée accélérer les vitesses de transfert de matière par des mécanismes d'électro-migration.



**Figure II.8 :** Schéma d'une enceinte de frittage SPS.

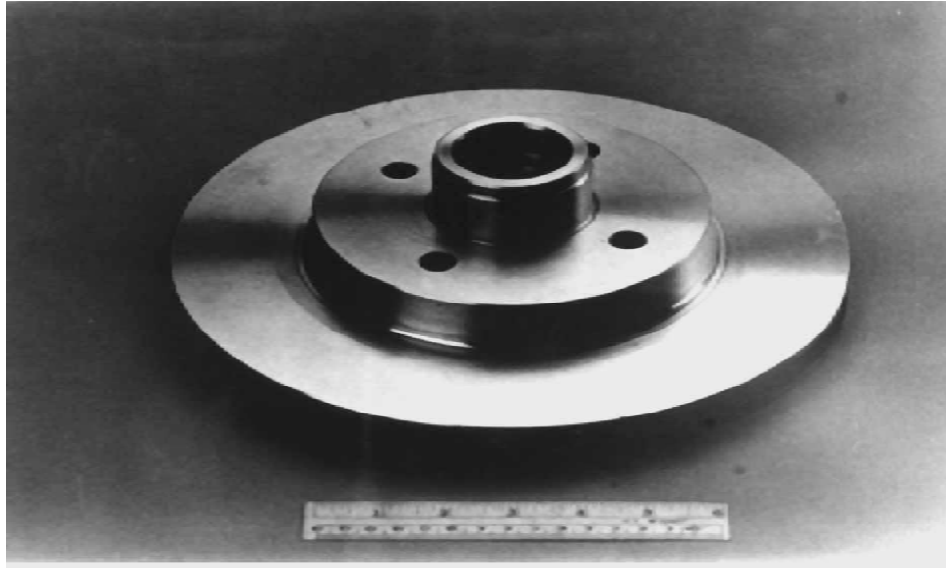
**Chapitre III****Composite Al-SiC<sub>p</sub>****III.1.Introduction**

L'aluminium et ses alliages sont largement utilisés dans de différents domaines de l'industrie : domaine de transports, de la construction, de l'emballage et le domaine électrique. Cela est dû à leur excellente combinaison de faible densité et conductivité thermique élevée, leur rapport résistance mécanique à la masse est élevé ainsi que leur bonne résistance à l'oxydation et la corrosion. Cependant, ils souffrent de mauvaises propriétés de résistance à hautes températures et tribologiques. Pour surmonter cela, des phases dures « renforts » telles que les particules SiC ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont introduites dans la matrice d'aluminium pour leur résistance spécifique élevée, leur dureté, leur résistance à l'usure et à la fatigue ainsi que leur température d'utilisation élevée. Les composites à matrice d'aluminium (Al) renforcée par des particules du carbure de silicium (SiC) feront une étude détaillée dans la suite de ce chapitre.

**III.2. Composites Al-SiC<sub>p</sub>**

Les composites Al-SiC<sub>p</sub> sont peut être la classe la plus réussie des CMM<sub>p</sub> produit à ce jour. Ils ont l'avantage de présenter une excellente combinaison de propriétés, résultant de l'association de leurs constituants, telles que l'amélioration des caractéristiques mécaniques à hautes températures, une densité réduite, une bonne résistance à la corrosion, une rigidité améliorée, un coefficient d'expansion thermique contrôlé, une amélioration des performances électriques et l'amélioration des capacités d'amortissement [15, 16]. Ainsi, ces composites sont largement utilisés dans l'automobile, les mines, l'aérospatial, la défense et d'autres industries. Dans le secteur automobile, les composites Al-SiC<sub>p</sub> sont utilisés pour la fabrication des tambours et disques de freins, des chemises de cylindres, des blocs moteurs, des arbres d'entraînement, etc. Ils sont aussi largement utilisés pour fabriquer des pièces de structure, des arbres et plaques de rotor et des arbres d'entraînement, dans l'industrie

aérospatiale [15]. Dans ces applications, plusieurs pièces sont utilisées dans les systèmes tribologiques qui exigent la friction améliorée et les performances d'usure des composites Al-SiC<sub>p</sub>.



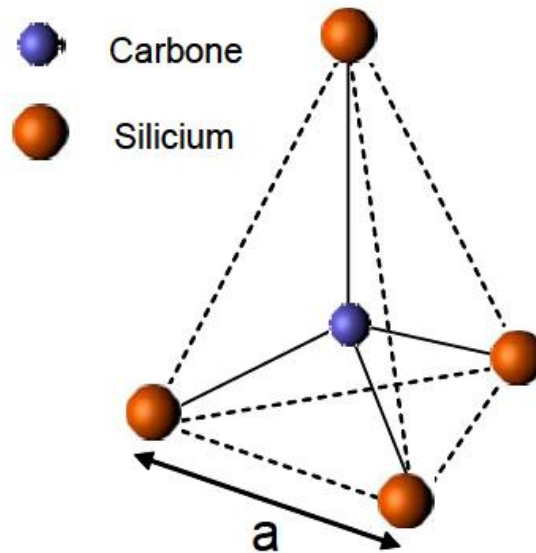
**Figure III.1:** disque de freins en alliage d'aluminium (A359) renforcé par 20% (en volume) du SiC<sub>p</sub> [4].

### III.2.1. Renfort en carbure de silicium « SiC »

Le carbure de silicium « SiC », aussi connu sous le nom de carborundum ou de moissanite, est une céramique technique composée de silicium et de carbone. Le carbone et le silicium, étant des éléments de la colonne IV du tableau périodique, forment entre eux des liaisons covalentes sous forme de tétraèdres (figure III.2) [17]. Ce matériau a été découvert accidentellement par Jöns Jacob Berzelius en 1824 lors d'une expérience pour synthétiser du diamant.

Le carbure de silicium est extrêmement rare dans la nature. En fait il se trouve en petite quantité dans certains types de météorites et à l'état de trace microscopique dans certains corindons et kimberlites. En conséquence, tous les carbures de silicium vendus dans le monde sont synthétiques. Industriellement, Il est synthétisé à haute température (2200 à 2500) dans un four électrique à partir d'un mélange de coke en poudre, de sable quartzeux et de sciure contenant du chlorure de sodium. La qualité du produit final dépend de la pureté du coke utilisé. Les impuretés du carbure de silicium

sont le carbone libre (environ 0,15% en masse), l'alumine (environ 0,1%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (environ 0,2%) et le fer libre (environ 0,01%) [18].



**Figure III.2:** Tétraèdre de base du SiC. Un atome de carbone est lié à quatre atomes de silicium premiers voisins [17].

### a. Formes cristallographiques du SiC

En parlant de SiC, on ne fait pas référence à une forme cristallographique unique parfaitement identifiée mais à une famille de cristaux. Cette multitude de structures constitue l'ensemble des variétés allotropiques ou polytypes recensés de SiC. La littérature en rapporte aujourd'hui près de 200. Tous ces polytypes sont constitués d'empilement de bicouches composées d'un plan compact de silicium superposé à un plan de carbone. Les polytypes ne diffèrent que par la séquence d'empilement de ces tétraèdres. Les symétries les plus rencontrées sont la symétrie cubique (3C, structure blende), trois symétries hexagonales (2H, 4H, 6H) et une rhomboédrique (15R) [19], [20]. Le SiC-3C est aussi nommé SiC  $\beta$  tandis que les structures hexagonales et rhomboédriques sont nommées SiC  $\alpha$ . Le SiC  $\beta$  est la forme stable thermodynamiquement à basse température. La transformation de phase  $\beta$  vers le SiC 4H est située au dessus de 1800 °C tandis que la transition vers le SiC 6H apparaît au dessus de 2100 °C [18].

### b. Propriétés et utilisations du carbure de silicium

Le carbure de silicium « SiC » présente une excellente combinaison des propriétés physique et mécanique : un haut point de fusion, une faible densité, une grande dureté, un module de Young élevé et une bonne résistance à la corrosion (tableau III.1) [21, 2]. Il est utilisé pour la fabrication de nombreuses pièces telles que les composants fixes ou rotatifs de turbines, roulements à billes céramiques, échangeurs de chaleur, équipements pour la fabrication de semi-conducteurs et résistance pour fours électriques à hautes températures.

**Tableau III.1** : Quelques propriétés du carbure de silicium [2].

Matériau	Masse Volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Dureté (GPa)	Ténacité (MPa m <sup>1/2</sup> )	Module de Young (GPa)	Coefficient de dilatation linéique (en 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Conductivité Thermique (W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )
SiC	3,2	20 à 30	5	420 à 450	4 à 6	10 à 40 à 1000°C

### III.2.2. Matrice en alliage d'aluminium

Après l'oxygène et le silicium, l'aluminium est le troisième élément le plus abondant dans la croûte terrestre (environ 7,5% en masse) et son extraction est peu coûteuse.

À l'état solide, l'aluminium se cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (CFC) et ne subit pas de transformation allotropique. Sa caractéristique la plus importante est sa légèreté (masse atomique 26,98 g.mol<sup>-1</sup>), ce qui confère aux composites à matrice d'aluminium une faible densité. Sa température de fusion est relativement basse comparée à celles des éléments structuraux, elle vaut 660°C. Tandis que son point d'ébullition est d'environ 2467°C.

L'aluminium non allié possède des propriétés mécaniques très réduites. Pour les améliorer, on ajoute des éléments entrant en solution solide et/ou formant des précipités hors solution solide pour former des alliages d'aluminium. D'après la nature de l'addition principale et la méthode d'obtention, on classe ces alliages en différentes séries.

Tableau III.2 : Séries des alliages d'aluminium

Alliages	Alliages corroyés	Alliages moulés
Aluminium pur	Série 1xxx	Série 1xxxx
Alliage aluminium-cuivre	Série 2xxx	Série 2xxxx
Alliage aluminium-manganèse	Série 3xxx	Série 3xxxx
Alliage aluminium-silicium	\	Série 4xxxx
Alliage aluminium-magnésium	Série 5xxx	\
Alliage aluminium-magnésium-silicium	Série 6xxx	\
Alliage aluminium-zinc-magnésium (soit avec ou sans cuivre).	Série 7xxx	Série 7xxxx
Alliage aluminium-lithium	Série 8xxx	

Dans le tableau III.3 sont répertoriés les alliages les plus utilisés comme matrice de matériaux composites.

Tableau III.3 : matrices des matériaux composites à base d'aluminium.

Désignation d'alliage	Composition chimique	Littératures
2014	0,50-1,2% Si, 0,7% Fe, 3,9-5,0% Cu, 0,40% Mn, 0,20-0,8% Mg, 0,1% Cr, 0,25% Zn, 0,15% Ti	[11, 22, 23, 24]
2024	Al, 0,5% Si, 0,50% Fe, 3,8-4,9% Cu, 0,30-0,9% Mn, 1,2-1,8% Mg, 0,1% Cr, 0,25% Zn, 0,15% Ti	[24, 25, 26, 27, 28, 29]
2080	Al, 4,0% Cu, 1,5% Mg, 0,5% Mn, 0,3% Fe	[30]
A356	Al, 6,5-7,5% Si, 0,6% Fe, 0,25% Cu, 0,35% Mn, 0,2-0,45% Mg, 0,35% Zn, 0,25% Ti.	[26, 31, 32, 33, 34]
6061	Al, 0,40-0,8% Si, 0,7% Fe, 0,15-0,40% Cu, 0,15% Mn, 0,8-1,2% Mg, 0,04-0,35% Cr, 0,25% Zn, 0,15% Ti	[22, 35, 36, 37, 38, 39]

**▼ 2xxx : Al-Cu et Al-Cu-Mg**

Caractéristiques mécaniques élevées à l'état T6 (supérieures à celles de l'acier doux), bonne tenue à chaud, mais résistance aux agents atmosphériques moins bonne que celle des alliages sans cuivre. Soudables uniquement par des techniques particulières comme le soudage par faisceau d'électrons.

**▼ 4xxxx (type A 356) et Al-Si-Mg**

Présentent de bonnes propriétés pour la coulée en sable et en coquille, une bonne aptitude à donner des pièces étanches au soudage, une bonne stabilité dimensionnelle et résistance à la corrosion. Il convient pour un très grand nombre de pièces exigeant une résistance mécanique élevée.

**▼ 6xxx : Al-Mg-Si**

Caractéristiques mécaniques moyennes, inférieures à celles des alliages 2xxx et 7xxx, mais très bonne aptitude à la transformation à chaud et à la mise en œuvre à froid, comportement satisfaisant aux agents atmosphériques, et bonne aptitude au soudage.

**III.3. Principaux problèmes rencontrés lors de l'élaboration du composite Al-SiC**

Lors de l'élaboration de n'importe quel matériau, l'un des principaux objectifs visés est de parvenir à de meilleures propriétés. Comme dans tout matériau composite, les propriétés du composite Al-SiC dépendent des caractéristiques de l'interface. Pour avoir un bon composite, il faut donc avoir une bonne interface, c'est-à-dire une bonne liaison à l'interface. Cela passe nécessairement par un bon mouillage.

D'après certains auteurs, l'aluminium pur ne mouille pas spontanément le carbure de silicium aux températures inférieures à 900°C. La mouillabilité entre l'aluminium et le SiC peut donc être améliorée à des températures élevées. Mais à ces températures, un certain nombre de réactions chimiques entre les particules et l'aluminium liquide peuvent se produire, le tableau III.4 englobe quelques de ses

réactions ainsi que leurs effets sur le composite Al-SiC. Ces réactions chimiques peuvent être favorables ou non. En effet, au-dessus de 750°C, une troisième phase composée de carbure d'aluminium,  $Al_4C_3$ , se forme à l'interface SiC-Al et diminue considérablement les propriétés mécaniques du composite. Un compromis doit alors être trouvé entre l'obtention d'un bon mouillage et l'absence du carbure d'aluminium. Ainsi dans cette partie, le premier paragraphe traitera la notion du mouillage et les travaux ayant porté sur la possibilité de l'amélioration de la mouillabilité entre ces deux matériaux. Quant au deuxième paragraphe, il sera consacré au carbure d'aluminium ainsi qu'aux méthodes proposées afin d'éviter sa formation.

**Tableau III.4 :** Produits formés à l'interface Carbure de silicium-aluminium et ses alliages ainsi que leurs effets.

Matrice	Renfort	Produits formés	Références	Effets
Al	SiC	$Al_4C_3$ , Si	[40], [41]	$Al_4C_3$ dégrade les propriétés mécaniques. Si enrichie la matrice.
Al-Mg	SiC	$Al_4C_3$ , MgO, $Mg_2Si$ , $MgAl_2O_4$	[42]	<b>MgO</b> et <b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> augmentent la mouillabilité et améliorent l'adhésion entre le renfort et la matrice. <b>Mg<sub>2</sub>Si</b> offre un durcissement structurel à la matrice et améliore ainsi les propriétés mécaniques de résistance.
Al-Cu-Mg	SiC	$CuMgAl_2$ , MgO	[43], [44]	<b>CuMgAl<sub>2</sub></b> offre un durcissement structurel à la matrice et améliore ainsi les propriétés mécaniques de résistance.

### III.3.1. Mouillabilité

La mouillabilité est définie comme l'aptitude de la surface d'un matériau solide à se laisser mouiller par les liquides. Elle est favorisée par la formation des liaisons chimiques fortes à l'interface liquide-solide. Ce phénomène s'explique aisément sur un

modèle simple, constitué par une goutte liquide déposée sur une surface solide plane (fig. III.3). Aux interfaces entre ce liquide et le solide, d'une part et le gaz d'autre part, sont associées deux tensions interfaciales notées  $\gamma_{sl}$  et  $\gamma_{lg}$ , respectivement. Au point de contact entre le solide, le liquide et le gaz, l'équilibre entre ces forces de tension interfaciale et la tension superficielle du solide ( $\gamma_{sg}$ ) est réalisé lorsque la relation de Young-Dupré est respectée :

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (\text{III.1})$$

Avec:

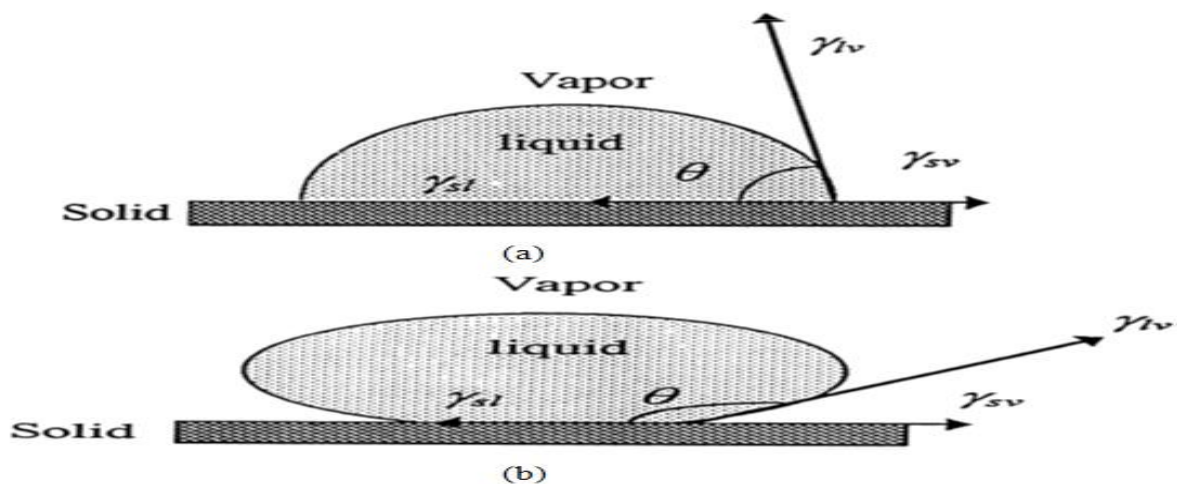
$\theta$ : angle de contact, il caractérise la mouillabilité.

Lorsque :  $\theta$  est supérieur à  $90^\circ$ , le liquide ne mouille pas le solide ;

$\theta$  est inférieur à  $90^\circ$ , le liquide est dit mouillant ;

$\theta$  avoisine  $0^\circ$ , le mouillage est parfait.

D'après l'équation (III.1), on remarque que la mouillabilité dépend des énergies de surface.



**Figure III.3** : Définition de l'angle de contact, a : la mouillabilité ;  
b : non mouillabilité [45].

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le composite Al-SiC montre une mauvaise mouillabilité à des températures inférieures à  $900^\circ\text{C}$ . Selon Rajan et al [46] et Alonso et al [47], la mauvaise mouillabilité entre le SiC et l'aluminium est liée à la présence d'une fine couche d'alumine «  $\text{Al}_2\text{O}_3$  » qui couvre l'aluminium liquide et empêche donc le contact direct entre ce dernier et le SiC. E.E.S. Moraes [48],

suggère que la meilleure atmosphère pour faire fondre l'aluminium sans formation de cette couche d'alumine est le vide secondaire  $10^{-4}/10^{-7}$  torr.

Plusieurs travaux ont porté sur l'amélioration de la mouillabilité entre ces deux matériaux à basses températures (M.I. Pech-Canul et al [45] ; T. P. D. Rajan et al [46] ; E.E.S. Moraes et al [48]; N. Sobczak et al [49] ; J.P. Rocher et al [50]; ainsi que Ercan Candan [51].

Tous ces auteurs ont constaté que pour améliorer le mouillage il faut agir sur l'angle de contact (diminution de l'angle de contact entre le SiC et l'aluminium). Cela se réalise soit par la modification de la composition chimique de la matrice (ajout des éléments d'alliage) ou par la modification de la surface des particules du SiC.

#### **a. Modification de la matrice**

En ce qui concerne l'aluminium et ses alliages, l'angle de contact peut être considérablement diminué par l'ajout d'éléments qui provoquent une dissociation de la pellicule d'alumine à la surface de l'aluminium. Ercan Candan [51], montre que l'angle de contact,  $\theta$ , dans le système Al-SiC diminue avec l'ajout de 0.8% Ca, ou 1.4% Pb et 3.4, 8.6 et 13.9% Mg à l'aluminium pur. N. Sobczak et al [49], sont arrivés à des résultats analogues par addition du titane.

#### **b. Modification de la surface des particules**

Le revêtement ou le pré-traitement des particules est en général envisagé pour améliorer le mouillage.

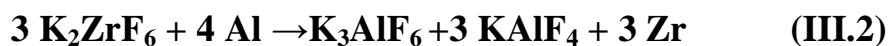
##### **▼ Traitement aux fluorures**

Ce procédé consiste à immerger les particules du SiC dans une solution aqueuse de fluorures. Puis, un séchage permet la recristallisation des fluorures à la surface de ces particules avant leur imprégnation par l'aluminium liquide.

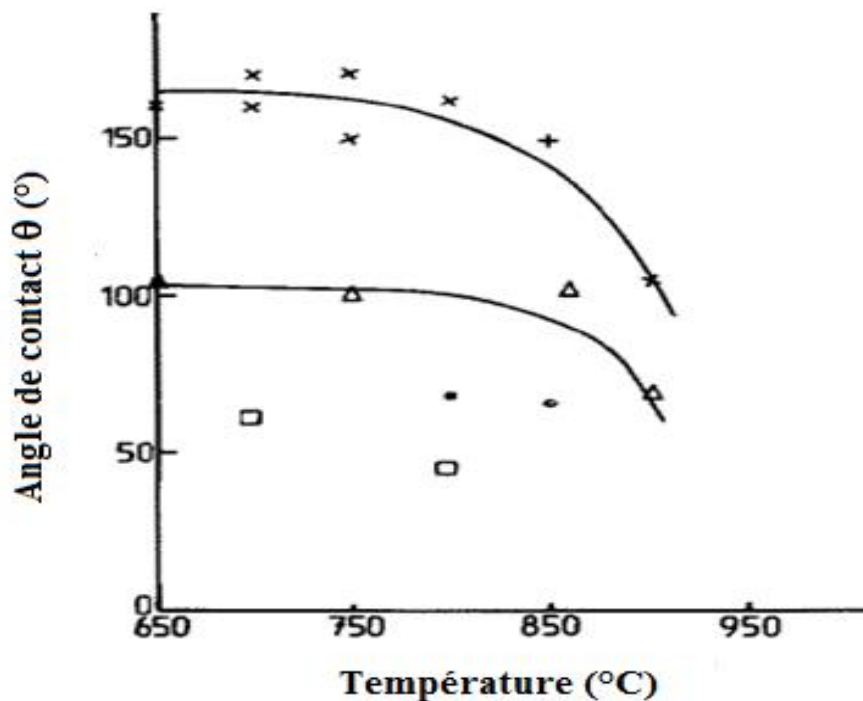
Plusieurs fluorures tels que le  $K_2TiF_6$ , le  $K_3TaF_7$  et le  $K_2ZrF_6$ , sont utilisés dans la littérature. Mais de bons résultats ont été obtenus avec l'utilisation du Potassium hexafluorozirconate ( $K_2ZrF_6$ ) [50].

J.P. Rocher et al [50], ont montré qu'un traitement de surface à base de  $K_2ZrF_6$  permet d'améliorer la mouillabilité des renforts du SiC dans l'aluminium liquide à basses températures (l'angle de contact chute de  $165^\circ$  jusqu'aux environ  $50^\circ$  à  $60^\circ$  aux températures près de  $660^\circ C$ ). La réduction de l'angle de contact est proportionnelle à la quantité du  $K_2ZrF_6$  déposée sur la surface des particules, figure III.4. Le mécanisme proposé pour améliorer la mouillabilité implique deux étapes :

**1** : la réaction de  $K_2ZrF_6$  avec l'aluminium pour former  $K_3AlF_6$ , d'autres fluorures et l'intermétallique selon les réactions III.2 et III.3.



**2** : la dissolution de la pellicule d'alumine par  $K_3AlF_6$  qui est formé, permettant ainsi la mouillabilité du SiC.



**Figure III.4** : Variation de l'angle de contact, entre le SiC et l'aluminium pur, en fonction de la température. (x) sans traitement ; (Δ) léger traitement avec  $K_2ZrF_6$  ; (•) traitement avec  $9 \text{ mg cm}^{-2}$  de  $K_2ZrF_6$  ; (□) traitement avec  $12 \text{ mg cm}^{-2}$  de  $K_2ZrF_6$  [50].

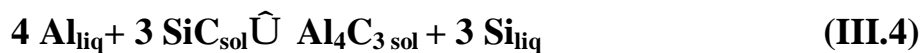
### ▼ Revêtements métalliques

Pour augmenter la mouillabilité des particules, un revêtement métallique est quelque fois appliqué [3]. L'amélioration du mouillage serait liée à la réactivité entre l'aluminium et le métal déposé (mise en solution ou formation d'intermétalliques à travers des réactions exothermiques) et à la rupture de la pellicule d'alumine (diffusion d'éléments métalliques à travers cette couche).

Les revêtements métalliques utilisés pour le SiC sont le cuivre, l'antimoine, le nickel et l'argent. La recherche de Moon and Lee [52] a montré que la mouillabilité du SiC revêtu par du cuivre, du nickel et de l'argent est meilleure que celle du SiC non revêtu. Les revêtements du cuivre et de l'argent sont les plus efficaces.

### III.3.2. Réactions d'interface : formation du carbure d'aluminium « Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> »

Dans les composites Al-SiC, le SiC est thermodynamiquement instable dans l'aluminium liquide à des températures supérieures à 727°C. Le SiC réagit avec l'aluminium liquide pour former le carbure d'aluminium Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, à l'interface SiC-Al, et rejeter le silicium dans l'aluminium liquide suivant la réaction suivante [46]:



Le carbure d'aluminium est à structure hexagonale ( $a = 3,32 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,89 \text{ \AA}$ ). Cette structure est, en fait, constituée de couches hexagonales d'atomes d'aluminium intercalées avec des couches d'atomes de carbone.

Ce carbure est connu par sa fragilité et son instabilité, ce qui dégrade les propriétés mécaniques des composites Al-SiC<sub>p</sub>. En plus, dû à la nature hydrophile du Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, les composites deviendront très sensibles à la corrosion environnementale [22]. Donc sa formation est à éviter.

Jusqu'ici, les méthodes suivantes ont été proposées afin d'éviter la formation du carbure Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> à l'interface SiC-Al : les revêtements céramiques et l'ajout du silicium.

### a. Revêtements céramiques

Les revêtements céramiques permettent de réduire la réaction d'interface en agissant en tant que barrière de diffusion entre le renfort et la matrice. Parmi les essais réalisés, citons des revêtements de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ . Il y a plusieurs techniques disponibles pour assurer un bon revêtement des particules du SiC parmi lesquelles le sol-gel et l'oxydation thermique [46].

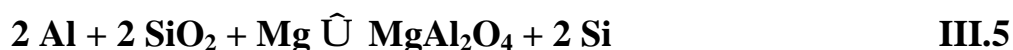
#### ▼ Revêtement de $\text{SiO}_2$

Ce revêtement est obtenu surtout par une oxydation thermique sous air des particules du SiC à haute température pendant des heures, Il en résulte la formation d'une couche d'oxyde artificielle ( $\text{SiO}_2$ ) d'une certaine épaisseur sur la surface des particules de carbure de silicium qui sert de barrière de diffusion et ralentit la formation du carbure d'aluminium (l'épaisseur de la couche est d'autant épaisse que le temps d'oxydation est grand) [3], [46]. De plus, cette technique facilite l'incorporation des particules du carbure de silicium dans l'aluminium fondu et assure une uniforme répartition du renfort dans les composites Al-SiC<sub>p</sub> moulé [25].

Dans leur recherche, Jae-Chul Lee et al [22], ont montré qu'une combinaison entre l'oxydation du SiC à une température de 1100°C pendant 6 heures et l'ajout de 2% en masse de Mg dans la matrice permet d'assurer la stabilité de l'interface (pas de formation d' $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) dans le composite Al-SiC exposé à haute température (720°C pendant 20 heures). L'action du magnésium se traduit à haute température par la formation d'une couche d'oxyde mixte  $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ .

$\text{MgO}$  peut se former à des niveaux élevés de magnésium (1,5 % Mg en masse) et des températures de traitement basses, tandis que le spinelle,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , se forme à faible taux de magnésium (1,5% de Mg en masse) [18].

Le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  est le résultat de la réaction :

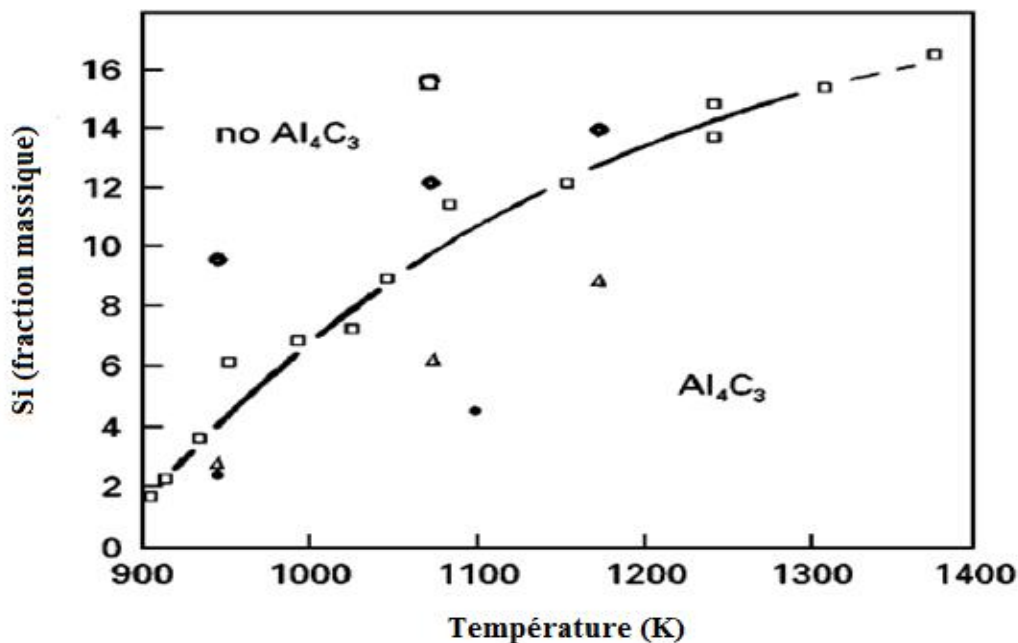


L'épaisseur de la couche de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  dépend de l'épaisseur de la couche de  $\text{SiO}_2$  dans le SiC. Un bas niveau d'oxydation mène à la formation des fines couches de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  dans le composite, résultant ainsi d'une protection moins effective [46].

L'addition de Mg en présence d'une couche d'oxyde amorphe et épaisse peut ainsi augmenter la mouillabilité et améliorer l'adhésion entre le renfort et la matrice.

### b. Ajout du silicium

La deuxième méthode proposée pour éviter ou minimiser la formation de ce carbure est l'utilisation d'une matrice à haute teneur en silicium. La figure III.5 montre les teneurs en silicium exigées dans les matrices pour éviter la formation d' $\text{Al}_4\text{C}_3$  en fonction de la température de fusion de l'aluminium.



**Figure III.5** : Teneurs en silicium exigées dans les matrices pour éviter la formation d' $\text{Al}_4\text{C}_3$  en fonction de la température de fusion. [46].

Dans une étude comparative des effets du contrôle de l'interface par l'ajout de silicium et le revêtement par  $\text{SiO}_2$  sur les propriétés du composite Al-8% Mg à une température de  $1000^\circ\text{C}$ , Shubin Ren, Xinbo He, Xuanhui Qu et Yan Li [8], ont montré que l'ajout de 12% du silicium dans la composition de la matrice ou l'utilisation d'une préforme oxydée à  $1200^\circ\text{C}$  pendant trois heures, inhibé efficacement la formation d' $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Selon ces auteurs, la méthode de l'ajout de silicium est plus efficace pour l'obtention des composites avec une conductivité thermique élevée, un faible coefficient de dilatation thermique et une porosité réduite.

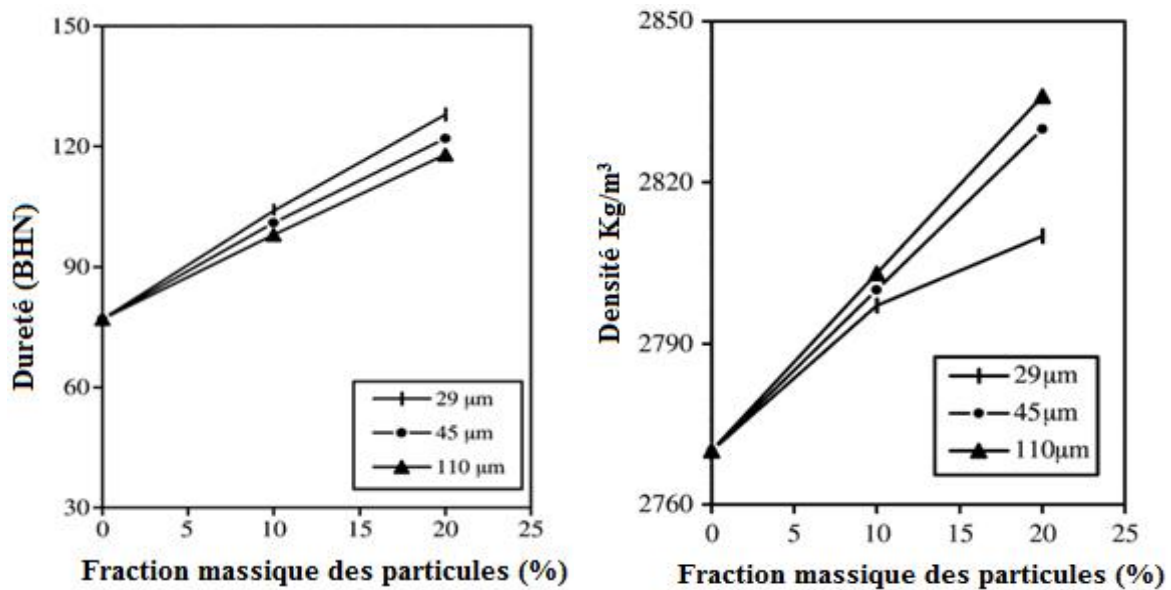
### III.4. Influence des caractéristiques des particules sur les propriétés générales des composites Al-SiC<sub>p</sub>

D'une façon générale, les composites Al-SiC<sub>p</sub> ont l'avantage de présenter de bonnes propriétés, et cela à cause de la présence des particules du carbure de silicium dans la matrice d'aluminium. L'incorporation des particules du SiC augmente le module élastique de 35 à 50% et la résistance élastique de 56 à 65%, à température ambiante. À haute température (447°C), le module et la résistance élastique sont augmentés d'environ 35 à 66% et 55%, respectivement [53]. Ces matériaux sont surtout utilisés pour leur excellente résistance à l'usure.

En fait, ces propriétés sont susceptibles de varier d'une façon relativement importante en fonction de nombreux facteurs notamment en fonction des caractéristiques des particules (fraction massique ou volumique et la taille des particules).

De nombreuses recherches ont été menées dans ce sujet. N. L. Han et al. [53], dans leur investigation, ont montré que le composite Al-SiC<sub>p</sub> contenant de grosses particules (43µm) montre un haut module élastique mais une faible résistance à la traction par rapport au composite contenant de fines particules (10µm). Les effets de la fraction volumique des particules du SiC sur les propriétés en traction du composite Al-SiC ont été étudiés par Song Min [54]. Cet auteur note que les résistances élastique et à la rupture augmentent avec l'augmentation de la fraction volumique, par contre l'allongement diminue. Par comparaison entre trois composites renforcés, respectivement, par des particules de tailles différentes (0,7µm, 15µm et 30 µm), Zaklina Gnjidic et al. [55] ont montré que les meilleures propriétés en compression sont obtenues par les composites renforcés par des particules de taille de 15µm. Y.Sahin [24], quant à lui, c'est recherches ont été menés sur l'influence de la fraction massique des particules du SiC sur la dureté et la densité de ces composites. Cet auteur a trouvé que la variation de ces dernières est proportionnelle à la fraction massique, figure III. 6. En ce qui concerne la résistance au fluage, S.C. Tjong et al. [56], ont trouvé que la résistance au fluage des composites renforcés par des grosses particules (10 et 20 µm) est presque identique à celle de l'aluminium non renforcé, et elle est

deux à trois fois moins que celle de l'aluminium pour ceux renforcés par des fines particules ( $3,5 \mu\text{m}$ ). L'influence des caractéristiques des particules du SiC sur le comportement en usure des composites Al-SiC est un autre point qui est largement étudié. Y. Sahin et al. [57], ont montré que le taux d'usure de ces composites diminue avec l'augmentation de la quantité des particules du SiC. Les composites à grosses particules et hautes fraction volumiques montrent de meilleures résistances à l'usure abrasive, S. Kumar et al. [58]. Sheu et al. [59], dans leur étude ont trouvé que pour un composite contenant la même fraction volumique, le taux d'usure abrasive diminue avec l'augmentation de la taille des particules. Des résultats similaires ont été observés par Kassim et al. [60].



**Figure III.6 :** Variation des propriétés des composites Al-SiC en fonction de la fraction de la quantité du SiCp [57].

### **Chapitre IV**

#### **Matières premières et techniques expérimentales**

##### **IV.1. Introduction**

Le quatrième chapitre de cette étude se divise en deux parties. Dans la première, nous présenterons les matériaux de l'étude «renfort et matrice». La seconde exposera les différentes techniques expérimentales, moyens d'élaboration et de caractérisation, mises en œuvre au cours de notre investigation.

##### **IV.2. Matières premières**

Un matériau composite est constitué de deux (02) ou plusieurs phases, de nature différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau à performances supérieures à celles des composant pris séparément. L'une des phases est la matrice (phase continue) dont le rôle est de transmettre les charges au renfort et de le protéger vis à vis des agressions extérieures et l'autre est le renfort (phase discontinue) qui sert à apporter au matériau des performances mécaniques élevées.

Au cours de ce travail, le carbure de silicium et l'aluminium seront respectivement utilisés comme renfort et matrice lors de l'élaboration de notre matériau composite.

###### **IV.2.1. Carbure de silicium « SiC »**

Le carbure de silicium « SiC », aussi connu sous le nom de carborundum ou de moissanite, est une céramique technique composée de silicium et de carbone. Ce matériau est bien connu comme matériau abrasif. Une des particularités de ce carbure est la multiplicité de ses formes cristallographiques, appelée polytype. La littérature en rapporte aujourd'hui près de 200 polytypes.

Le carbure de silicium « SiC » présente une excellente combinaison des propriétés physique et mécanique : un haut point de fusion, une faible densité, une

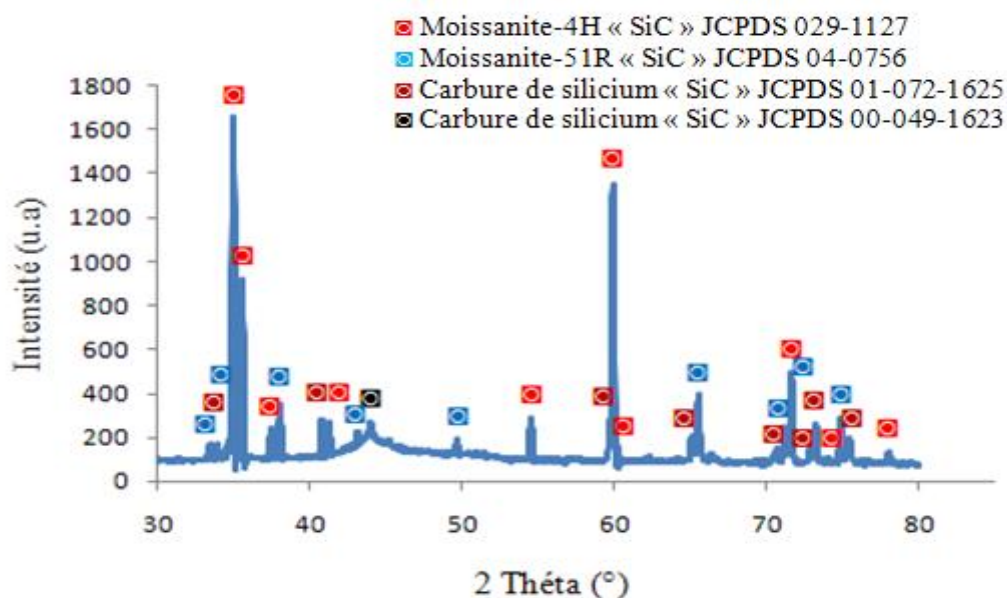
## Chapitre IV. Matières premières et techniques expérimentales

grande dureté, un module de Young élevé et une bonne résistance à la corrosion (tableau IV.1), ce qui fait de lui un matériau très utilisé comme renfort pour les matériaux composites.

**Tableau IV.1 :** Quelques propriétés du carbure de silicium

Matériau	Masse Volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Température de fusion (°C)	Dureté (GPa)	Ténacité (MPa m <sup>1/2</sup> )	Module de Young (GPa)	Coefficient de dilatation linéique (en 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
SiC	3,2	2500	20 à 30	5	420 à 450	4 à 6

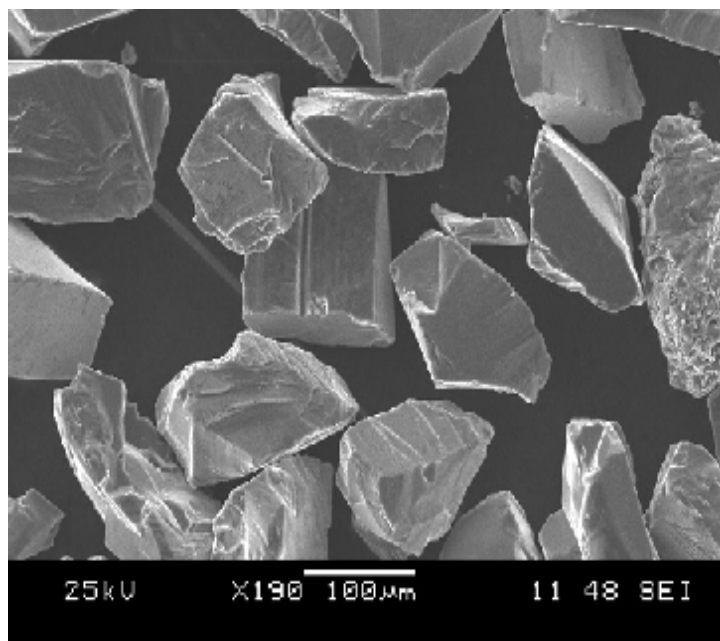
Le carbure de silicium utilisé dans notre travail est de type carborundum d'une pureté 99%, fourni par Prolabo. L'analyse par diffraction des rayons X de ce carbure a révélé l'existence de quatre (04) polytypes du SiC en l'occurrence la Moissanite-51R (JCPDS 00-004-0756) de structure rhomboédrique (51R), la Moissanite-4H (JCPDS 00-029-1127) de structure hexagonale (4H), le carbure de silicium (JCPDS 00-049-1623) de structure cubique à face centrée et le carbure de silicium (JCPDS 01-072-1625) de structure rhomboédrique. La figure IV.1 montre le diffractogramme de cette poudre.



**Figure IV.1:** Diffractogramme de la poudre du SiC

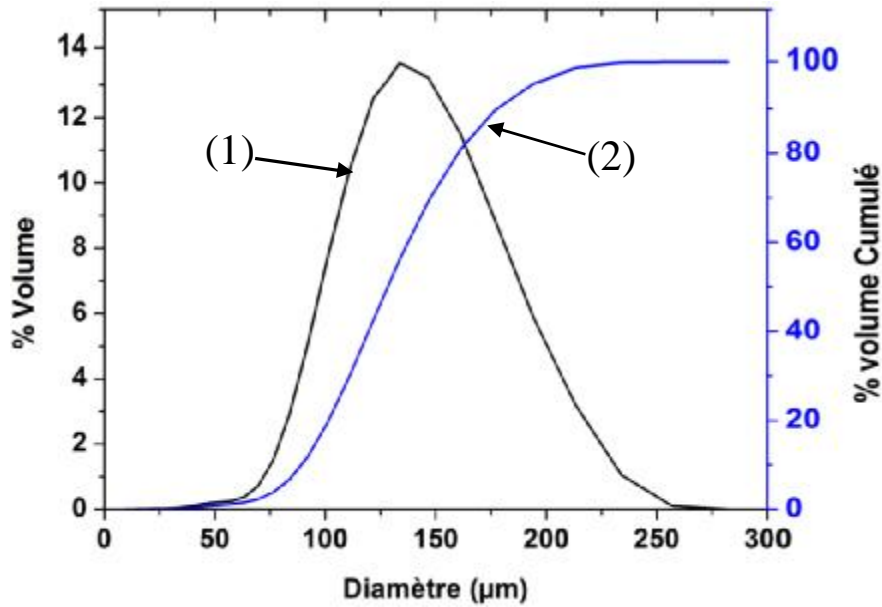
## Chapitre IV. Matières premières et techniques expérimentales

L'observation de cette poudre au microscope électronique à balayage, en mode électron secondaire, montre que celle-ci est sous forme de particules polyédriques (figure IV.2).



**Figure IV.2:** Morphologie des particules du carbure de silicium.

La répartition granulométrique de la poudre du carbure de silicium a été déterminée par granulométrie laser. La courbe de la répartition granulométrique (courbe 1) et celle du cumulé (courbe 2) sont représentées par la figure IV.3. La courbe (1) nous montre que la poudre du carbure de silicium a une distribution monomodale et que la taille des particules varie entre 9,817 et 282,1  $\mu\text{m}$  avec une moyenne de 143,6  $\mu\text{m}$ . La courbe du cumulé montre que la moitié du volume est constituée de particules de tailles de 140,9  $\mu\text{m}$ . En plus de la répartition granulométrique, la granulométrie laser nous a permis de déterminer la surface spécifique de cette poudre qui est de 454,3  $\text{cm}^2/\text{ml}$ .



**Figure IV.3 :** Courbe de la répartition granulométrique de la poudre du carbure de silicium

### IV.2.1. Aluminium

L'aluminium est un élément du III<sup>e</sup> groupe de la classification de Mendeleïev. Son nombre atomique  $Z = 13$ , sa masse atomique  $M = 26,97 \text{ g/mol}$ , sa température de fusion est  $660^\circ\text{C}$  et celle d'ébullition est  $2467^\circ\text{C}$ . Il se cristallise dans un réseau CFC de paramètre  $a = 4,0412 \text{ \AA}$ . Sa caractéristique physique la plus importante est la faible densité  $2,7 \text{ g/cm}^3$ .

Grâce à sa structure CFC, L'aluminium pur est très bien déformable à froid et à chaud, de ce fait, il est très malléable (allongement à la rupture 30 à 40%), peut tenace et de faible dureté. Ces caractéristiques mécaniques intrinsèques sont répertoriées dans le tableau ci-dessous. Du côté propriétés chimique, L'aluminium est un métal très oxydable, il se distingue par sa résistance à la corrosion élevée grâce à la formation d'une couche protectrice d'alumine sur sa surface.

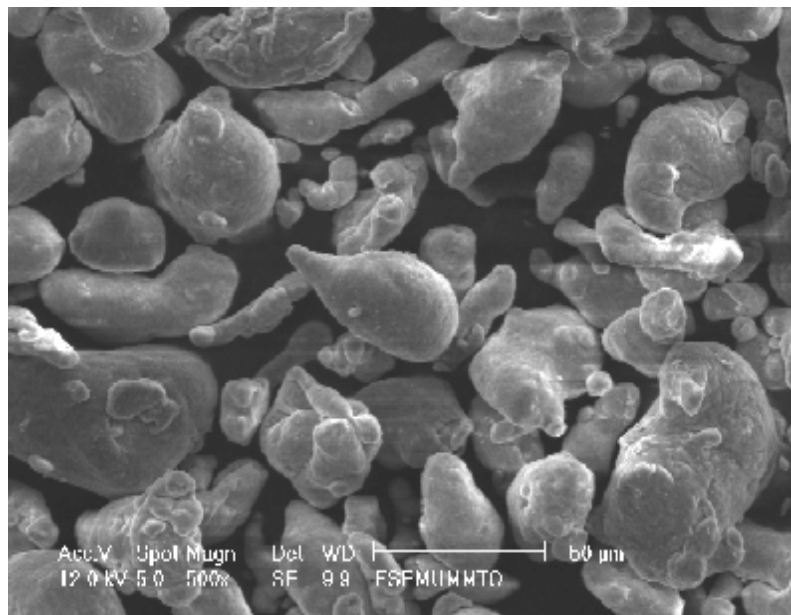
**Tableau IV.2 :** Quelques propriétés mécanique de l'aluminium

Matériau	Module de Young (GPa)	Module de torsion (GPa)	Allongement à la rupture (%)	Coefficient de poisson
Al	66,6	25 à 26	30 à 40	0,33 à 0,35

Dans notre étude l'aluminium utilisé comme matrice est sous deux formes ; une poudre et un massif.

### **a. Poudre d'aluminium**

La poudre d'aluminium que nous avons utilisée est fournie par Prolabo. Elle est d'une pureté de 99,5%. L'analyse au microscope électronique à balayage, en mode électro secondaire, de cette poudre révèle une morphologie irrégulière (figure IV.4).



**Figure IV.4:** Aspect des particules de la poudre d'aluminium.

La poudre d'aluminium a une répartition granulométrique monomodale (courbe 1). La courbe (2) montre qu'à 50% de son volume, cette poudre est constituée de particules de taille de 55,52  $\mu\text{m}$ . Sa surface spécifique est de 1,492  $\text{cm}^2/\text{ml}$ .

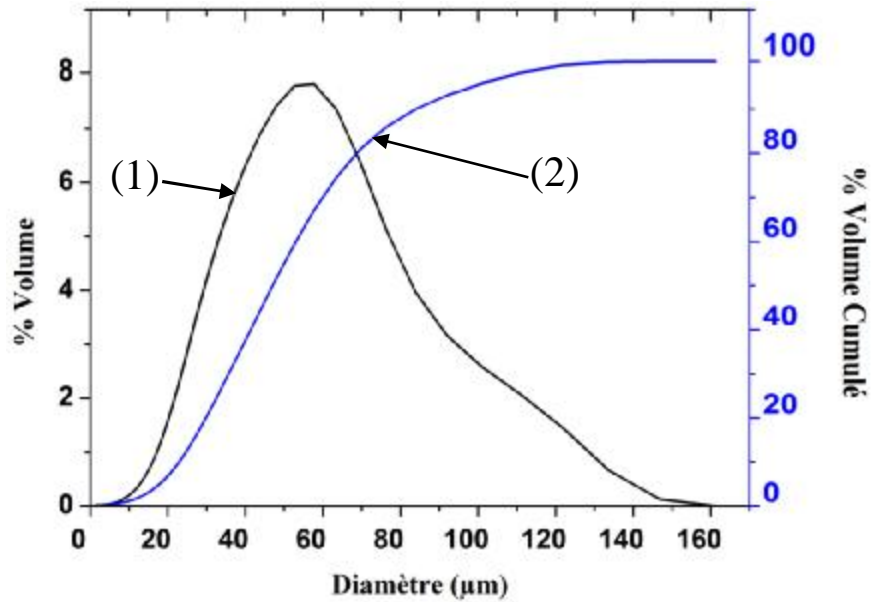


Figure IV.5 : Courbe de la répartition granulométrique de la poudre d'aluminium

**b. Massif d'aluminium**

Le massif d'aluminium nous a été livré, sous forme de barreaux de diamètre 25mm, par le hall de la technologie de l'université de Tizi-Ouzou.

L'analyse de ce massif par le microscope électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés, montre qu'en plus des précipités l'aluminium contient aussi de la porosité. La présence de précipités signifie que le massif utilisé est un alliage.

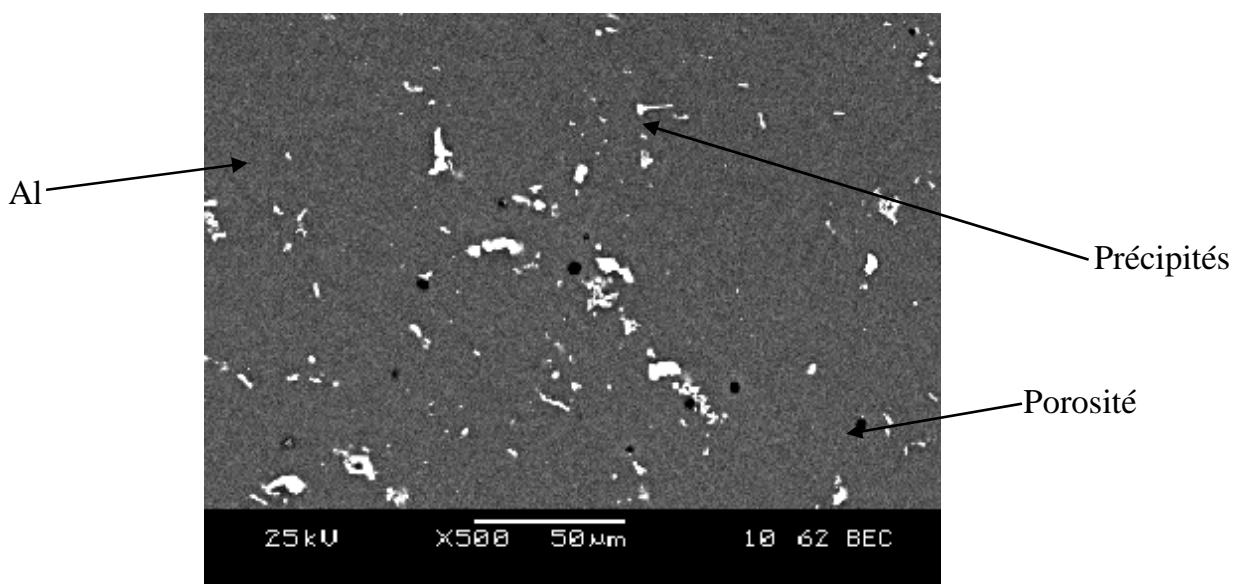


Figure IV.6: Microstructure de l'alliage d'aluminium.

## Chapitre IV. Matières premières et techniques expérimentales

Dans le but de déterminer la composition chimique de cet alliage, une analyse EDS-X (énergie dispersive spectroscopy) a été menée. Cette dernière révèle un alliage à base d'aluminium allié au cuivre, magnésium, silicium et au fer. La figure IV.7 montre le spectre de l'analyse ainsi que les teneurs en masse et en atomes des éléments identifiés (tableau IV.3).

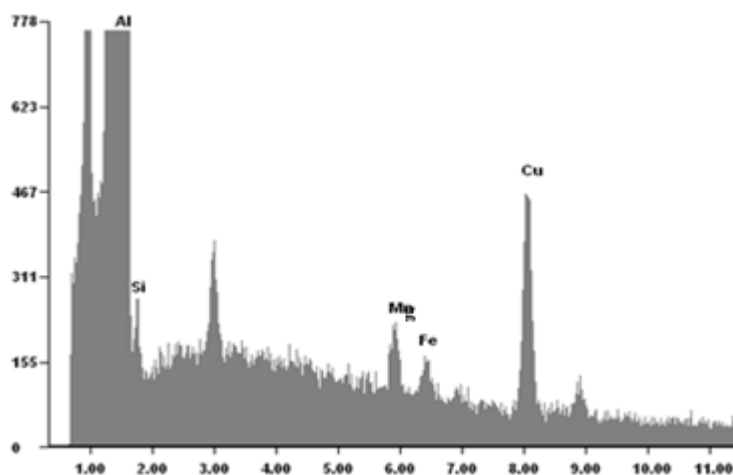


Figure IV.7 : Analyse EDS-X globale du massif

Tableau IV.3 : Composition chimique du massif d'aluminium.

Élément	Fraction massique (%)	Fraction atomique (%)
Al	95.27	97,66
Cu	03.45%	01,50
Mg	00.55%	00,27
Si	00.41%	00,40
Fe	00.32%	00,16

### IV.3. Techniques d'élaboration

#### IV.3.1. Préparation des poudres

Avant d'être utilisées, les poudres ont subi des traitements dont chacun a un but spécifique.

### a. Compression uniaxiale

La mise en forme des échantillons destinés au frittage est réalisée par compression uniaxiale à froid. Cette technique consiste à réaliser sur une presse et dans un outillage (pastilleuse) comportant une matrice et des poinçons, à partir du mélange de poudres, un compact de forme donnée. Dans notre cas, nous avons utilisé une pastilleuse, en acier inoxydable, constituée d'un corps cylindrique de diamètre intérieur 13 mm dans lequel coulissent deux pistons.

Après pesée, mélange et homogénéisation, la poudre à comprimer est mise entre les deux pistons de la pastilleuse. Ensuite, l'ensemble pastilleuse-poudre est placé sur une presse hydraulique comme le montre la figure IV.8. La presse hydraulique exerce sur la pastilleuse, par pompage d'huile, une force de compression de 40kN. Une fois la pression désirée est atteinte, le comprimé à vert est éjecté de la pastilleuse, après dépressurisation, sous forme pastille.

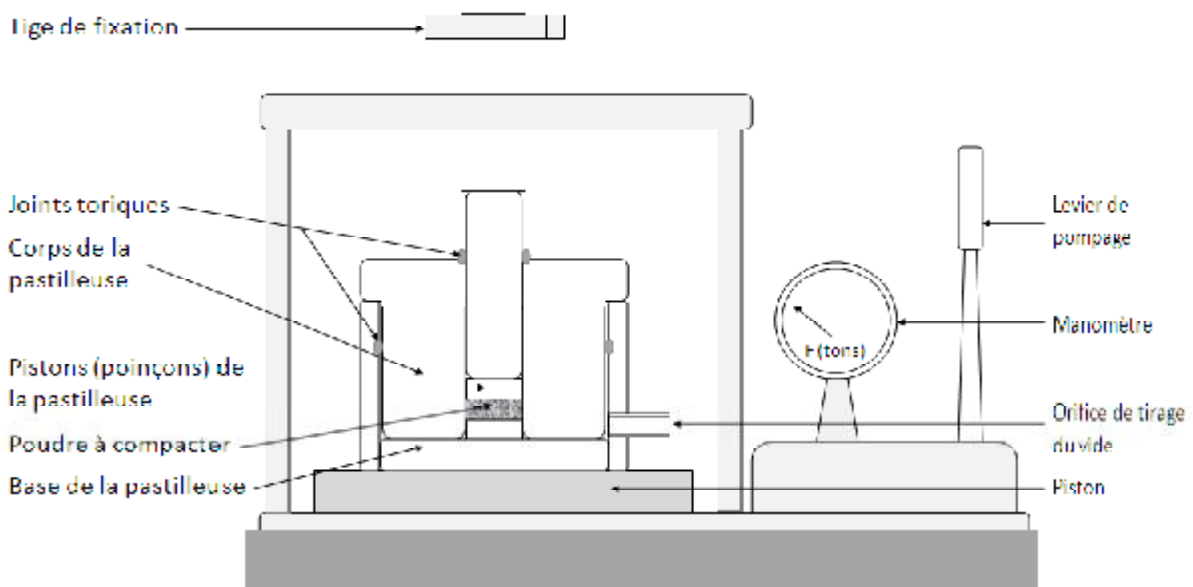


Figure IV.8 : Schéma du dispositif de compression uniaxiale

### b. Traitement aux fluorures ( $K_2ZrF_6$ )

Ce traitement est effectué dans le but d'améliorer la mouillabilité des particules du carbure de silicium par l'aluminium liquide. Le principe consiste à faire déposer

## **Chapitre IV. Matières premières et techniques expérimentales**

---

une petite quantité des fluorures (quelques milligrammes par  $\text{cm}^2$ ) sur la surface des particules du carbure de silicium. Plusieurs fluorures sont utilisés pour améliorer la mouillabilité ( $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{TaF}_7$  et  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ), notre choix est tombé sur le Potassium hexafluorozirconate ( $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ). Ce produit nous a été fourni par A. Johnson Matthey Company. Sa solubilité maximale dans l'eau, selon le fournisseur, est de : 15g/l à 20°C et 250g/l à 100°C et sa température de fusion est de 840°C.

- **Mode opératoire**

Dans un bécher contenant 50ml d'eau, nous avons dissout à chaud 0,75g de  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  puis une quantité appropriée de carbure de silicium est immergée dans la solution. Le bécher est ensuite placé dans un four à 100°C pour faire évaporer le solvant (eau) et sécher les particules du carbure de silicium. Après cette opération les particules de SiC se trouvent enrobées d'une fine pellicule de  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ .

### **IV.3.2. Élaboration du composite SiC-alliage d'aluminium**

#### **▼ Infiltration**

L'infiltration reste la seule technique qui convient le mieux à la fabrication des composites à matrice métallique renforcée par des particules à haute fraction volumique. Elle consiste à faire fondre un liant placé au dessus d'une poudre, tassée dans un moule, ou d'une pastille obtenue par compression. L'infiltration du métal liquide peut s'effectuer avec ou sans pression.

Dans notre travail, nous avons utilisé la technique de l'infiltration spontanée (sans pression). L'infiltration dans ce cas est favorisée par les forces de gravité et de capillarité. Dans un moule cylindrique en graphite, nous avons tassé une quantité de la poudre du carbure de silicium et déposé au dessus un massif en alliage d'aluminium. Le tout est placé dans un four électrique tubulaire et chauffé jusqu'à la température d'infiltration fixée à 900°C. L'échantillon est maintenu à cette température pendant 60 minutes. L'opération s'est déroulée sous atmosphère d'argon.

### **▼ Frittage**

Dans le but de consolider et de conférer ainsi des propriétés mécaniques adéquates à nos pastilles, un traitement thermique de frittage a été effectué. L'opération de frittage est menée dans un four tubulaire électrique permettant d'atteindre une température de 1400°C et de réaliser des traitements sous vide de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-3}$  torr ou sous atmosphère contrôlée (argon). Le four est doté d'un tube borgne en alumine, entouré d'un résistor en salissure de molybdène servant de source de chaleur. L'échantillon est disposé sur un porte échantillon en céramique à l'intérieur du tube borgne. Le tout est entouré d'une laine d'alumine installée à l'intérieur d'une chemise en acier à double parois où circule l'eau de refroidissement. Le tube laboratoire du four est relié à un circuit constitué d'une pompe à vide, d'une bouteille de gaz inerte (l'argon) permettant de traiter nos échantillons sous atmosphère protectrice et d'un dispositif permettant d'évacuer l'excès de gaz inerte lors du traitement. Le contrôle du cycle thermique de ce four est assuré par un régulateur de type EUROTHERM 3216. Le schéma du four est donné par la figure IV.9.

- **Mode opératoire**

Après la disposition de la pastille à l'intérieur du tube borgne en alumine et le serrage de la bride de fermeture, l'enceinte est tirée au vide pendant 15 minutes à l'aide d'une pompe primaire. L'enceinte du four est ensuite remplie d'argon jusqu'à l'obtention d'une légère surpression puis on ouvre le robinet d'échappement du gaz à travers une soupape d'huile. La programmation du cycle thermique est ensuite effectuée en introduisant la température à atteindre (900°C pour notre expérience) et le temps de maintien de 60 minutes. L'échantillon traité est récupéré après le refroidissement complet.

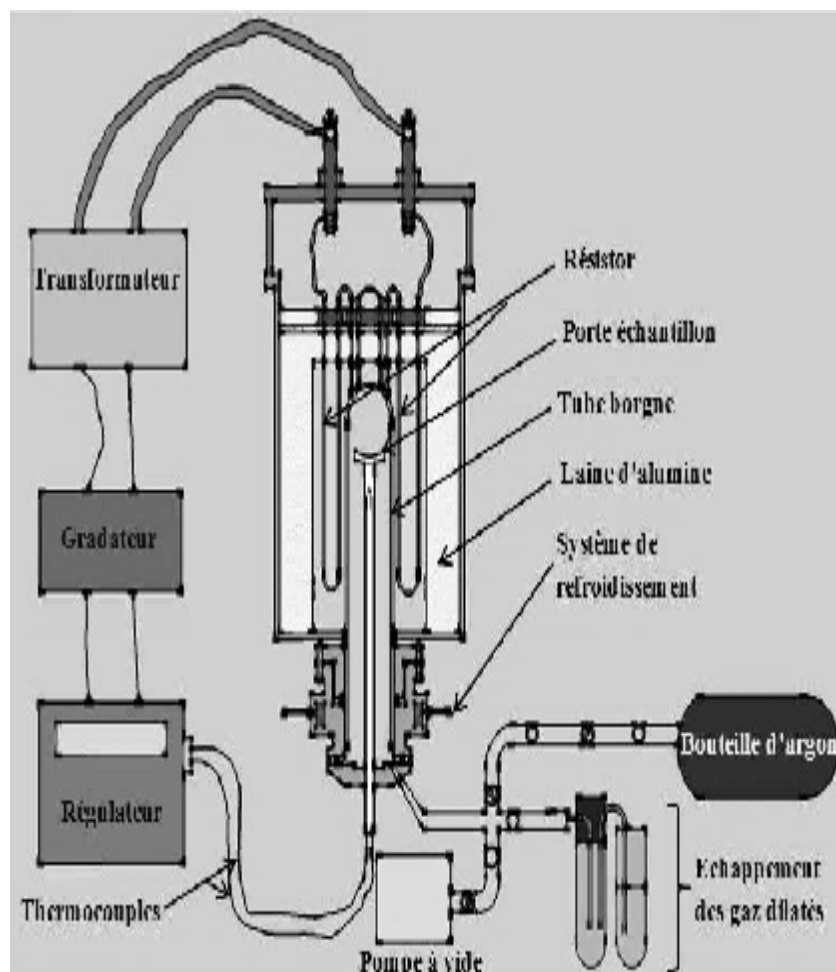


Figure IV.9 : Schéma du four de frittage

### ▼ Techniques de l'incorporation

L'autre technique d'élaboration utilisée pour l'obtention de notre composite est celle de l'incorporation. Cette technique comporte trois étapes, d'abord la fusion de la matrice, puis l'addition des particules suivie d'un éventuel brassage, et d'une coulée dans un moule.

L'opération s'est déroulée dans un creuset en graphite, où nous avons porté 85,3 g (80% en masse) de l'alliage d'aluminium jusqu'à la fusion dans un four à moufle (figure IV.10). Après la fusion, les particules du carbure de silicium sont rajoutées directement dans le bain après la sortie du creuset. L'addition des particules est suivie immédiatement par un brassage continu à l'aide d'une tige en alumine.

## Chapitre IV. Matières premières et techniques expérimentales

L'ensemble est ensuite coulé dans un moule cylindrique en graphite et soumis au refroidissement à l'air libre.

Le four à moufle est constitué d'une chambre isolée thermiquement (appelée moufle) et protégée extérieurement par une carcasse métallique. La chambre est équipée de résistances chauffantes qui assurent le chauffage du four et l'échantillon qu'il contient, d'un thermocouple qui permet la mesure instantanée de la température. Un tube en céramique traversant le four de part en part, permet le traitement de petits échantillons sous gaz neutre afin d'éviter toute oxydation. La régulation de la température et de la vitesse de chauffe est assurée par un régulateur électronique. Le four est alimenté par une tension de 380V et permet d'atteindre une température de 1200°C.

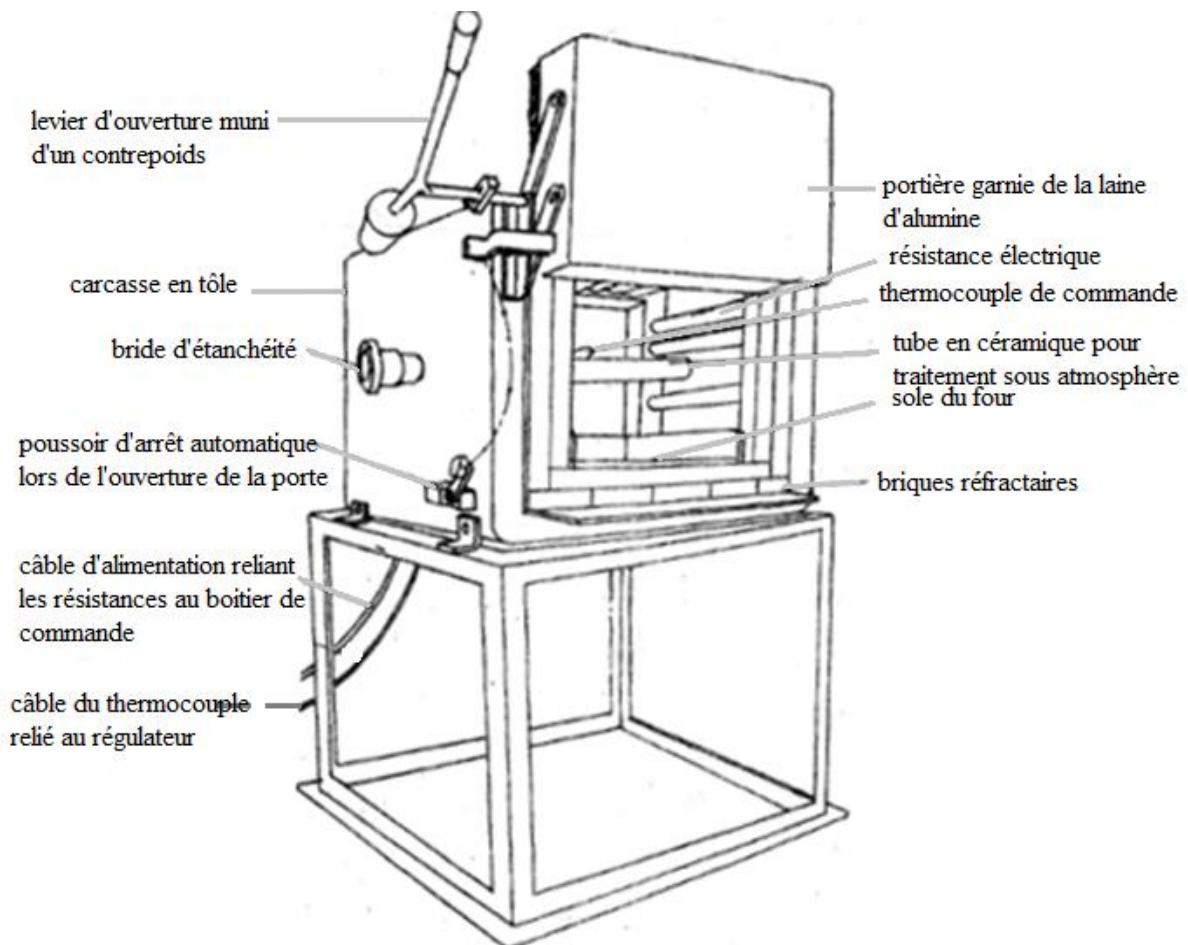


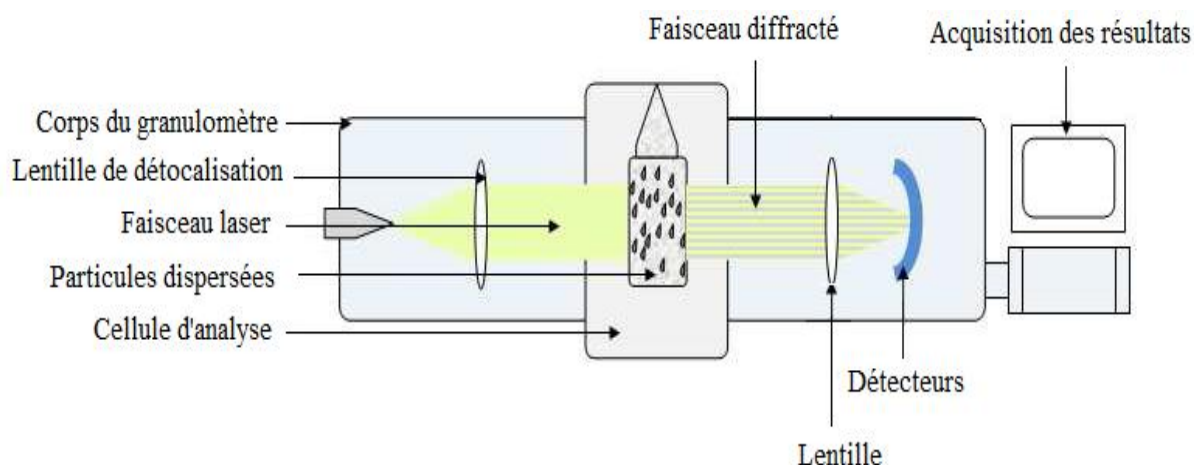
Figure IV. 10 : Schéma du four à moufle.

### **IV.4. Techniques de caractérisation**

#### **IV.4.1. Granulométrie laser**

La granulométrie laser est l'une des techniques qui nous permet d'étudier la distribution de la taille des particules. Elle utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser frappant une particule. La méthode de mesure de la taille des particules repose sur deux théories fondamentales ; celle de Fraunhofer et celle de Mie. Lorsque les rayons laser frappent les particules dispersées, des franges de diffraction apparaissent avec des intensités et des angles de diffraction proportionnels à leurs tailles. Plus la particule est petite plus l'angle du rayon diffracté est grand mais avec une lumière peu intense et vice versa.

Les analyses granulométriques de nos poudres ont été effectuées sur un granulomètre laser du type BECKMAN COULTERLS 110Q utilisant le modèle optique Fraunhofer. Pour cela, une petite quantité de poudre est versée dans une colonne remplie d'eau et balayée par un faisceau laser monochromatique, de longueur d'onde de 750nm. La mesure des flux lumineux et des angles de diffraction est effectuée par une série de détecteurs (diodes) disposés de sorte à couvrir tout le domaine angulaire. La lumière diffusée est focalisée sur ces détecteurs au moyen d'une lentille. Le granulomètre laser est relié à un microordinateur qui permet l'enregistrement et l'analyse des résultats. Après une minute d'analyse, la répartition granulométrique de la poudre est représentée sous forme d'une série statistique donnant pour chaque taille le volume relatif correspondant. De plus, certaines caractéristiques telles que la moyenne de taille des particules, le mode et la surface spécifique de la poudre sont présentées. La figure IV.11 montre le schéma de principe de l'appareil utilisé.



**Figure IV.11:** Schéma de principe du granulomètre laser

### IV.4.2. Caractérisation microstructurale

Pour mettre en évidence la structure et la morphologie de la matière première de notre composite et de déterminer et quantifier les composés formés, nos échantillons ont subi les opérations suivantes :

#### a. Préparation des surfaces à analyser par polissage

Le polissage est une opération qui consiste à rendre la surface à analyser plane, brillante et dénuée de toute rayure. Le polissage de notre composite a été très délicat vu la différence de dureté entre la matrice d'aluminium et le carbure de silicium. L'opération est menée selon la procédure suivante :

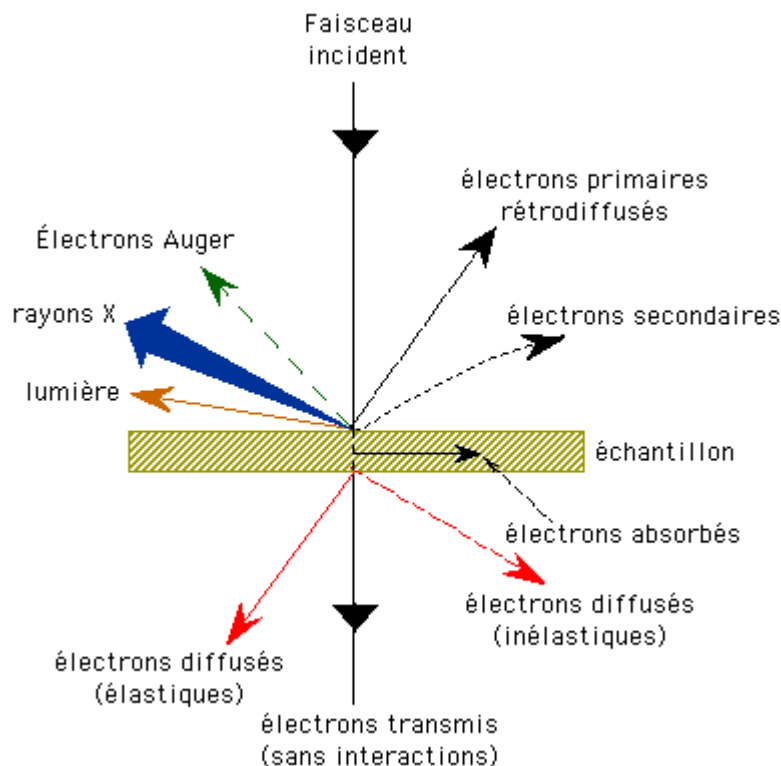
- polissage au papier SiC avec les grades successifs 400, 800, 1200, 2500, 4000. L'opération est effectuée sur une polisseuse électrique de type « Struers », à deux disques, munie d'un dispositif d'arrosage permanent d'eau afin d'éviter tout échauffement local suite au frottement. Le passage d'un papier à l'autre nécessite une rotation de 90° de l'échantillon, afin d'éliminer les rayures laissées par le papier abrasif précédent. La vitesse de rotation des disques est de 300tr/mn.
- pour la finition, un polissage à la pâte diamantée (de granulométrie de 9  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  et 1/4  $\mu\text{m}$ ) sur draps durs a été effectué. À l'issue de cette opération finale, l'échantillon est lavé puis séché.

### b. Analyse par microscopie optique (MO)

Les analyses métallographiques ont été réalisées afin de mettre en évidence la structure de nos échantillons. Pour ce faire, nous avons utilisé un microscope optique de type HUND WETZLART 100 équipé d'une caméra vidéo de type Eyes Cora permettant l'acquisition des micrographies sur ordinateur. Ce microscope est équipé de trois objectifs de grossissement 10, 20 et 40 fois et de deux oculaires avec un grossissement de 10 fois.

### c. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie utilisant les diverses interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons, produit par un filament en tungstène, balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons et des rayons X (figure IV.12). De différents détecteurs permettent d'analyser les électrons et de reconstruire une image de la surface (figure IV.13).



**Figure IV.12** : Différents sortes de signaux émis par les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon

## **Chapitre IV. Matières premières et techniques expérimentales**

---

### **- Électrons secondaires (SE)**

On appelle électron secondaire, l'électron éjecté lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau incident et les atomes de l'échantillon. Ces électrons sont de faible énergie (environ 50 eV). De part cette faible énergie, les électrons secondaires produits dans les couches profondes ne pourront pas sortir de l'échantillon. De ce fait, seuls les électrons provenant des couches superficielles peuvent être recueillis par les détecteurs. Etant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, ils sont donc utilisés pour l'examen de la morphologie et de la topographie de l'échantillon.

### **- Électrons rétrodiffusés (BSE)**

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec des atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Ces électrons ont une énergie relativement élevée, pouvant aller jusqu'à l'énergie initiale des électrons du faisceau incident. Ils sont sensibles aux numéros atomiques des atomes de l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important d'électrons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec des nombres atomiques élevés apparaîtront plus brillantes que d'autres, c'est le contraste de phase.

### **- Rayons X**

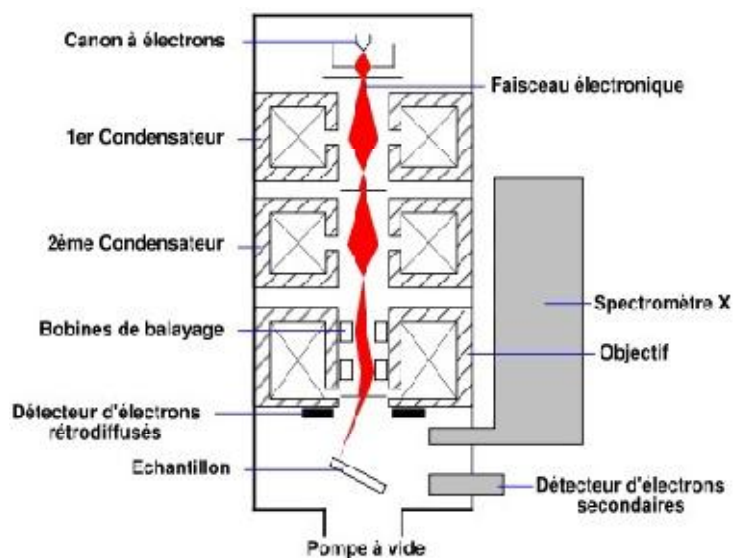
Provenant de l'excitation des atomes aux niveaux électroniques profonds. Le retour à l'équilibre par transition des électrons des niveaux supérieurs vers les niveaux excités provoque l'émission des rayons X. L'analyse des ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome. Car le rayonnement X produit possède une énergie caractéristique qui correspond à une désexcitation spécifique de l'atome.

### - Électrons Auger

Les électrons Auger sont émis lors de l'émission des rayons X. Les rayons X peuvent parfois, à condition d'être suffisamment énergétique, ioniser l'atome qui émet un électron appelé électron Auger. Ces électrons sont utilisés pour faire des analyses élémentaires de surface (couches minces).

Nos échantillons ont été analysés à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type Philips XL30. Celui-ci est équipé de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés ainsi que d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) permettant de réaliser des cartographies des éléments et d'évaluer la teneur en éléments de l'échantillon par des méthodes semi-quantitatives en utilisant les rayons X caractéristiques des atomes contenus dans l'échantillon.

L'appareil est relié à deux microordinateurs sur lesquels sont installés les logiciels de commande du microscope, d'acquisition et de traitement des résultats.



**Figure IV. 13 :** Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X

### d. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les techniques de diffraction des rayons X sont des outils de prédilection pour l'analyse des problèmes de cristallographie. Celles-ci donnent deux types d'informations:

- Structurales : paramètres de maille, distribution des atomes,...

## Chapitre IV. Matières premières et techniques expérimentales

- Microstructurales : taille de grains, contraintes, texture,...

La technique d'analyse par la diffraction des rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée.

Lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, celui-ci est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle  $2\theta$ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter réticulaire par la formule de Bragg.

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

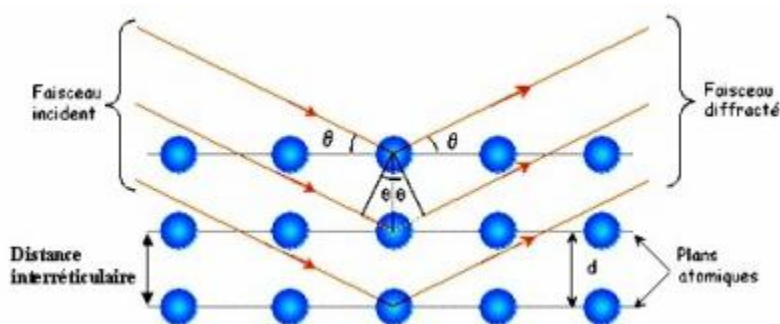
Avec :

**d** : distance entre deux plans réticulaires consécutifs,

**$\theta$**  : angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

**n** : nombre entier appelé ordre de la réflexion,

**$\lambda$**  : longueur d'onde.



**Figure IV.14** : Illustration de la condition de Bragg.

Dans notre travail cette technique est utilisée pour l'identification des matières premières utilisées ainsi que celle des différents composés formés dans les échantillons synthétisés. Pour cela, nos échantillons (produits synthétisés) ont été analysés avec un diffractomètre de type Philips Panalytical. Cet appareil est muni d'un tube à anticathode de cuivre produisant un rayonnement X de longueur d'onde de  $1.540598\text{\AA}$ . Il est piloté par ordinateur où sont injectés les paramètres d'analyse dans

## **Chapitre IV. Matières premières et techniques expérimentales**

---

le logiciel X'pert High Score. Les paramètres utilisés au cours de nos expériences sont les suivants :

- L'intervalle de balayage est de 0 à 120 degrés,
- Le pas de balayage est de 0,02°,
- Le temps d'exposition par pas est de 1 seconde.

Le dépouillement du spectre et l'analyse des résultats sont effectués à l'aide du logiciel EVA.

### **▼ Dépouillement du spectre**

À la fin de l'expérience, nous avons récupéré le fichier de données contenant les valeurs des intensités en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  ( $2\theta$ ). À partir de ces valeurs, on trace un diagramme de diffraction des rayons X à l'aide du logiciel EVA.

La première étape de dépouillement est de rechercher sur le diagramme la présence des différentes phases. Le logiciel EVA permet de comparer les pics des composés portés dans la base de données, JCPDS réalisée par ASTM (American Society of Testing and Materials) et ceux du diffractogramme obtenu. Une recherche par élément chimique permet d'établir une liste de composés potentiels. Pour affirmer la présence de l'un d'entre eux il faut qu'au moins trois de ses raies intenses coïncident avec trois raies expérimentales. Après avoir identifié tout les pics, le diffractogramme est tracé en transférant les données sur EXCEL.

## Chapitre V

### Résultats et discussions

#### V.1. Introduction

Le carbure de silicium « SiC » est un matériau très recherché en raison de ses bonnes caractéristiques mécaniques, physique et chimique (grande dureté, module de Young élevé, haut point de fusion, faible densité et bonne résistance à la corrosion). Mélangé à un alliage d'aluminium, le composite « Al-SiC » obtenu conjugue les propriétés de la céramique « SiC » et celle des métaux « Al ». Ce composite est largement utilisé dans l'automobile, les mines, l'aérospatial, la défense et d'autres industries.

De nombreuses techniques, telles que la métallurgie des poudres, le moulage-forgeage, l'incorporation, l'infiltration...etc., sont utilisées pour la fabrication de ces composites.

Dans cette étude, nous allons opter pour la technique de l'infiltration. Celle-ci consiste à faire fondre un liant placé au dessus d'un renfort. La pénétration du métal liquide entre les particules est favorisée soit par les forces de capillarités, le cas de l'infiltration spontanée, ou par l'utilisation d'une pression, le cas de l'infiltration sous pression.

Ce présent chapitre regroupe les résultats portant sur l'élaboration et la caractérisation microstructurale du composite Al-SiC.

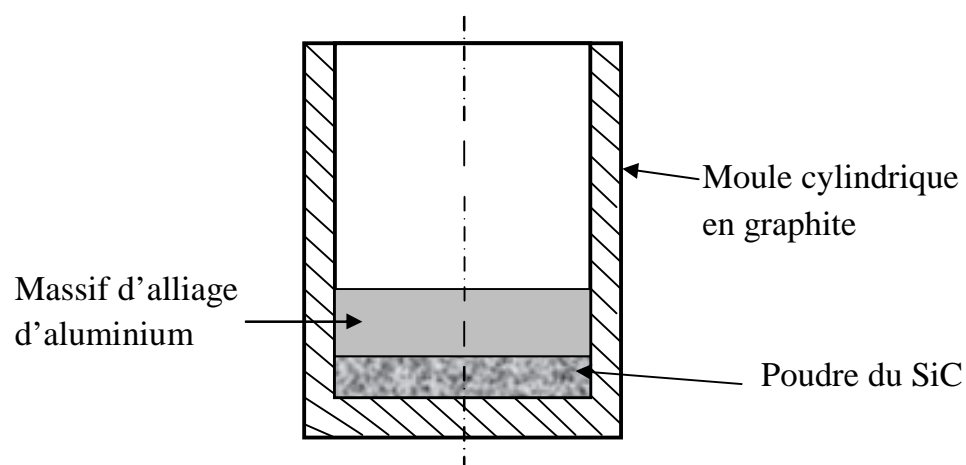
#### V.2. Composite Al-SiC élaboré par infiltration spontanée

L'infiltration spontanée est la technique dans laquelle la phase à plus bas point de fusion, matrice, est placée au dessus de celle qui a le plus haut point de fusion,

renfort, à hautes température le métal constituant la matrice fond et s'infiltré à travers les pores laissés par les particules du renfort.

Dans le cas de cette technique, infiltration spontanée, L'écoulement du liant fondu est accéléré par les forces de gravité et favorisé par les forces capillaires, aucune autre force extérieure n'est appliquée.

Pour l'élaboration de ce composite 80%, en masse, de l'alliage d'aluminium (massif) est placé au dessus de 20% de la poudre du carbure de silicium tassée dans un moule cylindrique en graphite (figure V.1). L'ensemble est placé dans un four électrique tubulaire (four de frittage) et chauffé à une température de 900°C pendant une heure (1h). L'opération s'est déroulée sous atmosphère dynamique d'argon.



**Figure V.1.** Principe de la technique de l'infiltration spontanée

Une fois l'opération de l'élaboration est terminée, nous avons remarqué que notre échantillon n'est pas densifié. Cela peut être expliqué par l'absence de la mouillabilité entre le carbure de silicium et les alliages d'aluminium. Rajan et al [46] et Alonso et al [47] ont montré, dans leurs travaux, que la mauvaise mouillabilité entre le carbure de silicium et l'aluminium est liée à l'existence d'une fine couche d'alumine «  $Al_2O_3$  » qui enveloppe l'alliage d'aluminium liquide et l'empêche ainsi de couler vers les particules du carbure de silicium (pas de contact direct entre les particules du carbure de silicium et l'alliage d'aluminium). Et ça ce qui a été remarqué lorsqu'on a enlevé le porte échantillon du four (le massif d'aluminium était complètement

recouvert d'une couche d'alumine. Ce résultat témoigne de l'inaptitude de la technique de l'infiltration spontanée à élaborer des composites Al-SiCp à une température de 900°C même sous une atmosphère protectrice (argon).

Pour vérifier la possibilité, ou non, des autres techniques d'élaborations des composites à matrice métallique renforcée par des particules à obtenir des composites Al-SiCp et confirmer, ou démentir, ainsi l'hypothèse émise concernant l'impossibilité d'élaborer naturellement des composite Al-SiC à une température de 900°C même sous atmosphère d'argon, nous avons jugé utile d'élaborer des composites Al-SiC avec la technique de frittage en phase liquide et celle de l'incorporation. Ces techniques sont déroulées dans des conditions analogues à celles utilisées dans le cas de l'infiltration spontanée.

### **V.3. Composite Al-SiC élaboré par frittage naturel en phase liquide (900°C)**

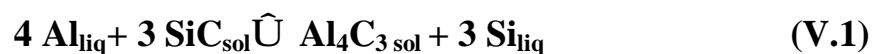
Ce composite est élaboré à base de la poudre du carbure de silicium « SiC » et de la poudre d'aluminium « Al ». Pour cela, un mélange constitué de 20%, en masse, de SiC et 80%, en masse, de la poudre d'aluminium est préparé, homogénéisé, pendant 15 minutes, puis compacté à 300 MPa. La pastille obtenue est ensuite frittée, à une température de 900°C et maintenue à cette température pendant une heure (1h), sous atmosphère protectrice (argon). Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont fixées à 15°C.min<sup>-1</sup>.Après son élaboration, le produit obtenu a subi une opération de polissage avant d'être soumis à une caractérisation structurale dont les résultats sont présentés dans ce qui suit.

#### **V.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

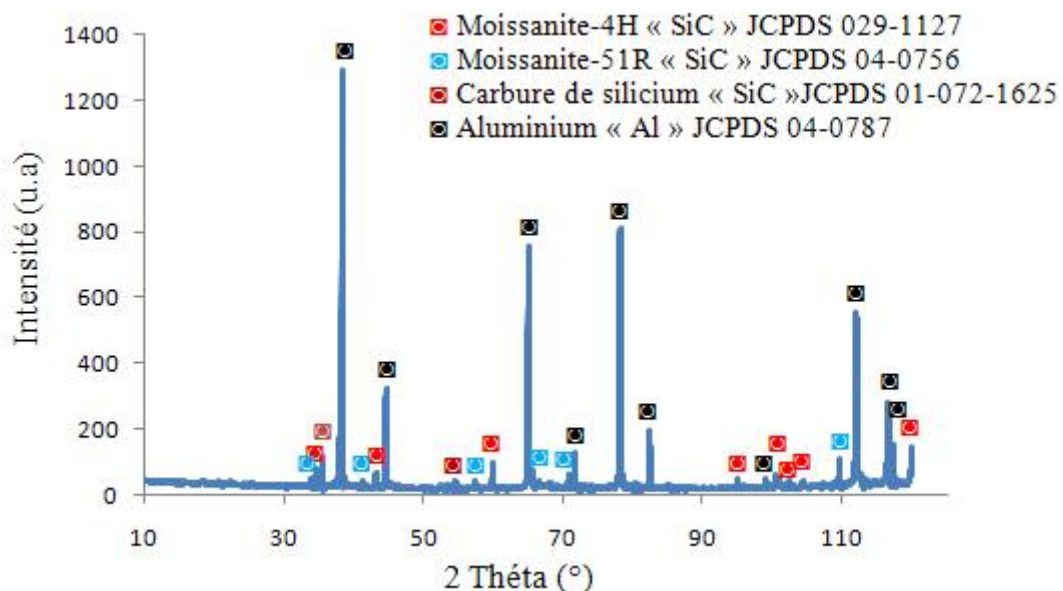
Les résultats d'analyse par diffraction des rayons X du composite Al-SiCp élaboré par frittage en phase liquide sont représentés par le diffractogramme de la figure V.2. Le spectre de diffraction met en évidence les raies de la moissanite-4H (JCPDS 029-1127) de structure hexagonale (4H), la moissanite-51R (JCPDS 04-0756) de structure rhomboédrique (51R), le carbure de silicium ( JCPDS 01-072-1625) de

structure rhomboédrique ainsi que l'aluminium (JCPDS 04-0787) de structure CFC. Les fiches JCPDS sont données en annexe.

Ces résultats montrent qu'à cette température (900°C) aucun nouveau produit ne s'est formé. Cependant, comme nous l'avons mentionné dans le troisième chapitre de cette étude, le carbure de silicium « SiC » est thermodynamiquement instable dans l'aluminium liquide à des températures supérieures à 727°C. Le SiC réagit avec l'aluminium liquide pour former le carbure d'aluminium « Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> », à l'interface SiC-Al, et rejeter le silicium dans l'aluminium liquide suivant la réaction suivante :



Du fait que, le carbure d'aluminium « Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> » n'était pas révélé par la diffraction des rayons X, donc la réaction (V.1) ne s'est pas produite. Cela s'explique par l'absence de contact direct entre les particules du carbure de silicium et l'aluminium liquide, c'est-à-dire l'absence de la mouillabilité.



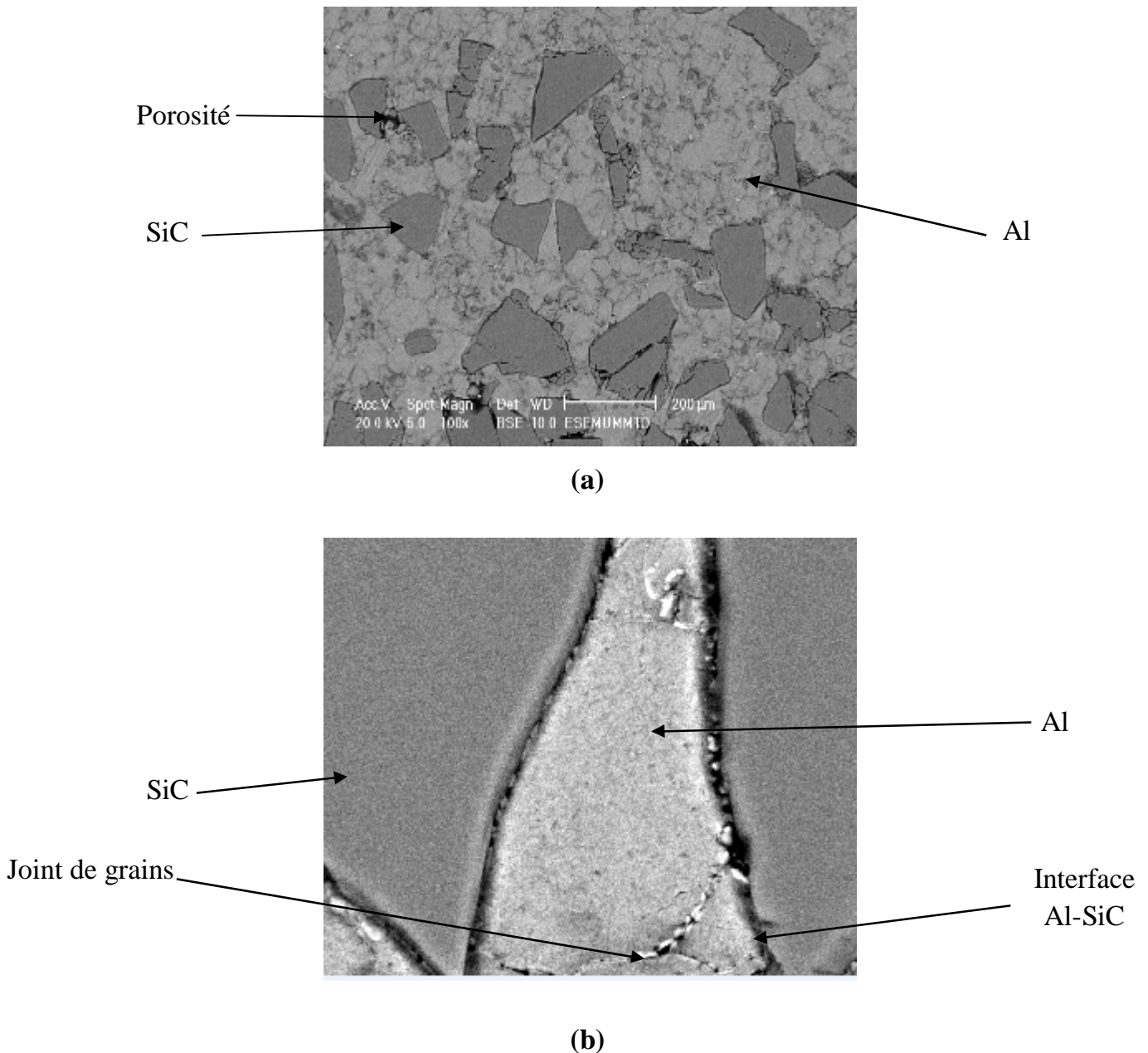
**Figure V.2:** Spectre de diffraction du composite Al-SiC élaboré par frittage en phase liquide (900°C).

### V.3.2. Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour une complémentarité des résultats, une analyse au microscope électronique à balayage a été effectuée.

### V.3.2.1. Micrographie

La figure V.3 représente les micrographies du composite Al-SiCp élaboré par frittage en phase liquide. Ces micrographies sont obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés et cela afin de pouvoir identifier les différents composés par contraste chimique.



**Figure V.3 :** Micrographies du composite Al-SiCp élaboré par frittage naturel en phase liquide (900°C).

La micrographie (a) est prise au grossissement 100, dans le but d'étudier la structure sur une grande plage. Celle-ci met en évidence des particules de carbure de silicium, de forme polyédrique, noyées dans la matrice de l'alliage d'aluminium. La figure montre que ces particules ne sont pas uniformément réparties dans la matrice, on remarque que la partie droite de la micrographie est un peu concentrée par rapport à la partie gauche. La micrographie révèle aussi l'existence des phases, en noires, au voisinage de l'interface Al-SiC. Vu que l'analyse par diffraction des rayons X n'a pas révélé la formation de nouveaux produits, on peut donc dire que ces phases correspondent probablement aux porosités.

Pour s'assurer donc de la nature de ces phases, une autre micrographie est prise mais cette fois-ci au grossissement 1000 (figure b). Cette micrographie nous montre clairement l'absence de l'adhérence totale non seulement entre la matrice d'aluminium et les particules du carbure de silicium mais aussi entre les grains de la matrice d'aluminium (les grains ne sont pas bien soudés). Cela nous permet de dire que les phases noires au voisinage de l'interface correspondent vraiment aux porosités. Nous savons tous qu'une bonne liaison à l'interface passe nécessairement par un bon mouillage entre les particules et la matrice. L'absence de cette condition témoigne de la mauvaise mouillabilité entre les particules du carbure de silicium et la matrice d'aluminium.

#### **V.3.2.2. Analyses EDS-X globale et ponctuelles**

Dans le but de déterminer la cause de la mauvaise mouillabilité entre le carbure de silicium « SiC » et l'alliage d'aluminium « Al », des analyses chimiques EDS-X ont été réalisées sur notre échantillon. Les analyses effectuées sont une analyse globale ainsi que des analyses ponctuelles dans des points situés sur la matrice d'aluminium et sur les particules (figure V.4). Les résultats obtenus sont illustrés par la figure V.5.

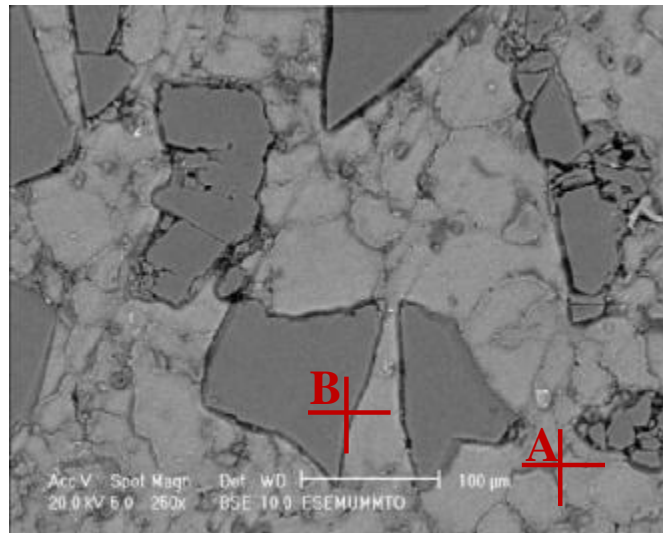
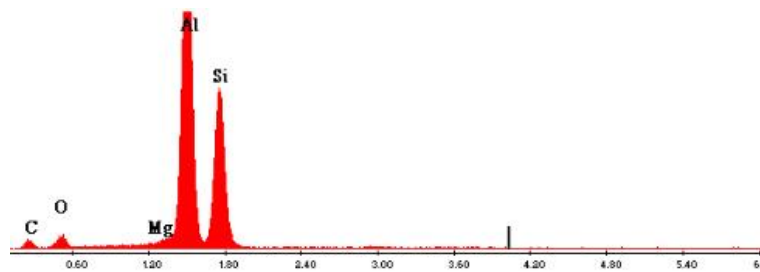


Figure V.4 : Points ciblés.



Analyse globale

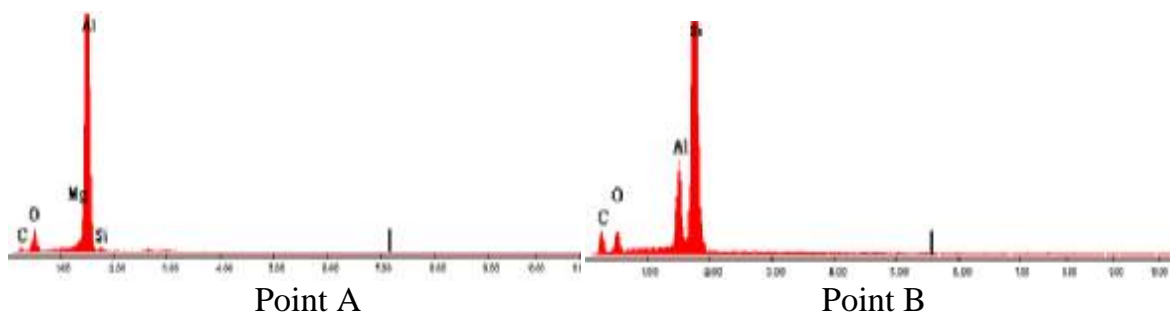


Figure V.5: Analyses EDS- X du composite Al-SiCp élaboré par frittage en phase liquide.

L'analyse chimique globale de ce composite révèle que ce dernier est constitué de 39,68% d'aluminium « Al », de 31,45%, du Silicium « Si », de 21,59 % de carbone « C » ainsi que 6,59% d'oxygène « O ».

**Tableau V.1.** Composition chimique des points ciblés.

Eléments		Analyse globale	Point A	Point B
<b>C</b>	Massique	21,59	13,34	35,95
	Atomique	37,22	23,67	53,97
<b>Si</b>	Massique	31,45	1,04	47,46
	Atomique	23,20	0,79	30,47
<b>Al</b>	Massique	39,68	70,15	6,80
	Atomique	30,46	55,41	4,54
<b>O</b>	Massique	6,59	14,41	9,78
	Atomique	8,53	19,19	11,03
<b>Mg</b>	Massique		1,07	
	Atomique		0,94	

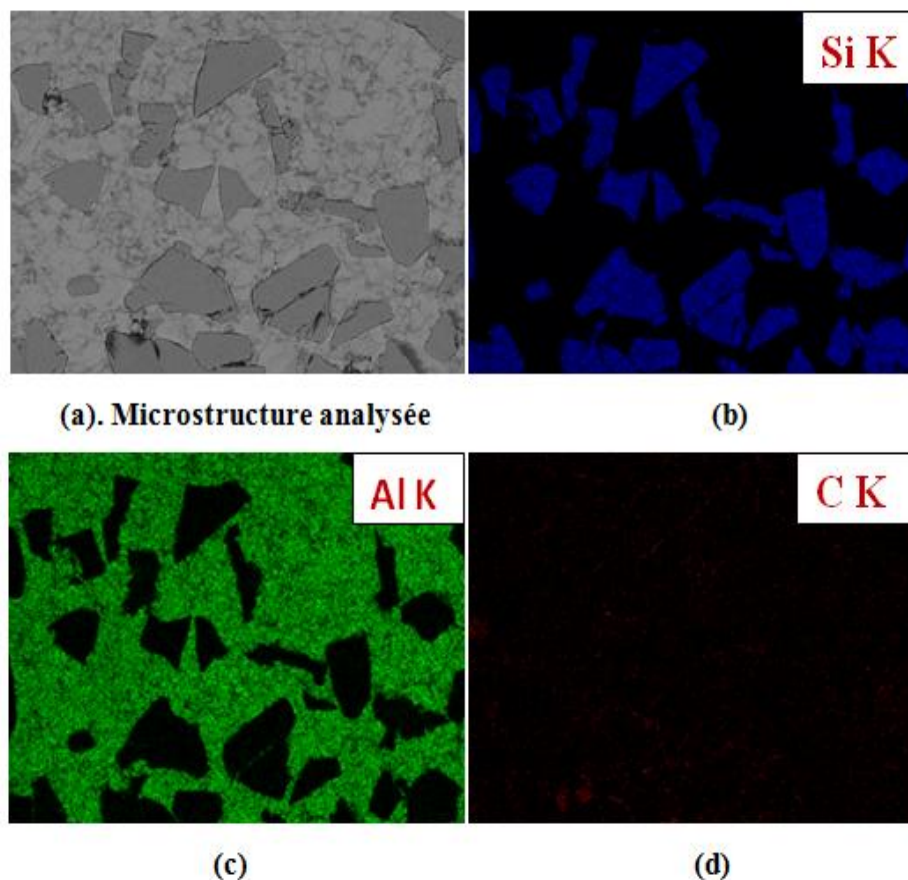
L'analyse au point A situé dans la matrice met en évidence la présence de l'aluminium en quantité prépondérante (70,15% en pourcentage massique) à côté du carbone (13,34 %), du silicium (1,04%) ainsi que le magnésium. L'oxygène est aussi présent en quantité importante (14,41% en pourcentage massique) malgré qu'il ne rentre pas dans la composition chimique de la matière première utilisées pour la préparation de notre composite.

De même, la microanalyse EDS-X au point B situé dans la particule révèle la présence de l'oxygène « O » avec une proportion massique de 9,78%. En ce qui concerne les autres éléments, il se trouve que le silicium et le carbone sont en plus grande proportion, on a un pourcentage massique de 35,95% pour le carbone « C » et 47,46% pour le silicium « Si ». L'aluminium « Al » est là aussi présent avec une quantité de 6,80%.

La présence de l'oxygène dans la composition chimique de ce composite témoigne de son oxydation. D'après ce résultat, on constate que la mauvaise mouillabilité entre les particules du carbure de silicium et la matrice et même entre les particules de la matrice elles mêmes (Figure V.5) est dû à la présence de l'oxygène.

### V.3.2.3. Cartographie X

Dans le but de mettre en évidence la distribution des éléments chimiques, sur les différentes phases constituant notre composite, une image X (cartographie X) a été réalisée. La figure V.6 représente la microstructure analysée ainsi les cartographies des différents éléments chimiques (Al, Si, C). La cartographie (b), montre que le Silicium « Si », apparaît en bleu, se localise uniquement dans les particules du carbure de silicium. Le carbone « C », en rouge, est réparti dans toutes les phases du composite, mais avec une concentration plus importante aux bords des particules du SiC, là où il apparaît plus lumineux. Contrairement à ces derniers, l'aluminium en couleur verte sur la cartographie (c), se retrouve uniformément répartie dans toute la matrice, comme on remarque aussi qu'il est présent, en faible quantité, sur quelques particules du carbure de silicium (cartographie c). La présence de quelques traces d'aluminium sur les particules du carbure de silicium est due au polissage.



**Figure V.6.** Structure analysée et cartographies X du composite Al-SiCp fritté à 900°C

#### V.4. Composite Al-SiCp élaboré par la technique de l'incorporation

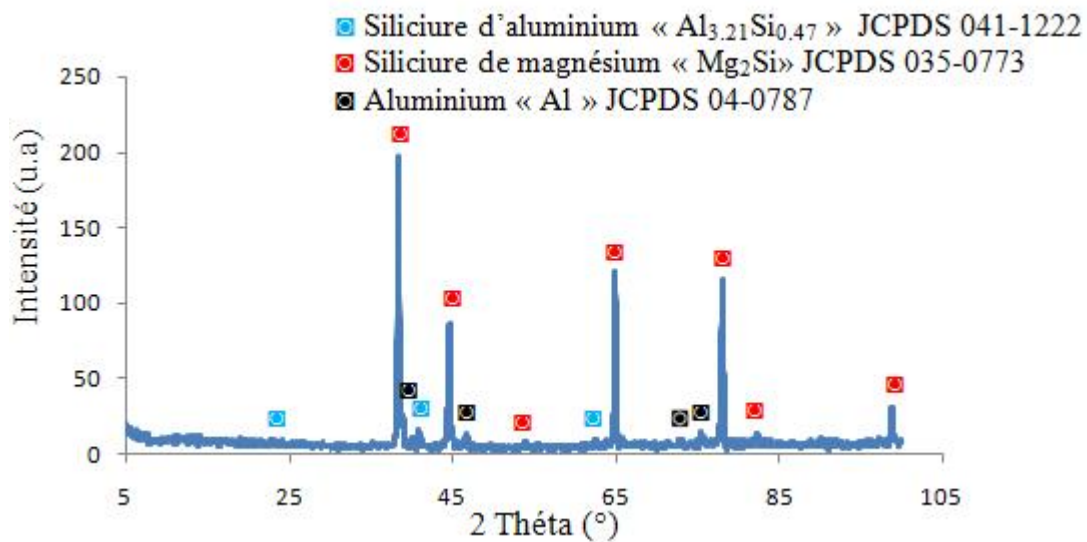
Pour l'élaboration de ce composite une quantité de 94,77g (80% en masse) en alliage d'aluminium, est portée jusqu'à la fusion (800°C). Une fois la fusion est faite, une quantité (20% en masse) du carbure de silicium est injectée dans le métal fondu suivie immédiatement par un brassage. L'ensemble est ensuite coulé dans un creuset en graphite, et laissé se refroidir. Après refroidissement, des échantillons sont découpés, à l'aide d'une scie métallique, et polies. Après polissage l'échantillon obtenu par cette technique est analysé par diffraction des rayons X (DRX) et observées au microscope électronique à balayage (MEB) en mode d'électrons rétrodiffusés.

##### V.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par la diffraction des rayons X est menée dans le but d'identifier les différents produits formés lors de l'élaboration de ce composite. Les résultats obtenus sont donnés par le spectre de diffraction de la figure V.7. L'analyse révèle la présence de trois composés :

- deux (02) nouveaux produits : le siliciure d'aluminium «  $\text{Al}_{3,21}\text{Si}_{0,47}$  » (JCPDS 041-1222) dont la structure n'a pas été précisée et le siliciure de magnésium «  $\text{Mg}_2\text{Si}$  » (JCPDS 035-0773) de structure CFC. Ces deux composés sont des précipités.
- l'aluminium (JCPDS 04-0787) de structure CFC.

Le spectre de diffraction de cet échantillon nous montre également qu'aucun polytype correspondant au carbure de silicium n'est apparu lors de cette analyse, malgré que la teneur en SiC de départ était de 20%. Cela signifie que les particules du carbure de silicium ne sont pas incorporées dans la matrice d'aluminium liquide en raison de leur mauvais mouillage.



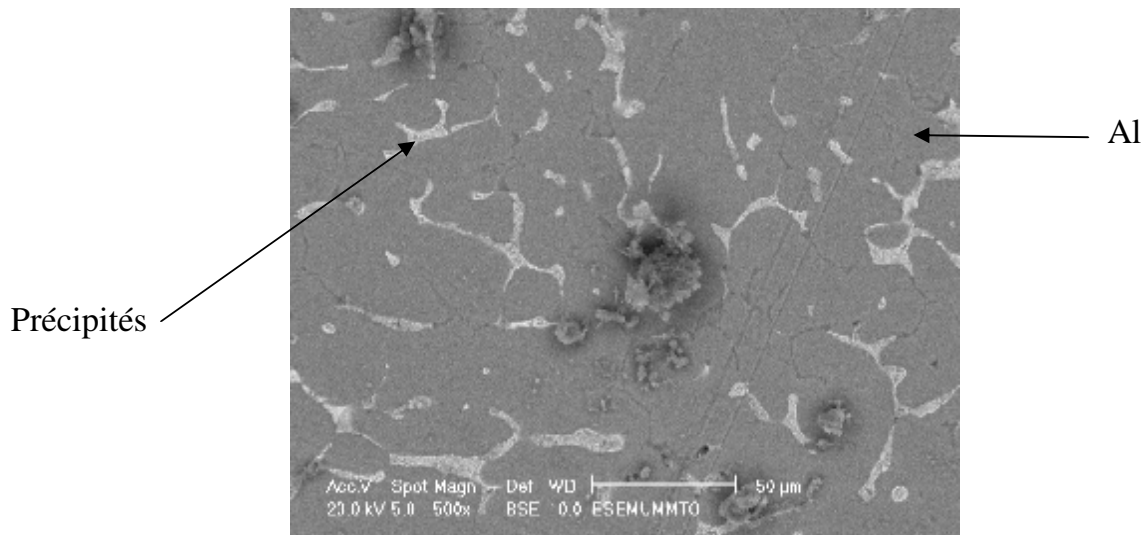
**Figure V.7:** Spectre de diffraction du composite Al-SiC élaboré par incorporation

#### V.4.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour confirmer les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, une analyse par la microscopie électronique à balayage est menée.

##### V.4.2.1. Micrographie

La figure V.8 représente la micrographie de l'échantillon élaboré par la technique de l'incorporation. Celle-ci est obtenue à l'aide du microscope électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés (BSE). En observant cette micrographie, on voit clairement qu'aucune particule du carbure de silicium n'est observée. La structure correspond à celle d'un matériau monolithique (matrice d'aluminium transpercée par des précipités) non pas à celle d'un matériau composite (matrice + renfort). Ce résultat confirme très bien ceux obtenus par la diffraction des rayons X (DRX).



**Figure V.8 :** Micrographie du composite Al-SiCp élaboré par la technique de l'incorporation.

## Conclusion

D'après les résultats obtenus, on conclure qu'il est impossible d'élaborer des composites Al-SiC spontanément à une température de 900°C même sous atmosphère d'argon. La présence de quelques traces d'oxygène provoque la formation d'une couche d'alumine «  $\text{Al}_2\text{O}_3$  » autour de l'alliage d'aluminium. En effet, cette couche joue le rôle d'une barrière de diffusion entre les particules du carbure de silicium et l'alliage d'aluminium liquide d'où la mauvaise mouillabilité entre ces derniers. Pour surmonter cela, il est nécessaire de trouver un moyen pour éliminer cette couche d'alumine ou bien pour éviter sa formation.

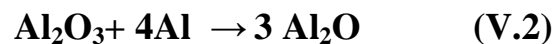
## V. 5. Amélioration du mouillage

La mouillabilité est définie comme l'aptitude de la surface d'un matériau solide à se laisser mouiller par les liquides. Elle est favorisée par la formation des liaisons chimiques fortes à l'interface liquide-solide. Comme nous l'avons vu à la partie une de ce chapitre, les composites Al-SiC souffrent de la mauvaise mouillabilité entre les particules du carbure de silicium et la matrice d'aluminium. D'après les analyses EDS-X, nous avons constaté que cette mauvaise mouillabilité est due à la présence de quelques traces d'oxygène. Ce dernier provoque l'oxydation de la matrice

d'aluminium par la formation d'une fine couche d'alumine qui empêche ainsi le contact direct entre l'aluminium « Al » liquide et les particules du carbure de silicium « SiC ». De ce fait, il est nécessaire de trouver un moyen pour éliminer cette couche d'alumine ou bien pour éviter sa formation. Dans cette partie sont présentées les différentes méthodes que nous avons utilisées.

### V. 5.1. Traitement à haute température (1200°C)

Une des méthodes que nous avons employée pour améliorer le mouillage est le traitement à haute température (1200°C). D'après J. P. Rocher et all [49]. à des températures supérieures à 900°C, l'aluminium réagit avec l'alumine, suivant la réaction V.2, pour donner naissance au Al<sub>2</sub>O.



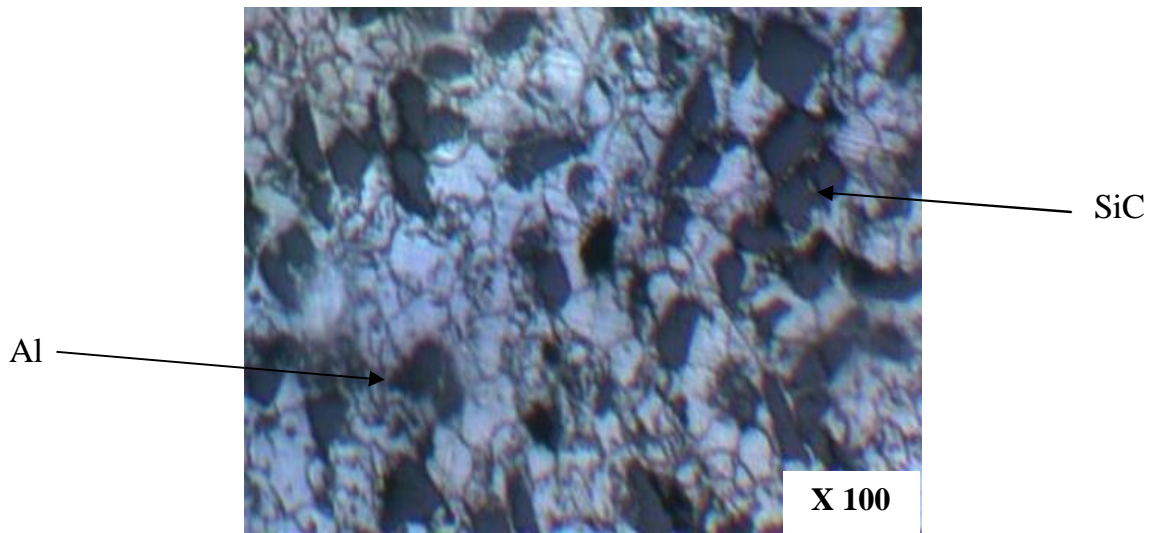
À ces températures, Al<sub>2</sub>O se volatilise et disloque la couche d'alumine, permettant ainsi un contact direct entre l'aluminium et le carbure de silicium.

De ce fait, un mélange constitué de 20%, en masse, de SiC et 80%, en masse, de poudre d'aluminium est préparé, homogénéisé, pendant 15 minutes dans un turbulot, puis compactée à 300 MPa. La pastille obtenue est ensuite frittée, à une température de 1200°C, sous atmosphère protectrice (argon), et maintenue à cette température pendant une heure (1h). La vitesse de chauffe et de refroidissement est fixée à 15°C/min. Après frittage, l'échantillon est poli et observé au microscope optique (MO) et à balayage (MEB).

#### a. Analyse par la microscopie optique (MO)

La figure V.9 représente la microstructure du composite Al-SiCp élaboré par frittage en phase liquide à une température de 1200°C. La micrographie montre des particules de carbure de silicium, de forme polyédrique et de couleur sombre, incrustées dans la matrice de l'alliage d'aluminium qui apparaît en clair. Une porosité

de couleur noire est aussi révélée, probablement due à la volatilisation d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ces pores se retrouvent beaucoup plus à l'interface Al-SiCp.

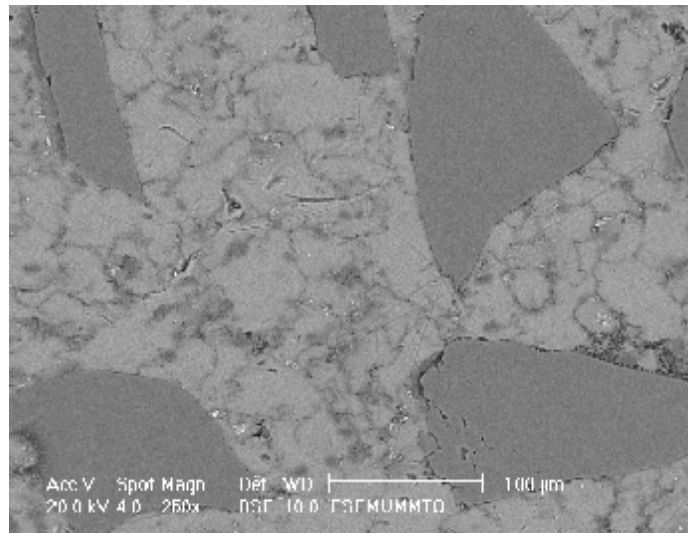


**Figure V.9.** Micrographie optique du composite Al-SiCp fritté à 1200°C

#### **b. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)**

Pour mieux étudier l'interface Al-SiCp, une analyse par microscopie électronique à balayage à l'aide des électrons rétrodiffusés (BSE) a été effectuée. La micrographie obtenue est donnée par la figure V.10.

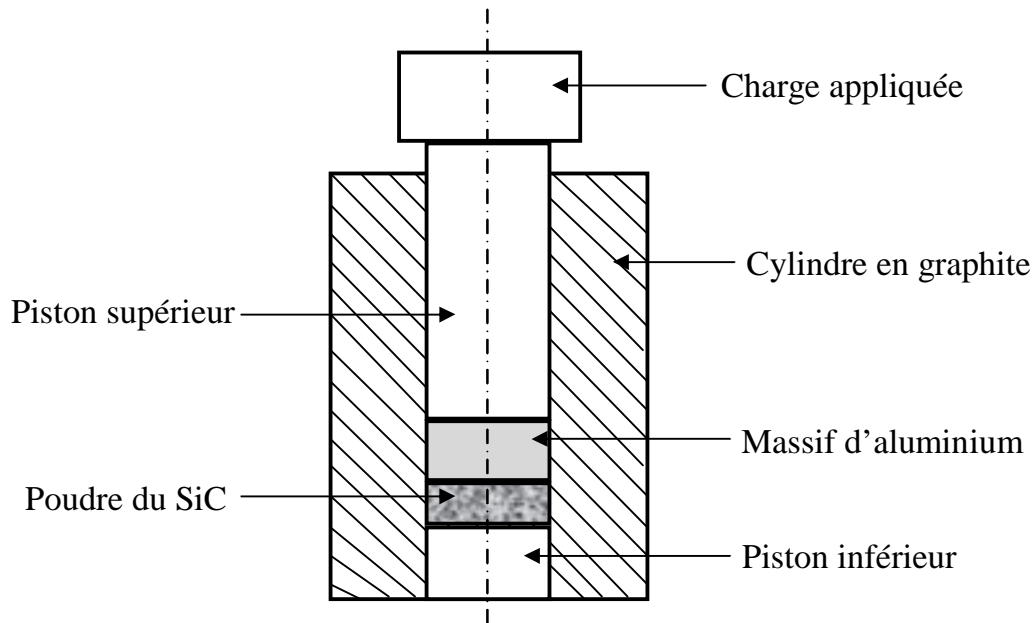
Cette analyse nous permet d'observer le carbure parfaitement incrusté dans la phase liante. Une bonne adhérence au niveau de l'interface est remarquée ce qui améliore la qualité du matériau composite.



**Figure V.10.** Micrographie électronique du composite Al-SiCp fritté à 1200°C

### V. 5.2. Influence de la pression

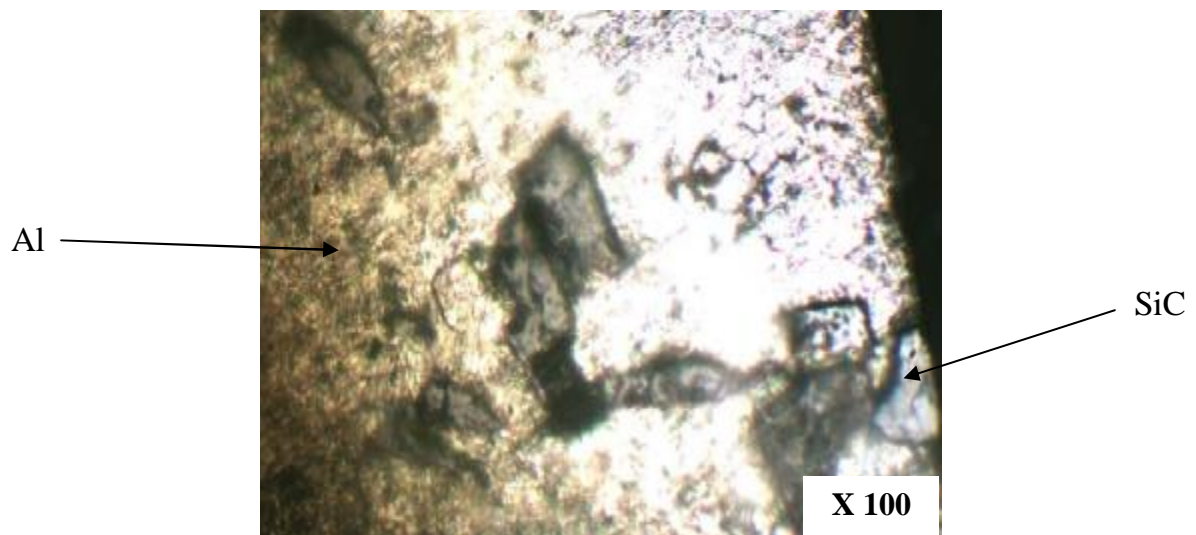
Cette méthode consiste à utiliser une pression lors de l'élaboration de ce composite. Celle-ci a pour but de forcer la pénétration du métal liquide entre les vides laissés par les particules du carbure de silicium, on parle alors d'infiltration sous pression mécanique. La figure V.11 présente le principe de cette technique. Un massif d'alliage d'aluminium, 80% en masse, est placé au dessus de 20% de poudre du carbure de silicium tassée dans un creuset cylindrique en graphite. Le creuset est constitué d'un corps cylindrique et de deux pistons entre lesquels sont placée la poudre et le massif à faire fondre. L'ensemble massif-poudre est soumis à une pression mécanique par l'intermédiaire du piston supérieur et introduit au four pour un chauffage à une température de 700°C. Cette méthode nous a permis d'obtenir le composite Al-SiC. Ce résultat signifie que la couche d'oxyde d'aluminium «  $Al_2O_3$  », empêchant l'aluminium liquide de s'écouler vers les particules du carbure de silicium, est disloquée sous l'effet de la pression appliquée ce qui assure un contact direct métal-carbure. L'échantillon obtenu est ensuite poli et caractérisé par microscopie optique (MO) et électronique à balayage (MEB).



**Figure V. 11.** Principe de la technique de l'infiltration sous pression mécanique

#### a. Analyse par la microscopie optique (MO)

L'observation de cet échantillon au microscope optique (figure V.12) fait apparaître des particules du carbure de silicium « SiC », de couleur grise et de forme polyédrique, bien incrustées dans la matrice d'alliage d'aluminium.

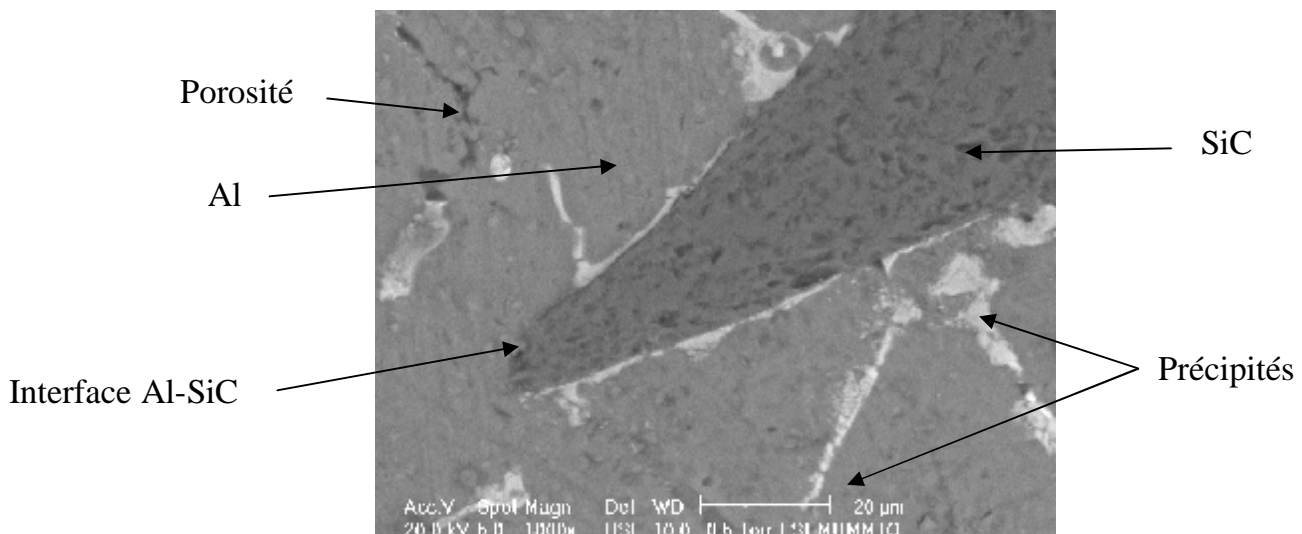


**Figure V.12.** Micrographie optique du composite Al-SiCp élaboré sous pression

### b. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour mieux étudier l'interface Al-SiCp, une analyse par microscopie électronique à balayage à l'aide des électrons rétrodiffusés (BSE) a été effectuée. La micrographie obtenue est donnée par la figure V.13.

Celle-ci montre clairement que la particule du carbure de silicium « SiC » adhère bien à la matrice d'aluminium. En effet, l'interface dénuée de porosité ou fissures est le résultat d'un bon mouillage entre la matrice en fusion et le carbure solide. Nous remarquons que la phase secondaire (précipités) contenue dans l'alliage d'aluminium a tendance à s'intercaler, en film mince, entre l'aluminium et le carbure. Ceci est probablement dû à un meilleur mouillage du carbure par cette phase.



**Figure V.13.** Micrographie électronique du composite Al-SiCp élaboré sous pression

### V. 5.3. Traitement aux fluorures

La littérature montre que plusieurs fluorures ont été utilisés pour améliorer la mouillabilité du carbure de silicium par l'aluminium liquide, en voici quelques uns :  $K_2TiF_6$ ,  $K_3TaF_7$  et  $K_2ZrF_6$ . Ces fluorures permettent la dissolution de la pellicule d'alumine et l'avancée du front liquide à travers les pores qui se remplissent de métal en fusion. Dans notre travail, nous avons utilisé l'hexafluorozirconate de Potassium ( $K_2ZrF_6$ ) fourni par A. Johnson Matthey Company. Sa solubilité maximale dans l'eau,

selon le fournisseur, est de : 15g/l à 20°C et 250g/l à 100°C et sa température de fusion est de 840°C.

Le procédé au  $K_2ZrF_6$  a été développé dans l'espoir que les fluorures qu'il met en jeu se comportent comme des flux désoxydants vis-à-vis de l'aluminium. Ces fluorures ont été décrits par Lundin, qui a utilisé un traitement semblable pour favoriser le mouillage de feuillards d'acier par l'aluminium, comme étant les produits de la réaction entre l'aluminium et le fluorure  $K_2ZrF_6$  selon la réaction [61]:



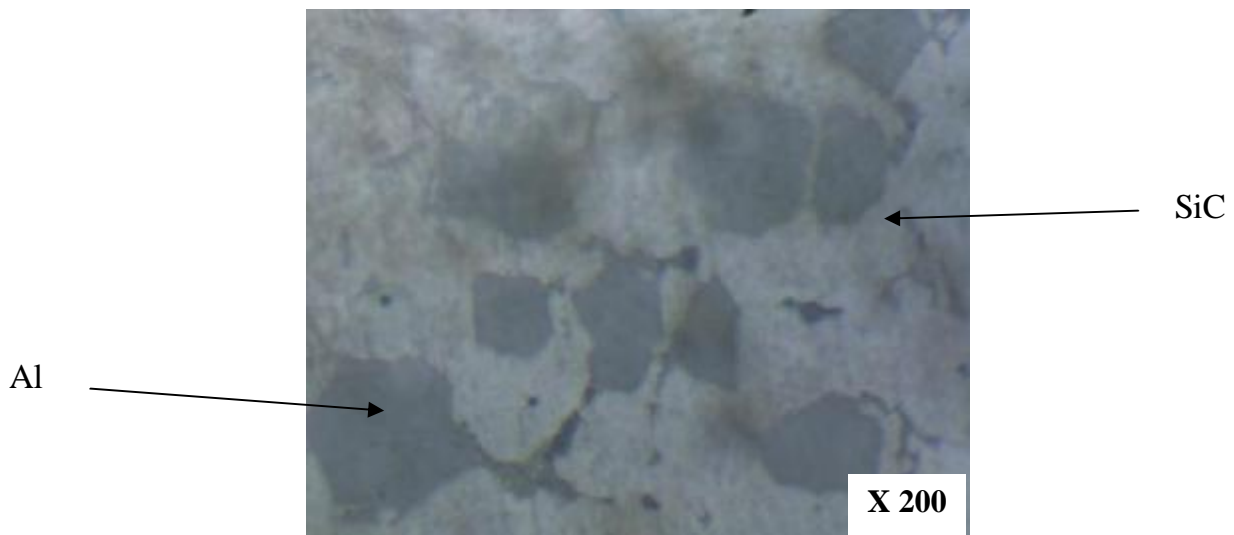
J.P. Rocher et al. étaient les premiers à appliquer ce procédé pour améliorer la mouillabilité entre des préformes en céramiques et l'aluminium liquide. Ces auteurs ont montré qu'un traitement de surface à base de  $K_2ZrF_6$  permet d'améliorer la mouillabilité des renforts du SiC dans l'aluminium liquide à basses températures (l'angle de contact chute de 165° jusqu'aux environ 50° à 60° aux températures proches de 660°C) [49].

Le principe du traitement consiste à faire déposer une petite pellicule de  $K_2ZrF_6$  (quelques milligrammes par  $cm^2$ ) sur la surface des particules du carbure de silicium. Pour cela, dans un bécher contenant 50ml d'eau à 100°C, nous avons versé 0,75g de  $K_2ZrF_6$  afin de préparer une solution aqueuse. Une fois  $K_2ZrF_6$  dissout, une quantité du carbure de silicium est immergée dans la solution. Le bécher est ensuite placé dans un four à 100°C pour évaporer le solvant (eau) et sécher les particules du carbure de silicium. Après traitement les particules sont introduites dans la matrice d'alliage d'aluminium en fusion. Après refroidissement de l'ensemble, nous avons découpé et poli un échantillon qui est observé au microscope optique et électronique pour mettre en évidence l'action du  $K_2ZrF_6$ .

#### **a. Analyse par la microscopie optique (MO)**

La micrographie de la figure V.14 représente la microstructure de l'échantillon élaboré avec les particules du SiC traitées par le  $K_2ZrF_6$ . Celle-ci révèle la matrice en alliage d'aluminium dans laquelle sont incrustées les particules du carbure de silicium.

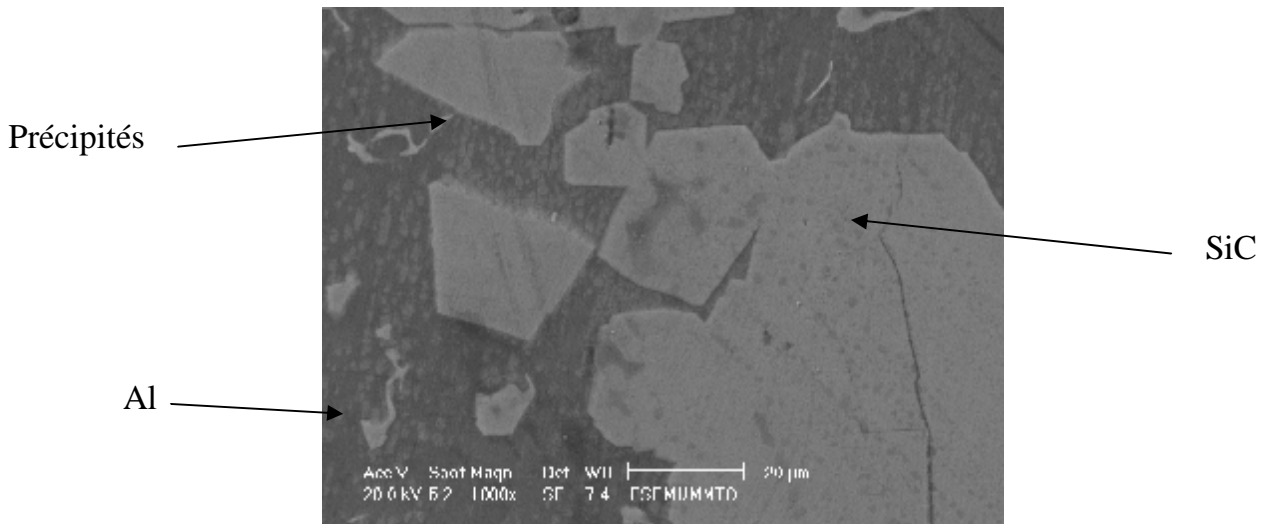
La présence de ces particules montre une influence positive de l'hexafluorozirconate de potassium sur la mouillabilité. La couche d'alumine «  $\text{Al}_2\text{O}_3$  » semble avoir été rompue pour laisser place à l'alliage liquide pour rentrer en contact direct avec le carbure. Pour confirmer ce résultat une observation au microscope électronique à balayage (MEB), en mode électron rétrodiffusés, a été effectuée.



**Figure V.14.** Micrographie optique du composite Al-SiC élaboré après traitement au  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$

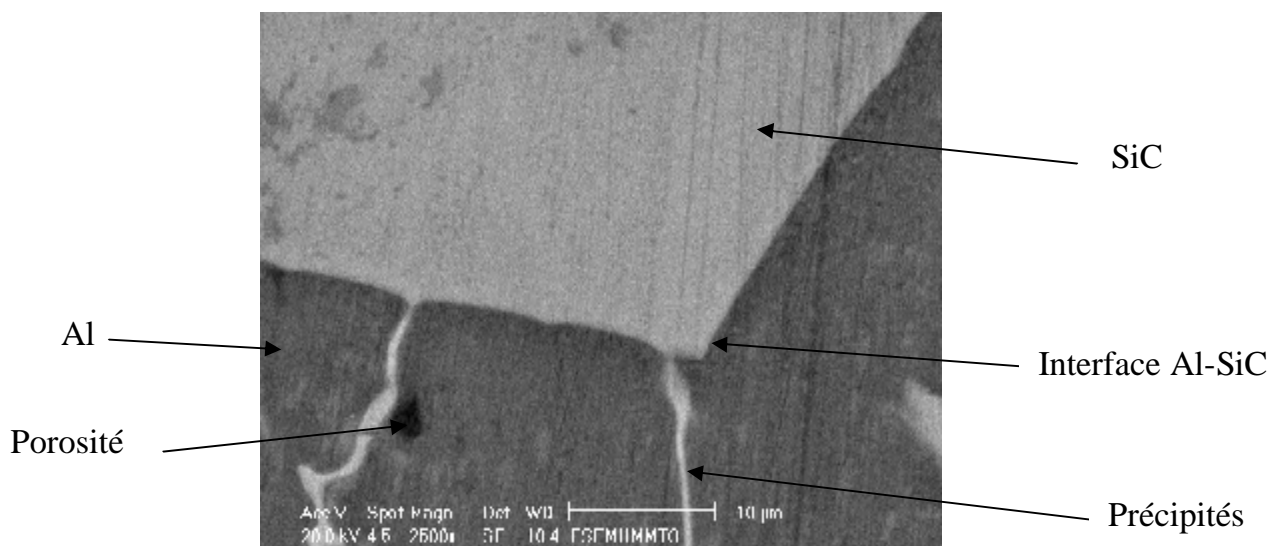
### **b. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)**

La figure V.15 montre la micrographie du composite Al-SiC élaboré après dépôt en surface des particules du composé  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ . Cette analyse nous permet d'observer le carbure parfaitement incrusté dans la phase liante. Une bonne adhérence au niveau de l'interface est remarquée ce qui améliore la qualité du matériau composite.



**Figure V.15.** MEB du composite Al-SiCp élaboré après traitement au  $K_2ZrF_6$

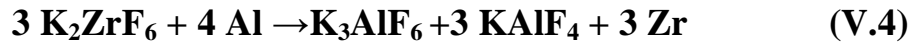
La figure V.16 montre une interface SiC-Al agrandie à 2500 fois. Cette figure montre bien une interface continue sans formation de nouvelle phase ni de pores. Ainsi l'angle de mouillage Al-SiC diminue à mesure que la quantité de  $K_2ZrF_6$  déposée sur les particules de SiC augmente.



**Figure V.16.** Interface Al-SiCp traitée par  $K_2ZrF_6$

L'amélioration de l'adhérence de l'aluminium sur les carbures SiC s'explique par l'élimination de la couche d'alumine à l'interface. En effet, l'hexafluorozirconate

de potassium ( $K_2ZrF_6$ ), déposé à la surface des particules de SiC réagit avec l'aluminium selon les réactions suivantes :



Ces deux réactions donnent naissance au composé  $K_3AlF_6$  qui dissout à son tour la pellicule d'oxyde d'aluminium.

La disparition de l'alumine à l'interface solide-liquide permet ainsi à l'aluminium de rentrer en contact direct avec les particules du carbure.

### ✓ Mécanisme de l'amélioration de la mouillabilité du SiC par l'aluminium

Le mécanisme réactionnel à la base du mouillage dans le cas de ce procédé se déroule en trois étapes [50, 62, 63] qui expliquent la destruction de la couche d'alumine par réaction avec  $K_2ZrF_6$  et sa dissolution complète en présence de  $K_3AlF_6$ .

#### 1- Dislocation de la couche d'alumine

Quand les particules traitées au  $K_2ZrF_6$  pénètrent dans le bain d'aluminium liquide sous air la première réaction qui se produit est celle entre les espèces fluorées et la couche d'alumine. D'après le diagramme de phases du système binaire KF-ZrF<sub>4</sub> (voir annexe), le  $K_2ZrF_6$  passe en partie à l'état liquide selon une réaction péritectique à 587°C donnant naissance à un mélange d'une phase liquide L (KF,ZrF<sub>4</sub>) et du solide  $K_3ZrF_7$  (composé défini).



La réaction entre les espèces fluorées et l'alumine s'écrit alors :



$$\Delta G^\circ = - 282,6 \text{ kJ/mol à } 700^\circ\text{C.}$$

où la notation " $6KF.4AlF_3$ " représente le mélange du liquide cryolithique, L (KF,  $AlF_3$ ) et la phase solide  $K_3AlF_6$ , aux températures d'élaboration.

La zircone formée par la réaction (V.3) réagit de suite avec l'aluminium liquide :

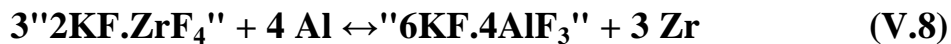


$$\Delta G^\circ = -1,8 \text{ kJ/mol à } 700^\circ\text{C}$$

Suite aux réactions (V.6) et (V.7), la pellicule d'alumine se disloque à 700-800°C.

## 2- Dissolution de la couche d'alumine

Dans la deuxième étape, comme la pellicule d'alumine s'est disloquée à 700-800°C, suite aux deux réactions précédentes, le contact entre l'aluminium liquide et les espèces fluorées du  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  non consommé s'opère selon la réaction exothermique suivante :



$$\Delta H = - 306,4 \text{ kJ/mol à } 700^\circ\text{C}$$

Le mélange de fluorures doubles,  $''6\text{KF.4AlF}_3''$ , peut alors dissoudre totalement la pellicule d'alumine dès 520°C, comme le suggère la section verticale  $''6\text{KF.4AlF}_3'' - \text{Al}_2\text{O}_3$  (voir annexe) du diagramme de phases du système ternaire réciproque  $\text{KF.AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$  (voir annexe).

## 3- Augmentation locale de la température

Le zirconium libéré en solution réagit avec l'aluminium en excès selon la réaction (V.9). Il y a alors formation d'intermétalliques et dégagement de chaleur.



$$\Delta H = - 487,2 \text{ kJ/mol à } 700^\circ\text{C}$$

Les réactions exothermiques (V.8) et (V.9) ont lieu simultanément : il y a alors élévation locale de la température à l'interface métal liquide/renfort.

L'exothermicité des réactions (V.8) et (V.9) contribue à la diminution de l'angle de mouillage  $\theta$ .

### Conclusion générale

Ce travail avait comme objectif l'étude d'un composite à matrice d'aluminium renforcée par des particules du carbure de silicium élaboré par la technique de l'infiltration spontanée à la température de 900°C.

À la fin de l'opération d'élaboration, il a été constaté un mauvais mouillage du SiC par l'aluminium en raison d'une couche d'alumine qui s'interpose à l'interface solide/liquide. La bibliographie rapporte que beaucoup de chercheurs s'accordent à dire que l'alumine qui se forme inévitablement aux interfaces empêche toute interdiffusion solide/liquide et limite le mouillage.

La technique de frittage en phase liquide a été appliquée pour améliorer le contact Al/SiC par compression à froid et assurer un bon mouillage des particules du carbure. L'analyse par diffraction des rayons X n'a révélé aucune formation de nouvelles phases. Les observations au MEB ont mis en évidence une adhérence médiocre des particules solides avec la matrice.

L'immersion des particules directement dans le bain du métal en fusion soumis à un brassage n'améliore point la mouillabilité de la céramique SiC par l'aluminium. La diffraction des rayons X ne révèle aucun polytype correspondant au carbure de silicium SiC.

À travers ces résultats il semble que le type de SiC utilisé n'est pas mouillé par l'aluminium en fusion à la température de 900°C. Des microanalyses EDS-X ont révélé la présence d'une certaine quantité d'oxygène aux interfaces ce qui nous a amené à penser à l'existence d'une fine couche d'alumine qui se ségrège à l'interface et empêche ainsi le contact direct entre les particules du carbure de silicium et la phase liquide.

Pour éliminer la couche d'alumine et améliorer ainsi le mouillage, trois méthodes sont appliquées, à savoir : le traitement à 1200°C, l'application d'une pression ainsi que le traitement des particules du carbure de silicium par de

## Conclusion générale

---

l'hexafluorozirconate de potassium ( $K_2ZrF_6$ ). L'observation des échantillons obtenus à l'aide du microscope électronique à balayage a révélé une adhérence parfaite entre la matrice d'aluminium et les particules du carbure de silicium pour les trois échantillons, témoignant ainsi d'un bon mouillage.

Ainsi, il a été possible d'assurer un bon mouillage du carbure SiC par l'aluminium ce qui a permis l'obtention d'un composite avec une bonne adhésion interfaciale Carbure-liant.

## Références bibliographiques

- [1]. M. Rosso : Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties. *Journal of Materials Processing Technology* 175, pp. 364–375, 2006.
- [2]. S. Dermarkar : Matériaux composites à matrice métallique. *Techniques de l'Ingénieur*, M 250, 2001.
- [3]. J. Masounave, N. Villar : Elaboration des composites à particules. *Techniques de l'Ingénieur*, M 2448, 2001.
- [4]. J. W. Kaczmar, K. Pietrzak, W. Wlosinski : The production and application of metal matrix composite materials. *Journal of Materials Processing technology* 106, pp. 58-67, 2000.
- [5]. C. Suryanarayana: Structure and properties of nanocrystalline materials. *Bull. Mater. Sci*, Vol. 17, No. 4, pp. 307-34, 1994.
- [6]. A. Kremer : Etude du choix structurel d'outils coupants en diamant revêtu ou polycristallin massif pour l'usinage compétitif et environnemental des composites à matrice métallique et renfort céramique particulaire (CMMp Al/SiC). *École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers*, Paris, 2009.
- [7]. M. Montoya-Dávila, M.A. Pech-Canul, M.I. Pech-Canul: Effect of bi- and trimodal size distribution on the superficial hardness of Al/SiCp composites prepared by pressureless infiltration. *Powder Technology* 176, pp 66–71, 2007.
- [8]. S. Ren, X. He, Xuanhui Qu, Y.Li: Effect of controlled interfacial reaction on the microstructure and properties of the SiCp/Al composites prepared by pressureless infiltration. *Journal of Alloys and Compounds* 455, pp 424–431, 2008.
- [9]. L.A. Dobrzański, M. Kremzer, A.J. Nowak, A. Nagel: Composite materials based on porous ceramic preform infiltrated by aluminium alloy. *Archives of Materials Science and Engineering*, vol 20, pp 95-98, 2007.
- [10]. M. Eudier : *Métallurgie des poudres*. *Techniques de l'Ingénieur*, M 860.

## *Références bibliographiques*

---

- [11]. H. Wanga, R. Zhanga, X. Hua, C. A. Wang, Y. Huang: Characterization of a powder metallurgy SiC/Cu–Al composite. *Journal of materials processing technology* 197, pp 43–48, 2008
- [12]. C. Suryanarayana: Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* 46, pp 1-184, 2001.
- [13]. A. Frachon: Modélisation et Simulation Numérique de la Compression en Matrice de Poudres Métalliques. Institut National Polytechnique de Grenoble.
- [14]. D. B. Assollant, M. Soustelle, C. Monty, H. Pastor, J.M. Chaix : Chimie-physique du frittage. Hermes, Paris 1993.
- [15]. A.M. Hassan, A Alrashdan, Mohammed T. Hayajneh, A.T. Mayyas: Wear behavior of Al–Mg–Cu–based composites containing SiC particles. *Tribology International* 42, pp 1230–1238, 2009.
- [16]. S. K. Ghosh, P. Saha: Crack and wear behavior of SiC particulate reinforced aluminium based metal matrix composite fabricated by direct metal laser sintering process. *Materials and Design* 32, pp 139–145, 2011.
- [17]. H. L. Doussal : Céramiques : Céramiques réfractaires.
- [18]. J. Botsoa: Synthèse de nanostructures de carbure de silicium et étude de leurs propriétés optiques. Institut national des sciences appliquées, Lyon, 2008.
- [19]. S. Mahdjoub : Elaboration et étude des couches minces du carbure de silicium. Université mentouri constantine, 2010.
- [20]. J. Lefevre: Etude des effets d’irradiation dans le polytype cubique du carbure de silicium par les techniques spectroscopiques de photoluminescence et de résonance paramagnétique électronique. Ecole Polytechnique, Palaiseau , 2008.
- [21]. Z.H. Zhang, F.C Wang, J.Luo, S.K Lee, L.Wang: Microstructures and mechanical properties of spark plasma sintered Al–SiC composites containing high volume fraction of SiC. *Materials Science and Engineering A* 527, pp 7235–7240, 2010.
- [22]. J-C Lee, J-P. Ahn, J-H. Shim, Z. Shi, H-I. Lee: Control of the interface in SiC/Al composites. *Scripta Materialia*, Vol. 41, No. 8, pp. 895–900, 1999.

## *Références bibliographiques*

---

- [23]. W.Q. Song, P. Krauklis, A.P. Mouritz, S. Bandyopadhyay: The effect of thermal ageing on the abrasive wear behaviour of age-hardening 2014 Al/SiC and 6061 Al/SiC composites. *Wear* 185, pp 125-130, 1995.
- [24]. Y. Sahin: Preparation and some properties of SiC particle reinforced aluminium alloy composites. *Materials and Design* 24, pp 671–679, 2003.
- [25]. M. Gu, Y. Jin, Z. Mei, Z. Wu, R. Wu: Effects of reinforcement oxidation on the mechanical properties of SiC particulate reinforced aluminum composites. *Materials Science and Engineering A252*, pp 188–198, 1998.
- [26]. A. McLean, H. Soda, Q. Xia , A. K. Pramanick, A. Ohno.C, G. Motoyasu, T. Shim, S. A. Gedeon, T. North: SiC particulate-reinforced, aluminium matrix composite rods and wires produced by a new continuous casting route. *Composites Part A* 28A, pp 153-162, 1997.
- [27]. R.N. Rao, S. Das: Effect of matrix alloy and influence of SiC particle on the sliding wear characteristics of aluminium alloy composites. *Materials and Design* 31, pp 1200–1207, 2010.
- [28]. C. He, Q. Zhou, J. Liu, X. Geng, Q. Cai: Effect of size of reinforcement on thickness of anodized coatings on SiC/Al matrix composites. *Materials Letters* 62, pp 2441–2443, 2008.
- [29]. Y.X. Lu, C.S. Lee, R.K.Y. Li, J.K.L. Lai: The effect of cold rolling on the dynamic mechanical responses of SiCp/Al composites. *Journal of Materials Processing Technology* 91, pp 215–218, 1999.
- [30]. R.D. Evans , J.D. Boyd: Near-interface microstructure in a SiC/Al composite. *Scripta Materialia* 49, pp 59–63, 2003.
- [31]. S. Nagarajan, B. Dutta, M.K. Surappa: The effect of SiC particles on the size and morphology of eutectic silicon in cast A356/SiCp composites. *Composites Science and Technology* 59, pp 897-902, 1999.
- [32]. Q. Yanming, Z. Zehua: Tool wear and its mechanism for cutting SiC particle-reinforced aluminium matrix composites. *Journal of Materials Processing Technology* 100, pp 194-199, 2000.

## *Références bibliographiques*

---

- [33]. T.P.D. Rajan, R.M. Pillai, B.C. Pai, K.G. Satyanarayana, P.K. Rohatgi : Fabrication and characterisation of Al–7Si–0.35Mg/fly ash metal matrix composites processed by different stir casting routes. *Composites Science and Technology* 67, pp 3369–3377, 2007.
- [34]. Processing of advanced Al/SiC particulate metal matrix composites under intensive shearing – A novel Rheo-process. : Part A 40, pp 144–151, 2009.
- [35]. S. Wilson, A.T. Alpas: Effect of temperature on the sliding wear performance of Al alloys and Al matrix composites. *Wear* 196, pp 270-278, 1996.
- [36]. M. Gupta, M.K. Surappa, S. Qin: Effect of the interfacial characteristic on the failure-mechanism mode of the SiC reinforced Al based metal- matrix composite. *Journal of Materials Processing Technology* 67, pp 94-99, 1997.
- [37]. G. Papakaliatakis: Computation study of crack growth in SiC-Al composites. *Mathematical and Computer Modelling* 42, pp 799-808, 2005.
- [38]. Y. Z. guo, L. S.guo Damage analysis of particle reinforced metal matrix composite by ultrasonic method. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 16, pp 652-655, 2006.
- [39]. C.S. Shin, J.C. Huang : Effect of temper, specimen orientation and test temperature on the tensile and fatigue properties of SiC particle reinforced PM 6061 alloy. *International Journal of Fatigue* 32, pp 1573–1581, 2010.
- [40]. T. Iseki, T. Kameda and T. Muruyama, *J. Mater. Sci.* 19, pp 1692, 1984.
- [41]. D. J. Lee, M. D. Vaudin, C. A. Handwerker and U. A. Kattner: *Proceedings of the Conference of Materials Research Society*, Vol. 120, pp. 357, 1988.
- [42]. H. J. Rack: *Proceedings of the Conference of Dispersion Strengthened Aluminium Alloys*, edited by Y. M. Kim and W. M. Grith (TMS, Warrendale, PA, 1988), pp. 649.
- [43]. S. R. Nutt: in *Proceedings of the Conference on Interfaces in Metal Matrix Composites*, edited by A. K. Dhingra and S. G. Fishman (TMS, Warrandale, PA, 1986), pp. 157.
- [44]. S. R. Nutt and R. W. Carpenter, *Mater. Sci. Eng.* 75, pp 169, 1985.

## *Références bibliographiques*

---

- [45]. M.I. Pech-Canul, R.N. Katz, And M.M. Makhlof: Optimum Parameters for Wetting Silicon Carbide by Aluminum Alloys. Metallurgical And Materials Transactions A, Vol. 31A, 565-572, February 2000.
- [46]. T. P. D. Rajan, R. M. Pillai , B. C. Pai : Review Reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites. Journal Of Materials Science 33, pp 3491-3503, 1998.
- [47]. A. Alonso, A. Pamies, J. Narciso, C. G. Cordovilla, E. Louis : Evaluation of the Wettability of Liquid Aluminum with Ceramic Particulates (SiC, TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by Means of Pressure Infiltration. Metallurgical Transactions A, Vol. 24A, 1423-1431, June 1993.
- [48]. E.E.S. Moraes, M.L.A. Graça, C.A.A. Cairo: Study Of Aluminium Alloys Wettability On SiC Preform. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 à 19 de Novembro de 2006.
- [49]. N. Sobczak, M. Ksiazek, W. Radziwill, J. Morgiel, W. Baliga, L. Stobierski: Effect Of Titanium On Wettability And Interfaces In The Al/SiC System. Proc. Int. Conf. High Temperature Capillarity, Cracow, Poland, 29 June – 2 July 1997.
- [50]. J. P. Rocher, J. M. Quenisset, R. Naslain : Wetting improvement of carbon or silicon carbide by aluminium alloys based on a K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> surface treatment: application to composite material casting. Journal Of Materials Science 24, pp 2697-2703, 1989.
- [51]. E. Candan: Effect of Alloying Elements to Aluminium on the Wettability of Al/SiC System. Turkish J. Eng. Env. Sci. 26, pp 1-5, 2002.
- [52]. K. W. Moon and D. J. Lee: J. Korean Inst. Met. Mater. 30, 1992.
- [53]. N. L. Han, Z. G. Wang , G. D. Zhang: Effect Of Reinforcement Size On The Elevated-Temperature Tensile Properties And Low-Cycle Fatigue Behavior Of Particulate SiC/Al Composites. Composites Science and Technology 57, pp 1491-1499, 1997.
- [54]. S. Min: Effects of volume fraction of SiC particles on mechanical properties of SiC/Al composites. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19, pp 1400-1404, 2009.

## *Références bibliographiques*

---

- [55]. Z. Gnjidic, D. Bozic, M. Mitkov: The influence of SiC particles on the compressive properties of metal matrix composites. *Materials Characterization* 47, pp 129–138, 2001.
- [56]. S.C. Tjong, Z.Y. Ma: High-temperature creep behaviour of powder-metallurgy aluminium composites reinforced with SiC particles of various sizes. *Composites Science and Technology* 59, pp1117-1125, 1999.
- [57]. Y. Sahin, V. Kilicli: Abrasive wear behaviour of SiCp/Al alloy composite in comparison with ausferritic ductile iron. *Wear* 271, pp 2766–2774, 2011.
- [58]. S. Kumar, V. Balasubramanian: Effect of reinforcement size and volume fraction on the abrasive wear behavior of AA 7075Al/SiCp P/M composites - A statistical analysis. *Tribology International* 43, pp 414–422, 2010.
- [59]. S.-Y. Sheu, S.-J. Lin, Particle size effect on the abrasion wears of 20 vol.% SiCp/7075 Al composites, *Scripta Mater.* 35, pp 1271–1276, 1996.
- [60]. S. Kassim Al-Rubaie, N.H. Yoshimura, M.B.J. Daniel, Two-body abrasive wear of Al–SiC composites, *Wear* 233–235 pp 444–454, 1999.
- [61]. B. Hallstedt, Z.K. Liu, J. Agren, *Mater. Sci. Eng. A*129, pp 135–145, 1990.
- [62]. S.Schamm : Sur l'élaboration des composites SiC/Al par le procédé au  $K_2ZrF_6$  – Bases physico-chimiques et incidence sur la résistance des fibres », thèse de l'université de Bordeaux I, n° 302, 1989.
- [63]. S.Schamm, J.P.Rocher, R.Naslain : Physicochemical aspects of  $K_2ZrF_6$  process allowing the spontaneous infiltration of SiC (or C) preforms by liquid aluminium. *J. of Mat. Sc.*, ECCM-3, Bordeaux, AD. A.R.Bunsell, P.Lamick, A.Massiah, Elsevier, 1989.

Pattern : 00-004-0787

Radiation = 1.540598

Quality : High

Al  
Aluminum  
Aluminum, syn

2th	i	h	k	l
38.473	100	1	1	1
44.740	47	2	0	0
65.135	22	2	2	0
78.229	24	3	1	1
82.438	7	2	2	2
99.081	2	4	0	0
112.045	8	3	3	1
116.573	8	4	2	0
137.462	8	4	2	2

Lattice : Face-centered cubic  
S.G. : Fm3m (225)

Mol. weight = 26.98  
Volume [CD] = 66.40

a = 4.04940

Dx = 2.699

Z = 4

l/lcor = 3.62

**Color:** Light gray metallic  
**Sample preparation:** The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA.  
**Analysis:** The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference).  
**Temperature of data collection:** Pattern taken at 25 C.  
**General comments:** Mineral species of doubtful validity, *Am. Mineral.*, **65** 205 (1980).  
**Data collection flag:** Ambient.

Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 11 (1953)  
CAS Number: 7429-90-5

Radiation : CuKα1  
Lambda : 1.54056  
SS/FOM : F9= 93(0.0108,9)

Filter : Beta  
d-sp : Not given

Pattern : 00-049-1623

Radiation = 1.540598

Quality : Questionable

SIC  
  
Silicon Carbide

2th	l	h	k	l
37.490	15			
44.029	100	2	0	0
64.378	41	2	2	0
77.400	18	3	1	1
81.505	2	2	2	2
98.345	7	4	0	0
111.302	6			
115.863	10			

Lattice : Face-centered cubic  
S.G. : Fm3m (225)

Mol. weight = 40.10  
Volume [CD] = 67.92

a = 4.08000

Dx = 3.921

Z = 4

Sample preparation: Prepared by sintering diamond powder with particle size <40µm and Si (18 wt.%) -Ti (2 wt.%) -B alloy powder at 1670-1870 K and 4.5-6.0 GPa for 50-60 seconds.  
Data collection flag: Ambient.

Yao, B., Wang, A., Ding, B., Hu, Z., Geng, Y., Lou, T., Swei, G., J. Mater. Sci. Lett., volume 14, page 931 (1995)

Radiation : CuKa1

Filter : Not specified

Lambda : 1.54050

d-sp : Diffractometer

SS/FOM : F5= 4(0.2200,6)

Pattern : 00-041-1222

Radiation = 1.540600

Quality : Deleted

Al<sub>3.21</sub>Si<sub>0.47</sub>

Aluminum Silicon

2 $\theta$	I	h	k	l
28.380	11			
38.384	100			
44.644	35			
47.246	9			
56.044	5			
65.013	18			
69.039	2			
76.307	2			
78.138	25			
82.344	8			
87.949	3			
94.891	2			
98.988	3			

Lattice : Not assigned

Mol. weight = 99.81

S.G. : (0)

**Sample source or locality:** Sample obtained from Bureau of Analysed Standards (British Chemical Standards), UK.  
**General comments:** Contains the following (wt.%): Cu 0.03, Mg 0.13, Fe 0.41, Mn 0.21, Ni 0.12, Zn 0.29, Pb 0.04, Sn 0.12, Ti 0.06.  
**Reason 'O' quality was assigned:** O assigned because unindexed.  
**Deleted and rejected by:** Delete: mixture of Al & Si; WFM 4/95.  
**Data collection flag:** Ambient.

Acharya, B., Regional Research Laboratory, Bhubaneswar, Orissa, India., ICDD Grant-in-Aid (1990)

Radiation : CuK $\alpha$ 1

Filter : Monochromator crystal

Lambda : 1.54056

d-sp : Diffractometer

External standard : Si

Pattern : 00-029-1127

Radiation = 1.540600

Quality : Calculated

SIC  
  
Silicon Carbide  
Moissanite-4H, syn

Lattice : Hexagonal  
S.G. : P63mc (186)

Mol. weight = 40.10  
Volume [CD] = 82.71

a = 3.08100  
  
c = 10.06100

Z = 4

Dx = 3.220

2th	i	h	k	l
33.550	25	1	0	0
34.757	100	1	0	1
35.671	65	0	0	4
38.151	94	1	0	2
43.298	16	1	0	3
49.775	7	1	0	4
57.296	20	1	0	5
59.996	47	1	1	0
65.714	32	1	0	6
70.523	2	2	0	0
71.235	8	2	0	1
71.785	30	1	1	4
73.349	10	2	0	2
74.990	4	1	0	7
75.536	2	0	0	8
76.824	2	2	0	3
87.681	4	2	0	5
95.083	7	2	0	6
100.266	4	2	1	1
102.314	5	2	1	2
104.487	3	1	1	8
109.820	5	1	0	10
117.360	3	2	1	5
119.992	4	3	0	0
126.059	8	2	1	6
133.431	5	3	0	4
147.040	3	2	0	10

Color: Yellow, black  
Data collection flag: Ambient.

Bind, J., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in-Aid (1977)

Radiation : CuKα  
Lambda : 1.54178  
SS/FOM : F27= 51(0.0108,49)

Filter : Not specified  
d-sp : Calculated spacings

Pattern : 00-004-0756

Radiation = 1.540600

Quality : Blank

SiC  
Silicon Carbide  
Moissanite-51R, syn

Lattice : Rhombohedral  
S.G. : R3m (160)

Mol. weight = 40.10  
Volume [CD] = 1048.20

a = 3.07300  
c = 128.17000

Z = 51

Dx = 3.240  
Dm = 3.218

Footnote for d-spacings and intensities: 1 FeK $\alpha$  radiation and Geiger-counter X-ray spectrometer.  
Analysis: % composition: Si 69.64, C 29.91, Al 0.05, Fe 0.20, Ca 0.16, Mg <0.01.  
Structure: Polytype 51R, formerly type V.  
Data collection flag: Ambient.

2th	i	h	k	l
34.062	50	1	0	7
34.467	20	0	1	11
34.882	20	1	0	13
35.452	30	1	0	
35.744	100	0	1	
36.191	20	1	0	
37.121	10	1	0	
38.101	40	1	0	
38.439	30	0	1	
40.798	10	0	1	
41.584	20	1	0	
41.989	20	0	1	
44.600	10	0	1	
45.790	10	1	0	
53.888	10	1	0	
54.233	10	0	1	
55.660	10	1	0	
57.559	10	1	0	
59.599	50	1	0	
60.026	50	0	1	
61.345	10	1	0	
63.687	10	1	1	
65.186	20	1	1	
66.229	20	1	1	
70.785	10	2	0	2
72.033	50	2	0	
72.675	10	0	1	
73.330	10	1	1	
75.374	10	2	0	
76.084	10	2	0	
79.079	10	2	0	
85.017	10	0	2	
85.950	10	1	0	
88.898	10	1	0	
89.934	10	0	1	
92.094	10	2	0	
95.578	10	2	0	
100.762	10	1	2	14
101.460	20	2	1	
103.040	10	1	0	
104.991	20	0	0	
108.024	10	0	2	
109.716	10	1	0	
110.766	10	1	2	
115.066	10	1	2	
116.471	10	1	0	
118.140	10	2	1	
120.104	10	1	0	
120.781	40	3	0	6
121.702	10	3	0	15
126.138	20	2	1	
126.929	20	1	2	
132.677	10	0	2	
133.943	50	2	0	
135.591	10	3	0	
141.467	10	0	2	
144.413	10	1	0	
146.232	20	0	2	
148.171	20	3	0	
156.351	10	3	0	

Thibault., Am. Mineral., volume 33, page 588 (1948)  
CAS Number: 409-21-2

Radiation : CuK $\alpha$   
Lambda : 1.54050  
SS/FOM : F30= 3(0.0640,138)

Filter : Not specified  
d-sp : Other

Pattern : 01-072-1625

Radiation = 1.540600

Quality : Calculated

SiC

Silicon Carbide

Lattice : Rhombohedral

Mol. weight = 40.10

S.G. : R3m (160)

Volume [CD] = 497.60

a = 3.08200

Dx = 3.211

c = 60.49000

Z = 24

l/lor = 1.04

ICSD collection code: 018136  
 Remarks from ICSD/CSD: REM POL 24R.  
 Test from ICSD: At least one TF missing.  
 Data collection flag: Ambient.

Gomes de Mesquita, A.H., Acta Crystallogr., volume 18, page 128 (1965)  
 Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)

Radiation : CuKα1

Filter : Not specified

Lambda : 1.54060

d-sp : Calculated spacings

SS/FOM : F30=289(0.0028,37)

2th	l	h	k	l
4.379	1	0	0	3
8.764	1	0	0	6
13.162	1	0	0	9
17.580	1	0	0	12
22.024	1	0	0	15
26.502	1	0	0	
31.022	1	0	0	
33.683	51	0	1	2
34.083	142	1	0	4
34.380	194	0	1	5
35.162	250	1	0	7
35.643	999	0	0	
*35.643	999	0	1	8
36.775	207	1	0	10
37.423	180	0	1	11
38.867	112	1	0	13
39.659	92	0	1	14
41.376	164	1	0	
42.295	46	0	1	
44.247	25	1	0	
45.276	20	0	1	
47.434	5	1	0	
48.559	1	0	1	
49.699	1	0	0	
50.897	2	1	0	
52.108	8	0	1	
54.609	26	0	0	
*54.609	26	1	0	
55.898	38	0	1	
58.551	54	1	0	
59.983	461	1	1	0
60.176	243	1	1	3
62.710	58	1	0	
64.144	57	0	1	
67.082	40	1	0	
68.587	34	0	1	
70.586	4	0	2	1
*70.586	4	2	0	2
70.823	12	0	2	4
71.000	18	2	0	5
71.471	29	0	2	7
71.733	330	1	1	
*71.733	330	2	0	8
72.467	21	0	2	10
72.876	19	2	0	11
73.248	14	0	1	
73.807	14	0	2	13
74.329	12	2	0	14
75.359	22	0	0	
75.484	26	0	2	
76.116	7	2	0	
76.482	5	1	0	
77.490	4	0	2	
78.140	3	0	1	
78.232	3	2	0	
79.822	1	0	2	
80.671	1	2	0	
81.538	1	1	0	
*81.538	1	1	1	
82.474	1	0	2	
83.429	1	2	0	
85.445	5	1	1	
*85.445	5	0	2	
86.507	7	2	0	
88.740	12	0	1	
*88.740	12	0	2	
89.911	34	2	0	

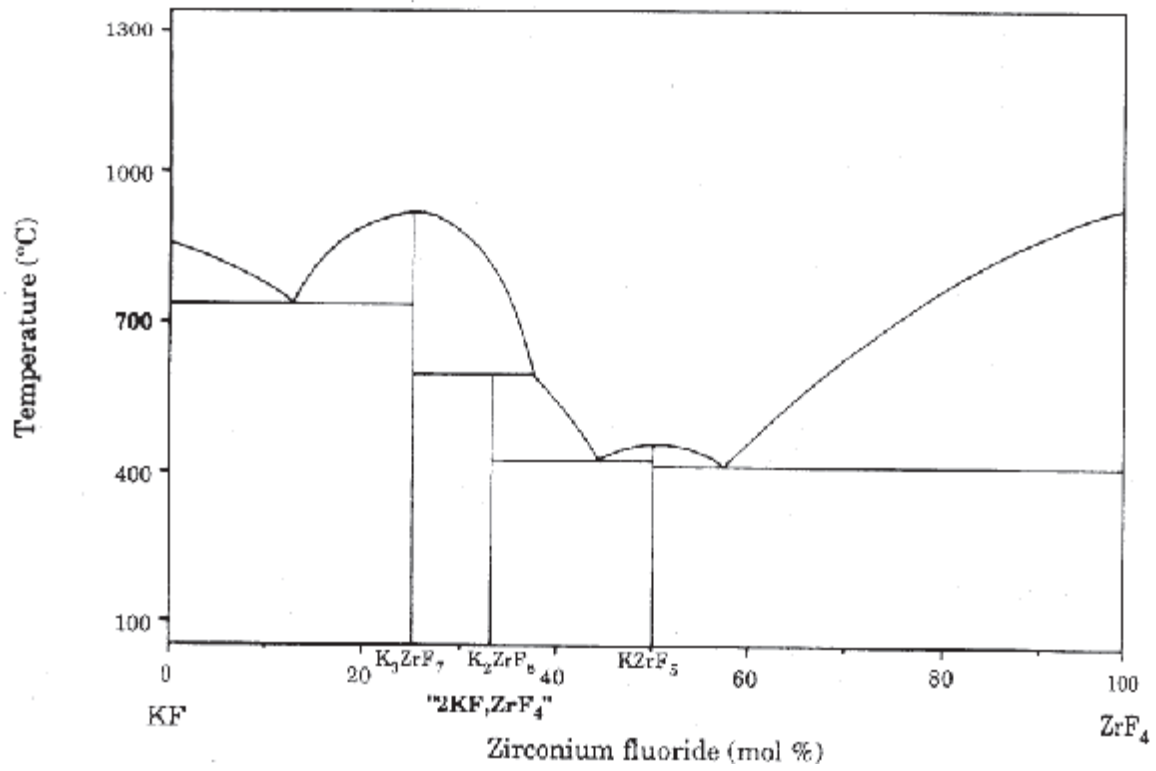
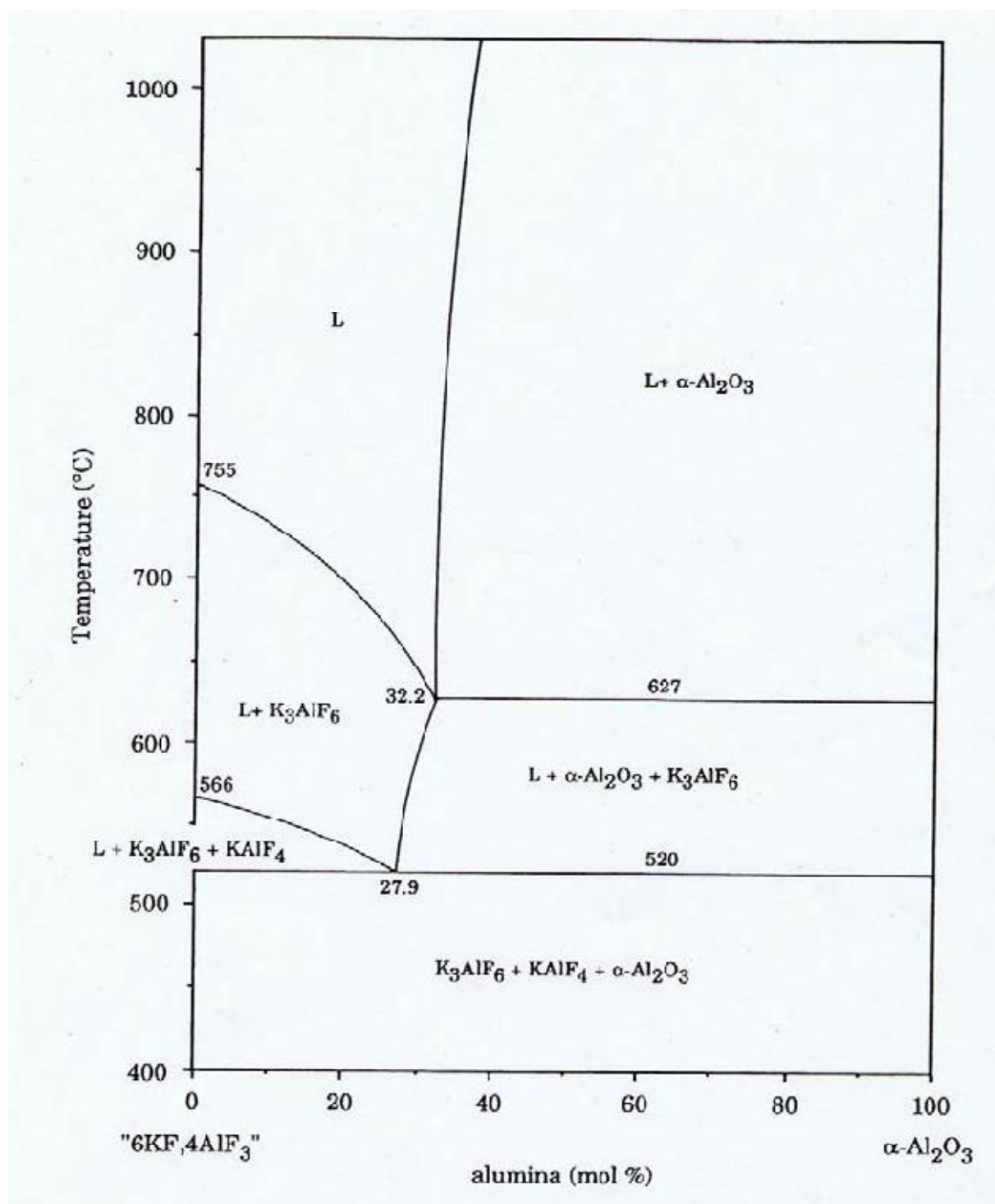


Diagramme de phases KF-ZrF<sub>4</sub>



Section verticale "6 KF.4AlF<sub>3</sub>"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extraite du diagramme de phases du système ternaire réciproque KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O

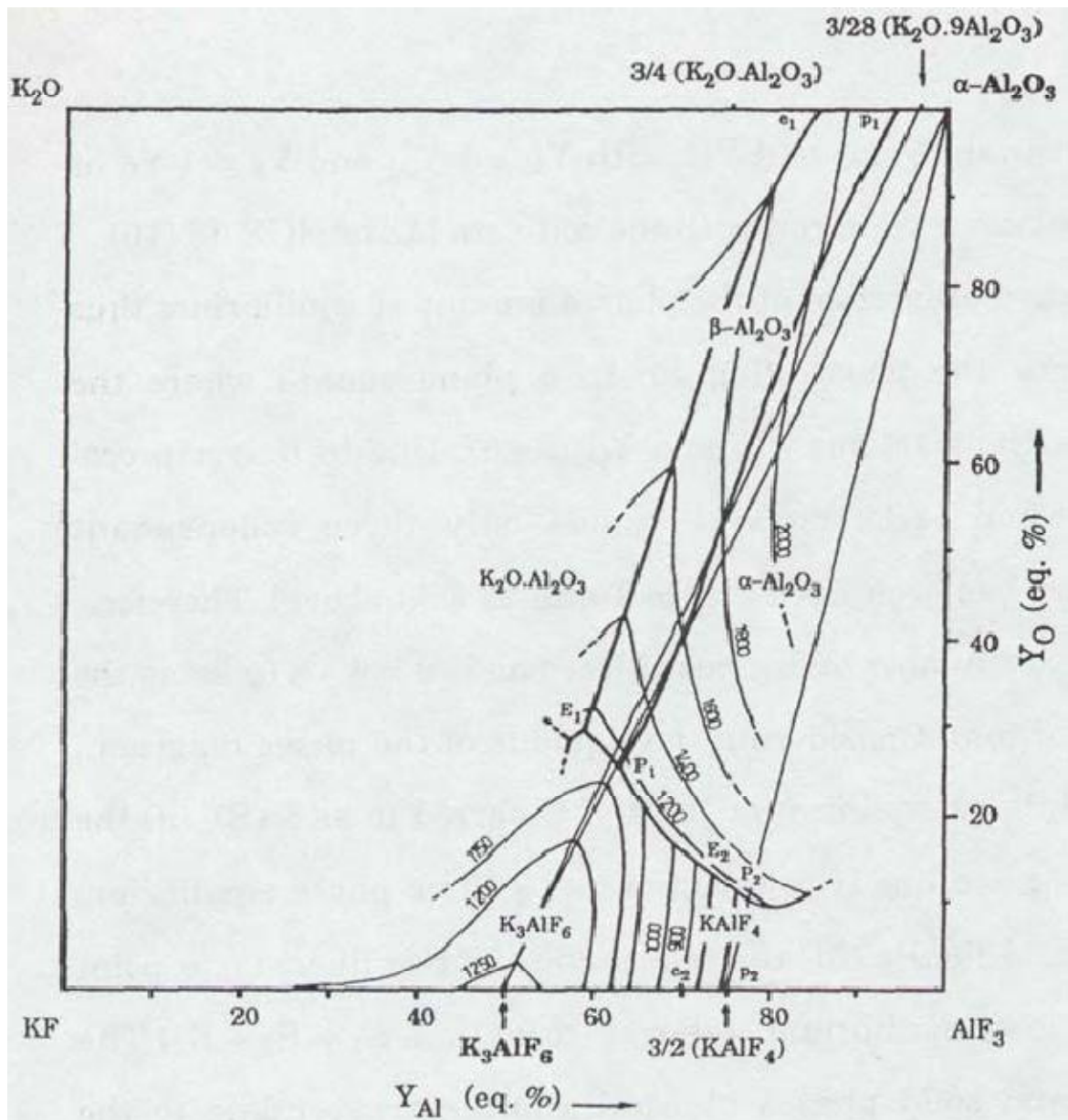


Diagramme de phases du système ternaire réciproque KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O