

## SEANCE D'EXERCICES 8 - corrigé

### Couches Minces

1. Quels sont les différentes méthodes de fabrication de couches minces céramiques? Pour chaque méthode quelle gamme d'épaisseur peut-on obtenir ? Donner un exemple d'application pour chaque méthode.

#### **Solution**

Le dip-coating et le spin-coating : Epaisseurs de 50 à 1000 nm

→ Revêtement réfléchissant pour vitres, revêtements conducteurs d'électricité ( $\text{Nb}_y\text{O}_x$  et  $\text{Sn}_y\text{O}_x$ ) pour tubes cathodiques

Déposition physique en phase vapeur (DPV) et déposition chimique en phase vapeur (DCV)

→ épaisseur : quelques nm à une dizaine de  $\mu\text{m}$  : gamme étendue, revêtement d'outils de coupe, couches isolantes pour la microélectronique

DPV : souvent pour déposer des oxydes de la même phase que le substrat, pour esthétique, dureté, résistance à l'abrasion

DCV : exemple : films de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour passiver, isoler et imperméabiliser les surfaces des circuits intégrés → la microélectronique

Outils de coupe où sont nécessaires résistance à l'abrasion, aux hautes températures avec bonne dureté. Enfin pour déposer à moins haute température ( $100^\circ\text{C}$  pour le  $\text{TiB}_2$  dont  $T_f=3225^\circ\text{C}$ ) des matériaux à hauts points de fusion.

2. Quelles sont les différentes méthodes de sprays thermiques ? Donner un exemple d'application pour chaque méthode.

#### **Solution**

Spray thermiques : projection thermique → films épais : quelques  $\mu\text{m}$  à quelques mm.

Principalement utilisé dans le domaine du revêtement céramique de pièces métalliques, pour améliorer la résistance à la corrosion, abrasion et haute températures.

-**par plasma** : ex : revêtement d'aubes de turbines, ou prothèses de hanche

-**par combustion** : élaboration de barrières thermiques

-**assistée par laser** : quelque centaines de  $\mu\text{m}$  ex :  $2\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : propriétés mécaniques et résistance à l'abrasion sur acier ferriques alliés au titane

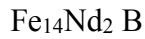
3. Quels sont les composants typiques des aimants?

#### **Solution**

Les aimants permanents sont, par exemple :

-en acier trempé ( $\text{Fe} + \text{C}$ ), en ferrite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

-composés intermétalliques :  $\text{Co}_5\text{Sm}$   
 $\text{AlNiCo}$



La dernière génération (telle que  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ ) ont des forces de répulsion les plus élevées et sont des « aimants à terre rare ».

## **Frittage**

1. Quels sont les types de frittage que l'on rencontre dans le domaine des céramiques (a) lié au mécanisme de densification et (b) le procédé technique?

### **Solution**

Types de frittage :

a) Lié aux mécanismes de densification :

- Frittage en phase solide
  - monophasé
  - polyphasé
- Frittage en phase liquide
- Frittage réactif
  - phase solide
  - avec phase liquide

Lié au procédé technique :

- frittage naturel
  - frittage isotherme (naturelle)
  - rate controlled sintering
- frittage sous contrainte
  - pressage uniaxial / isostatique à chaud
  - frittage sous pression de gaz
  - frittage forgeage

2. Quels sont les types de frittage les plus souvent rencontrés?

### **Solution**

- a) frittage en phase solide : 85% ex : alumine  
frittage en phase liquide : 10% toutes les porcelaines, terres cuites  
b) frittage naturel isothermique : 98%

3. Quelles sont les forces (énergies) motrices principales qui interviennent dans le frittage?

### **Solution**

Energies motrices :

- Energie de surface et interfaces (contribution la plus importante) : elle est fonction de l'énergie superficielle spécifique de la poudre et des joints de grain formé pendant le frittage. Pour minimiser l'énergie libre de système on a la tendance de diminuer énergie libre par formation des joints de grains avec une énergie interfacial (céramique-céramique) moins que énergie de surface céramique-gaz.
- Energie liée à l'existence d'un excès de défauts physiques au voisinage de surfaces courbées
- Energie liée à l'existence de tensions dérivant elle-même de la surface courbée

4. Donner un mécanisme de frittage en phase solide i) avec retrait et ii) sans retrait

### **Solution**

Frittage en phase solide :

Avec retrait : -diffusion du volume a partir des joints de grain

- diffusion par le joint de grain
- écoulement visqueux

Sans retrait : -diffusion de surface

- diffusion de volume – a partir des surfaces des grains
- évaporation - condensation

5. Comment l'homogénéité du corps cru peut-elle influencer la microstructure d'une céramique frittée? Qu'est-ce que signifie  $N_c$ , le nombre de coordination critique?

### **Solution**

Le mouvement des particules les unes contre les autres est influencé par la croissance des grains dans le contact des particules et les énergies de joint de grain.

Si le corps vert n'est pas homogène, le frittage se produit à des vitesses différentes, par exemple si la matrice fritte plus vite que les agglomérats, la matrice sera soumise à des contraintes internes provoquant des fissures et on peut observer :

- les petits pores disparaissent
- les grands pores s'agrandissent

Selon le nombre de grains entourant un pore (nombre de coordination) on a :

-structure concave ( $N < N_c$ ) le pore a tendance à disparaître

-structure convexe ( $N > N_c$ ) le pore a tendance à croître

→  $N_c$  est un nombre de grain entourant le pore, de manière à ce que le pore reste stable, ne croît / disparaît pas.

Il dépend de la courbure du grain et de la tension superficielle  $\gamma$  et de l'angle d'équilibre du matériau.

6. Quelles est l'effet des dopants ou impuretés sur la croissance des grains et pourquoi ?

### **Solution**

Souvent les dopants ont une taille ionique plus grand que les éléments dans la céramique y sont peu soluble dans la matrice. Donc ils ont une tendance de ségréger au joints de grain ou ils peuvent diminuer l'énergie interfacial de joints de grain. Dans la phase de croissance de grain il faut que le dopant bouge avec le joint de grain qui ralentir le mouvement de joints de grain par l'effet de « solute drag » donc ils limitent la croissance de grain.

7. Quelle est la température utilisée pour le frittage d'un matériau en général? Comment peut-on diminuer cette température?

### **Solution**

En général le frittage a lieu entre souvent 1100 et 1800°C comme règle de pouce 2/3 du point de fusion.

Pour diminuer cette température, on peut :

- varier la pression (augmenter)
- diminuer la taille des particules de la poudre
- ajouter des dopants
- varier la quantité de dopants

8. Pour l'étude par dilatométrie on utilise la formule (1) pour exprimer l'état de densification instantané pendant le frittage – démontré (supposition retrait isotrope)

$$\frac{\dot{D}}{D} = -\frac{3}{L} \frac{dL}{dt} \quad (1)$$

ou D est la densité  $\left[ = \frac{M}{L^3} \right]$ , L est la longueur d'échantillon et

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} \text{ est la vitesse de densification}$$

Si on suppose un retrait isotrope  $\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0}$

Si le volume diminue, la densité augmente  $\rightarrow dD$  et  $dV$  sont de signe opposé

$$\rightarrow \frac{\Delta D}{D_0} = -\frac{\Delta V}{V_0} = -3 \frac{\Delta L}{L_0}$$

Par différentiation :  $\frac{dD}{D} = -3 \frac{dL}{L} \rightarrow \left( \frac{1}{dt} \right) \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = -\frac{3}{L} \frac{dL}{dt}$

9. Quelle est le rôle des différents composants pour fabrication de porcelaine dans la mise en forme, le frittage et application (c'est-à-dire les propriétés)?

- Kaolins – riche en kaolinite -  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , un alumino-silicate qui donne la plasticité avec mélange avec l'eau dans la mise en forme. Sous traitement thermique d'abord il se déshydrate et puis se transforme en mullite
- Feldspath – par exemple de soude albite –  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  Fondant pour porcelaine – c'est-à-dire forme une phase liquide à basse température à cause de sodium. En refroidissement donne une phase vitreuse qui agit un peu comme un col y donne une certaine cohésion de corps fritté
- Quartz – partiellement dissout dans la phase liquide mais reste dans la microstructure finale qui donne de la résistance mécanique et résistance à l'abrasion.

10. Comment ça varie la masse volumique et la taille de grain en fonction de densité pendant le frittage en état solide ?

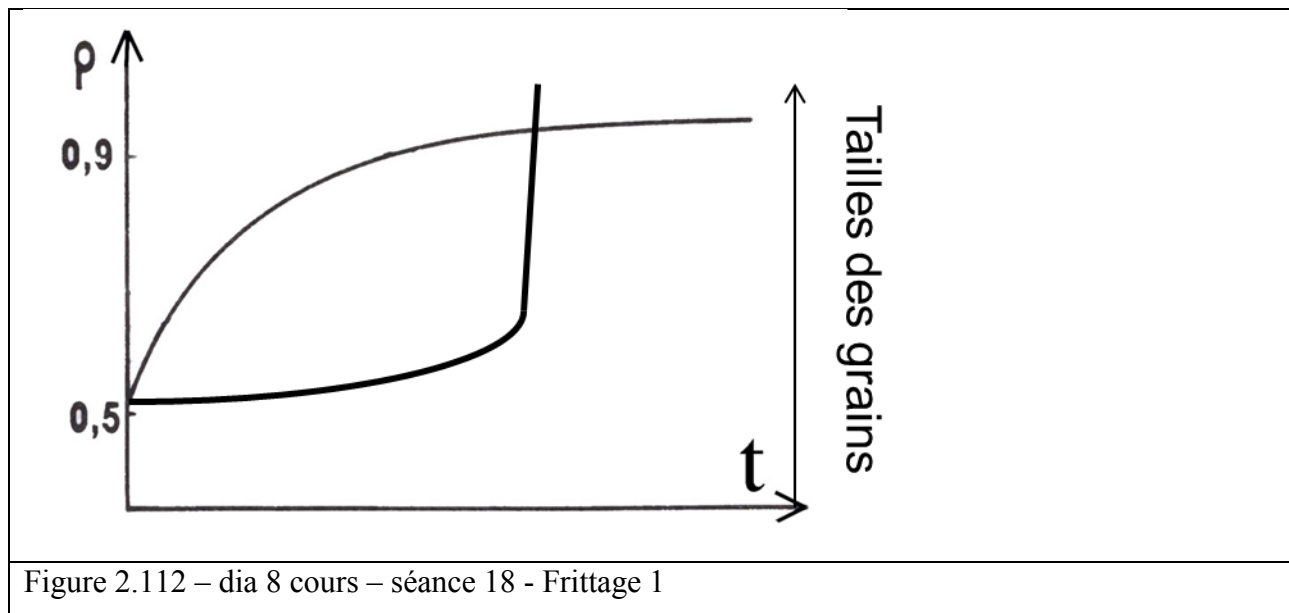


Figure 2.112 – dia 8 cours – séance 18 - Frittage 1

11. Quelles sont les différents étapes de frittage en i) phase solide ii) en phase liquide

- i) Il en y a 3 stades 1) initial, 2) intermédiaire et 3) finale
  - 1) Croissance des ponts entre les particules, selon mécanisme de transport ça peut être avec ou sans densification.  $\rho \sim 50\%-60\%$
  - 2) Densification avec formation des pores cylindriques entre les grains – peut de changement de taille de grain  $\rho \sim$  de 60% à 90%
  - 3) Stade finale  $\rho > 90\%$ , commence de fermer et isoler les pores au point triple entre les grains.  $\rho > 94\%$ , la plupart des pores sont fermés et la croissance des grains accélère. Densification vers  $\rho > 99\%$ .

ii) Normalement il en y a 2 phases – une additive qui donne une phase liquide soit seule soit en réaction partielle avec la céramique à fritter. Pendant chauffage il y a la formation de phase liquide. Quand la phase liquide mouille la surface de la poudre céramique - il y a un réarrangement à cause des forces capillaires. Par la suite il y a une dissolution de la phase solide et une re-précipitation. A la fin de la densification nous avons des grains de céramiques dans une matrice de la phase liquide qui solidifie en refroidissement et reste souvent comme une phase vitreuse.