MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES MECANQUES DE MATERIAUX CERAMIQUES, DE TYPE B_xC/SiC , FRITTES SANS CHARGE

J. DUBOIS, G. FANTOZZI, M. BOUGOIN* et F. THEVENOT*

Groupes d'Etudes de Metallurgie Physique et de Physique des Matériaux, (C.R.R.A.C.S.) UA 341, INSA de Lyon, F-69621 Villeurbanne Cedex, France

**Equipe Céramiques Spéciales, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (C.R.R.A.C.S.) F-42023 Saint-Etienne Cedex, France*

Résumé - Les échantillons de B_xC et de B_xC/SiC ont été préparés avec des poudres d'origine différente. Ces produits sont frittés sans pression avec ajout de carbone obtenu par pyrolyse in-situ d'une résine phénolique de type novolaque. Les propriétés mécaniques obtenues aussi bien à température ambiante qu'à chaud, sont analysées et comparées à celles d'un carbure de bore d'origine commerciale obtenu par compression à chaud.

Abstract - Samples of B_xC and B_xC/SiC have been prepared with different powders. After cold isostatic pressing the products are pressureless sintered with a sintering additive, a phenolic resin. The mechanical properties have been investigated at R.T. and up to 1200°C and are compared with those of a hot pressed boron carbide.

INTRODUCTION

Le carbure de bore est connu pour sa grande réfractairité mais il est sensible à l'oxydation à haute température. Il était donc intéressant de l'associer au carbure de silicium qui, à côté de bonnes propriétés mécaniques à froid et à chaud, se distingue du B_xC par une meilleure résistance à l'oxydation, au choc thermique ainsi qu'une meilleure ténacité.

Dans cet état d'esprit nous avons entrepris d'évaluer le comportement thermomécanique d'échantillons de B_xC , frittés sans pression (repère A.P.) et sous charge (repère C.C. ; origine industrielle : Quartz et Silice), et de composites B_xC/SiC frittés sans charge.

PROCEDURE EXPERIMENTALE

La méthode d'élaboration a été détaillée par Bougoïn /1/ ; rappelons brièvement l'origine des poudres :

carbure de bore (B_xC), synthétisé par magnésiothermie (Quartz et Silice - France) puis purifié par traitement thermique sous vide à 1600°C :

Composition en masse (α ou β) SiC B _x C _{1-x}	0 : 100 CC	0 : 100 AP	(B)4:96	(B)8:92	(α)10:90	(α)30:70	(B)60:40	(α)70:30	(α)90:10
Température de frittage (°C)		2210	2165	2150	2110	2130	2110	2125	2105
Densité des frittés (g/cm ³)	> 2,47	2,36	2,40	2,39	2,40	2,61	2,77	2,89	3,09
Densité relative des frittés (%)	> 98	94	94,6	93,2	93,2	97,2	95,8	97,6	98,8
Porosité ouverte %	0,0	0,0	< 0,1 %	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Diamètre des grains (μ m)	5,0	10,5	5-80	< 10	< 6	< 5	---	< 3	< 5
Microdureté Knoop : HK _{200g} (GPa)	29,0 $\pm$ 1,5	---	26,8 $\pm$ 1,9	25,0 $\pm$ 2,0	25,5 $\pm$ 2,8	26,4 $\pm$ 1,0	25,4 $\pm$ 1,0	25,7 $\pm$ 0,9	25,3 $\pm$ 1,1
Module d'Young à 20°C : E (GPa) méthode dynamique	379 $\pm$ 9	364 $\pm$ 16	359 $\pm$ 17	350 $\pm$ 17	360 $\pm$ 17	414 $\pm$ 20	361 $\pm$ 17	398 $\pm$ 19	404 $\pm$ 19
Résistance à la rupture à 20°C : $\sigma_{f,4}$ pts (MPa)	380 $\pm$ 38	160 $\pm$ 16	170 $\pm$ 17	300 $\pm$ 30	310 $\pm$ 31	330 $\pm$ 33	330 $\pm$ 33	290 $\pm$ 29	250 $\pm$ 25
Résistance à la rupture à 1200°C : $\sigma_{f,4}$ pts (MPa)	342 $\pm$ 44	---	---	---	310 $\pm$ 31	---	---	250 $\pm$ 25	---
Ténacité Indentation à 20°C : K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	3,25 $\pm$ 0,25	2,91 $\pm$ 0,15	---	---	2,91 $\pm$ 0,25	2,93 $\pm$ 0,25	2,57 $\pm$ 0,25	2,63 $\pm$ 0,25	2,65 $\pm$ 0,25
Endommagement par chocs thermiques eau à 20°C	260		---	250	---	---	280	---	---

TABLEAU - Propriétés du carbure de bore et des composites "B_xC/SiC" frittés sans chargePropriétés of pressureless sintered boron carbide and "B_xC/SiC"

$$(B_{\text{total}} \text{ at. \%} / C_{\text{total}} \text{ at. \%} = 4,02)$$

carbure de silicium (SiC), type α (AlO, hexagonal) et β (B10, cubique) (poudres d'origine Starck R.F.A.).

Les caractéristiques générales des matériaux obtenus sont regroupées dans le tableau général des propriétés.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats des différents essais (généralement 3 par nuance) effectués sur les composites B_xC/SiC sont regroupés sur le tableau et sont comparés à ceux obtenus sur des carbures de bore de références CC et AP.

L'évolution de la densité relative des matériaux montre une meilleure aptitude au frittage des composites riches en SiC. L'étude de la microstructure, au MEB, révèle une taille de grains qui s'affine pour des teneurs croissantes en SiC et se stabilise aux environs de $5 \mu m$ au-delà de 10 % en SiC. Cependant c'est dans le domaine des compositions intermédiaires : ($8/92 \leq SiC/B_xC \leq 70/30$) que la microstructure est la plus homogène. Pour les compositions extrêmes, des défauts de structure importants ont été observés, cavités pour les matériaux riches en bore et grosses inclusions de B_xC pour ceux riches en SiC.

L'hétérogénéité de microstructure plus importante des échantillons de composition extrême se traduit par une résistance à la rupture en flexion à température ambiante plus faible que celle des échantillons de composition intermédiaire dont les valeurs dépassent 300 MPa. Ces résultats restent cependant inférieurs à ceux de Schwetz et al /2/ qui annoncent des valeurs de plus de 400 MPa pour des matériaux similaires. Cette différence peut être expliquée par une taille moyenne de grains plus faible, de l'ordre de $2 \mu m$, ainsi qu'une meilleure répartition de la porosité pour les matériaux testés par Schwetz. Des essais de flexion à $1200^\circ C$ sur deux nuances de composites, n'ont pas montré de fléchissement sensible de la résistance à la rupture (voir Tableau). Ce comportement à chaud avait été également observé sur des échantillons de carbure de bore de type CC jusqu'à $1400^\circ C$. Ces derniers résultats sont en désaccord avec ceux de Schwetz et al /2/ et en accord avec ceux de De With /3/ et Beauvy /4/. Ce dernier souligne la grande dispersion des résultats, dont l'origine est l'hétérogénéité de la structure, qui l'emporte sur l'effet de température. Cela est d'ailleurs confirmé par De With /3/ par des mesures de module de Weibull, voisin de 5 pour un B_xC pressé à chaud. Quant au faciès de rupture il est essentiellement transgranulaire aussi bien à froid qu'à chaud.

Le module d'Young ne peut être influencé par la composition puisque les deux carbures ont sensiblement la même valeur de module élastique. Cependant il est sensible à la porosité : on observe des valeurs de module proches de 400 GPa pour 1 à 3 % de porosité et de 360 GPa pour 4 à 7 % de porosité. Par contre la microdureté est pratiquement constante traduisant le fait que l'information est d'ordre microscopique plutôt que macroscopique.

La mesure de ténacité est un paramètre important pour la connaissance du matériau et il est nécessaire d'effectuer ces mesures aussi bien à froid qu'à chaud. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux techniques d'indentation qui avaient été utilisées avec succès par Moussa et al /5/ sur un matériau très proche de ceux qui font l'objet de cette étude : SiC. Pour tester ces différentes méthodes et comparer à des essais de type SENB nous avons utilisé des échantillons de B_xC repérés CC avec des états de surface différents : brut de rectification, rectifié puis poli au diamant $1 \mu m$, rectifié puis attaqué anodiquement.

La méthode de mesure directe a été testée sur des échantillons dont une face était soigneusement polie sur laquelle était effectué un essai d'indentation. La charge ($P = 78,48 N$) était choisie de manière à respecter la condition $c \geq 2a$, avec

2c longueur de la fissure médiane-radiale et 2a diagonale de l'empreinte. Ces dimensions étaient mesurées en microscopie optique C.I. puis K_C était calculé à partir des relations proposées par plusieurs auteurs :

$$K_C = (0,15k/\phi) (c/a)^{-3/2} H_V a^{1/2} = 3,00 \text{ MPa.m}^{1/2} \text{ avec } \phi \approx 3 \quad k = 3,2 / 6 /$$

$$K_C = 10YH a^{1/2} (E/H_V)^{2/5} = 5,06 \text{ MPa m}^{1/2} \text{ avec } Y = -1,59 - 0,34 (\log c/a) - 2,02 (\log c/a)^2 + 11,23 (\log c/a)^3 - 24,97 (\log c/a)^4 + 16,32 (\log c/a)^5 \quad / 7 /$$

$$K_C = 0,016 (E/H)^{1/2} (P/C)^{3/2} = 3,64 \text{ MPa m}^{1/2} \text{ avec } H = P/2a^2 \quad / 8 /$$

La méthode du défaut de surface contrôlé nécessite d'effectuer successivement une indentation Vickers sous charge de 78,48 N puis de rompre l'éprouvette en flexion pour déterminer la résistance à la rupture initiée par un défaut semi-circulaire dont on peut évaluer les dimensions 2c pour la largeur et a pour la profondeur, d'après le faciès de rupture observé au M.E.B.

$$K_{IC} = (\sigma_R M \sqrt{\pi a}) / \phi, \phi = f(a/c) \text{ et } M \text{ facteur correctif (d'après /9/ } M = 1,06.)$$

$$\text{échantillon état poli : } K_{IC} = 2,38 \text{ MPa.m}^{1/2}$$

$$\text{échantillon état attaqué anodique : } K_{IC} = 2,18 \text{ MPa.m}^{1/2}.$$

La méthode I.S.B. (Indentation/Strength in Bending) a été développée par Chantikul et al /10/. Pour l'essentiel elle consiste à effectuer un essai d'indentation avec une charge $P = 78,48 \text{ N}$ puis à rompre l'échantillon en flexion 4 points sous atmosphère neutre. La vitesse de déplacement de la traverse est de 1 mm min^{-1} pour minimiser les risques de croissance lente. La ténacité est alors déterminée par la relation :

$$K_{IC} = \eta (E/H)^{1/8} (\sigma_R P^{1/3})^{3/4} \text{ avec } \eta = 0,59$$

$$\text{échantillons état "poli" : } K_{IC} = 3,57 \text{ MPa m}^{1/2} \text{ et } 3,13 \text{ MPa m}^{1/2}$$

$$\text{échantillons état "attaqué anodique" : } K_{IC} = 3,09 \text{ MPa m}^{1/2} \text{ et } 3,17 \text{ MPa m}^{1/2}$$

$$\text{échantillons état "brut" : } K_{IC} = 3,30 \text{ MPa m}^{1/2}, 3,14 \text{ MPa m}^{1/2}, 3,54 \text{ MPa m}^{1/2}, 3,04 \text{ MPa m}^{1/2}, \text{ soit une valeur moyenne de } 3,25 \text{ MPa m}^{1/2}.$$

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Chantikul et al /10/ qui montraient le peu d'influence des contraintes résiduelles dues à l'état perturbé de la surface tout au moins à ce niveau d'endommagement. Ce travail montre, comme celui de Moussa et al /5/ sur SiC, une grande dispersion des résultats due non seulement à la méthode mais aussi au matériau. Il ne faut pas perdre de vue que la valeur de la ténacité augmente avec la propagation de la fissure et cela d'autant plus que le grain est plus gros, Mussler /11/ (effet dit de courbe R).

Nous avons opté pour la méthode I.S.B. qui a l'avantage de la simplicité de mise en oeuvre. Les valeurs obtenues sont assez proches de celles mesurées antérieurement avec d'autres méthodes sur des matériaux équivalents, citons Schwetz et al /2/ et De With /3/. Par cette méthode ont été mesurées les valeurs de ténacité des composites B_xC/SiC qui sont portées sur le tableau récapitulatif. Pour comparaison sont également portées les valeurs obtenues sur un B_xC , obtenu dans les mêmes conditions que les composites, repéré AP ainsi qu'un autre repéré CC mais obtenu par compression à chaud. La figure 1 présente nos résultats ; nous n'observons pas de variation sensible du K_{IC} avec la composition comme ceux de Schwetz et al /2/ dont la croissance monotone avec la teneur en SiC atteint la valeur du K_{IC} de SiC. Ce comportement est cohérent avec les autres résultats de propriétés mécaniques, faisant ressortir l'influence notable de la microstructure.

CONCLUSION

Les résultats des essais mécaniques obtenus sur des composites B_xC/SiC frittés sans charge sont encourageants si on les compare à ceux obtenus d'une part

Figure 1

Ténacité à 20°C du carbure de bore et composites B_xC/SiC frittés sans charge
 Room temperature fracture toughness of pressureless sintered of B_xC and B_xC/SiC

sur un B_xC obtenu dans les mêmes conditions et un carbure de bore d'origine industrielle comprimé à chaud. Les résultats sont assez proches du carbure comprimé à chaud, en particulier le comportement au choc thermique, ils sont uniquement limités par une certaine inhomogénéité de la structure.

REFERENCES

- /1/ Bougoïn, M., Thèse de Docteur Ingénieur, Saint Etienne, (1985)
- /2/ Schwetz, K.A., Reinmuth, K., Lipp, A., Sprechsaal Int. 116 (1983) 1063-1070
- /3/ De With, G., J. Mater. Sci. 19 (1984) 457-466
- /4/ Beauvy, M. Thèse Lyon (1984)
- /5/ Moussa, R., Chermant, J.L., Osterstock, F., L'Industrie Céramique 1 (1982) 59-71
- /6/ Evans, A.G., Charles, E.A., J. Amer. Ceram. Soc. 59 (1976) 371-372
- /7/ Evans, A.G., A.S.T.M. S.T.P. 678 (1979) 112-135
- /8/ Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R., Marshall, D.B., J. Amer. Ceram. Soc. 64 (1981) 533-538
- /9/ Petrovic, J.J., Mendiratta, M.G., A.S.T.M. S.T.P. 678 (1979) 83-103
- /10/ Chantikul, P., Anstis, G.R., Lawn, B.R., Marshall, D.B., J. Amer. Ceram. Soc. 64 (1981) 539-543
- /11/ Mussler, B., Swain, M.V., Claussen, N., J. Amer. Ceram. Soc. 65 (1982) 566-572