

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département : Métallurgie

Filière : Génie Des Matériaux

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état.

Titre :

Elaboration et caractérisation d'une céramique technique à base d'alumine Al_2O_3

Réalisée par :

MADACI Ismail

ZELMATI Mohamed

Sous la direction de : M.DJEGHLAL Mohamed El-Amine (Professeur).

Et le commandant MAY Abdelghani (Docteur)

Présentée et soutenue publiquement le 18/06/2018.

Composition du jury :

Président	M.CHITROUB Mohamed,	Professeur	ENP
Promoteur	M.DJEGHLAL M.El-Amine,	Professeur	ENP
Co-promoteur	M.MAY Abdelghani,	Docteur	EMP
Examineur	M.KASSER Abdelmadjid,	Docteur	ENP
Examineur	M.YOUSFI Hamid,	Professeur	ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département : Métallurgie

Filière : Génie Des Matériaux

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état.

Titre :

Elaboration et caractérisation d'une céramique technique à base d'alumine Al_2O_3

Réalisée par :

MADACI Ismail

ZELMATI Mohamed

Sous la direction de : M.DJEGHLAL Mohamed El-Amine (Professeur).

Et le commandant MAY Abdelghani (Docteur)

Présentée et soutenue publiquement le 18/06/2018.

Composition du jury :

Président	M.CHITROUB Mohamed,	Professeur	ENP
Promoteur	M.DJEGHLAL M.El-Amine,	Professeur	ENP
Co-promoteur	M.MAY Abdelghani,	Docteur	EMP
Examineur	M.KASSER Abdelmadjid,	Docteur	ENP
Examineur	M.YOUSFI Hamid,	Professeur	ENP

ملخص

بغية تحسين النسبة وزن / كفاءة بالستية، أصبحت السيراميك تقنية مرشحة بقوة. الهدف من هذه الدراسة هو إعداد سيراميك إبتداءا من الألومين (أكسيد الألمنيوم) من أجل تدريب العربات العسكرية. المراحل الثلاث الرئيسية لهذه العملية (مسحوق ← تشكيل ← تلبد) تشكل النهج المتبع في سياق مشروعنا. نتائج اختبارات التوصيف سمح لنا بالكشف عن خصائص السيراميك النهائي المنتج، بالإضافة إلى العيوب و النقائص.

كلمات مفتاحية : ميتالورجيا المساحيق، السيراميك، إعداد، الألومينا، تدريب، التخصيص.

ABSTRACT

To improve the ratio weight/ballistic efficiency, technical ceramics became very good candidates. The objective of this study is the elaboration of alumina ceramics (Al_2O_3) for shielding military vehicles. The three main stages of such a process (powders shaping sintering) represent the approach taken in the context of our project. The results of the developed sample characterization tests allow us to reveal the qualities of the final ceramic product, and the defects.

Key words: Powder metallurgy, ceramics, elaboration, alumina, shielding, characterization.

RESUME

Afin d'améliorer le rapport masse/efficacité balistique, les céramiques techniques en devenaient de très bons candidats. L'objectif de cette étude est l'élaboration d'un matériau céramique à base d'alumine (Al_2O_3) pour le blindage des véhicules militaires. Les trois principales étapes d'un tel processus (poudres mise en forme frittage) constituent la démarche suivie dans le cadre de notre projet. Les résultats des essais de caractérisation nous permettent de révéler les qualités du produit céramique final, de même les défauts et les imperfections.

Mots clés: Métallurgie des poudres, Céramique, élaboration, alumine, blindage, caractérisation.

Dédicaces

Je voudrais dédier cet humble travail

A mes chers Parents,

Vous avez veillé sur moi depuis ma naissance jusqu'à ce que je suis, vous m'avez assuré une vie digne ; vous avez manifesté beaucoup de sacrifices afin de me voir grandir devant vos yeux. Aujourd'hui, vient mon tour pour vous remercier en vous offrant ce travail qui est le fruit de vos sacrifices. M'adorable Mère, mon cher Père, je vous dois toute ma vie !

A mes chers frère Omar, Ali et Saïd,

A ma chère sœur Iman,

Que dieu les protège.

A toute ma grande famille.

A mon binôme pour sa patience et sa volonté et toute sa Famille.

A mes frères de L'ENP Anouar, Aymen, Babay.

A mes amis Charef et Tarek,

A tous qui m'aime...

MOHAMED

Je dédie ce modeste travail :

*A mes très chers parents, pour leurs sacrifices, leur amour,
leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de
ma vie.*

*A ceux qui m'ont soutenu et qui m'ont supporté durant
toute cette année.*

*A mon chers frère Ahmed, A mes chères sœurs,
A tous mes amis surtout Tayeb, Anouar, Ouail, Tellibo,
Aimen....*

*A mon binôme Mohamed et toute sa famille
Aux personnes qui m'ont aidé et encouragé et qui m'ont
accompagné durant mon chemin de vie.*

ISMAIL

Remerciements

*Nous remercions avant tout, notre **Dieu le Tout Puissant** de nous avoir accordé la volonté et le courage pour accomplir ce travail.*

*Nous remercions chaleureusement et sincèrement le Professeur **DJGHLEL Mohamed El Amine** et le commandant **MAY Abdelghani**, qui nous ont encadrés tout au long de ce travail. Leurs enrichissantes observations faites dans le rapport, leur implication, leur motivation et leur professionnalisme nous ont beaucoup aidés dans notre tâche.*

Nous remercions également les membres du jury : M.CHITROUB Mohamed ; président de jury, les examinateurs : M.KASSER et M.YOUSFI, Messieurs les jurys, vous nous faites un grand honneur en acceptant de juger ce travail.

Nous voulons aussi adresser nos sincères remerciements à tous les professeurs de département de génie des matériaux de l'ENP d'Alger pour leurs enseignements et les cours intéressants qu'ils nous ont donnés pendant notre scolarité à l'ENP.

Nous voulons aussi remercier les personnes des laboratoires de génie des matériaux à l'ENP, à l'EMP, le laboratoire de génie minier à l'ENP et nous n'oublions pas le laboratoire de céramiques et matériaux émergents de Sétif.

Depuis nos premiers jours dans cette école, nous avons reçu beaucoup d'aides, de conseils et d'encouragements de nos amis. Tout cela nous a permis de murir chaque jour. Nous les remercions et nous ne pourrons jamais oublier les souvenirs gais et tristes que nous avons passés avec eux durant ces trois ans à l'ENP.

Enfin, au terme de ce modeste travail nous tenons à remercier chaleureusement nos parents et les autres membres de nos familles de nous avoir énormément encouragés et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin dans ce projet de fin d'étude.

*Nous prions **Dieu**, de leurs accorder longue vie et bonne santé.*

**I.MADACI
M.ZELMATI**

Table des matières

LISTE DES FIGURE

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE..... 15

Partie théorique

CHAPITRE I : LES CERAMIQUES

I.1	Introduction	19
I.2	Définition des céramiques	19
I.3	Propriétés générales des céramiques	19
I.4	Application des céramiques techniques pour le blindage.....	20
I.4.1	Historique du blindage	21
I.4.2	Les céramiques comme matériaux de protection.....	22
I.4.3	L'alumine.....	24

CHAPITRE II : Elaboration des céramiques pour la protection balistique

II.1	Introduction	28
II.2	La métallurgie des poudres.....	29
II.2.1	Préparation de la poudre (Le broyage).....	29
II.2.2	Différents types de broyeurs	30
II.2.3	Fracturation des particules	34
II.2.4	Environnement du broyage	35
II.2.5	Classification.....	35
II.2.6	Dispersion et dopage.....	36
II.2.7	Caractérisation de la poudre.....	41
II.2.8	Compactage et frittage	43

CHAPITRE III : L'efficacité balistique

III.1	Introduction	55
III.2	Essai DOP (Depth of Penetration).....	57

III.3	Amélioration des performances sous un impact répété	58
III.4	L'influence de la forme de l'impact sur la perturbation de la trajectoire du projectile (déviation).....	58
III.5	Caractérisation de la céramique.....	60

Partie expérimentale

CHAPITRE IV : Préparation de la poudre

IV.1	Introduction	63
IV.2	Matière première.....	63
IV.3	Le broyage	63
IV.3.1	Broyeur planétaire.....	64
IV.3.2	Broyeur à tambours.....	68
IV.4	Classification	73
IV.4.1	Tamissage sec.....	73
IV.4.2	Tamissage humide.....	74
IV.5	Conclusion.....	75

CHAPITRE V : Elaboration de la céramique

V.1	Introduction	77
V.2	Moules de compactage	77
V.3	Introduction des ajouts organiques	79
V.4	Le compactage uni-axial.....	81
V.5	Le traitement thermique.....	85
V.5.1	Déliantage	85
V.5.2	Le frittage naturel.....	86
V.6	Conclusion	89

CHAPITRE VI : Caractérisation de la céramique

VI.1	Introduction	91
VI.2	Caractérisation physique.....	91
VI.2.1	Mesure de la densité à cru : méthode géométrique.....	91

VI.2.2	Mesure des densités des échantillons frittés (Méthode d'Archimède)	92
VI.3	Caractérisations mécaniques.....	93
VI.3.1	Mesures de dureté et du seuil de propagation.....	93
VI.3.2	Résistance de compression	95
VI.3.3	Le test brésilien (traction indirect).....	96
VI.4	Résultats et discussion	98
VI.5	Conclusion	98
	CONCLUSION GENERALE	101
	PERSPECTIVES.....	103
	BIBLIOGRAPHIE	104

Liste des figures

Figure I.1 : Evolution de la performance des systèmes de blindage de 1900 à nos jours	22
Figure I.2 : Les quatre composants principaux des systèmes de protection légers.	23
Figure I.3 : Comparaison des caractéristiques des différentes céramiques techniques. ...	23
Figure I.4 : Efficacité balistique massique (a) et coût total en matériau pour l'arrêt d'une menace donnée de plusieurs céramiques et d'un acier à blindage RHA(b)	24
Figure I.5 : Cycle Bayer de production industrielle de l'alumine	24
Figure I.6 : Schéma de la structure de l'alumine α	25
Figure II.1 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.....	28
Figure II.2 : Etapes principales du procédé de métallurgie des poudres.	28
Figure II.3 : Différents type de broyeur : (a) principe de fonctionnement du broyeur à jarre (billes ; (b) broyeur à vibration tubulaire ; (c) broyeur par attrition ; (d) broyeur à impact dit « jet mill».....	32
Figure II.4 (a) Station de broyeur à billes de type Fritsch Pulverisette P-5 quatre. (b) ...	33
Figure II.5 : Schématisation (a) de la microstructure d'une particule polycrystalline (b) à (e) différents mécanismes de fragmentation	35
Figure II.6 : Dispersion d'une poudre : (a) poudre sèche ; (b) poudre mouillée ; (c) poudre agitée ; (d) poudre désagglomérée	36
Figure II.7 : Stabilisation électrostatique.....	37
Figure II.8 : Stabilisation stérique	37
Figure II.9 : Représentation schématique (a) courbes des énergies d'interaction pour les particules céramiques (alumine) dispersées dans l'eau avec un acide polyacrylique comme dispersant. (b) Particules chargées (c) particules avec polymère	38
Figure II.10 : Influence de l'ajout de MgO sur le frittage de l'alumine	39
Figure II.11 : Microstructures d'alumine : (a) non dopée, (b) et dopée MgO	39
Figure II.12 : Microstructures de l'aluminine : (a) monodopée MgO, (b) monodopée ZrO ₂ , (c) et codopée MgO + ZrO ₂	40
Figure II.13 : Vitesse de densification en fonction de la densité relative pour l'alumine dopée ou co-dopée, chauffée à 5°C/min jusqu'à 1550°C/min	40
Figure II.14 : Caractérisation qualitative de la forme des particules de poudre	41
Figure II.15 : Microscope Electronique à Balayage.	42
Figure II.16 : a) Coté de la maille carrée du tamis, b) Série de tamis.	42

Figure II.17 : Les principaux constituants d'une suspension céramique.....	43
Figure II.18 : Répartition de la poudre et du liant	44
Figure II.19 : Représentation des étapes de la compression ; (a) remplissage ; (b) courbe de compatibilité typique	45
Figure II.20 : Pressage uni-axial à froid : simple action ; double action.....	46
Figure II.21 : Evolution de la densité en fonction de la pression de mise en forme.....	46
Figure II.22 : La disparition progressive de la porosité inter-granulaire et de la porosité intra-granulaire durant le pressage de la poudre atomisée.....	47
Figure II.23 : a) Densification par diffusion à l'état solide, b) Evolution de la structure d'un composant au cours de l'étape de densification	48
Figure II.24 : Les différents types de frittage	49
Figure II.25 : Au cours du frittage, les surfaces solide/solide augmentent.....	49
Figure II.26 : Possibilités de minimisation d'énergie d'une poudre pendant un traitement thermique	50
Figure II.27 : Les différents chemins de diffusion pendant le frittage	50
Figure II.28 : Évolution de la densité relative au cours du frittage	52
Figure II.29 : Microstructures de l'alumine frittée à différentes températures.....	53
Figure II.30 : Evolution des propriétés de l'alumine α en fonction de la température de frittage.....	53
Figure III.1 : a) Essai de propagation d'onde de choc, à l'aide d'un dispositif à barres de Hopkinson, sur une cible composite, b1) fragmentation d'un conoïde dans la plaque d'alumine, b2) sur la plaque d'aluminium.....	56
Figure III.2 : a) Pénétration du projectile dans la céramique b) Progression du projectile avec déformation plastique du backing	56
Figure III.3 : Représentation schématique de l'essai DOP : a) Calcul de la profondeur de référence PAI, (b) Calcul de la profondeur de pénétration résiduelle P Al + Cer	57
Figure III.4 : Les matériaux cellulaires fournissent un moyen de subdiviser les céramiques et de localiser leur région de fracture pour améliorer les performances sous un impact répété.....	58
Figure III.5 : Vue de coupe des configurations étudiées pour objectif d'analyser la trajectoire du projectile : surface cible pyramidale convexe B, pyramidale concave C, hémisphérique convexe D, hémisphérique concave E	59
Figure III.6 : Vue 3D du noyau en acier dur de projectile 14.5*114 mm et une plaque de céramique hexagonale avec une surface plane (cas de référence).....	59

Figure III.7 : Vue 3D de la géométrie des plaques de céramique avec une face frontale pyramidale et hémisphérique (concaves et convexe).	59
Figure IV.1 : Broyeur planétaire à billes PM100.	64
Figure IV.2 : Jarre et billes utilisées.	64
Figure IV.3 : Billes de broyage en alumine.	65
Figure IV.4 : Echantillon broyé après 4h (billes de Ø20mm).	66
Figure IV.5 : Echantillon broyé après 6h (billes de Ø20mm).	66
Figure IV.6 : Echantillon broyé après 8h (billes de Ø20mm).	67
Figure IV.7 : Echantillon broyé après 4h (billes de Ø30mm).	67
Figure IV.8 : Broyeur à tambour utilisé.....	68
Figure IV.9 : Echantillon broyé pendant 4h.	69
Figure IV.10 : Echantillon broyé pendant 8h.	70
Figure IV.11 : Echantillon broyé pendant 12h.	70
Figure IV.12 : Echantillon broyé pendant 16h.	71
Figure IV.13 : Echantillon broyé pendant 20h.	71
Figure IV.14 : Echantillon broyé pendant 24h.	72
Figure IV.15 : Poudre broyée au : (a) broyeur planétaire, (b) broyeur a tambours.	73
Figure IV.16 : Tamiseuse ‘Ortoalresa’ utilisée.	73
Figure IV.17 : Poudre retenue par le tamis (Tamisage par l'éthanol).	74
Figure V.1 : Géométrie de l'éprouvette de compression.	78
Figure V.2 : Moule des pastilles (a) compression Ø8mm, (b) densité, dureté et essai brésilien Ø40mm.	78
Figure V.3 : Moule de la plaque du blindage.	79
Figure V.4 : Mélangeage de la poudre, (b) poudre séchée.	80
Figure V.5 : Schéma représentatif du procédé de dopage.	80
Figure V.6 : Cycle de compaction suivi.	81
Figure V.7 : Remplissage du moule.	81
Figure V.8 : L'étape de compression.	82
Figure V.9 Profil de compression (Charge en fonction du déplacement).	82
Figure V.10 : Densification en fonction de la pression appliquée.....	83
Figure V.11 : Pastille pressée sous 180MPa.....	83
Figure V.12 : pastilles pressées sous 140, 160MPa.....	84
Figure V.13 : Profile de température durant le processus de frittage Déliantage.....	85
Figure V.14 : Four du déliantage et la disposition des pastilles dans le four.	86

Figure V.15 : Four de frittage, dispositions des pièces dans le four.	87
Figure V.16 : Cycle de frittage programmé.	87
Figure V.17 : Cycle de frittage réalisé.	88
Figure V.18 : Pastilles à la sortie du four de frittage.	88
Figure V.19 : Echantillon fritté (a)poudre de 10um, (b) poudre nanométrique.	89
Figure VI.1 : Schéma représentatif d'un échantillon de céramique.	91
Figure VI.2 : Mesure des cotes extérieures.	92
Figure VI.3 : Echantillons dans un dessiccateur contenant du Silica gel, dispositif de mesure.	93
Figure VI.4 : Principe de l'essai de dureté Vickers Hv.	94
Figure VI.5 : Duromètre utilisé de type INNOVATEST Testwell.	95
Figure VI.6 : Géométrie de l'éprouvette de compression.	95
Figure VI.7 : Schéma de principe du teste brésilien et répartition des contraintes sur le diamètre perpendiculaire aux plateaux de chargement.	96
Figure VI.8 : Essai brésilien appliqué pour l'échantillon dopé par MgO de Φ 40mm de diamètre et de 15mm d'épaisseur.	97
Figure VI.9 : Courbe de l'essai brésilien (Ech Al ₂ O ₃ dopé par MgO).	97

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les propriétés principales de l'alumine α	26
Tableau II.1 : Caractéristiques des adjuvants organiques.....	44
Tableau II.2 : Les différents mécanismes de diffusion pendant le frittage.....	51
Tableau IV.1 : Caractéristiques de la poudre, données par le fournisseur.	63
Tableau IV.2 : degré de remplissage de la jarre.	65
Tableau IV.3 : duretés et tailles des billes.	65
Tableau V.1 : suspension d'alumine dopée.....	79
Tableau V.2 : Masse de poudres remplis dans les différents moules et charges appliquées	84
Tableau VI.1 : Caractéristiques physiques et mécaniques des céramiques élaborées.....	98

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le blindage est généralement défini comme une couverture défensive réalisée pour assurer la protection contre une forme d'attaque spécifique. Donc l'utilisation des systèmes de blindage est pour assurer l'intégrité des structures et des individus lorsqu'il existe un risque de perforation par un projectile incident. Différents critères de choix tels que la masse, le coût et le type de menace ont conduit à utiliser divers types de matériaux, la très forte activité pour concevoir de nouveaux matériaux de blindage fait de ce secteur un acteur principal dans le domaine de la recherche en sciences des matériaux.

Actuellement, les études concernant les céramiques sont très développées au niveau mondial, l'évolution des poudres micrométrique ou nanométriques joue un rôle dans de nombreux secteurs de recherche notamment l'ingénierie des matériaux qui a besoin d'améliorer les caractéristiques mécaniques.

Le travail présenté dans ce manuscrit montre les différentes étapes suivies pour l'élaboration d'une céramique à base d'alumine (Al_2O_3). Pour se faire, le rapport est divisé en six chapitres.

Dans les trois premiers chapitres, constituant la partie théorique, une synthèse bibliographique a été présentée. Premièrement, dans le premier chapitre on a donné une définition sur les céramiques techniques, leurs propriétés générales et leurs applications comme matériau de protection, l'historique du blindage et l'intégration des céramiques dans le domaine de la protection balistique en présentant notre matériau de choix ; l'extraction et la production de l'alumine, sa structure et ses propriétés. Ensuite, dans le deuxième chapitre on s'intéresse au procédé d'élaboration de la céramique par compactage et frittage (MDP). En terminant par le troisième chapitre qui a été consacré à une étude approfondie des mécanismes et l'efficacité balistique des matériaux céramiques.

La partie expérimentale est constituée des trois chapitres restants où une démarche méthodique de l'exploitation de la poudre initiale à la caractérisation des échantillons de céramique frittés est présentée.

Dans le but d'obtenir des céramiques pour la protection balistique, il faut utiliser une poudre d'alumine de très bonnes caractéristiques physiques et granulométriques. Pour la poudre de départ, les méthodes d'affinement, préparation et de traitement (broyage, classification) seront abordées. Les modes opératoires, les résultats et leurs discussions seront présentés dans le premier chapitre de la partie expérimentale en arborant leurs efficacités.

Dans le deuxième chapitre de cette partie, on s'intéresse dans un premier temps à la présentation des différents moules de compactage. Ensuite, nous présentons les modes opératoires de l'ajout des additifs et le mode opératoire de compactage et de frittage pour les pastilles qui vont subir une caractérisation physique et mécanique par la suite.

Afin d'évaluer les performances des céramiques de blindage, il est important de faire des tests d'évaluation des réponses du matériau à l'aide d'instruments de laboratoire. Le troisième chapitre, de la partie expérimentale, portera essentiellement sur les différentes techniques de caractérisations des céramiques frittées que ce soit physiques (densité) ; ou mécaniques quasi-statiques (compression, traction et la dureté).

Finalement, une conclusion générale résumera les résultats obtenus lors de cette étude, et présentera les perspectives envisagées dans les travaux futurs

Partie Théorique

CHAPITRE I : LES CERAMIQUES

I.1 Introduction

Notre objectif dans ce chapitre est de donner une définition sur les céramiques techniques afin d'appréhender leurs propriétés et leurs applications dans les différents domaines et de présenter le matériau de choix pour le blindage.

Ce premier chapitre présente les céramiques comme des matériaux de hautes performances qui répondent à nos exigences, tels que les propriétés idéales d'un matériau pour le blindage qui sont la combinaison d'une extrême dureté pour casser les noyaux des projectiles et une grande ductilité pour résister à l'impact et arrêter les fragments des projectiles.

Cependant, la combinaison de telles propriétés est incompatible pour un seul matériau. C'est pourquoi, les recherches sont plutôt axées vers de nouveaux matériaux composites, ou encore les matériaux à gradient de fonction.

I.2 Définition des céramiques

D'une manière générale, nous considérerons qu'un matériau céramique est un solide Inorganique non métallique. C'est la définition de la céramique au sens large du terme. Ainsi, les céramiques ne sont pas définies par rapport à une technologie (dont l'étape majeure serait le frittage) mais par référence à une nature chimique. Les matériaux inorganiques non métalliques obtenus par fusion, comme les verres et les réfractaires éléctrofondus, et les liants hydrauliques, (ciments, bétons, plâtre) obtenus par prise à partir d'un milieu aqueux, font donc partie de la classe des matériaux céramiques. D'après cette définition, le graphite et le diamant ainsi que le verre font également partie des céramiques. On peut donc définir la céramique comme étant le domaine scientifique, technique et industriel qui s'occupe de la fabrication et des propriétés des solides inorganiques non métalliques [1].

I.3 Propriétés générales des céramiques

Les principales propriétés physiques, thermiques et chimiques des céramiques sont dominées par la nature des liaisons interatomiques et leur structure cristalline.

Les liaisons ioniques et covalentes étant des liaisons fortes et stables, les températures de fusion des céramiques sont donc généralement très élevées. C'est pour cette raison que certaines sont utilisées comme matériaux réfractaires ou comme conteneurs à hautes températures. Du fait également de la stabilité des liaisons chimiques, les céramiques possèdent une grande inertie chimique et sont donc peu sujettes à la dégradation par corrosion. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les céramiques sont caractérisées par l'absence de plasticité (elles ont

un comportement fragile), une dureté et une rigidité élevées, une faible résistance à la traction et une bonne résistance à la compression [1].

Les céramiques techniques sont très dures et résistantes aux températures élevées, mais les composants fabriqués à partir de ces matériaux cassent lorsqu'ils sont soumis à des conditions qui dépassent les valeurs seuils, tandis que les composants métalliques peuvent subir une déformation plastique avant de se rompre. Ces différences sont déjà présentes au niveau atomique : en céramique, des liaisons ioniques ou covalentes se produisent entre les atomes ; ils sont plus forts que les liaisons métalliques, mais ne permettent qu'un faible niveau de ductilité. Les composés ioniques-covalents mixtes jouent un rôle dominant dans les céramiques oxydées. Le plus important de ces matériaux est l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), également connu sous le nom d'alumine. C'est le matériau de choix dans plus de 80% de toutes les applications, que ce soit dans sa forme la plus pure ou en combinaison avec d'autres oxydes, tels que les silicates. L' Al_2O_3 joue un rôle clé non seulement grâce à ses propriétés exceptionnelles par exemple, il est résistant à l'usure, isolant électrique et résistant à la corrosion - mais aussi parce qu'il est le troisième composé le plus abondant dans la croûte terrestre, après l'oxygène et le silicium.

Les propriétés exceptionnelles et supplémentaires de la céramique, qui compte parmi les membres du groupe non-oxydées, incluent une extraordinaire résistance à des températures extrêmement élevées [2].

I.4 Application des céramiques techniques pour le blindage

Les céramiques peuvent remplir de nombreuses fonctions qui déterminent leurs applications et, donc, les développements industriels. Les principales applications des céramiques techniques peuvent citées comme suit :

- Fonctions électriques
- Fonctions optiques.
- Fonctions Aérospatial.
- Fonctions chimiques et électrochimiques.
- Fonctions thermiques.
- Fonctions thermomécaniques.
- Fonctions nucléaires.
- Fonctions biomédicales.
- Fonctions militaires.

Pour les applications militaires les céramiques devenaient de très bons candidats à une utilisation comme matériaux de blindage. En effet, elles présentent d'excellentes caractéristiques et propriétés physiques.

I.4.1 Historique du blindage

A travers l'histoire, les hommes ont utilisés différents types de matériaux pour se protéger contre les blessures durant les combats ou dans d'autres situations plus dangereuses. L'armure est généralement définie comme une couverture protectrice permettant de parer des attaques spécifiques. Elle fut, au commencement, fabriqué avec des peaux, du cuir, des os puis au développement de l'acier, du bronze, des vêtements balistiques et des céramiques. L'acier fut en général le composant majeur de l'armure. Quand de nouveaux projectiles perforant les armures furent développés, de nouveaux concepts d'armures furent lancés permettant d'arrêter ces projectiles. Les concepts d'armures peuvent être classifiés selon leurs utilités en tant que :

- Armures de corps (gilet pare-balle),
- Armures légères (armure de véhicule ou d'avion),
- Armures lourdes (blindage tank).

Jusqu'à la fin des années 1950, les systèmes de véhicule étaient principalement constitués de matériaux métalliques, que l'on pouvait trouver sous forme de blocs monolithiques ou sous forme d'assemblage de plaques d'acier à blindage laminées (acier RHA, Rolled Homogeneous Armour). Hormis l'invention des blindages à face avant durcie, les principales améliorations de la performance des systèmes de protection consistaient en une simple augmentation de l'épaisseur d'acier au détriment de la masse globale des blindages. Les matériaux métalliques furent également employés au cours de cette même guerre dans les gilets pare-balles de soldats américains. Composés de plaques d'acier au manganèse, ils pesaient près de 7,9 kg [3].

Les limites de l'utilisation des blindages métalliques furent atteintes au cours des années 1960. La guerre du Vietnam apportait alors une nouvelle dimension aux techniques aériennes et l'hélicoptère fut utilisé pour tous types d'opérations, du transport de troupes à l'évacuation des blessés, en passant par le soutien aux assauts menés au sol. Les vols à basse altitude rendaient cependant les troupes aériennes vulnérables aux projectiles de petit calibre (munitions de type 7,62 mm AP) provenant d'attaques ennemies, nécessitant des systèmes de protection adaptés [4].

L'utilisation de matériaux métalliques restreignant fortement les capacités de chargement et les performances des aéronefs, de nouveaux matériaux de blindage devinrent nécessaires.

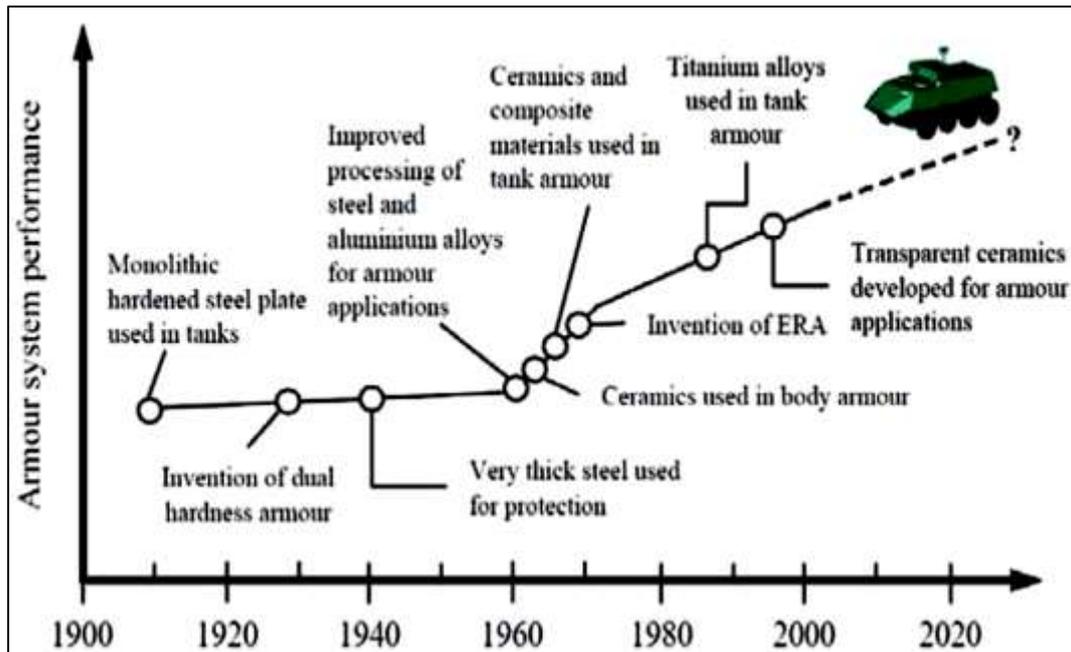


Figure I.1 : Evolution de la performance des systèmes de blindage de 1900 à nos jours [5].

I.4.2 Les céramiques comme matériaux de protection

Extrêmement dures et résistantes en compression, elles permettent lors d'un impact d'éroder ou de fragmenter le projectile, diminuant ainsi fortement son pouvoir perforant. Légères, avec une densité plus de deux fois plus faible que la densité d'un acier standard, elles permettent un gain de masse considérable par rapport aux blindages métalliques pour les mêmes performances de protection [6].

Cependant, les matériaux céramiques présentent deux inconvénients majeurs, à savoir une relativement faible résistance en traction (en comparaison de leur résistance en compression) et une faible ténacité, faisant d'eux des matériaux fragiles. Ainsi, lors des premières microsecondes après l'impact d'un projectile, la céramique va également se fragmenter perdant alors une grande partie de sa résistance à la pénétration. Les céramiques, lorsqu'elles sont utilisées pour application blindage, sont alors couplées à une face arrière (appelée backing) constituée d'un matériau ductile (généralement un composite fibré de type KevlarTM par exemple ou encore un matériau métallique comme l'aluminium) (Figure I-2). Le but de ce backing est d'absorber l'énergie cinétique qui n'a pu être consommée par la céramique et de décélérer les débris de projectile et les fragments de céramique formés au cours de l'impact.

Il est à noter que la fragmentation dynamique d'une céramique permet de mieux répartir le chargement sur le backing [5].

Une face avant peut également être placée devant la plaque de céramique, permettant de diminuer les risques de blessures causées par des éclats de céramique et d'en contenir les

fragments. Le premier blindage constitué de céramiques fut développé en 1962 pour le besoin de protection des équipages d'hélicoptères [6].

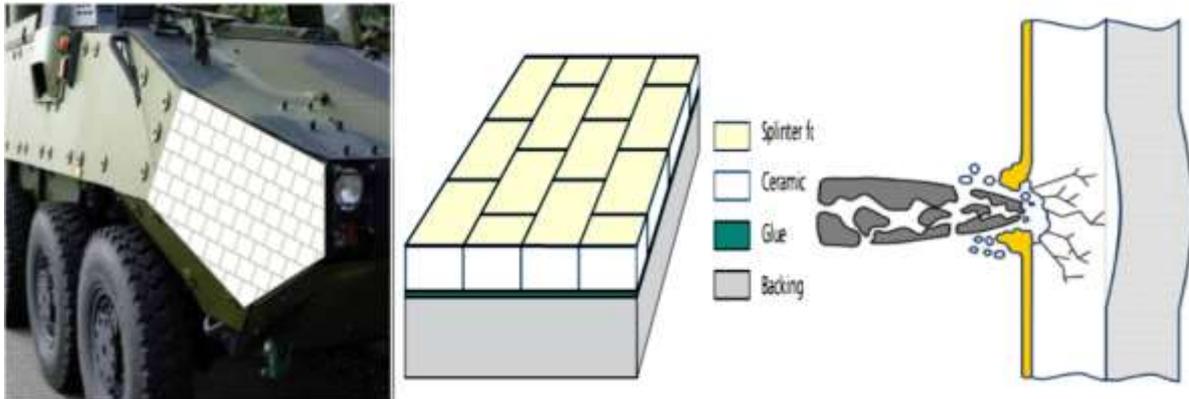


Figure 1.2 : Les quatre composants principaux des systèmes de protection légers.

Les céramiques transparentes permettent également de réaliser des économies dans le domaine de la transparence protection Ils offrent des économies de 30 à 60% par rapport aux stratifiés en verre conventionnels. Ici, la céramique remplace une partie du verre volets dans le système. Similaire à opaque systèmes de protection, le projectile est aplati ou miniaturisé quand il a un impact sur le transparent matériau céramique, de sorte qu'il peut ensuite être absorbé par le verre ou le plastique installé derrière-il. A côté de la protection balistique, la céramique également efficacement protéger contre les influences extérieures telles que l'impact de pierres ou de sable abrasion [2].

Elles peuvent également être rencontrées comme matériaux constitutifs de sièges d'hélicoptères pour parer les tirs de projectiles venant du sol ou encore sous forme de kits de sur-blindage pour les véhicules de faible ou moyen tonnage. De nombreuses céramiques techniques peuvent être susceptibles d'être utilisées :

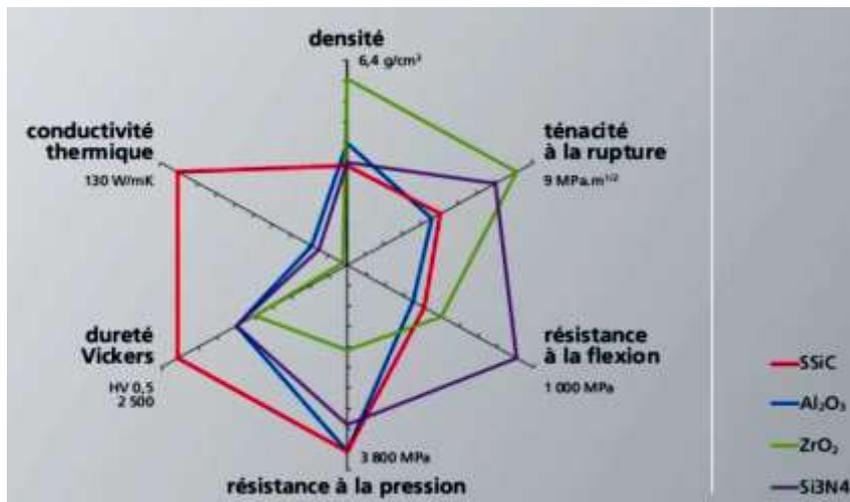


Figure 1.3 : Comparaison des caractéristiques des différentes céramiques techniques.

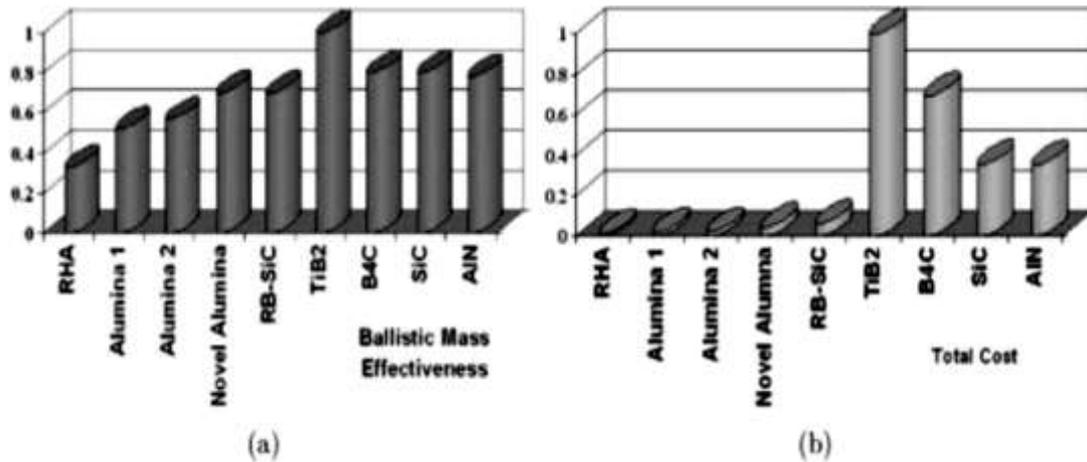


Figure I.4 : Efficacité balistique massique (a) et coût total en matériau pour l'arrêt d'une menace donnée de plusieurs céramiques et d'un acier à blindage RHA(b) [7].

Pour des applications de type blindage. Les plus couramment rencontrées sont l'alumine, le carbure de bore et le carbure de silicium. Cependant, En comparaison, l'alumine présente un bon rapport coût/performance (Figure I-4) donc il est le plus abordable.

I.4.3 L'alumine

L'alumine est le terme générique donné aux oxydes d'aluminium de formule chimique Al_2O_3 , qu'ils soient anhydres ou hydratés, amorphes ou cristallisés, sans distinction des phases présentes. C'est un matériau céramique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec de l'oxyde de fer. Mais elle est présente dans d'innombrables roches (bayerite, corindon, gibbsite). Généralement l'alumine est produite par extraction à partir de la bauxite suivant un procédé Bayer (Figure I-5) dont le principe de base est le suivant :

- Précipitation d'un précurseur $Al(OH)_3$,
- Calcination du précurseur,
- Broyage de la poudre.



Figure I.5 : Cycle Bayer de production industrielle de l'alumine [8].

Il existe d'autres méthodes d'obtention d'alumine, y compris l'alun, le chlorure et l'alkoxide processus, dans lesquels les impuretés interférentes dans la bauxite peuvent être plus facilement séparées en produisant des particules d'aluminium bien cristallisées et fins [2].

L'alumine possède trois variétés allotropiques (forme cristalline) :

- L'Alumine Alpha (α - Al_2O_3), la forme pure obtenue par calcination à température élevée (définit la structure corindon où les oxygènes forment un empilement hexagonal compact avec les ions aluminium logés dans le tiers des sites octaédriques).
- L'alumine Beta (β - Al_2O_3), est le composé $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$
- L'alumine Gamma (γ - Al_2O_3), stable jusqu'à 1000 °C et contient des traces d'eau ou d'ions hydroxyle.

Structure et propriétés de l'alumine α :

L'alumine α cristallise dans une structure rhomboédrique, représentée dans un repère hexagonal compact suivant une périodicité ABAB. La structure de l'alumine (Figure I-6) est constituée d'un réseau hexagonal d'atomes d'oxygène dans lequel deux sites octaédriques sur trois sont occupés par un atome d'aluminium.

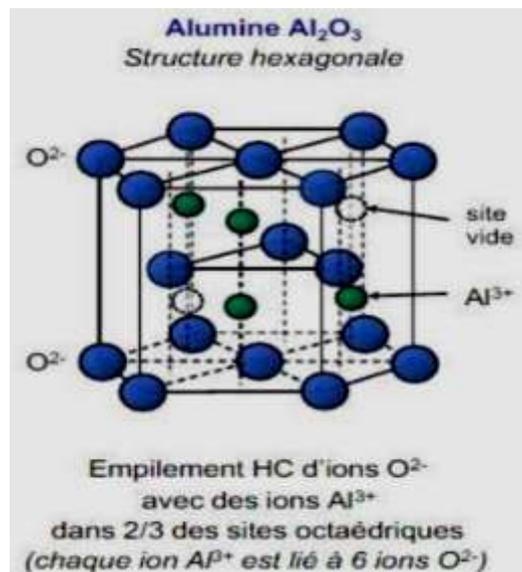


Figure I.6 : Schéma de la structure de l'alumine α .

L'alumine α présente des propriétés mécaniques, thermiques et chimiques très intéressantes. En effet elle possède une excellente tenue mécanique : une bonne dureté, une bonne résistance mécanique à la pression et une bonne résistance à l'usure. Son coefficient de dilatation est très faible à hautes températures (supérieur à 1200°C). Les principales propriétés de l'alumine α , données par la littérature sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.1 : Les propriétés principales de l'alumine α [9].

Densité	3,97 g.cm ³
Température de fusion	2045 °C
Dureté - Vickers	>1500 Hv
Module d'Young	300-400 GPa
Résistance à la compression	2200-2600 MPa
Résistance au cisaillement	330 MPa
Résistivité électrique	>10 ¹⁴ Ω .cm
Conductivité thermique (25- 1250°C)	46-11 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Coefficient de dilatation linéique	8,4.10 ⁻⁶ K ⁻¹

CHAPITRE II : Elaboration des céramiques pour la protection balistique

II.1 Introduction

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme illustré en figure :

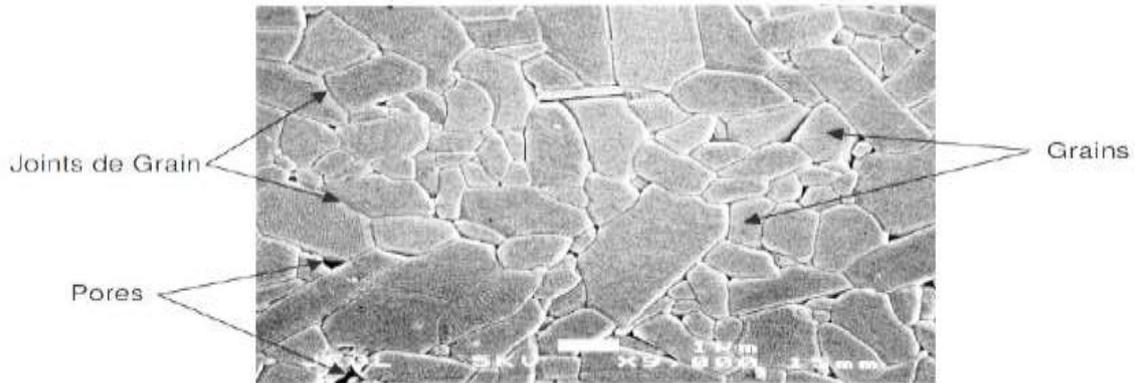


Figure II.1 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.

L'élaboration d'un matériau par métallurgie des poudres se fait par plusieurs étapes successives aussi importantes les unes que les autres, depuis le choix des poudres, en passant par la mise en forme et la consolidation. Elle permet d'obtenir un matériau avec une géométrie et une microstructure souhaitée. Ces étapes sont résumées sur la figure II-1. L'étape de frittage peut être définie comme étant la production d'un matériau dense à partir de poudre métallique ou céramique, par l'action de la chaleur, sans la fusion d'au moins un de ses constituants. Pendant le frittage, la géométrie globale de l'échantillon n'évolue pas, alors que son volume varie, on observe donc une réduction des dimensions de la pièce.

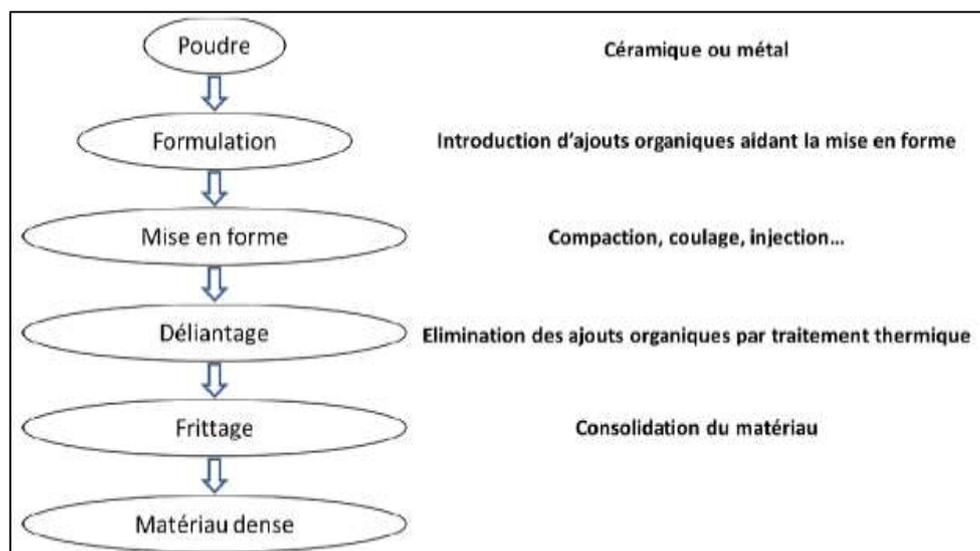


Figure II.2 : Etapes principales du procédé de métallurgie des poudres.

Pour obtenir ce type de matériau, on utilise la métallurgie des poudres et le frittage sous des bonnes conditions afin d'avoir des plaques avec des caractéristiques mécaniques très élevées.

II.2 La métallurgie des poudres

L'MDP, le procédé de pressage et de frittage des particules se compose généralement de trois étapes de base : le mélange de poudre (pulvérisation), le compactage par filière et le frittage. Le compactage est généralement effectué à température ambiante, et le procédé de frittage à température élevée est habituellement effectué à la pression atmosphérique et sous une atmosphère soigneusement contrôlée.

Dans ce qui suit, nous allons détailler ces procédés pour bien comprendre les phénomènes thermique, mécanique, et physico-chimique servants à avoir des produits finis ou semi finis à l'aide de la métallurgie des poudres.

II.2.1 Préparation de la poudre (Le broyage)

Les techniques de broyage mécaniques consistent à diviser un solide par un moyen approprié. Ces techniques sont essentiellement basées sur le choc.

Le broyage mécanique à une grande importance dans l'industrie des poudres C'est en fait la principale technique pour la fabrication de poudres de métaux durs et d'oxydes. Le rebroyage de compacts obtenus à partir de poudres produites par réduction, atomisation ou électrolyse est également une opération très classique

Le broyage est principalement utilisé pour la fabrication de poudres de matériaux naturellement durs et fragiles, ou fragilisés chimiquement.) Cependant, est également employé pour certains métaux réactifs comme le béryllium, voire pour la production de paillettes de certains métaux ductiles

L'intérêt pour le broyage est aujourd'hui réactivé par la demande croissante de poudres métalliques plus fines que celles produites par atomisation. Cependant, le broyage ne se limite pas à la réduction de la taille des particules. En fonction des conditions de broyage et des matériaux, il peut également permettre d'augmenter la taille des particules, de modifier leur morphologie ou de provoquer leur agglomération. Il peut être utilisé pour modifier les propriétés d'un matériau (densité, coulabilité, écrouissage).

Le broyage permet également de réaliser le mélange simple de deux ou plusieurs matériaux ; le mélange à une échelle très fine ou même la constitution d'alliages à l'état solide (mécano synthèse). Il peut permettre la fabrication de phases hors équilibre telles que des alliages amorphes, des solutions solides étendues et des structures nanocristallines.

Une opération de broyage est la conjonction de plusieurs phénomènes (fracturation, déformation et soudage à froid des particules) dont l'importance relative dépend des propriétés physiques et chimiques de la poudre broyée, du milieu dans lequel le broyage est effectué (vide, gaz, liquide) et des conditions de broyage. Pour les matériaux durs et fragiles, le phénomène prépondérant est la fracturation avec peu de déformation des particules et peu d'agglomération par soudage. Pour les matériaux ductiles (durs ou mous), les trois phénomènes sont présents simultanément

Par conséquent, les poudres obtenues par broyage peuvent présenter des morphologies et des granulométries extrêmement variées. Bien que les poudres broyées soient généralement inférieures à 150 μ m, des particules beaucoup plus grossières peuvent être produites

Un broyeur peut être décrit simplement comme une enceinte fermée contenant des éléments broyants (généralement des billes d'acier ou des galets) animés d'un mouvement de rotation ou de vibration. Le mouvement des éléments broyants et de la charge de poudre diffère d'un broyeur à un autre, en fonction de la cinématique des billes prises individuellement, des mouvements de masses et de l'importance relative de l'impact, du cisaillement, de l'attrition et de la compression appliqués sur les particules de poudres [10].

II.2.2 Différents types de broyeurs

II.2.2.1 Tambours broyeurs

Il existe plusieurs types de broyeurs permettant de réduire les dimensions des produits «millimétriques» issus des concasseurs jusqu'au micron. Le broyeur à tambour (broyage rotatif à billes ou à jarre lorsqu'il est de petite taille - quelques litres - broyeur «Alsing» lorsqu'il est de grande taille - plusieurs m²) est un exemple largement utilisé et simple (Figure II-3 a).

Ces broyeurs consistent en des cylindres remplis de corps broyants résistant à l'usure (sphères, tiges, galets) qui, par la rotation qu'on leur impose, amènent ces derniers à subir des chutes répétées et donc agissent par percussion sur les corps broyés, créant ainsi des forces de compression et de cisaillement sur les particules subissant les effets de ces impacts. En pratique, il y a une vitesse de rotation maximale, ω_c , pour laquelle toutes les billes (les boulets) sont maintenues contre la paroi de la jarre par force centrifuge. Cette vitesse critique peut être calculée en utilisant l'équation II-1. Quand les diamètres externes et internes de la jarre sont connus, cette vitesse peut être réglée d'après la vitesse de rotation des rouleaux, ω_r pour autant qu'il n'y ait pas de glissement de la jarre sur ceux-ci l'équation II-2. Si la paroi de la jarre est mince, $D_i \approx D_e$ et l'équation II-3 peut être utilisée [11].

$$\omega_c = \frac{42.3}{\sqrt{D_i}} \quad \text{Equation II-1}$$

$$\omega_c = \frac{42.3 D_e}{D_r \sqrt{D_i}} \quad \text{Equation II-2}$$

$$\omega_c = \frac{42.3}{\sqrt{D_r}} \quad \text{Equation II-3}$$

où D_r est le diamètre des rouleaux. Le résultat est exprimé en rpm (révolutions par minute) lorsque les diamètres sont donnés en mètres. Une vitesse de 60 à 80 % de la vitesse maximale est utilisée habituellement pour maximiser la hauteur à partir de laquelle les corps broyant (billes) chutent et produisent les impacts nécessaires à la réduction de taille.

Selon d'autres auteurs, la formule simplifiée suivante peut donner une évaluation de la vitesse de rotation en fonction du diamètre intérieur :

$$N = \frac{A}{\sqrt{D}} \quad \text{Equation II-4}$$

Où N est la vitesse de rotation exprimée en nombre de tours par minute et D le diamètre inférieur exprimé en mètres. A est un nombre pouvant prendre une valeur entre 28 et 35 selon la taille des broyeurs.

Lorsque le broyage est effectué «à sec», les boulets (les billes) emplissent entre 45 et 50% de la capacité du broyeur et la quantité de charge à broyer ajoutée est estimée de manière à remplir au moins les vides existant entre les boulets, soit 20 à 25 % du volume du broyeur. La taille des boulets de broyage est choisie classiquement entre 1 cm et 10 cm. Elle doit être approximativement 25 fois plus grande que celle du matériau à broyer pour que le broyage soit efficace. Un mélange de tailles peut être utilisé pour augmenter le nombre de collisions en gardant quelques grosses billes pour produire d'importantes forces d'impact. Cependant, les corps broyants composés de tailles diverses ont tendance à subir une plus grande usure.

II.2.2.2 Broyeurs vibrants

Ils se présentent le plus souvent sous la forme d'un cylindre à axe horizontal animé d'un mouvement vibratoire (Figure II-3 b). Les mouvements des billes et des particules de poudre dépendent de nombreux facteurs, dont la fréquence et l'amplitude de vibration, la courbure des parois de l'enceinte, etc. Les forces d'impact dépendent également de la masse des éléments broyants. Un broyage très énergétique peut être obtenu en utilisant des fréquences élevées et des amplitudes faibles. Les billes utilisées sont généralement plus petites que dans un broyeur à tambour. Ces broyeurs très énergétiques sont très efficaces pour produire des alliages à l'état solide et des métaux renforcés par dispersion d'oxydes [10].

II.2.2.3 Broyeurs attriteurs

Les broyeurs de ce type sont constitués d'une cuve cylindrique munie d'un arbre tournant vertical sur lequel sont fixés des bras horizontaux entraînant les billes dans mouvement (Figure II-3 c). Le broyage s'effectue par impact et par cisaillement.

Les attriteurs utilisent des billes plus petites (quelques millimètres) et des vitesses de rotation (de l'arbre) nettement plus grandes (60 à 400 t r/min) que les broyeurs tambour. Pour les matériaux durs (céramiques, carbures ou métaux durs), les attriteurs sont plus efficaces que les broyeurs tournants ou vibrants [10].

II.2.2.4 Broyeur à impacts

Un exemple typique de broyeur à impacts, dit «jet mill », est illustré (Figure II-3 d). Les particules sont introduites dans la chambre de broyage où plusieurs jets d'air comprimé les entraînent en un mouvement de translation très rapide avant de les faire se télescoper avec une très forte énergie cinétique. Les particules sont ainsi brisées par impacts les unes contre les autres. Le fluide peut être de l'air, un gaz inerte voire de la vapeur surchauffée. De tels broyeurs sont avant tout utilisés pour les produits de haute pureté, puisque pratiquement toute l'énergie de collision est utilisée pour casser les particules. Le revêtement du broyeur doit résister à l'abrasion par le produit, mais l'usure est en générale faible lorsque les paramètres d'utilisation de l'appareil sont correctement déterminés. Ces broyeurs à impacts sont souvent et facilement combinés avec des turbo-classificateurs où le produit suffisamment réduit en diamètre peut être séparé de la fraction non encore suffisamment «broyée» qui retourne dans la chambre de broyage avec le flux entrant de nouveaux produits [11].

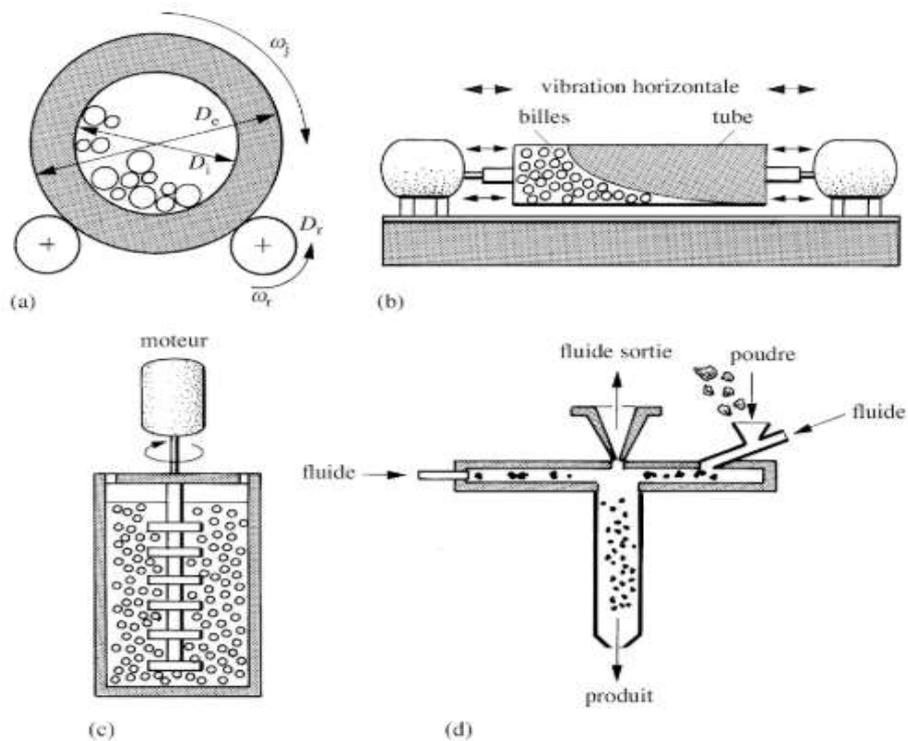


Figure II.3 : Différents type de broyeur : (a) principe de fonctionnement du broyeur à jarre (billes) ; (b) broyeur à vibration tubulaire ; (c) broyeur par attrition ; (d) broyeur à impact dit « jet mill » [11].

II.2.2.5 Broyeurs planétaires à billes

L'un des broyeurs célèbre pour entreprendre des expériences de broyage mécanique, est le broyeur planétaire à billes, dans lequel quelques une centaine de grammes de poudre peuvent être broyées à la fois comme le montre la figure II-4 (a). Le broyeur planétaire à boules doit son nom aux planètes en mouvement du système solaire. Ainsi, des fioles sont fixées sur un disque de soutien tournant, et un mécanisme d'entraînement spécial fait tourner ces fioles autour de leurs propres axes. Une force centrifuge est produite par les fioles tournant autour de leurs propres axes, mais aussi par le disque tournant de soutien. La combinaison des deux forces, agit sur le contenu des fioles qui se compose de la poudre et des billes de broyage. Cependant, les fioles et le disque de support tournent dans des directions opposées, ce qui fait que, les forces centrifuges agissent alternativement dans les fioles avec des directions opposées. Ces deux mouvements opposés provoquent chez les billes de broyage en bas de la paroi intérieure de la fiole, l'effet de frottement. Cela est suivi d'un déplacement libre de ces billes, qui se heurtent contre la paroi intérieure donnant ainsi l'effet d'impact comme illustré par la figure II-4 (b). Quoique la vitesse linéaire des billes dans ce type de broyeur soit plus haute que celle des broyeurs à secousses, en revanche, la fréquence des impacts est beaucoup plus grande dans les broyeurs planétaires. Par conséquent, comparés aux broyeurs à secousses, les broyeurs planétaires à billes peuvent être considérés comme des broyeurs à basse énergie [11].

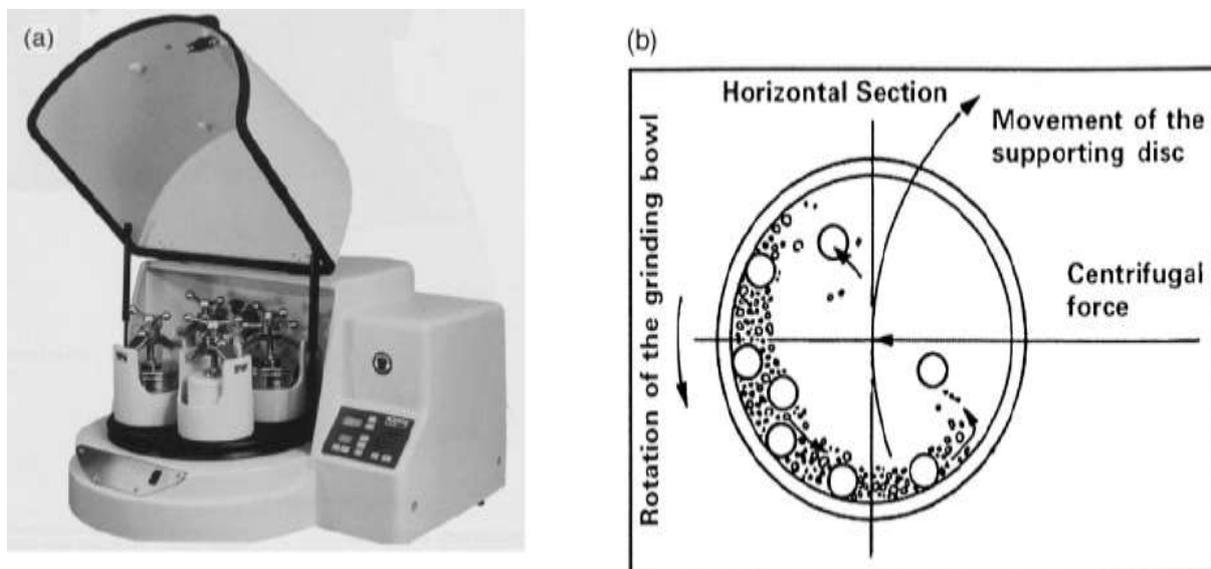


Figure II.4 (a) Station de broyeur à billes de type Fritsch Pulverisette P-5 quatre. (b)

II.2.3 Fracturation des particules

La théorie énoncée par GRIFFITH assume que, tout matériau fragile contient des fissures bien dispersées, qui engendrent sa fracture. La contrainte σ_c à laquelle la fissure se propage dépend de sa taille. La forme générale de l'équation de la fracture, pour les modes de chargement qui mènent à des fissures catastrophiques est [12] :

$$\sigma_c = A \left(\frac{\gamma E}{c(1-\mu^2)} \right)^2 \quad \text{Equation II-5}$$

Où :

A : Constante numérique dépendant de la géométrie de la fissure, de sa position, du mode de chargement et des dimensions des particules.

c : La taille de la fissure.

E : Le module d'élasticité.

μ : Le coefficient de Poisson.

γ : L'énergie de surface du matériau utilisé.

Ainsi, la contrainte mesurée dépend de la taille de la fissure, des propriétés élastiques et de l'énergie de surface. Pour les matériaux fragiles, γ varie entre 10^3 et 10^4 erg/cm².

Dans les divers broyeurs décrits ci-dessus, les forces de compression, cisaillement et de friction ont pour conséquence la rupture d'agglomérats, la fracture, le feuilletage, le clivage ou l'écaillage du matériau, avec pour conséquence la réduction de la taille des particules dont il est formé. La nature du mécanisme dominant pendant une étape particulière du broyage ou pour un produit particulier va dépendre de la microstructure des particules, c'est-à-dire du type et des concentrations des défauts dans les monocristaux, des joints de grains dans les matériaux polycristallins et de la nature des pontages dans les agglomérats (Figure II-5).

La valeur de la contrainte à la rupture par choc d'une particule tend à croître lorsque la taille décroît et que l'on s'approche de matériaux monocristallins denses. Différentes approches physiques de ce problème ont été proposées. Il en résulte qu'il existe une taille limite pour un monocristal parfait qui est par exemple d'environ 1 μ m pour le quartz et 4 μ m pour la calcite. Au-dessous de ces valeurs limites, il n'est plus possible d'accumuler suffisamment d'énergie élastique dans une particule, qui ne peut dès lors plus que se déformer plastiquement. Le mécanisme de rupture par attrition (c'est-à-dire par cisaillement), conséquence de l'existence de contraintes importantes produites lors de la friction entre les particules, est, pour des dimensions inférieures à ces tailles limites, le mécanisme permettant une réduction de taille supplémentaire. Lorsqu'on atteint la gamme submicronique, qui est souvent souhaitée pour les céramiques

techniques, les grandes forces mises en jeu peuvent déformer la maille des cristaux constitutifs des particules induisant les contraintes résiduelles. Pour une alumine Bayer cela peut être un domaine de contrainte d'environ 40nm avec des densités de dislocations de l'ordre de $10^{11}/\text{cm}^2$.

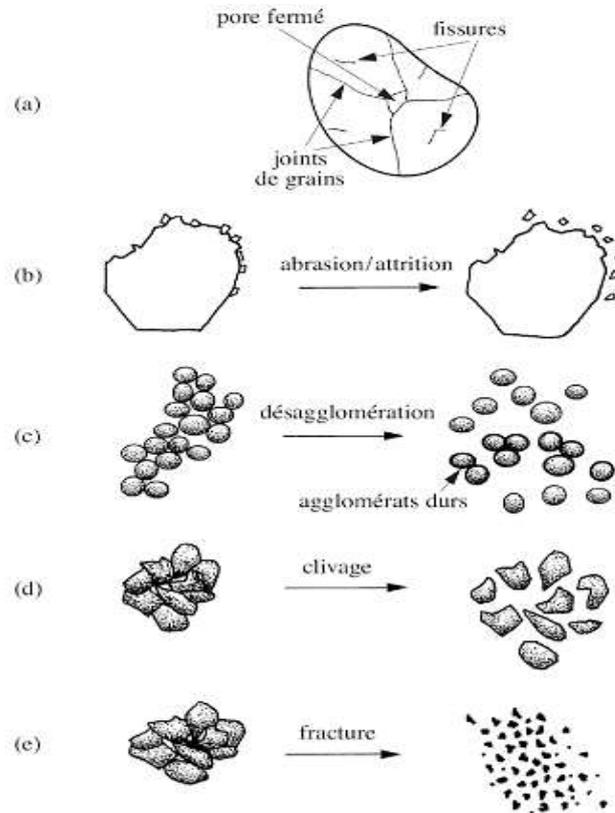


Figure II.5 : Schématisation (a) de la microstructure d'une particule polycristalline (b) à (e) différents mécanismes de fragmentation [11].

II.2.4 Environnement du broyage

Des agents actifs à la surface et des lubrifiants sont utilisés pour neutraliser les forces de soudure et inhiber l'agglomération. Ces agents actifs, qui sont absorbés par la surface des particules, empêchent le soudage et diminuent la tension de surface du matériau solide. Du fait que de surface résulte de l'utilisation d'un temps de broyage plus court et /ou d'une poudre plus fine. L'utilisation d'un liquide prohibitif à l'agglomération comme l'alcool, est souvent recommandé. Cependant l'énergie requise pour le broyage, soit égale au produit des nouvelles surfaces générées que multiplie la tension de surface, une réduction de la tension [13].

II.2.5 Classification

La classification par liquides ou gaz recouvre des méthodes comme le tamisage, sépare les particules de différentes tailles. Les proportions au sein de chaque classe peuvent être mesurées pour dériver une distribution de la taille des particules. En métallurgie des poudres et en céramique, la classification des fluides n'est pas très souvent utilisée pour l'analyse

granulométrique, mais elle est largement utilisée dans la production de poudre pour le contrôle du procédé ou l'adaptation de la distribution granulométrique.

Les classificateurs de fluides sont des composants importants des broyeurs à poudre fonctionnant en continu, ce qui permet d'éliminer les particules du processus dès qu'elles atteignent la taille désirée pour en augmenter l'efficacité en recyclant seulement les particules les plus grosses dans le circuit. La classification se fait normalement par tailles, mais peut également être basée sur des critères de forme, de densité de propriétés magnétiques ou électriques.

II.2.6 Dispersion et dopage

II.2.6.1 La dispersion

La dispersion des poudres est la technique traditionnelle de mélange des poudres céramiques et elle constitue l'une des étapes les plus importantes des procédés d'élaboration par voie liquide dans la mesure où elle joue un rôle déterminant sur la microstructure finale du matériau (homogénéité) et par la suite sur ses propriétés. Néanmoins, dans le cas de céramiques une étape de dispersion en voie liquide est fortement recommandée à tout autre procédé de mise en forme par voie sèche. Durant l'étape de dispersion, la désagglomération de particules de poudre ainsi que l'obtention d'un système homogène et stable constitué par des particules élémentaires dans le milieu suspensif est recherchée [14].

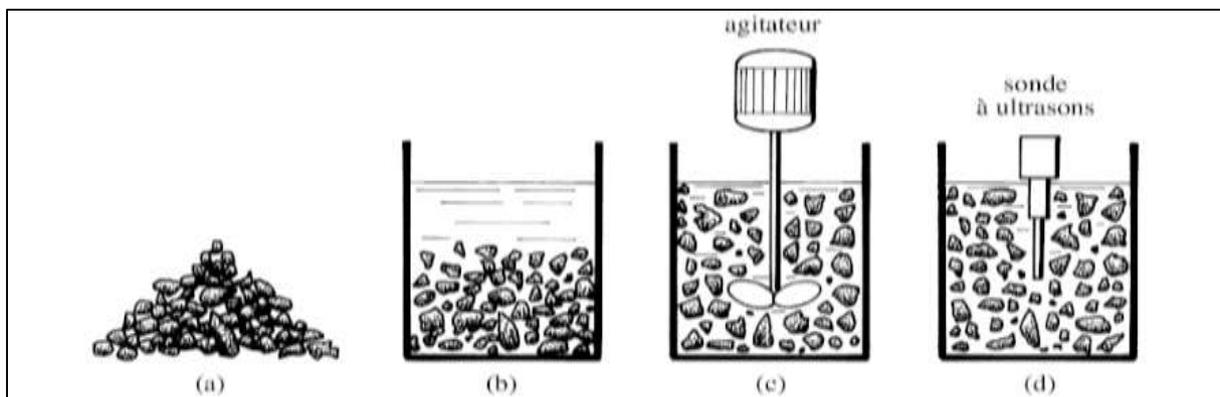


Figure II.6 : Dispersion d'une poudre : (a) poudre sèche ; (b) poudre mouillée ; (c) poudre agitée ; (d) poudre désagglomérée [11].

Pour que la suspension soit stable, il faut que les forces de répulsion coulombienne soient supérieures aux forces d'attraction de Van-Der-Waals qui s'exercent entre deux particules voisines. Il existe deux méthodes principales permettant de défloculer une suspension colloïdale, l'objectif étant de limiter les attractions entre les particules individuelles [15].

a) Stabilisation électrostatique (augmentation des charges de surface)

Elle peut être effectuée par l'ajustement du PH de la barbotine vers 4 ou 11. Pour ces PH les forces répulsives sont nettement supérieures aux forces attractives des particules. L'ajustement du PH de la barbotine de 9 vers 11 (domaine basique stable) est réalisé par quelques gouttes de NH_3 (le nombre de gouttes étant fonction de la quantité initiale de barbotine).

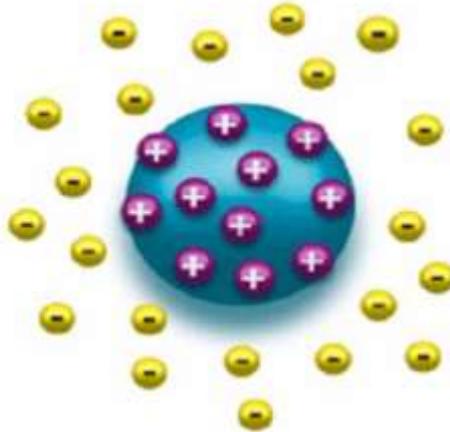


Figure II.7 : Stabilisation électrostatique [16].

b) Stabilisation stérique (diminuer les forces d'attraction)

En ajoutant un polymère à une suspension qui peut améliorer sa stabilité en éloignant les particules les uns des autres. En effet, le polymère est constitué de longues molécules organiques et ces longues chaînes vont servir d'écran entre les particules. Il limite le rapprochement entre particules, à des distances entre particules pour lesquelles les forces de Van-Deer-Waals prédominent (forces d'attraction).

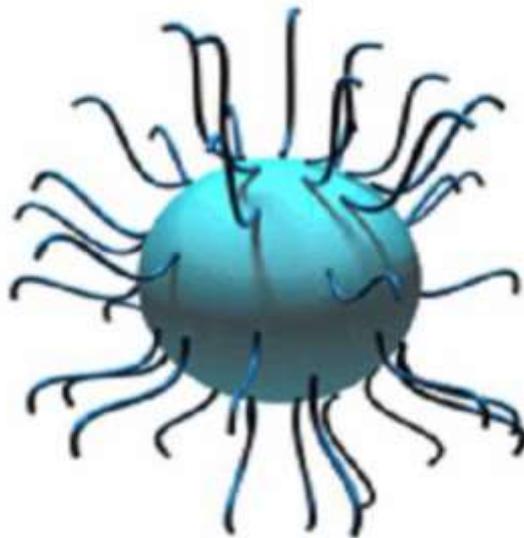


Figure II.8 : Stabilisation stérique [16].

En pratique une combinaison des deux effets électrostatiques et stériques peut être utilisée afin de créer un système stable [17].

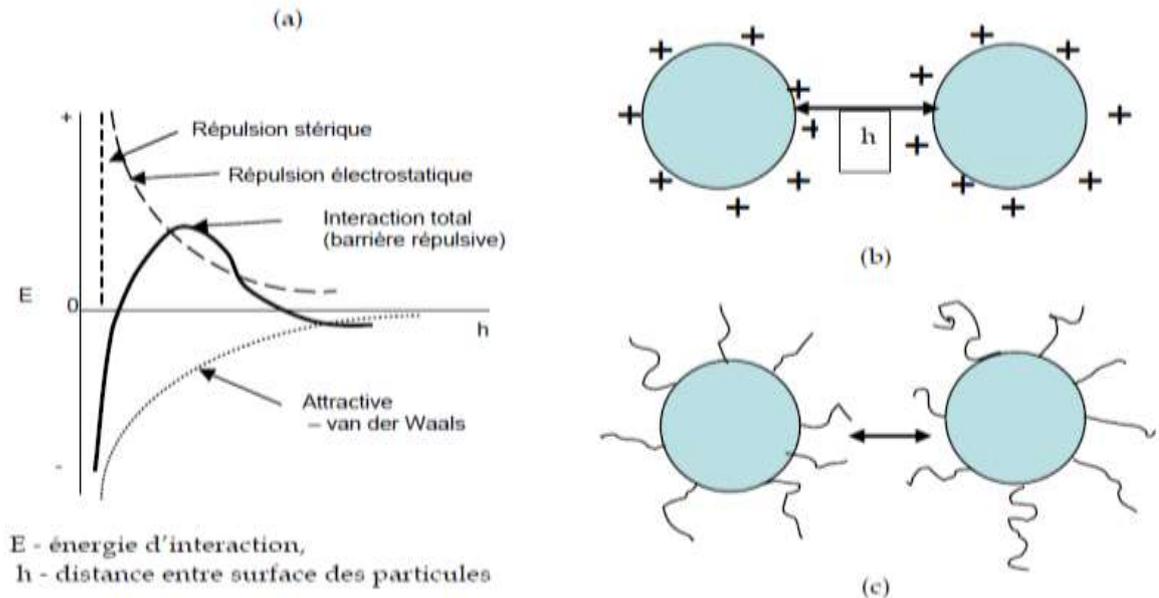


Figure II.9 : Représentation schématique (a) courbes des énergies d'interaction pour les particules céramiques (alumine) dispersées dans l'eau avec un acide polyacrylique comme dispersant. (b) Particules chargées - répulsion électrostatique (c) particules avec polymère [14].

II.2.6.2 Le dopage

L'introduction volontaire des éléments étrangers est appelée le dopage. L'effet de cet élément dopant est remarquable d'une façon significative en modifiant l'évolution microstructurale et la densité du matériau fritté. Il est généralement utilisé pour le frittage des oxydes afin d'améliorer les densités finales des matériaux frittés tout en contrôlant la taille des grains.

Comme dopants pour l'alumine ; l'oxyde de magnésium MgO, le dioxyde de Titane TiO₂, le dioxyde de Zirconium ZrO₂ et le dioxyde de silicium sont les plus utilisés. La figure II-9 montre l'augmentation du taux de densification d'alumine par l'ajout de quelques centaines de ppm (parties par million) de MgO lors du frittage d'alumine.

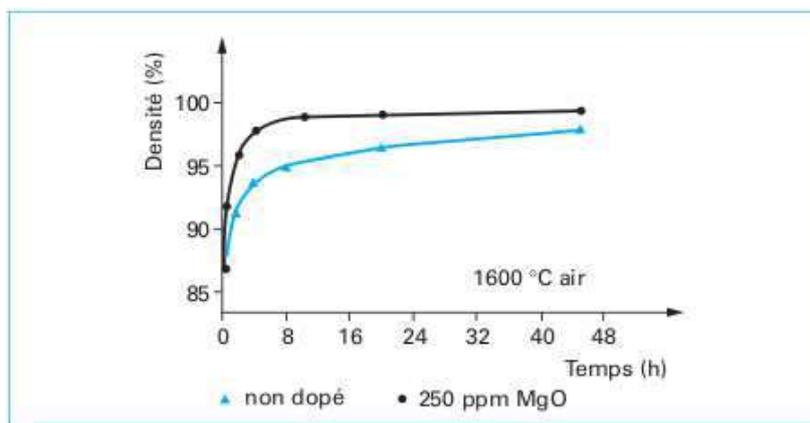


Figure II.10 : Influence de l'ajout de MgO sur le frittage de l'alumine [19].

Egalement le frittage de l'alumine dopée par MgO conduit à une modification de la microstructure finale. La figure II-11 illustre les microstructures obtenues en fin de frittage de l'alumine non dopée et de l'alumine dopée MgO. Il faut remarquer le raffinement de la taille des grains de l'alumine dopée comparée à l'alumine non dopée.

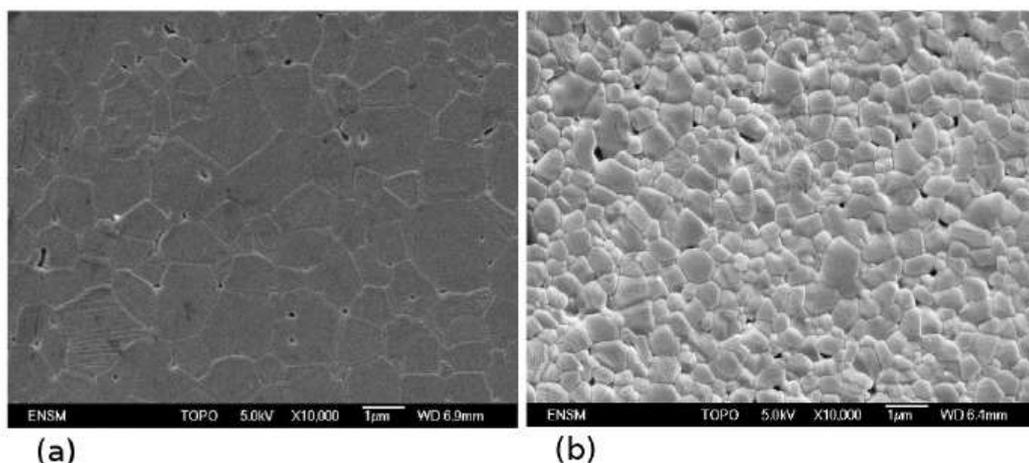


Figure II.11 : Microstructures d'alumine : (a) non dopée, (b) en dopée MgO [20].

II.2.6.3 Le co-dopage

Les évolutions de microstructures et la densification d'une poudre céramique diffèrent selon l'élément dopant ajouté. Il n'est pas rare d'étudier les effets cumulés des dopants sur les matériaux [29]. Le co-dopage consiste à doper un matériau avec un mélange de deux ou plusieurs types de dopants. Des microstructures issues des travaux de Hilli et Goeriot [29] sur le mono-dopage avec l'oxyde de magnésium, le mono-dopage avec le dioxyde de zirconium, et le co-dopage avec l'oxyde de magnésium et le dioxyde de zirconium de l'alumine peuvent être observées sur la figure II-11. Ces résultats montrent que les microstructures de l'alumine mono-dopée (a et b) ont des grains plus allongés que dans le cas codopé (c). Ces auteurs ont évalué la vitesse de densification en fonction de la densité relative. La figure II-13 montre l'évolution de

ces densités dans les cas de mono dopage de l'alumine dopée MgO, de l'alumine co-dopée par MgO et TiO₂, et de l'alumine co-dopée par MgO et ZrO₂. A la fin du frittage, l'alumine mono-dopée présente une densité relative plus élevée que les cas co-dopés.

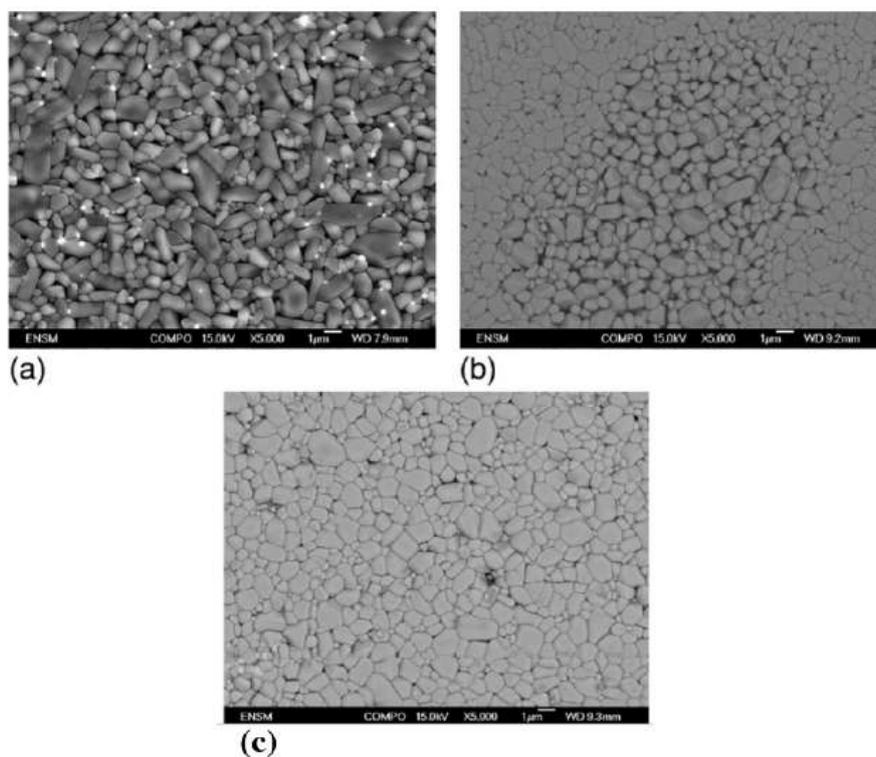


Figure II.12 : Microstructures de l'alumine : (a) monodopée MgO, (b) monodopée ZrO₂, (c) et codopée MgO + ZrO₂ [21].

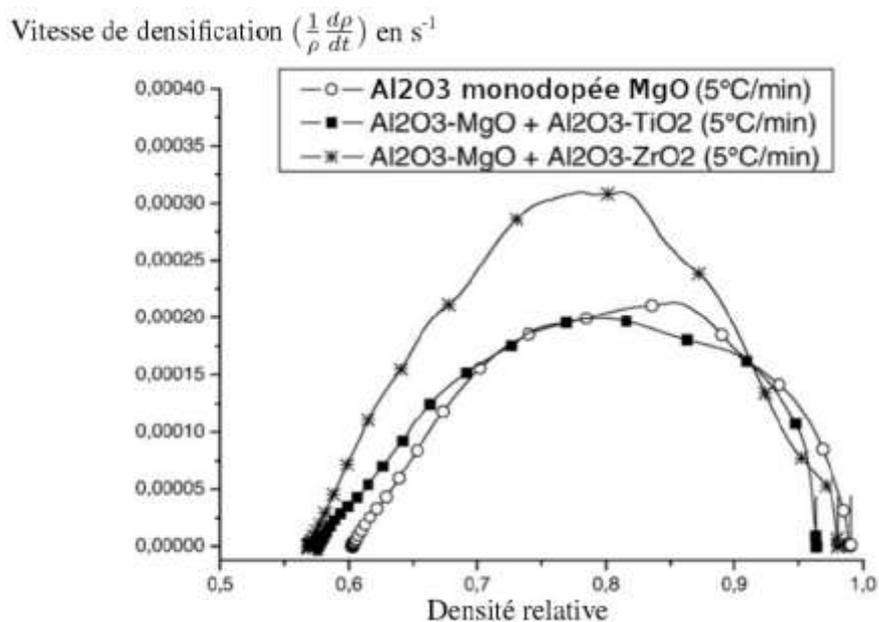


Figure II.13 : Vitesse de densification en fonction de la densité relative pour l'alumine dopée ou co-dopée, chauffée à 5°C/min jusqu'à 1550°C/min [21].

II.2.7 Caractérisation de la poudre

Les poudres appartenant aux systèmes dits dispersés, qui sont des arrangements d'une matière constituée d'au moins une phase dispersée et d'un environnement continu moyen. La phase dispersée elle-même consiste en un certain nombre d'éléments, « les particules ». Les systèmes dispersés sont généralement caractérisés par une description qualitative des individus des différents éléments dispersés et par une description quantitative caractéristique particulaire et structurelle du système.

Pour fritter une pièce, par exemple, il est nécessaire de disposer d'une poudre présentant les caractéristiques suivantes :

- une pureté chimique connue et contrôlée,
- une réactivité élevée,
- des homogénéités (ou inhomogénéités) physique et chimique connues et contrôlées.

II.2.7.1 Morphologie et taille des particules

Selon la taille des particules (micronique, submicronique, nanométrique, ... etc.) on utilise un microscope plus ou moins puissant ; les plus utilisés sont le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission (MET) [24].

Selon les normes internationales, des termes comme nodulaire, dendritique, aciculaire, fibreux, feuilleté, sphéroïdal, angulaire, irrégulier et granulaire sont utilisés pour une caractérisation qualitative simple de la forme des particules de poudre. La Figure II-14 montre quelques exemples typiques. Pour la caractérisation quantitative, des facteurs de forme sont généralement appliqués, représentant des relations de paramètres linéaires, bidimensionnels ou tridimensionnels caractéristiques (c'est-à-dire le rapport d'aspect) [25].

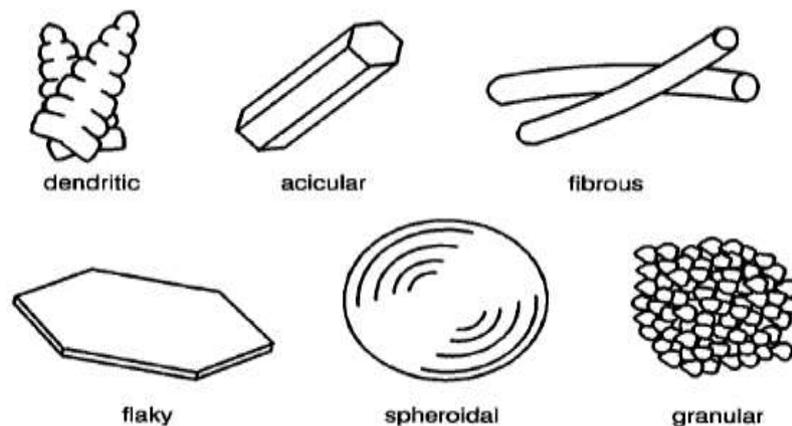


Figure II.14 : Caractérisation qualitative de la forme des particules de poudre [25].

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (X10) à celle du microscope électronique en transmission (X500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.



Figure II.15 : Microscope Electronique à Balayage.

Le tamisage

Le tamisage consiste à fractionner, au moyen d'une série de tamis, la poudre en plusieurs catégories décroissantes de grains. La poudre est séparée en fractions granulaires définies par le côté de la maille carrée du tamis d_A (Figure II-16). Il couvre la gamme de taille approximative 20 μm -125mm en utilisant des tamis de fil tissé standard, cette gamme est étendue à 5 μm en utilisant des tamis à micro-maille.

Les particules < 40 μm sont parfois appelées "gamme de sous tamis", car le tamisage à sec normal est difficile à appliquer à ces petites particules. La gamme > 40 μm est donc la gamme de tamis. Si les propriétés physiques liées aux dimensions sont mesurées, les particules sont souvent considérées comme des sphères et la taille des particules est définie comme le diamètre équivalent d'une sphère ayant les mêmes propriétés physiques que celles mesurées [25].

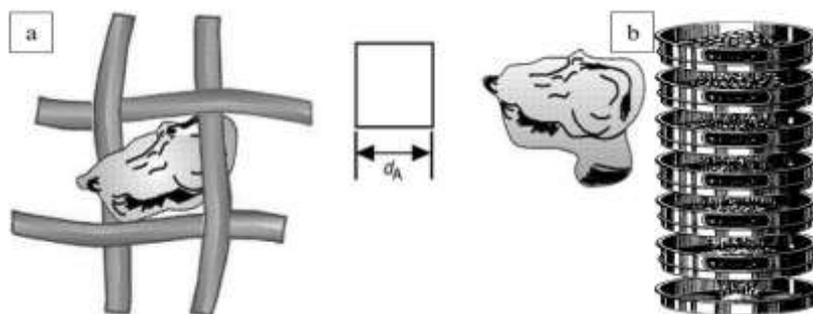


Figure II.16 : a) Coté de la maille carrée du tamis, b) Série de tamis.

II.2.8 Compactage et frittage

II.2.8.1 Le compactage

Pour le compactage, la poudre est versée dans un moule en acier, suivi par une compression exercée dans une matrice de forme bien spécifiée. En général, l'aptitude d'une poudre au pressage se caractérise en premier lieu par la variation de la densité relative d'un échantillon en fonction de la pression appliquée, la densité de la poudre compactée augmente avec l'augmentation de pression appliquée. La mesure de la densité s'effectuant après extraction de l'échantillon du moule.

1) Introduction des additifs

Après l'étape du broyage des poudres, les particules peuvent facilement se détacher les unes des autres. Pour pallier à cela, la poudre est généralement dispersée dans un milieu liquide, créant une suspension colloïdale. D'autres éléments additifs tels que des dispersants, des liants, des plastifiants peuvent également être ajoutés à la suspension dans le but d'améliorer son homogénéité (Figure II-17).

Le liant assure une meilleure cohésion des grains céramiques et le plastifiant permet une déformation plus aisée de ce dernier (ce qui limite la fissuration à vert et permet d'atteindre des densités plus élevées) (Figure II-18). Ces additifs généralement organiques, seront éliminés pendant l'étape de dé-liantage.

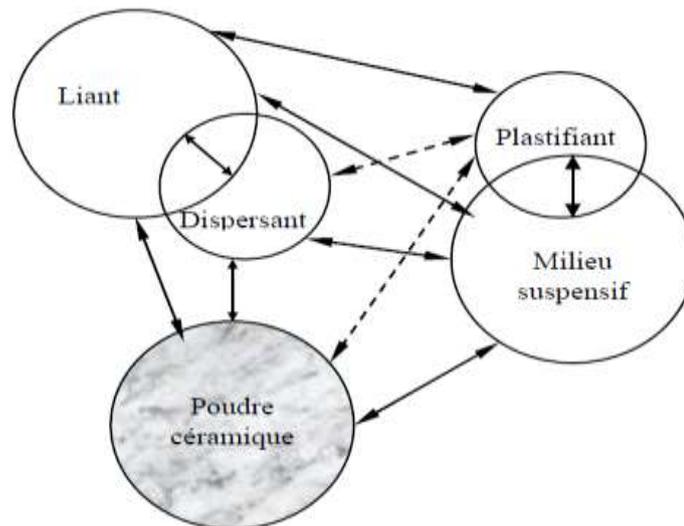


Figure II.17 : Les principaux constituants d'une suspension céramique [26].

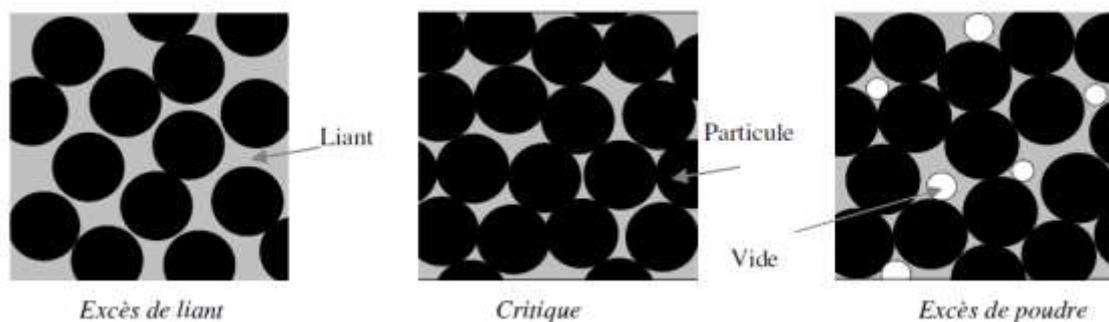


Figure II.18 : Répartition de la poudre et du liant [27].

- **Plastifiant** : le PEG (PolyEthylène Glycol) 6000, dont la structure est donnée ci-dessous ; le chiffre indiqué est la masse molaire du polymère (6000 g.mol⁻¹ dans notre cas), qui évolue donc avec le degré de polymérisation.

- **Liant** : le PVA (Alcool PolyVinylque), qui présente deux structures distinctes selon s'il est partiellement ou totalement hydrolysé.

-**Lubrifiants** : Le rôle du lubrifiant présent dans le mélange est de diminuer lors de l'étape de compression, le frottement entre les grains de poudre, et aussi entre la poudre et les parois d'outillages. Ces phénomènes de frottement génèrent des gradients de densité dans la pièce comprimée et peuvent provoquer des défauts de surface sur les pièces et les outillages de compression, en particulier lors de l'éjection.

Tous ces ajouts sont éliminés lors de l'opération de frittage. L'absence de pollution atmosphérique et de résidus sur les pièces frittées est un point important [28].

Tableau II.1 : Caractéristiques des adjuvants organiques.

Adjuvant organique	Rôle	Formule chimique	Remarque
PEG 6000	Plastifiant	HO-(-CH ₂ -CH ₂ -O) _n -1-CH ₂ -CH ₂ -OH	Solubilité totale dans l'eau chaude
PVA	Liant	-(-CH ₂ -CH-OH)- _n	Solubilité totale dans l'eau à la température ambiante

Le Compactage uni-axial

Le compactage uni-axial est le processus de compression de la poudre dans une filière par l'application de pressions élevées. Typiquement, les outils sont maintenus dans l'orientation verticale avec l'outil de poinçonnage formant le fond de la cavité. La poudre est ensuite compactée en une forme puis éjectée de la cavité de la filière. La mise en forme par compression uni-axiale comporte cinq étapes successives (Figure II-19).

- Le remplissage : Remplissage de la cavité de matrice avec un volume connu de la charge de poudre, délivrée à partir d'une chaussure de remplissage.

- La compression : Le poinçon supérieur glisse dans la matrice pour densifier la poudre. Le début de la compaction, appelé tassement, est le moment où les particules se déplacent par glissement ou par rotation. A la fin du tassement, les particules ne peuvent plus glisser les unes par rapport aux autres et on observe une forte résistance de la poudre à l'enfoncement du poinçon. Dans le cas de compactage à double action, les deux poinçons sont mobiles (Figure II-20).

- La décharge : L'énergie élastique stockée au cours de la compression sera restituée au cours de la décharge, entraînant une relaxation des contraintes.

- L'éjection : Éjection du compact de la matrice, cette opération est effectuée par remonte du poinçon inférieur ou par descente du poinçon supérieur, l'autre poinçon étant libre dans son mouvement. Le comprimé continue de se relaxer. Il subit alors des contraintes de cisaillement dues au frottement du comprimé contre la paroi de la matrice.

- La relaxation : Une fois le comprimé éjecté, il continue à se dilater jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Dans ce processus et selon les propriétés de la poudre, l'état de contrainte généré en compression ainsi que les conditions de stockage, le comprimé peut se fissurer.

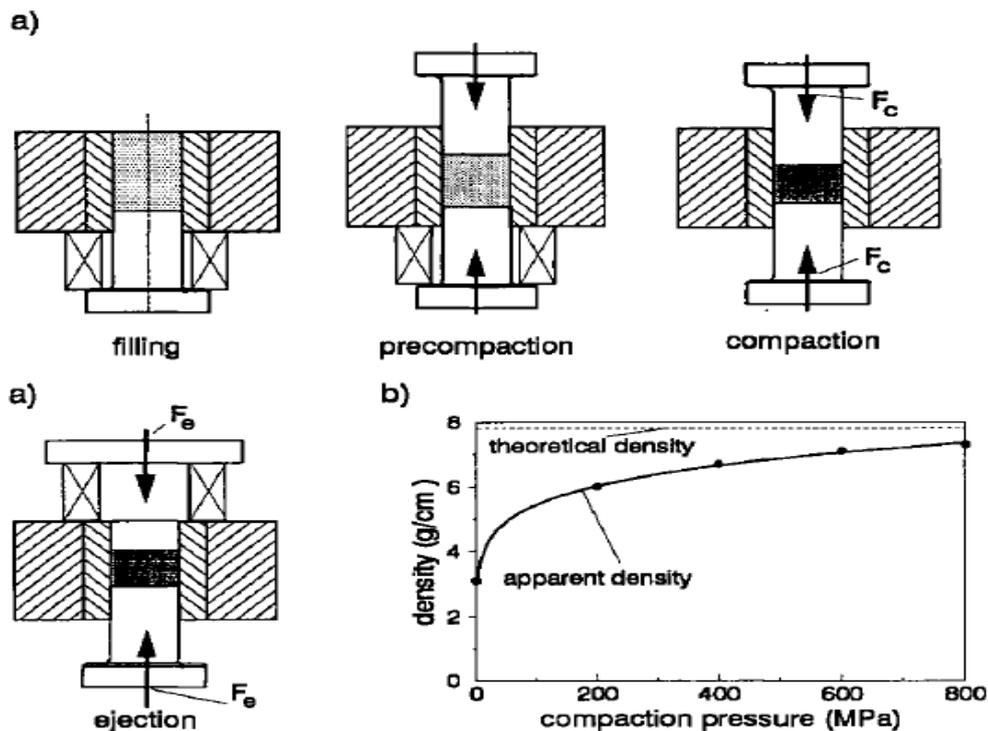


Figure II.19 : Représentation des étapes de la compression ; (a) remplissage ; (b) courbe de compatibilité typique [29].

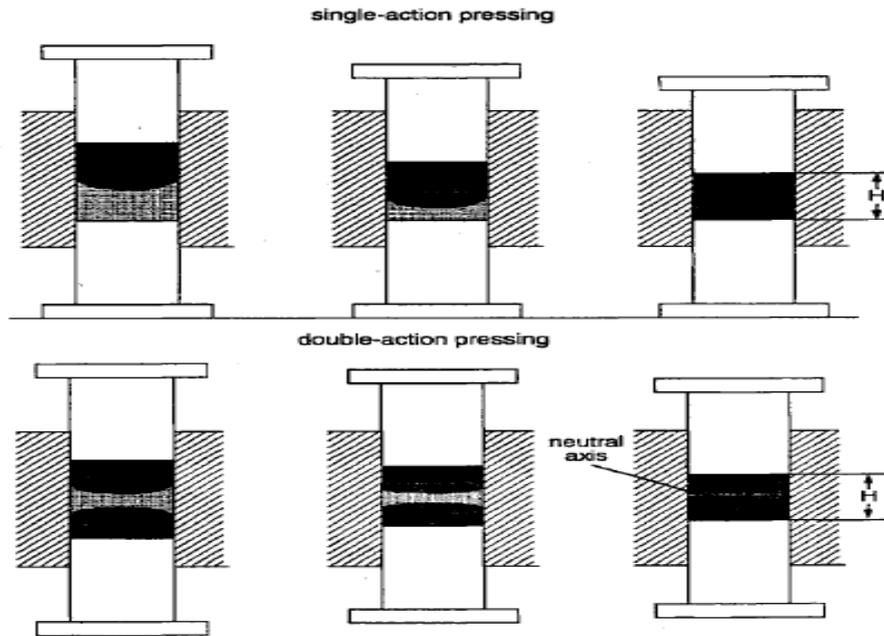


Figure II.20 : Pressage uni-axial à froid : simple action ; double action.

Généralement que la séquence des étapes intervenant lors du pressage est la suivante :

Stade I : Le réarrangement des granules.

Stade II : La déformation ou la fragmentation, des granules, conduit à l'élimination de la macroporosité entre les granules que nous désignerons aussi par porosité inter granulaire. La déformation des granules, les uns contre les autres, forme des interfaces planes.

Stade III : Sous des pressions plus élevées, il y a élimination de la microporosité initialement présente à l'intérieur des granules, par réarrangement ou fragmentation des particules. Cette microporosité sera aussi appelée porosité intra granulaire. Dans ce stade, seul le réarrangement des particules à l'intérieur des granules, et éventuellement leur rupture sous une très forte pression, peut expliquer la diminution de la porosité intra granulaire. Ces étapes sont illustrées sur la (Figure II-22).

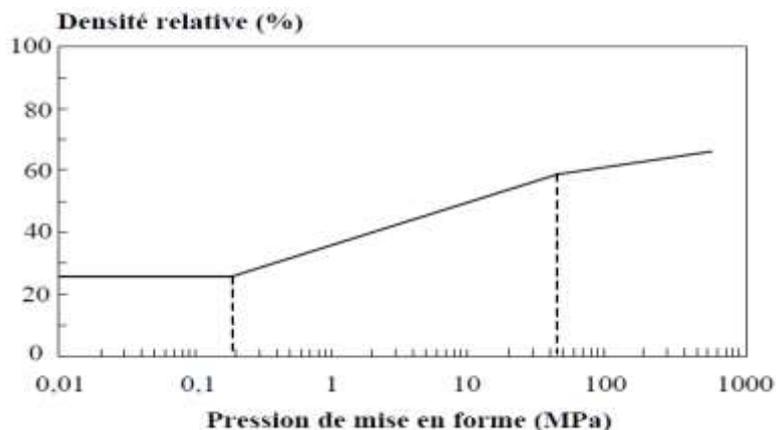


Figure II.21 : Evolution de la densité en fonction de la pression de mise en forme [8].

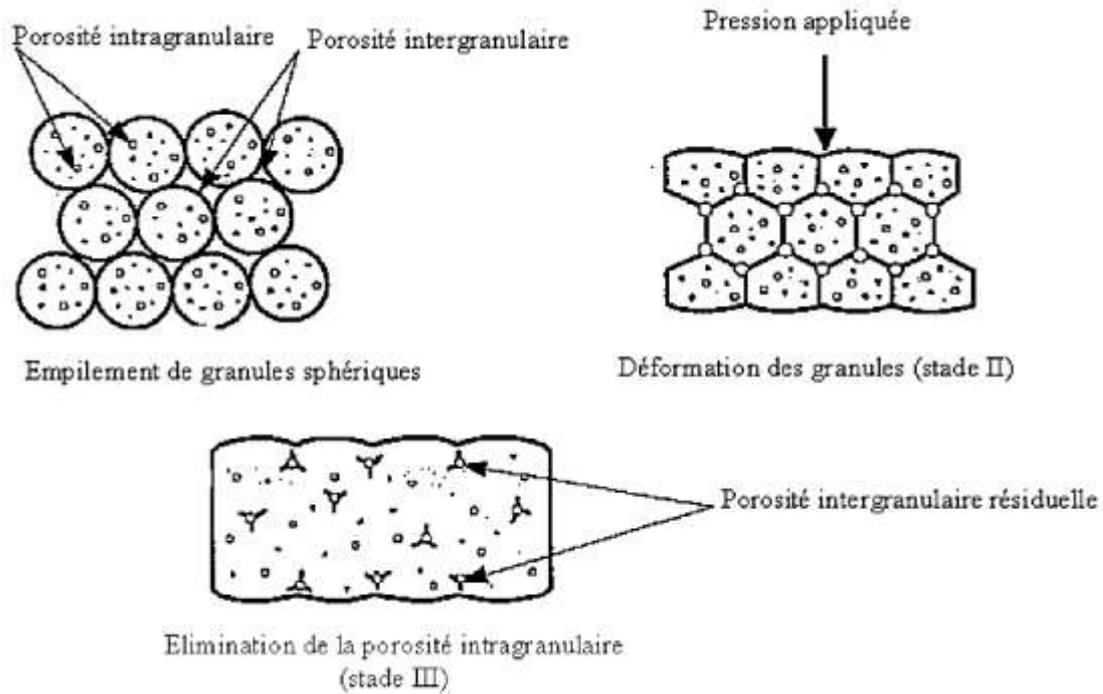


Figure II.22 : La disparition progressive de la porosité inter-granulaire et de la porosité intra-granulaire durant le pressage de la poudre atomisée [26].

II.2.8.2 Déliantage

Les ajouts organiques présents dans les poudres ne servent qu'à faciliter l'étape de compaction et obtenir des échantillons sains (cohésifs et sans fissure). Leur présence au cours du frittage pouvant conduire à l'endommagement des comprimés, il est nécessaire de les extraire de manière contrôlée. Cette extraction est réalisée par une montée lente en température (pour éviter toute vaporisation violente des ajouts), puis un palier suivi d'une descente plus rapide jusqu'à l'ambiante.

L'étape de déliantage consiste à extraire d'échantillons à vert, par différentes techniques telles la décomposition thermique. Un contrôle insuffisant de cette étape peut conduire à de la fissuration et une diminution des propriétés mécaniques, en présence de résidus carbonés liés à un déliantage trop rapide. Les défauts générés lors du déliantage sont liés à deux phénomènes principaux : la formation et l'expansion de gaz (fissures) et la formation de liquide et de bulles (altération de la densité locale). Les études de l'aspect physico-chimique du déliantage par décomposition thermique sont assez rares ; les résultats présentés dans cette section proviennent de la thèse d'El-Morabit [30] pour le PVA et le PEG.

La littérature fait mention d'un effet d'interaction lors du déliantage d'un mélange PVA-PEG, qui conduit à une décomposition moins brutale (et donc moins dommageable pour l'échantillon) que pour ces ajouts pris séparément.

D'après El morabit [30], le cycle de température est choisi comme suit : vitesse de montée à 2°C /min, température 600 °C (température max), durée du palier 4h, descente libre.

II.2.8.3 Le frittage

Le frittage est un processus faisant évoluer, lors d'un traitement thermique, la microstructure d'un système constitué de particules individuelles empilées (ou d'un aggloméré poreux), soit sans application de pression externe (frittage naturel) ou en appliquant simultanément une pression (frittage sous charge). Le système évolue spontanément dans le sens de la réduction de son énergie libre globale ce qui entraîne le plus souvent une diminution importante, voire une élimination totale, de sa porosité et donc la densification du matériau. Il en résulte une bonne consolidation et une modification importante de la plupart des propriétés du matériau. Ce processus suppose la présence permanente d'au moins une phase solide de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimensions au système considéré.

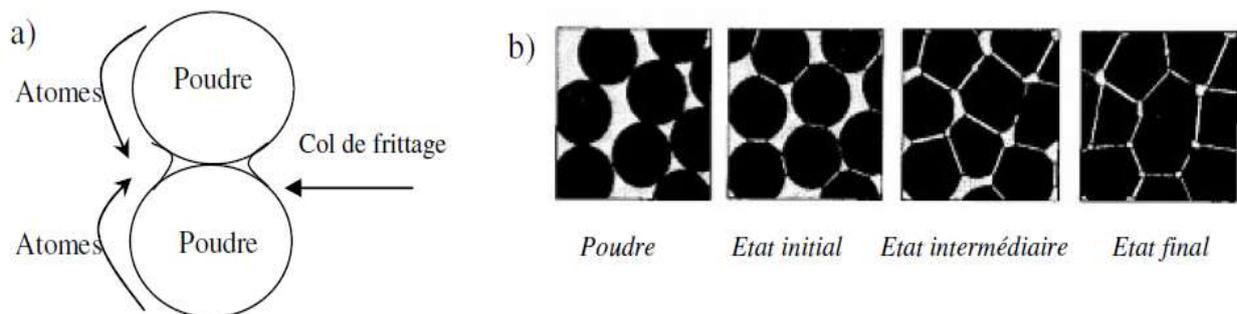


Figure II.23 : a) Densification par diffusion à l'état solide, b) Evolution de la structure d'un composant au cours de l'étape de densification [27].

Frittage naturel et frittage sous charge peuvent eux-mêmes être divisés en trois modes, suivant les réactions qui se produisent pendant la consolidation :

- Le frittage en phase solide (tous les constituants restent solides).
- La vitrification (apparition d'une phase vitreuse).
- Le frittage en phase liquide (apparition d'une quantité de liquide suffisante pour le frittage).

Il est également possible de distinguer le frittage non réactif ($A \rightarrow A$), c'est-à-dire sans aucune réaction chimique, du frittage réactif ($A + B \rightarrow C$).

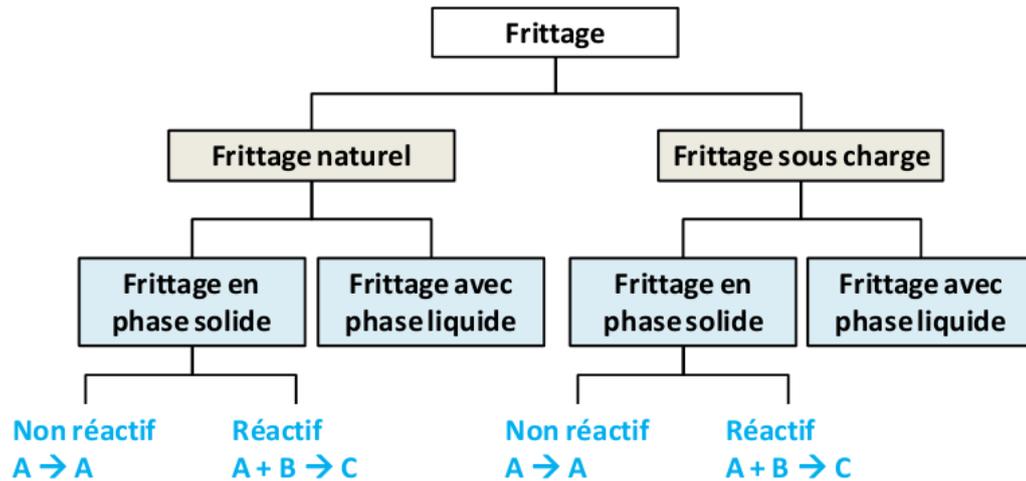


Figure II.24 : Les différents types de frittage [8].

1) La force motrice

La force motrice du frittage est la réduction de l'énergie inter-faciale totale dans un compact de poudre. Cette énergie découle de la contribution des interfaces solide-gaz, d'aire S_{sg} et de tension superficielle γ_{sg} , et de l'apport des interfaces solide-solide aux joints de grains, d'aire S_{ss} et de tension inter-faciale γ_{ss} .

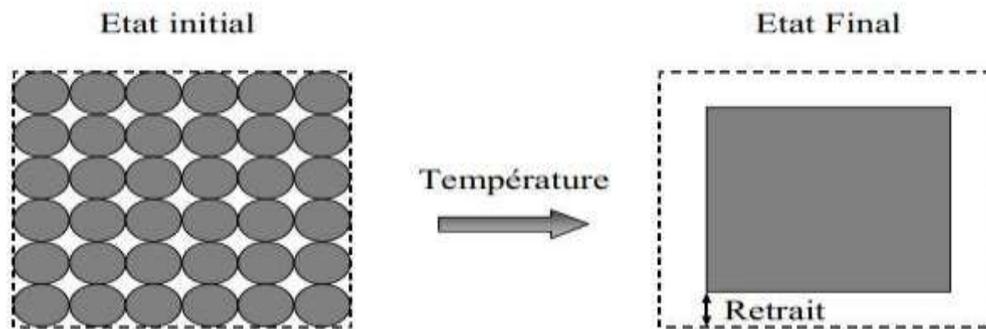


Figure II.25 : Au cours du frittage, les surfaces solide/solide augmentent.

L'énergie inter-faciale totale E peut donc être exprimée par l'équation II-6 :

$$E = \gamma_{sg} \cdot S_{sg} + \gamma_{ss} \cdot S_{ss} \quad \text{Equation II-6}$$

La force motrice du frittage est la diminution de l'énergie de surface de l'ensemble des grains, et cette réduction peut se faire selon deux modes représentés sur la figure II-26 [30] :

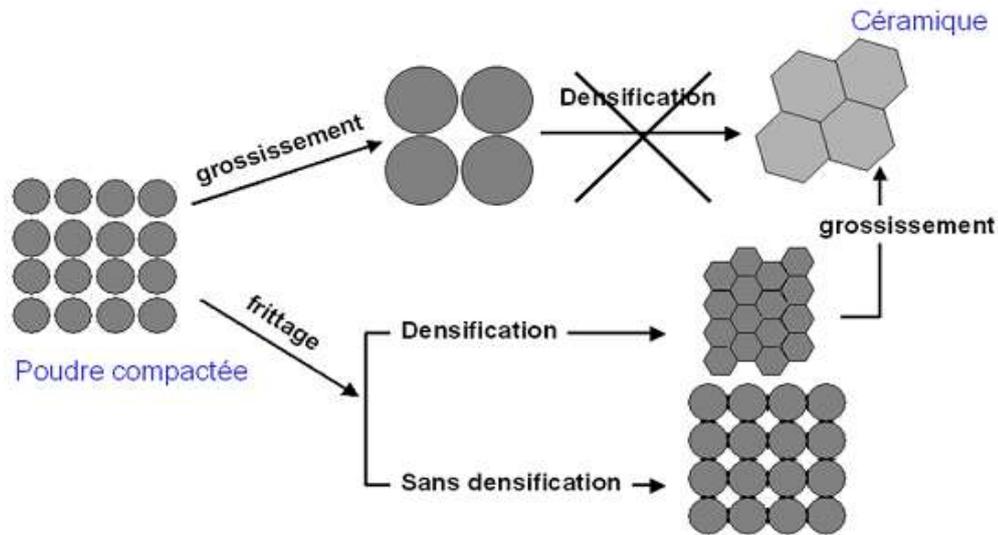


Figure II.26 : Possibilités de minimisation d'énergie d'une poudre pendant un traitement thermique [31].

Le premier mode, nommé « mûrissement d'Ostwald », éliminant les interfaces solide-gaz, mène à un grossissement granulaire exagéré, ainsi qu'à une réduction du nombre de grains [32]. Le second mode favorise les interfaces solide-solide et mène à la coalescence des grains. Cette voie peut conduire à des matériaux poreux ou denses.

2) Mécanismes de transport de matière

D'un point de vue microscopique, le frittage a lieu par la diffusion de matière entre les grains. La formation d'un cou a lieu lors de cette étape et peut s'accompagner d'une densification du matériau. Les principaux chemins de diffusion responsables du frittage sont représentés sur la figure II-27 :

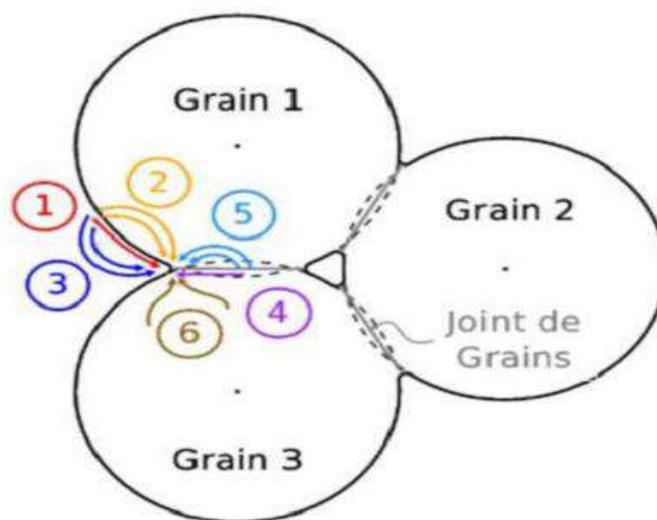


Figure II.27 : Les différents chemins de diffusion pendant le frittage [31].

Ces chemins se distinguent entre eux par leur source de matière, et par les puits de matière, à savoir les endroits où se dépose la matière. Ces chemins de diffusion sont détaillés dans le tableau II-2. Il faut cependant noter le fait que seulement les diffusions volumiques et aux joints de grains ainsi que les glissements de dislocation mènent à la densification.

Tableau II.2 : Les différents mécanismes de diffusion pendant le frittage [32].

N° Mécanisme	Chemin de diffusion	Source de diffusion	Matière déposée
1	Diffusion surfacique	Surface	Cou
2	Diffusion volumique	Surface	Cou
3	Évaporation-condensation	Surface	Cou
4	Diffusion aux joint de grain	Joint de grain	Cou
5	Diffusion volumique	Joint de grain	Cou
6	Diffusion volumique	Dislocations	Cou

Il existe de multiples techniques de frittage pour densifier un échantillon, la plus connue étant le frittage par chauffage conventionnel. Le frittage sous charge (le frittage à chaud, la compaction isostatique à chaud, le pressage sous pression de gaz) est utilisé pour faciliter le frittage de certaines céramiques.

Le frittage naturel

C'est un procédé de frittage économique d'une pièce céramique déjà mise en forme sans application d'une charge extérieure mais qui conduit le plus souvent à un taux de porosité résiduelle assez importante. L'utilisation d'ajouts de frittage nécessaire. Aucune contrainte externe n'est appliquée. L'avantage du frittage naturel est sa simplicité. Son inconvénient est qu'il nécessite des températures élevées qui peuvent entraîner une croissance granulaire importante pouvant à son tour empêcher l'élimination totale de la porosité. Trois différents stades peuvent être distingués pendant la densification. Dans le cas d'un frittage isotherme, l'évolution dans le temps de la densité relative peut être représentée par la figure II-28.

a. Stade initial (formation des ponts)

À cette première étape, le compact de poudre a une densité relative faible de l'ordre de 0.5 et 0.6. Le stade initial est essentiellement marqué par la formation des joints de grains entre les particules, donnant une certaine consolidation au compact dont la densité relative peut atteindre 0.65.

b. Stade intermédiaire (élimination de la porosité ouvert)

Cette étape constitue la plus grande partie du processus de densification. Elle correspond à l'élimination progressive de la porosité ouverte (pores tubulaires). Elle s'accompagne d'une

densification importante, et entraîne la création de pores emprisonnés dans le solide (porosité fermée). La densité relative atteint des valeurs de l'ordre de 0.92.

c. Stade final (élimination de la porosité fermé)

Ce dernier stade confère au matériau sa microstructure. Il conduit dans le meilleur des cas à l'élimination complète de la porosité fermée. Le matériau atteint donc dans ce cas sa densité théorique (densité D d'un point de vue macroscopique, le frittage se caractérise par une réduction volumique de l'échantillon induite par les mécanismes précédemment cités [33].

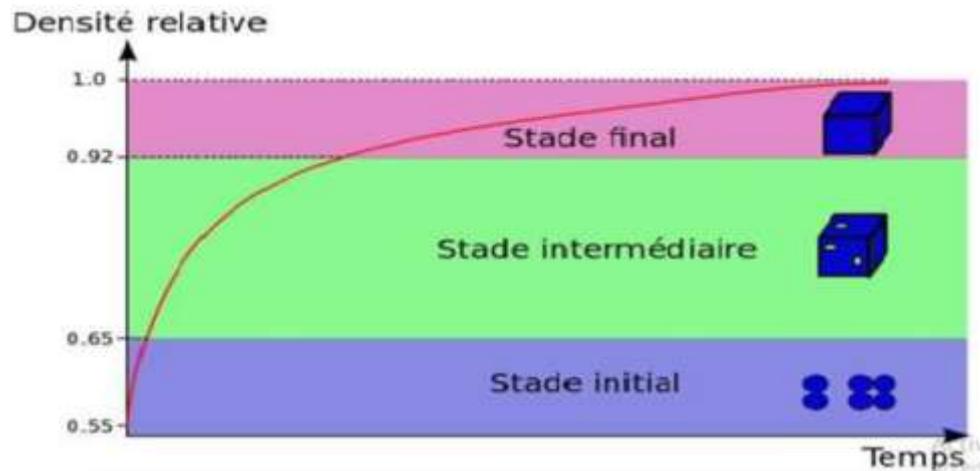


Figure II.28 : Évolution de la densité relative au cours du frittage [34].

L'obtention d'un matériau parfaitement dense est la principale difficulté du frittage des céramiques, mais actuellement plusieurs méthodes sont disponibles pour remédier à ce problème. En particulier, le frittage flash (SPS), permet une densification à 100%.

En général, les auteurs attribuent les avantages du procédé SPS à cinq facteurs :

- un chauffage rapide,
- un temps de maintien court,
- un refroidissement rapide,
- de la pression appliquée,
- une atmosphère contrôlée.

Étude microstructurale

L'alumine α nanométrique fritté à des températures comprises entre 1350°C et 1650°C par pas de 50°C pendant 7h. La densité apparente a été mesurée par la méthode d'Arthur et les microstructures observées au MEB. Même frittée à 1350°C l'alumine est relativement dense. Un certain nombre de porosités résiduelles sont présentes. À partir de 1450°C, les porosités deviennent plus rares et la taille de grain semble évoluer de manière significative [36].

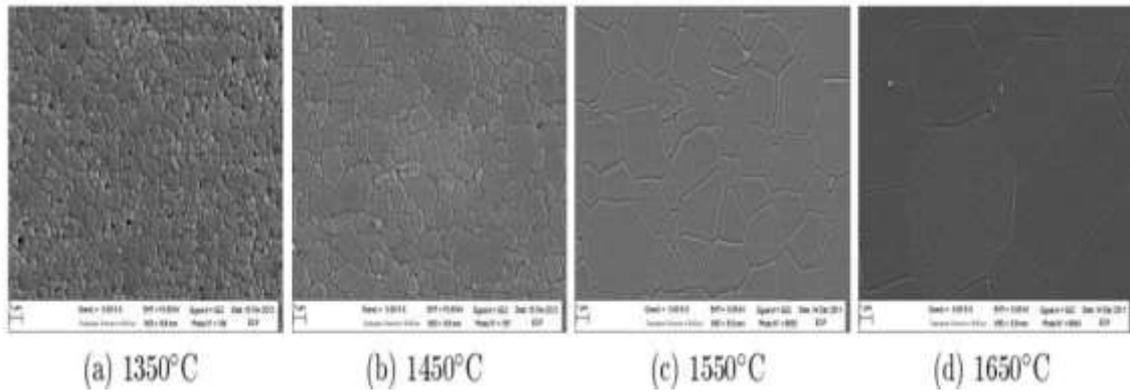


Figure II.29 : Microstructures de l'alumine frittée à différentes températures [36].

Effectivement, la densité relative augmente entre 1350 et 1500 °C puis reste stable entre 1500 et 1650°C. À l'inverse, la taille de grain augmente légèrement entre 1350 et 1500 alors qu'elle s'accroît bien plus significativement à partir de 1500°C, soit à partir de la température où la densité relative est maximale. Ce résultat confirme bien que durant le frittage le phénomène de croissance de grain est dépendant de densification. Mais dès que la densité relative atteint 99%, l'évolution de la taille de grain est beaucoup plus marquée.

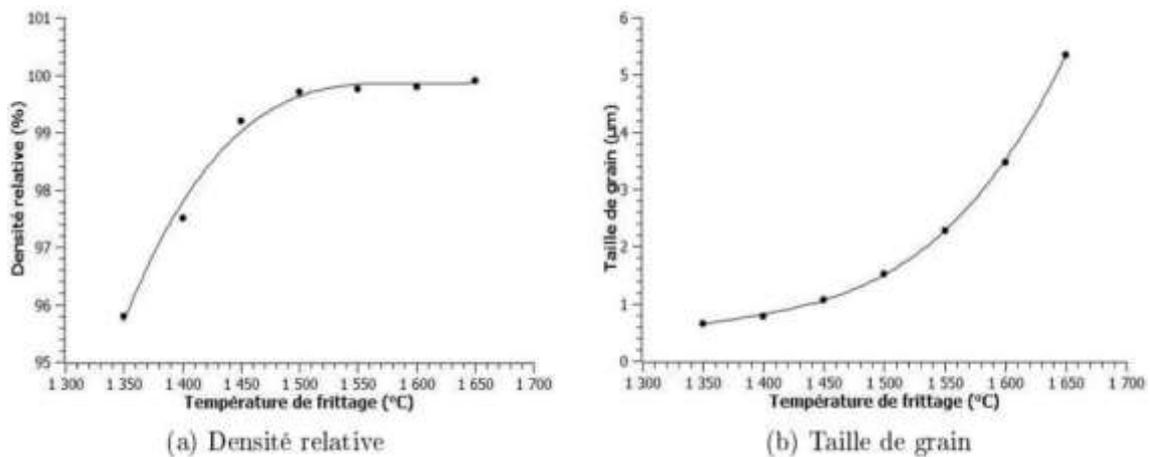


Figure II.30 : Evolution des propriétés de l'alumine α en fonction de la température de frittage [36].

CHAPITRE III : L'efficacité balistique

III.1 Introduction

Ce chapitre a pour but d'introduire les notions du blindage afin de mieux comprendre le rôle et les propriétés requises pour une protection balistique.

Afin d'étudier le comportement des céramiques lorsqu'elles sont soumises à un impact et mieux comprendre l'influence que jouent les paramètres microstructuraux, il est alors possible de caractériser le comportement du matériau lorsqu'il est soumis au chargement.

La sollicitation vue par la céramique au cours d'un impact balistique peut se décomposer en trois phases de chargement : une première phase de compression triaxiale où les pressions atteintes peuvent aisément dépasser la limite élastique d'Hugoniot du matériau, une seconde phase où le matériau est soumis à un chargement de compression/bi-traction à l'origine de sa fragmentation et enfin une troisième phase de pénétration du projectile ou de ses fragments dans une céramique totalement fragmentée.

Le nombre important d'études relatives à l'impact d'un projectile sur un blindage constitué d'une plaque céramique et d'un backing métallique a permis de développer des modèles analytiques pour calculer la VMP (Vitesse Maximale de Protection) lors de l'impact perpendiculaire ou oblique d'un projectile sur un composite. L'analyse de ces modèles a permis d'optimiser le dispositif de protection grâce à la connaissance des phénomènes mis en jeu à l'impact.

Gonçalves a décrit l'interaction d'un blindage composite avec le projectile comme un phénomène en deux étapes :

Dans une première phase, le noyau du projectile est détruit sans pénétration dans la couche de céramique. Il y a formation de fissures en forme de cône. Pendant cette étape, l'impact du projectile génère une onde de choc de compression qui se déplace à travers la couche de céramique. Cette onde longitudinale vient se réfléchir à l'interface céramique/métal comme une onde de traction, qui va être à l'origine de la rupture de la céramique. Cette rupture aboutit à la formation d'un conoïde isolé de céramique (Figure III-1) dont l'angle dépendra des propriétés élastiques de la céramique et du projectile [9].

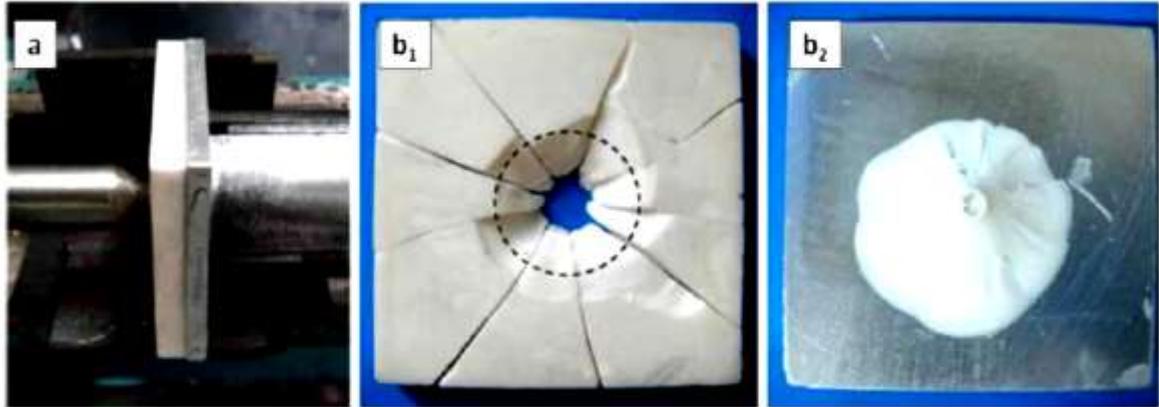


Figure III.1 : a) Essai de propagation d'onde de choc, à l'aide d'un dispositif à barres de Hopkinson, sur une cible composite, b1) fragmentation d'un conoïde dans la plaque d'alumine, b2) sur la plaque d'aluminium [9].

Lors de la seconde phase, le projectile pénètre dans le blindage entraînant le conoïde et projetant latéralement des éclats de céramique (Figure III-1.b1). A cet instant, la couche de soutien métallique commence à se déformer plastiquement (Figure III-1.b1). La progression du projectile se poursuit alors dans la céramique. Les vitesses V_p , V_i et V_b , définissent respectivement les vitesses du projectile, de l'interface projectile/céramique et de la déformation de la base métallique. Lors de la progression du projectile, si $V_p > V_i$, alors le projectile s'érode, et donc perd de l'énergie cinétique. Toutefois, dans certains cas, il peut se produire que $V_p = V_i$; la masse du projectile déjà endommagé lors de la phase 1 reste alors la même. Enfin, l'énergie résiduelle des fragments du projectile et de la céramique sera absorbée par la déformation plastique du backing.

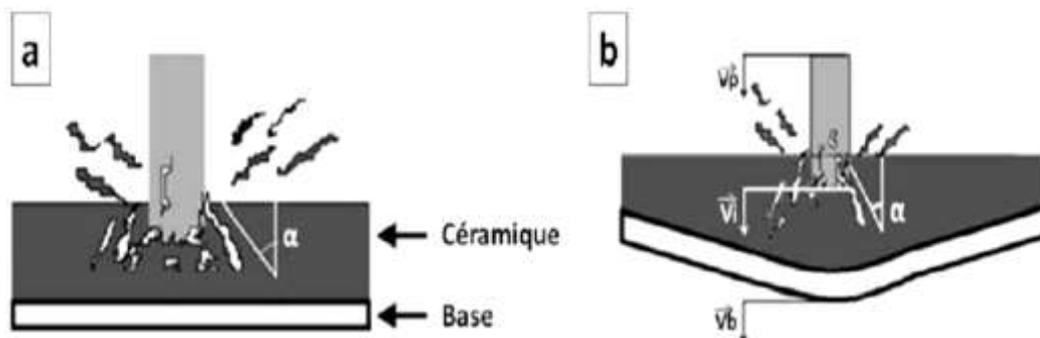


Figure III.2 : a) Pénétration du projectile dans la céramique b) Progression du projectile avec déformation plastique du backing [9].

III.2 Essai DOP (Depth of Penetration)

La détermination de l'efficacité balistique d'une céramique pour un type d'attaque donné se fait traditionnellement par un essai dit DOP (Depth of Penetration ou profondeur de pénétration). Cet essai a été développé en premier par Rosenberg et al.

Il consiste à déterminer l'efficacité balistique d'une céramique en comparant la profondeur de pénétration résiduelle (notée P_{Al+Cer}) d'un projectile dans un backing d'aluminium épais obtenue lorsque celui-ci est recouvert d'une plaque en céramique avec la profondeur de pénétration obtenue en l'absence de céramique (notée P_{Al}) (Figure III-3).

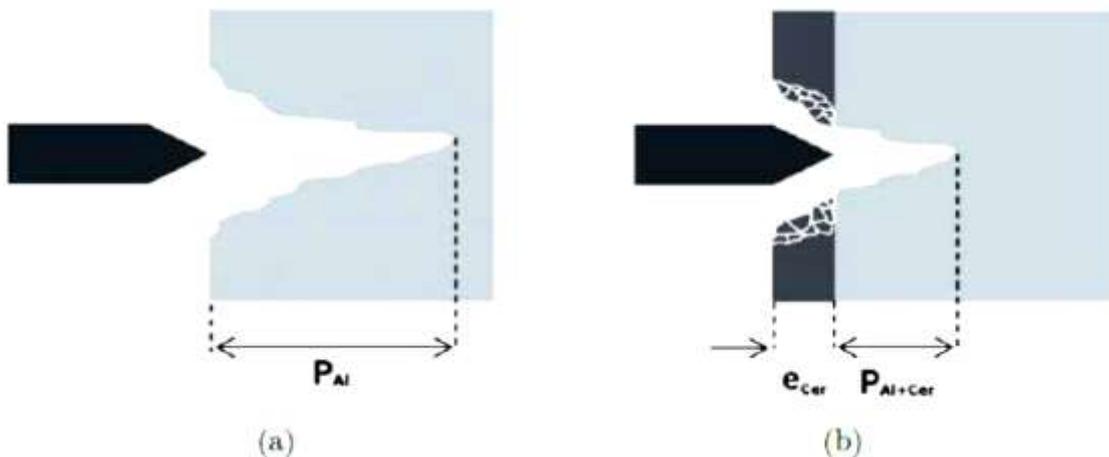


Figure III.3 : Représentation schématique de l'essai DOP : a) Calcul de la profondeur de référence P_{Al} , (b) Calcul de la profondeur de pénétration résiduelle P_{Al+Cer} [9].

Un critère d'efficacité balistique donné par Rosenberg *et* Dekel et défini ci-après peut être utilisé pour étudier l'efficacité balistique d'une céramique [6] :

$$E_{bal} = (P_{Al} - P_{Al+Cer}) \frac{d_{Al}}{d_{Cer} \cdot e_{Cer}} \quad \text{Equation III-1}$$

Avec :

- d_{Al} et d_{Cer} : les densités respectives de l'aluminium et de la céramique,
- e_{Cer} : l'épaisseur de la face avant en céramique.

L'utilisation d'un backing semi-infini présente un certain désavantage : la configuration est éloignée d'une configuration réelle de solution de blindage léger du combattant où le backing est déformable (déformation par flexion du backing). Les résultats obtenus par essai DOP ne permettent donc pas de remonter directement aux performances d'une solution de blindage mais simplement d'évaluer qualitativement les performances d'une céramique ou de comparer des céramiques entre elles.

III.3 Amélioration des performances sous un impact répété

Une approche pour améliorer la réponse d'impact répétée d'un matériau céramique consiste à le subdiviser en petites tuiles carrées, hexagonales ou même triangulaires. Il peut alors être remonté à l'aide d'un métal cellulaire ou d'un composite sous forme de nid d'abeille comme représenté sur la figure III-4.

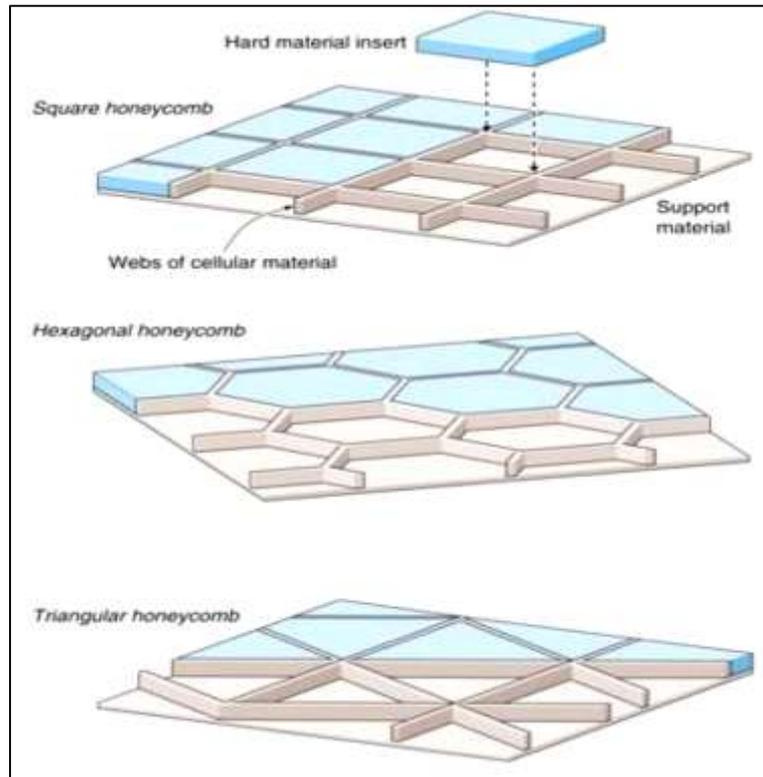


Figure III.4 : Les matériaux cellulaires fournissent un moyen de subdiviser les céramiques et de localiser leur région de fracture pour améliorer les performances sous un impact répété.

III.4 L'influence de la forme de l'impact sur la perturbation de la trajectoire du projectile (déviation)

Généralement, les plaques d'armure ont une surface frontale plate, mais de plus en plus souvent, la possibilité d'une utilisation convexe ou concave des panneaux de surface frontale est mentionnée. Pour l'étude de l'influence de la forme de la surface frontale sur la perforation de l'armure, Plusieurs modèles de cibles ont été construits par Andrzej Morka : plat, convexe et concave, Tous étaient en céramique Al_2O_3 et formés sur une plaque de base hexagonale.



Figure III.5 : Vue de coupe des configurations étudiées pour objectif d'analyser la trajectoire du projectile : surface cible pyramidale convexe B, pyramidale concave C, hémisphérique convexe D, hémisphérique concave E [10].

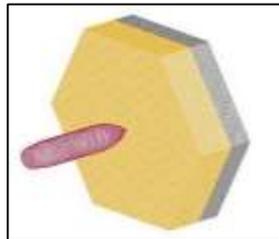


Figure III.6 : Vue 3D du noyau en acier dur de projectile 14.5*114 mm et une plaque de céramique hexagonale avec une surface plane (cas de référence).

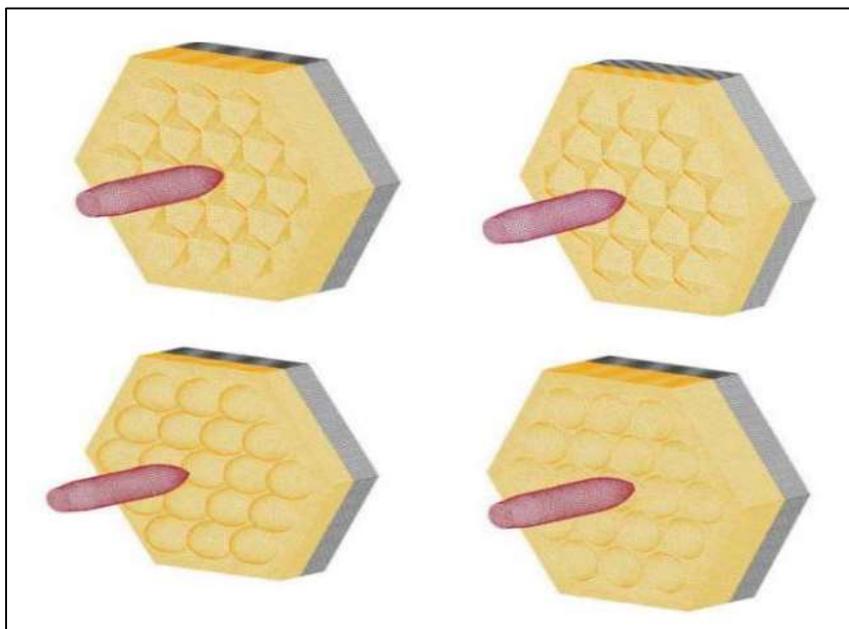


Figure III.7 : Vue 3D de la géométrie des plaques de céramique avec une face frontale pyramidale et hémisphérique (concaves et convexe).

III.5 Caractérisation de la céramique

La céramique est la première barrière dans la protection balistique. Elle doit donc répondre à plusieurs exigences.

Son rôle est de favoriser la destruction du noyau du projectile. La céramique doit posséder une dureté élevée. Les tests balistiques Montrent qu'une dureté plus importante de la céramique résulte en une pénétration plus faible du projectile. La dureté peut être améliorée en maîtrisant la microstructure. Une alumine pure peut en effet, voir sa dureté augmenter de 18 à 22 GPa lorsque la taille de grains diminue de 8 à 1 μ m. Cette granulo-dépendance peut cependant, avoir des limites, lorsque le nombre de joints de grains qui participent à la déformation plastique du matériau devient important [9].

Contrairement à l'approche consistant à réaliser des essais balistiques (essais de type DOP) pour évaluer les performances de céramiques à blindage, notre étude sera axée sur la caractérisation quasi-statique de la réponse du matériau à l'aide d'instruments de laboratoire.

Partie Expérimental

CHAPITRE IV : Préparation de la poudre

IV.1 Introduction

A partir d'une poudre d'alumine grossière, nous allons élaborer notre céramique. Cette poudre doit subir les étapes de préparation avant sa mise en forme sans avoir des défauts dans les crus. Ce chapitre vise à présenter les démarches suivies pour optimiser les paramètres de broyage d'une poudre grossière, afin d'obtenir la plus fine taille possible par les moyens utilisés, et puis la classification de cette dernière pour éliminer les particules qui pourront nous causer un problème dans les étapes ultérieures de ce travail.

IV.2 Matière première

L'alumine sélectionnée est une poudre fournie par (Sigma-Aldrich, Allemagne), avec une taille de grains micrométrique et une pureté supérieure à 98 % donc possédant un total d'impureté $<0,2\%$; elle a été choisie pour l'élaboration d'une céramique pour la protection balistique. Les caractéristiques données par le fournisseur sont présentées comme suit :

Tableau IV.1 : Caractéristiques de la poudre, données par le fournisseur.

SIGMA-ALDRICH. Al_2O_3 , POUDRE BLANCHE

PHASE	Alpha α (rhomboédrique)
PURETE	$>98\%$
MASSE VOLUMIQUE	3.9701g/cm^3
TAILLE MOYENNE	$87.34\mu\text{m}$
MORPHOLOGIE	Sphérique
TEMPERATURE DE FUSION	2040°C
MASSE MOLAIRES	101.96 g/mol
IMPURETES	Chlorure (Cl^-) $\leq 50\text{mg/kg}$, Silicate(SiO_2) $\leq 1000\text{mg/kg}$, Sulfate (SO_4^{2-}) $\leq 500\text{mg/kg}$, $Fe \leq 300\text{mg/kg}$.

IV.3 Le broyage

Parmi les plusieurs types de broyeurs existants, nous avons travaillé sur les deux techniques disponibles suivantes :

- Broyeur planétaire.
- Broyeur à tambour.

IV.3.1 Broyeur planétaire

Le broyeur utilisé dans cette technique est un broyeur planétaire à billes Retsch PM100 (Figure IV-1), avec une jarre en acier inoxydable et des billes en alumine (Figure IV-2). On a utilisé deux tailles des billes à une vitesse de broyage fixée $V = 400$ tr/min pendant des durées différentes afin de déterminer des meilleurs conditions de broyage.



Figure IV.1 : Broyeur planétaire à billes PM100.



Figure IV.2 : Jarre et billes utilisées.

Pour exécuter notre broyage, il y a volume de remplissage optimal (ce qu'on appelle le volume utile) afin d'avoir le meilleur rendement de broyage. Le nombre de billes et la masse de poudre broyée sont choisis à partir du tableau motionné dans le fiche technique du broyeur Retsch PM100 ci-dessous :

Tableau IV.2 : degré de remplissage de la jarre.

Degré de remplissage des bols – valeurs indicatives pour la quantité de matière et les billes								
Bols « confort »	Volume utile (mouture et billes)	Taille initiale maxi	PM 100	PM 200	Remplissage de billes recommandé			
					Ø 40 mm	Ø 30 mm	Ø 20 mm	Ø 10 mm
50 ml	5 - 30 ml	<3 mm	■	■	-	-	3 pcs.	10 pcs.
125 ml	15 - 80 ml	<4 mm	■	■	-	-	6 pcs.	25 pcs.
250 ml	25 - 150 ml	<6 mm	■	-	-	5 pcs.	12 pcs.	50 pcs.
500 ml	75 - 300 ml	<10 mm	■	-	4 pcs.	8 pcs.	20 pcs.	100 pcs.

Le nombre et les tailles des billes choisis pour remplir la jarre sont 8 billes pour la taille de Ø30 mm et 20 billes pour la taille de Ø20mm.

IV.3.1.1 Caractérisation des billes

Pour broyer un matériau il faut que la dureté des éléments broyants (billes) soit supérieur ou égale à celle de l'élément broyée. Pour cela on fait des essais de micro-dureté sur les billes d'alumine disponibles dans le laboratoire (Figure IV-3) Les résultats sont portés dans le tableau ci-après.

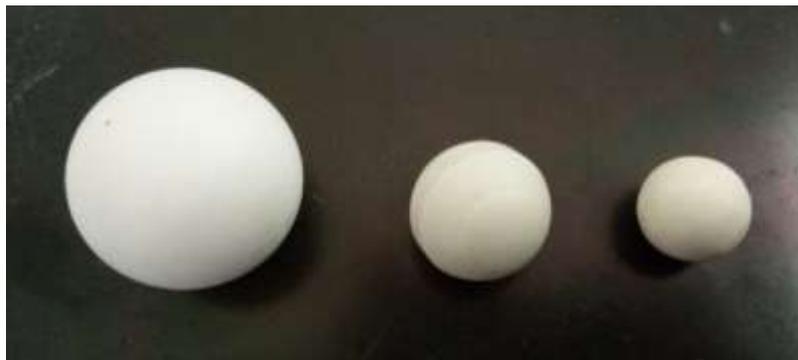


Figure IV.3 : Billes de broyage en alumine.

Tableau IV.3 : duretés et tailles des billes.

Bille	Taille (mm)	Volume (ml)	Dureté (HV)
A	21	4,85	800-1100
B	30	8,18	870-900

La dureté des billes d'alumine est comprise entre 800 et 1100 HV ce qui favorise la fracturation des particules de la poudre et non pas l'endommagement des billes.

Les résultats de broyage planétaire

Les figures ci-dessous montrent les images obtenues au MEB (Microscopie Electronique à Balayage) des échantillons pris à différents temps de broyage.

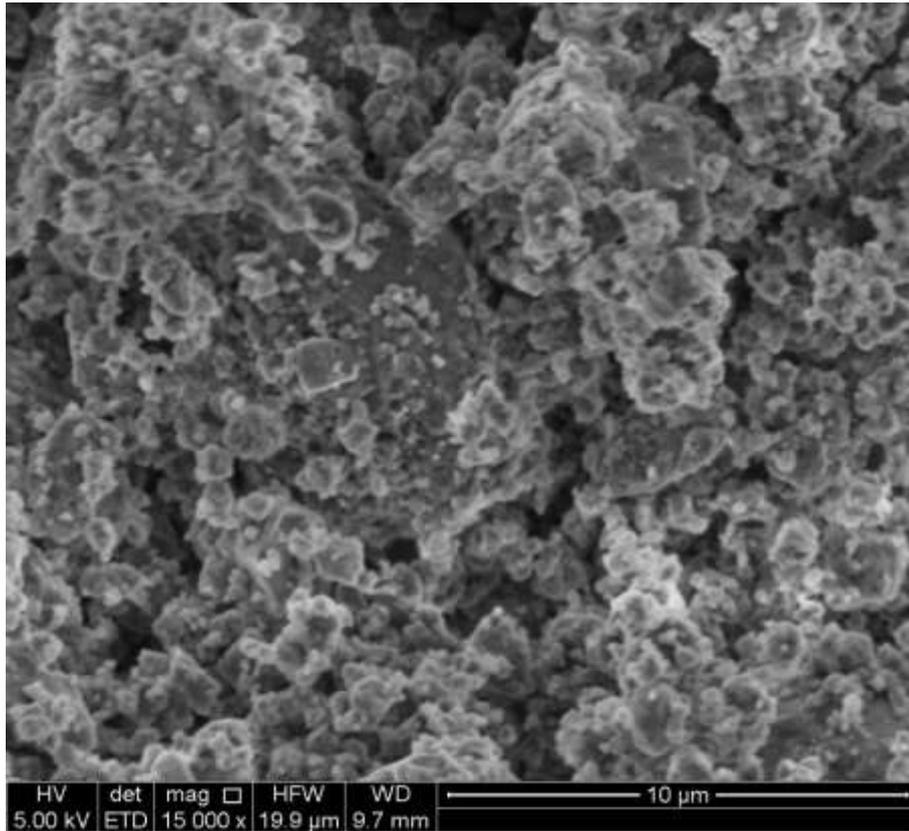


Figure IV.4 : Echantillon broyé après 4h (billes de Ø20mm).

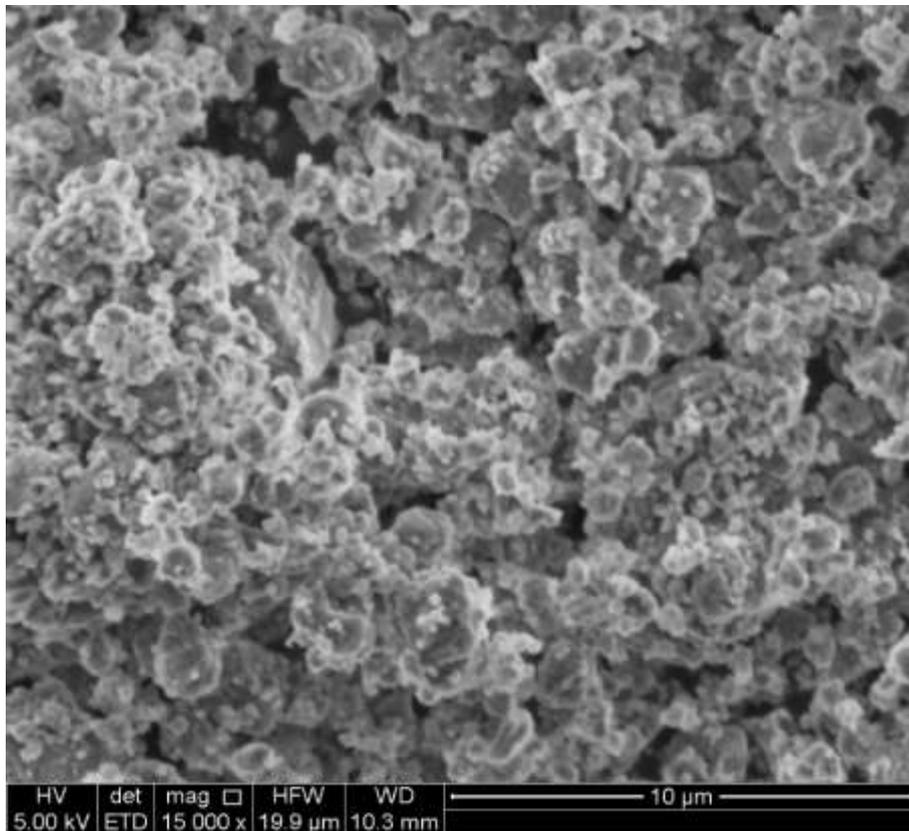


Figure IV.5 : Echantillon broyé après 6h (billes de Ø20mm).

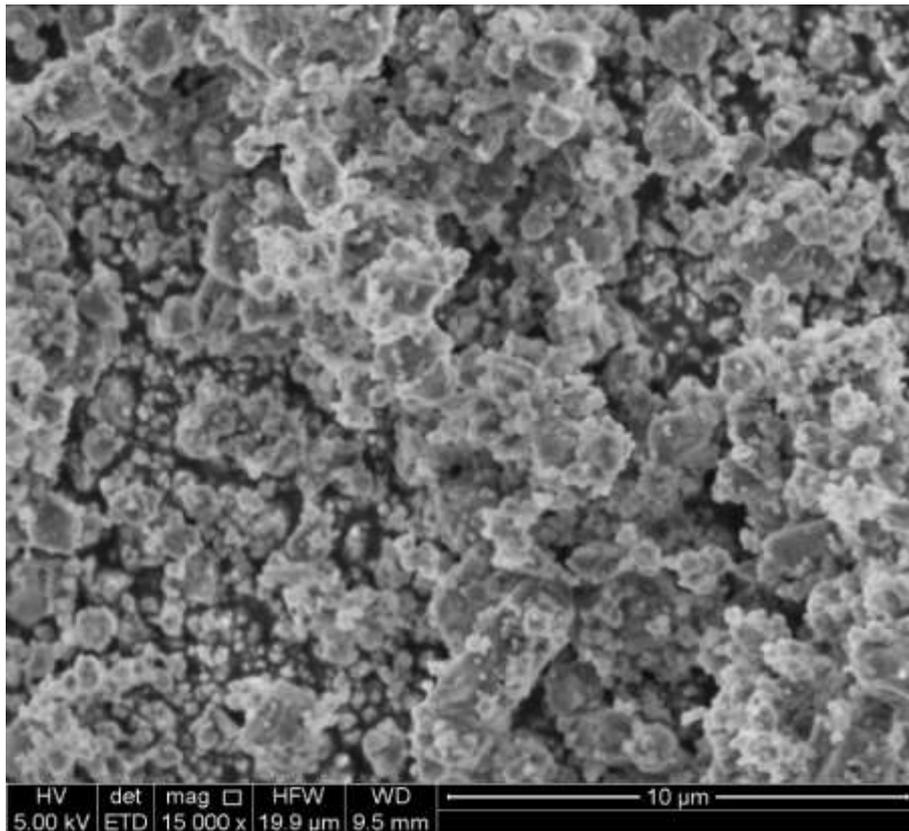


Figure IV.6 : Echantillon broyé après 8h (billes de Ø20mm).

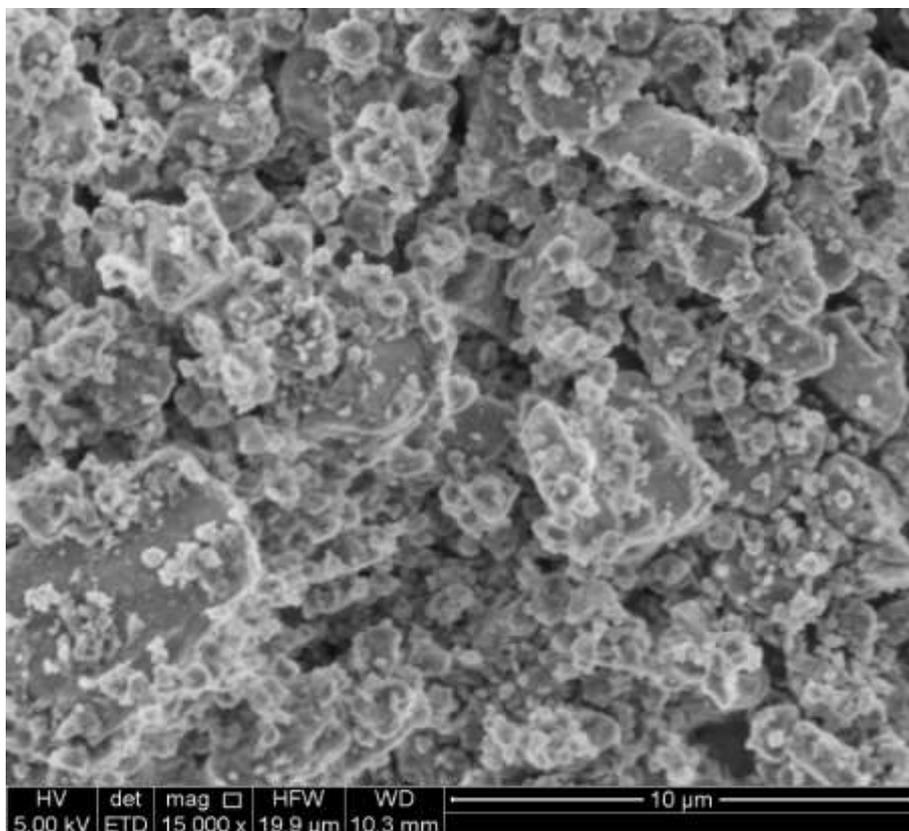


Figure IV.7 : Echantillon broyé après 4h (billes de Ø30mm).

Discussion des résultats :

On remarque que les particules de la poudre ont pris une forme irrégulière avec une réduction importante de leurs tailles (de $D=87\mu\text{m}$ à $D < 10\mu\text{m}$), ceci est due à la fracturation des particules. Cette diminution est accompagnée par une apparition des agrégats causés par l'agglomération des particules inférieures à $1\mu\text{m}$.

On remarque aussi un changement de couleur de la poudre (blanche avant le broyage vers une couleur grise après broyage) dû à la contamination de la poudre par l'acier de la jarre.

Pour une durée de broyage de 4h, on remarque que l'affinement obtenu par des billes de $\text{Ø}20\text{mm}$ est mieux que celui obtenu par des billes de $\text{Ø}30\text{mm}$ (Figures IV -4, IV -7), donc notre résultat est en bon accord avec la littérature qui est « l'affinement est meilleur dans le cas des petites billes ».

Une autre remarque c'est que la poudre est devenue plus grisâtre pour le broyage avec les grandes billes, donc une contamination majeure. Nous avons arrêté le broyage avec les billes de $\text{Ø}30\text{mm}$ après 4h. Car on veut éviter l'entière contamination.

IV.3.2 Broyeur à tambours

Le broyeur utilisé dans cette étude est composé d'un tambour (jarre en céramique) et une machine à rouleaux. Le rouleau est entraîné par un moteur électrique à courant alternatif à travers un réducteur. La jarre est disposée horizontalement sur les rouleaux parallèles qui lui transmettent le mouvement rotatif par friction (Figure IV -8), la vitesse de rotation de la jarre est de 50 tr/min.



Figure IV.8 : Broyeur à tambour utilisé.

Paramètre de broyage et remplissage de la jarre :

Volume de la jarre : 5000ml

Volume utile choisi : 1000ml (1/5 du volume de la jarre)

On a choisi un nombre de billes de différentes tailles pour augmenter le rendement de broyage.

Nombre de billes : 20 billes de Ø20mm, 10 billes de Ø30mm, 20 billes de Ø38mm.

Rapport masse broyante/masse broyée : 1/6.

Les résultats du broyage horizontal à tambours :

Ci-dessous les images obtenues au MEB des échantillons après différentes durées de broyage.



Figure IV.9 : Echantillon broyé pendant 4h.



Figure IV.10 : Echantillon broyé pendant 8h.

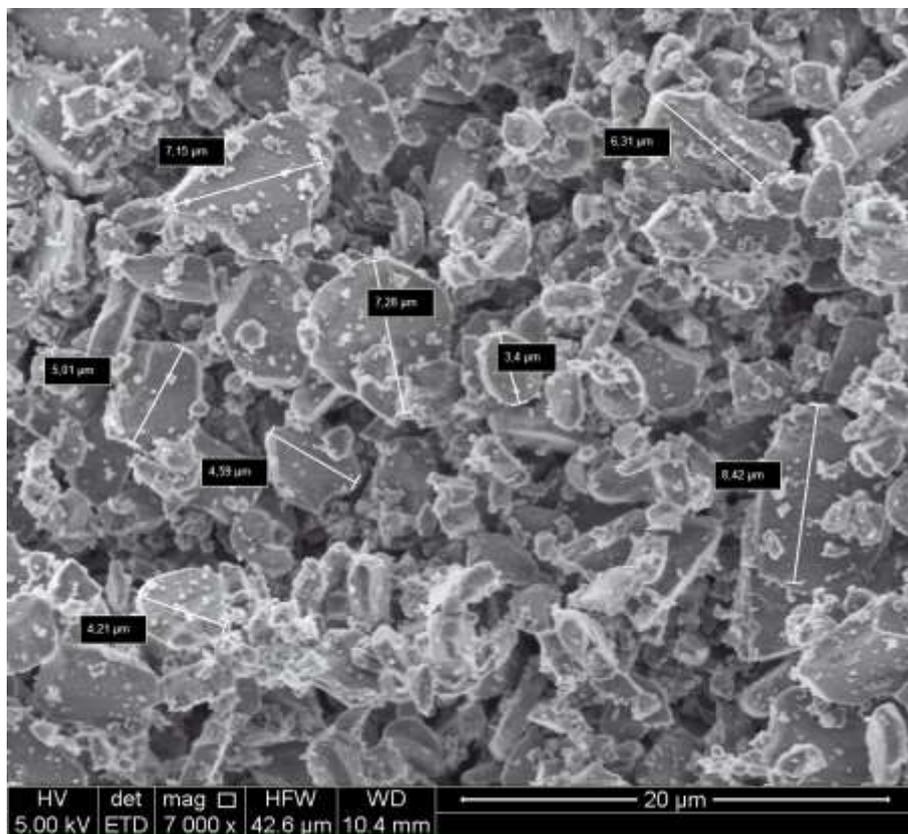


Figure IV.11 : Echantillon broyé pendant 12h.

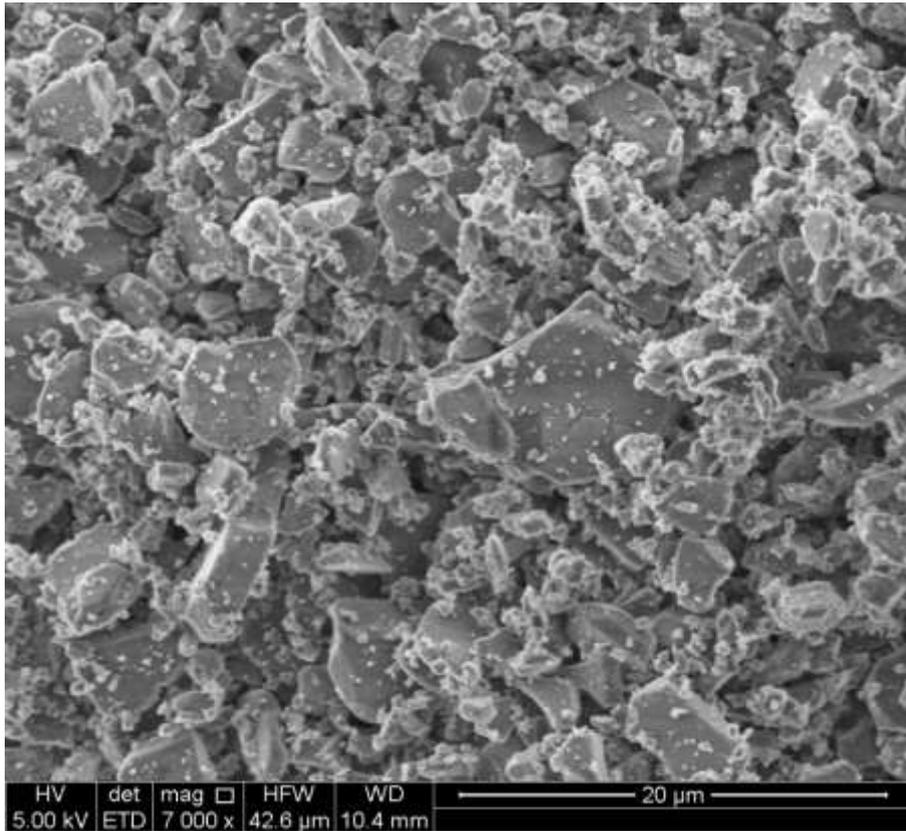


Figure IV.12 : Echantillon broyé pendant 16h.

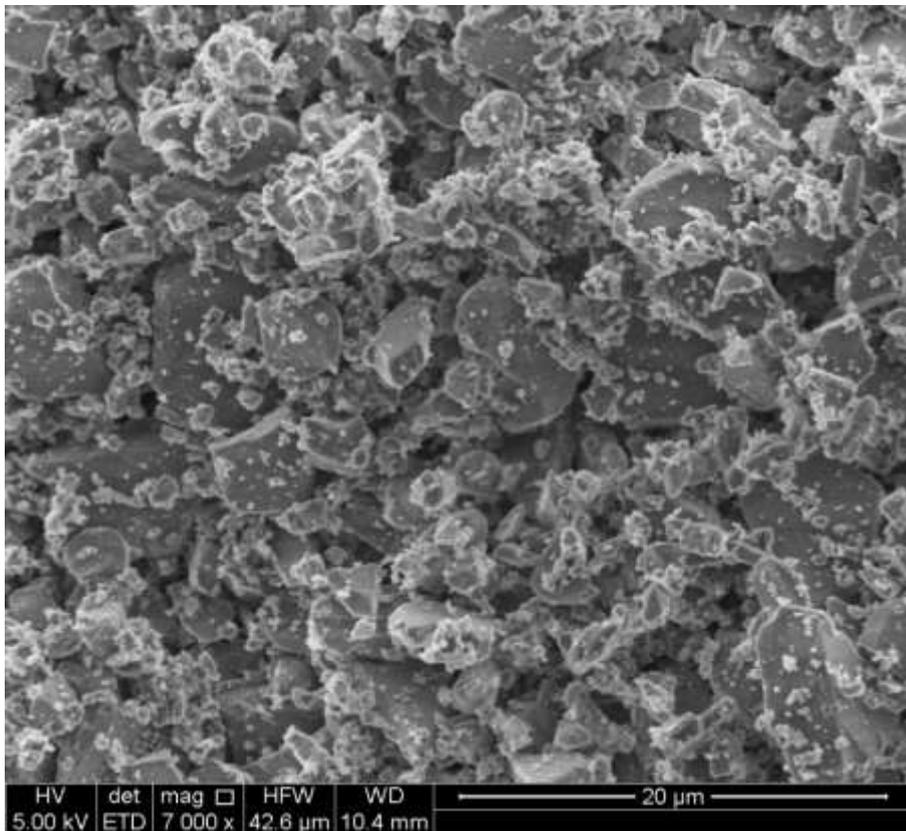


Figure IV.13 : Echantillon broyé pendant 20h.

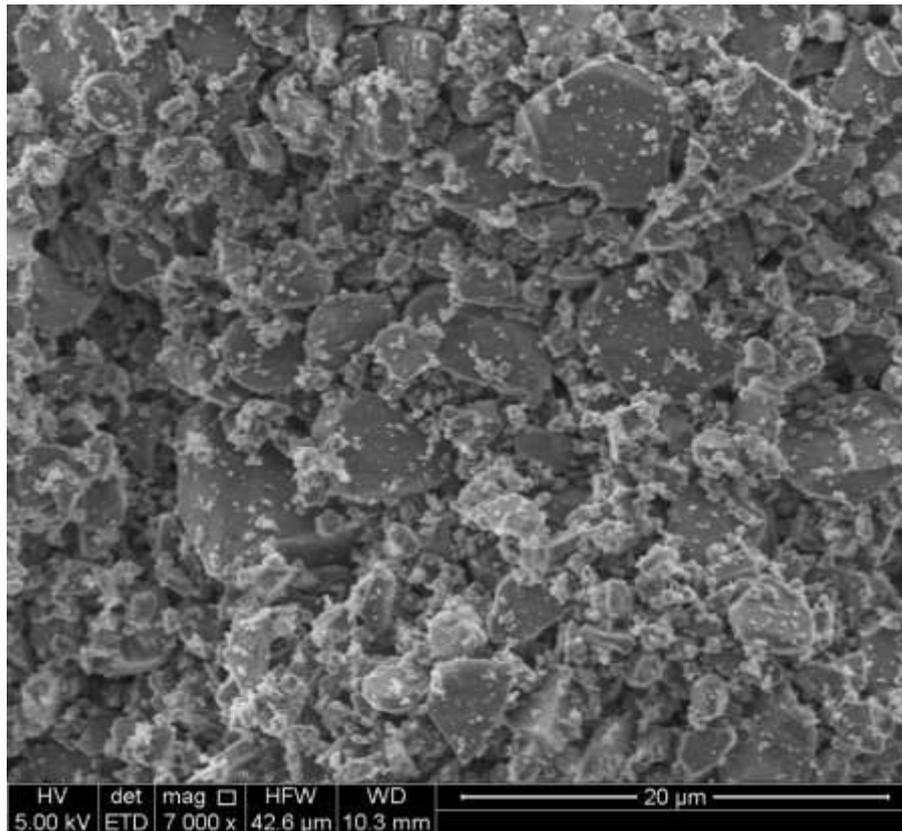


Figure IV.14 : Echantillon broyé pendant 24h.

Discussion des résultats :

On observe une forte diminution de la taille des particules ($<10\mu\text{m}$) après 4 heures de broyage et l'apparition de quelques entités nanométriques ; ce qui montre la bonne broyabilité de la poudre car elle est sèche et fragile.

Au cours du temps la taille des particules continue à diminuer jusqu'à 12 heures de broyage où l'affinement devient moins remarquable.

Au début du broyage, les particules sont en forme de flocons, mais si on continue à broyer, les particules ont tendance à prendre une forme sphérique.

On remarque un début d'agglomération à partir de 8 heures de broyage, et elle devient de plus en plus importante ; dû à l'augmentation de la fraction fine des particules (inférieur à $1\mu\text{m}$). A la fin de broyage la poudre est fortement agglomérée et la forme des particules est irrégulière. Mais au contraire du broyage planétaire, la poudre ici garde sa pureté et sa couleur reste blanche même après de longues durées de broyage (Figure IV-15).



Figure IV.15 : Poudre broyée au : (a) broyeur planétaire, (b) broyeur a tambour.

IV.4 Classification

IV.4.1 Tamisage sec

Dans cette partie, on a entamé la classification granulométrique de la poudre obtenue après broyage.

On a utilisé une tamiseuse à vibration de type Ortoalresa d'une amplitude réglable pour un tamisage en voie sèche (Figure IV-16). Une série de tamis avec des ouvertures de tailles décroissantes (de 75 à 25 μ m) sont superposés verticalement et la poudre est versée dans le premier tamis. On lance l'opération du tamisage pour une durée de 15min.



Figure IV.16 : Tamiseuse "Ortoalresa" utilisée.

Résultats et interprétations :

On remarque que les particules de la poudre ne sont pas passées de la plus grande ouverture du tamis supérieur malgré, on a trouvé qu'elles sont inférieures à $10\mu\text{m}$ par analyse MEB ; de plus, on remarque la création des agglomérats macro-métriques qui peut être causée par l'énergie de surface élevée de la poudre accompagnée par la vibration du tamis.

Un essai de séchage de la poudre à 80°C durant 2 heures pour éliminer l'humidification éventuelle de la poudre pendant les précédentes étapes de broyage a donné les mêmes résultats que le tamisage précédent.

Donc le tamisage sec ne permet pas de classifier cette poudre.

IV.4.2 Tamisage humide

Après l'échec du tamisage sec, nous avons effectué le tamisage humide pour éliminer les particules qui ont une taille supérieur à $37\mu\text{m}$ (la limite de frittabilité de l'alumine). Nous avons choisi l'eau, et l'éthanol comme dispersants pour séparer les particules.

Deux échantillons de 50g sont pris à l'aide d'un échantillonneur de type Retsh. Les quantités de poudre sont mises en solution de 250ml de chaque dispersant et agitées pendant 4 heures avec une vitesse d'agitation constante de 600 tr/min. Les suspensions obtenues sont versées dans le tamis d'ouverture $25\mu\text{m}$.

Résultats et discussion :**IV.4.2.1 Tamisage à l'aide de l'éthanol**

La quantité retenue par le tamis est 1g. (Cette quantité est pesée après séchage du tamis) (Figure IV-17).



Figure IV.17 : Poudre retenue par le tamis (Tamisage par l'éthanol).

IV.4.2.2 Tamisage à l'aide de l'eau

A l'aide de l'eau, la quantité de 50g est complètement passée à travers le tamis.

Nous avons re-tamiser la poudre retenue du tamisage par l'éthanol en utilisant l'eau distillée qui a mené au passage complet des particules, ce qui montre que cette quantité ne représente pas des particules supérieures à $25\mu\text{m}$, mais ce sont des agglomérats non dispersés.

Après cette opération, nous avons confirmé que la taille de la poudre broyée est inférieure à la limite de frittabilité de l'alumine ($37\mu\text{m}$).

IV.5 Conclusion

Après avoir fait les deux essais de broyage on a constaté que chaque procédé présente des avantages et des inconvénients tels que le broyeur planétaire donne un affinement important mais la poudre est très contaminée et les quantités broyées sont limitées. Par contre on obtient une poudre pure avec de grandes quantités dans le broyeur à tambours, mais l'utilisation de ce dernier nécessite de longues durées de broyage.

A partir de l'essai de classification, on peut constater que l'eau est un bon dispersant en comparaison avec l'éthanol.

Pour cela on a entamé la méthode de broyage à tambours avec les mêmes paramètres précédents et une durée de broyage de 12 heures afin de préparer une quantité de poudre de taille inférieure à $10\mu\text{m}$ pour élaborer notre céramique qui sera le sujet du prochain chapitre.

CHAPITRE V : Elaboration de la céramique

V.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à décrire les démarches suivies dans notre travail pour élaborer la céramiques à base d'alumine pour la protection balistique par un frittage libre à 1750°C. L'opération de frittage est systématiquement précédée d'une opération de compactage.

La première partie de ce chapitre, concerne la description de moules de compactage utilisés.

Pour réaliser des pastilles à vert denses, l'ajout des additifs est indispensable, et c'est ce que nous allons détailler dans la deuxième partie (les modes opératoires suivis).

Finalement, et pour terminer ce chapitre, nous présentons le compactage et le traitement thermique composé d'un déliantage suivi d'un frittage qui sont réalisés pour la consolidation des pastilles.

V.2 Moules de compactage

Trois moules sont utilisés pour avoir différentes types de pastilles nécessaires dans notre études. Les moules sont composés de :

- Matrice,
- Cale,
- Poinçon inférieure,
- Poinçon supérieure (deux différents surfaces pour la plaque).

Tous ces composants sont en acier faiblement allié, C45E (XC48). Cette nuance contient un taux de carbone supérieur à 0.40% et a une dureté supérieure à 300HB.

Afin d'évaluer les performances de la céramiques de blindage pour savoir si cette dernière peut répondre à nos exigences ; nous allons faire des tests de caractérisation physique et mécanique à l'aide des instruments du laboratoire.

Les essais à faire sont normalisés, donc il faut avoir des échantillons de tailles bien précises, comme par exemple dans le test de compression ; le rapport entre l'épaisseur et le diamètre doit être toujours inférieur à 1 ($L/D \approx 1/2$).

Durant cette séquence de travail, nous avons pour but d'obtenir des échantillons cylindriques crus de dimensions : (d=40mm, h=15mm) pour la première catégorie d'échantillons et de : (d=8mm, h=4mm) pour la seconde.

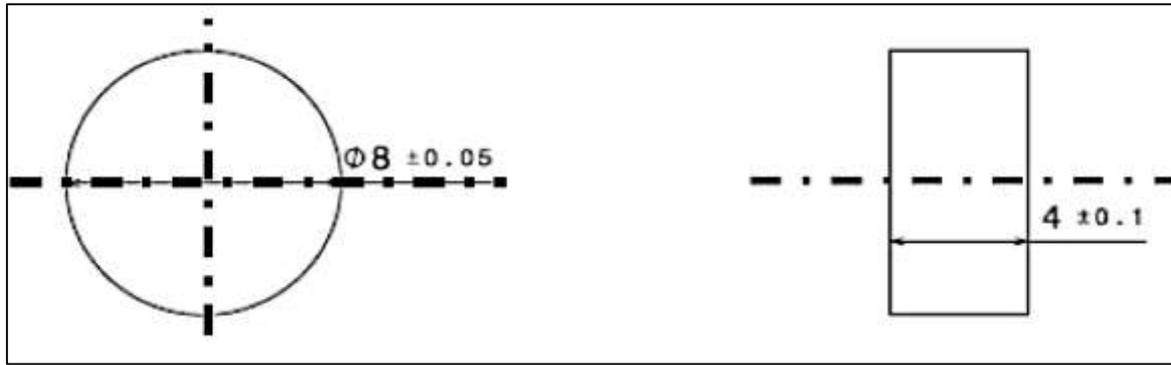


Figure V.1 : Géométrie de l'éprouvette de compression.

Les échantillons destinés à l'essai brésilien sont comprimés dans un moule, ayant une section cylindrique de diamètre de 40mm, par contre ceux destinés à mesurer la résistance à la compression sont comprimés dans un moule de section de 8mm de diamètre. La figure V-2 montre les moules des pastilles utilisés.



Figure V.2 : Moule des pastilles (a) compression $\Phi 8\text{mm}$, (b) densité, dureté et essai brésilien $\Phi 40\text{mm}$.

La plaque de céramique est mise en forme dans un moule hexagonal de dimension (52x15mm) qui a différentes formes de la surface d'impact (Figure V-3).



Figure V.3 : Moule de la plaque du blindage.

V.3 Introduction des ajouts organiques

Afin de préparer des échantillons denses avec une tenue mécanique après compaction, le choix s'est porté sur un mélange liant/plastifiant de 2 % massique dont 25 % de PVA (comme liant) et 75 % de PEG (plastifiant). Dans ces conditions, la résistance mécanique de l'échantillon ainsi que sa Tg (température de transition vitreuse) diminuent mais sa densité augmente.

V.3.1.1 Préparation du mélange

Lors de la préparation de notre mélange, 120g de poudre d'alumine ont été mélangés à 1.875g de PVA et à 0.625g de PEG.

Initialement, le PEG et le PVA sont dissouts dans 120ml de l'eau distillée puis on y ajoute 80ml d'éthanol. La poudre d'alumine est versée partiellement dans le bécher pour éviter la précipitation qui empêche le mouvement du barreau agitateur. La suspension (eau+ éthanol + PVA + PEG + Alumine) est maintenue sous agitation magnétique 600tr/min à 80°C pendant 24h.

De même pour la poudre à doper, un pourcentage de 2.5% de poudre d'oxyde de magnésium (MgO) est introduit dans le mélange.

Tableau V.1 : suspension d'alumine dopée.

Alumine	MgO	PVA	PEG	Eau	Ethanol
400g	10g	6.15g	2.05g	400ml	250ml

L'échantillon est mis dans une étuve à (100°C) pendant 24h. A la sortie de l'étuve, le mélange est broyé à l'aide du broyeur à tambours pour une durée de 2h. Ce mélange est ensuite compacté en utilisant les différentes matrices.



Figure V.4 : Mélangeage de la poudre, (b) poudre séchée.

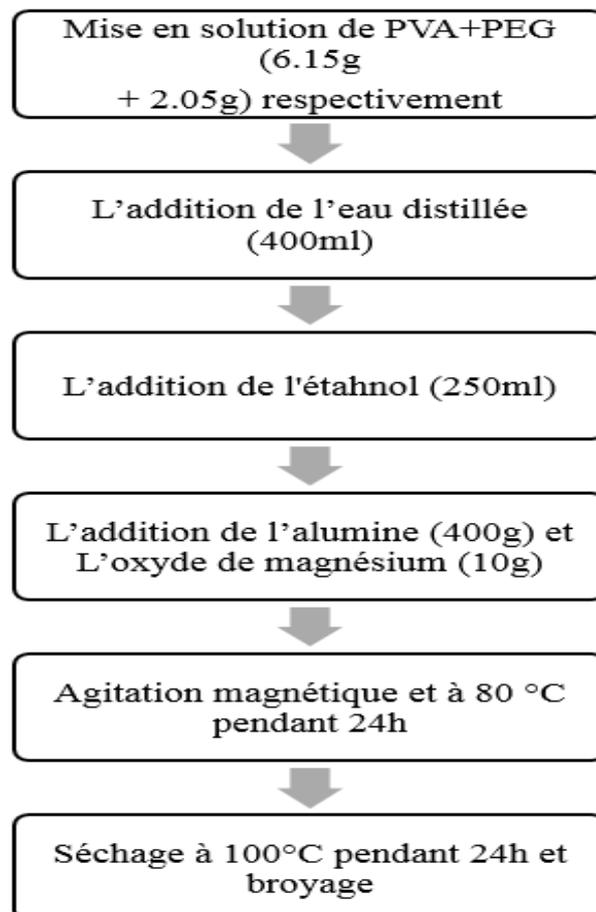


Figure V.5 : Schéma représentatif du procédé de dopage.

V.4 Le compactage uni-axial

Les poudres obtenues de l'étape précédente sont comprimées dans les moules à l'aide d'une machine d'essais mécaniques de type SATEC INSTRON de capacité de 400KN.

Les parois des matrices et les poinçons sont lubrifiés par l'acide stéarique qui est un acide gras pour limiter le frottement entre les composantes des moules et les particules de la poudre. Afin de déterminer la meilleure pression à appliquer pour avoir les pastilles les plus denses sans fissuration, nous avons exécuté 5 essais de compression sous différentes charges.

L'intérêt de notre presse réside dans son pilotage informatisé permettant à la fois un contrôle précis et la reproductibilité de la montée en pression, mesurée au niveau du poinçon supérieur. Le cycle utilisé pour la mise en forme est indiqué sur la figure V -6.

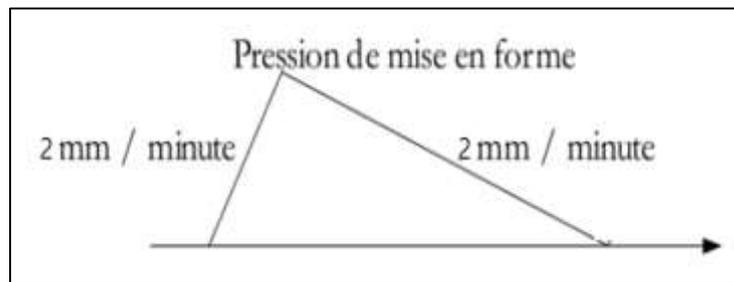


Figure V.6 : Cycle de compaction suivi.

Le compactage est fait en trois étapes :

V.4.1.1 Le remplissage

Pour un échantillon de $\varnothing 40\text{mm}$, nous avons mis une masse de poudre de 25g afin d'obtenir des pastilles de tailles voulues. Une opération de vibration de la matrice permet un meilleur tassement de la poudre (Figure V -7).



Figure V.7 : Remplissage du moule.

V.4.1.2 La compression

Le poinçon supérieur inséré dans la matrice glisse pour densifier la poudre (*Figure II-8*). Le début de la compaction, appelé tassement, est le moment où les particules se déplacent par glissement ou par rotation pour former un empilement plus dense. A la fin du tassement, les particules ne peuvent plus glisser les unes par rapport aux autres et on observe une forte résistance de la poudre à l'enfoncement du poinçon. La poudre gagne alors en cohésion et la contrainte σ augmente rapidement avec le déplacement (*Figure V-9*).



Figure V.8 : L'étape de compression.

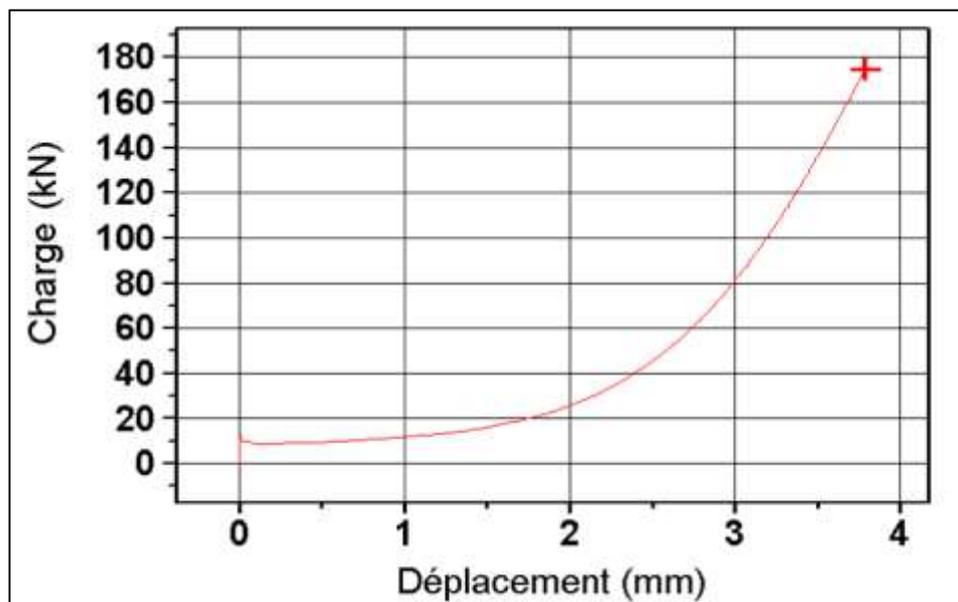


Figure V.9 Profil de compression (Charge en fonction du déplacement).

V.4.1.3 La décharge : Relâchement de la force.

V.4.1.4 L'éjection

Cette étape consiste à extraire la pastille du moule par mouvement du poinçon supérieur et le poinçon inférieur reste libre. La vitesse d'éjection est de 2mm/min.

Résultats et discussion :

La poudre est pressée uni-axialement, ainsi les pastilles formées sont caractérisées (pesées et mesurées par méthode géométrique) immédiatement après l'éjection. La figure V -10 montre les densités en fonction de la charge appliquée. La densité est exprimée en valeur relative par rapport à la densité théorique de notre alumine.

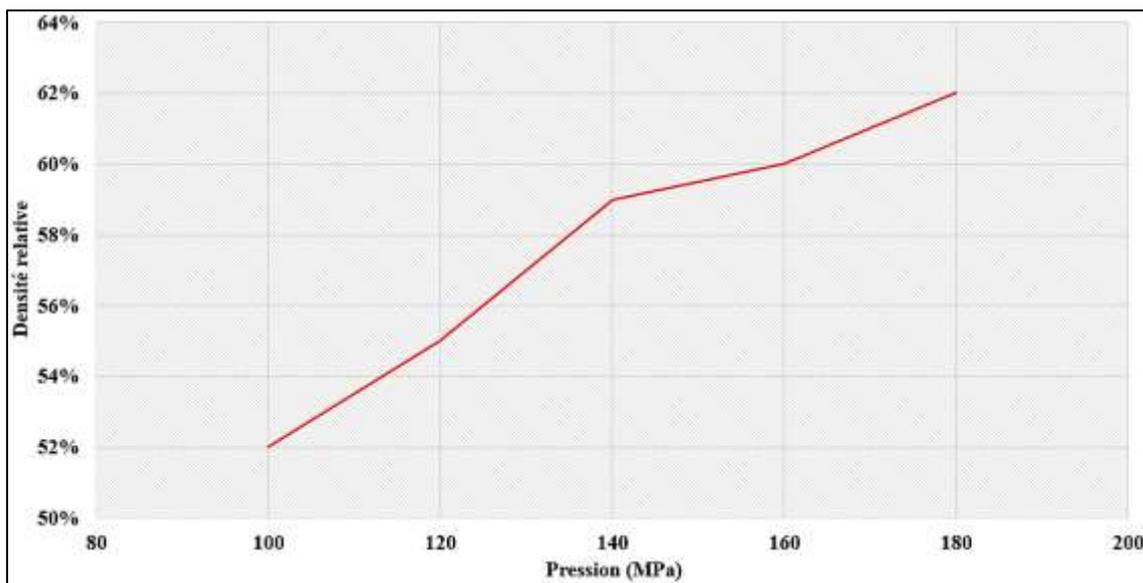


Figure V.10 : Densification en fonction de la pression appliquée.

L'échantillon pressé uniaxialement à 180MPa est le plus dense, mais il est fissuré après une courte durée après éjection malgré la faible vitesse de compaction et d'éjection (Figure V-11).



Figure V.11 : Pastille pressée sous 180MPa.

Une pression de 140 ou 160MPa permet d'obtenir des crus non endommagés (Figure V-12).



Figure V.12 : pastilles pressées sous 140, 160MPa.

Donc la pression optimale pour élaborer notre céramique est 140MPa avec les mêmes vitesses de compression et d'éjection car il y a un risque de fissuration de la pastille après une durée relativement longue (4 ou 5h entre compactage et frittage) si on applique 160MPa.

Masse des pastilles et forces appliquées :

La presse nous offre une capacité de 400KN. Pour appliquer une pression de 140MPa ; on détermine la force à partir de la relation suivante :

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

La force est relative à la section du moule, le tableau V-2 montre les forces à appliquer et les masses de poudre nécessaire pour chaque type de pastille.

Tableau V.2 : Masse de poudres remplis dans les différents moules et charges appliquées.

Echantillon	Masse de poudre versée	Charge de compactage (KN)
Cylindrique de Ø40mm	25g	175.924
Cylindrique de Ø8mm	0.5g	7.037
Plaque hexagonale	250g	350

Un échantillon préparé d'une poudre nanométrique a présenté une densité a cru de 35%. Cette densification faible est causée par l'agglomération de la poudre nanométrique au cours de pressage, et c'est le problème majeur des poudres nanométriques dans les céramiques.

V.5 Le traitement thermique

Après l'opération de compactage, la pièce subit une opération de densification qui se distingue de la précédente par le fait qu'elle a lieu à haute température et conduit généralement la pièce à sa densité théorique maximale. Ce traitement thermique composé d'un déliantage suivi d'un frittage.

V.5.1 Déliantage

Dans four de déliantage de type Nabertherm équipé d'un système d'évacuation des gaz (Figure V-14), nous avons mis nos échantillons pour faire le cycle de déliantage (Figure V-13).

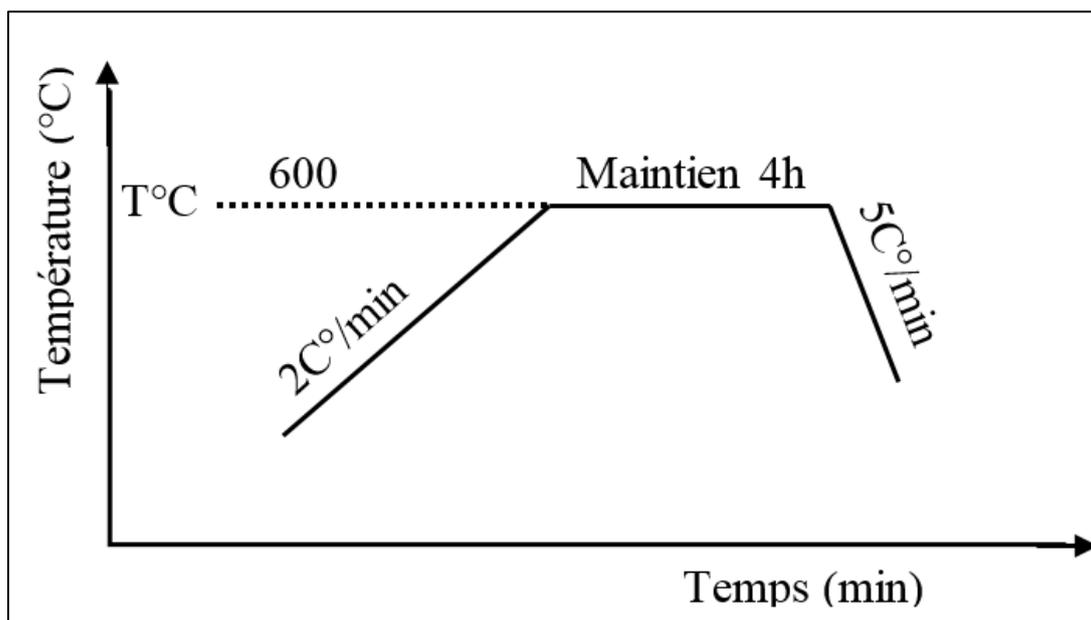


Figure V.13 : Profil de température durant le processus de déliantage.

1. Une montée en température à faible vitesse (2 °C/min) pour atteindre 600 °C, pour éviter la fissuration.
2. Un maintien de 4 heures à cette température (palier à 600 °C)
3. Le refroidissement à vitesse relativement lente (5 °C/min) jusqu'à la température ambiante (pour limiter l'apparition de contraintes résiduelles engendrées par des effets de gradients thermiques).



Figure V.14 : Four du déliantage et la disposition des pastilles dans le four.

Sous air, le déliantage du PVA se décompose selon les étapes suivantes :

120 °C – 190 °C : élimination de l'humidité résiduelle.

210 °C : élimination des groupements latéraux par formation d'eau, dégradation des chaînes carbonées.

335 °C – 415 °C : formation de CO₂ par oxydation des composés intermédiaires formés précédemment.

425°C-450°C : oxydation des résidus carbonés.

Le déliantage du PEG sous air présente les stades indiqués ci-après :

60 °C – 100 °C : fusion du matériau.

140 °C – 330 °C : dégradation du PEG – formation d'eau et d'oxyde d'éthylène.

330 °C – 380 °C : combustion des hydrocarbures résiduels.

V.5.2 Le frittage naturel

Pour la densification des compacts, les échantillons après compactage sont mis dans un four électrique NABERTHERM GmbH allons jusqu'à 1800°C (Figure V-15). L'utilisation de support en alumine fritté (réfractaire) permet de minimiser la surface de contact entre les compacts à frittées et le sol du four pour éviter le phénomène de frittage entre ces deux derniers.



Figure V.15 : Four de frittage, dispositions des pièces dans le four.

Le four est programmé pour faire le cycle thermique montré sur le schéma ci-dessous (Figure V-16).

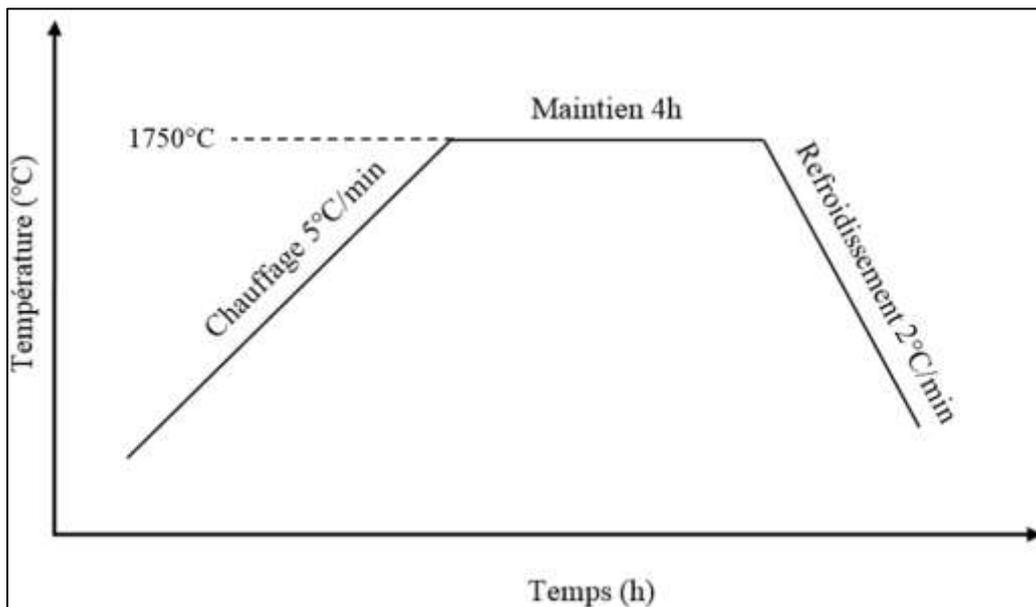


Figure V.16 : Cycle de frittage programmé.

Au cours du travail du four, il y avait un problème dû à la fiabilité du dispositif. Le four s'est arrêté immédiatement d'une façon automatique après que la température ait atteint 1750°C sans faire le maintien. Le cycle réalisé est le suivant :

- Chauffage de la température ambiante jusqu'à 1750°C (5°C/min).
- Refroidissement de 1750°C jusqu'à la température ambiante (5°C/min).

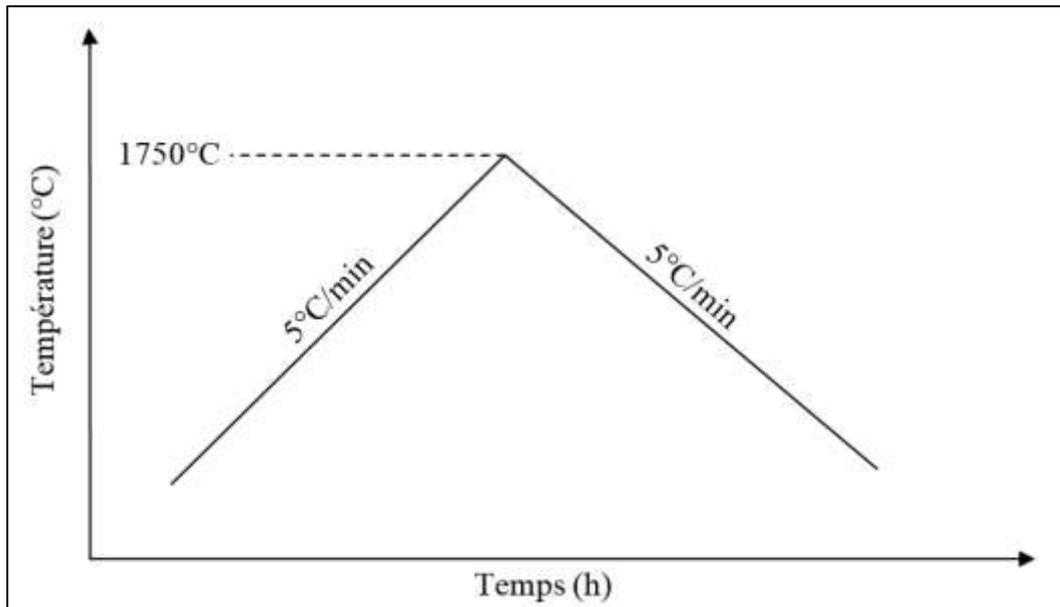


Figure V.17 : Cycle de frittage réalisé.

Résultats et discussion :

Malgré que le cycle de frittage soit exécuté sans maintien, on observe que le volume des compacts a diminué, ce qui montre la frittabilité et la densification des pastilles (Figure V-18).

Le frittage de l'alumine est un frittage anisotherme qui commence à partir de 1350°C mais avec une cinétique très faible (partie théorique, paragraphe II.2.5.4), la durée de chauffage entre 1350°C et à 1750°C nous a permis d'avoir un frittage de nos échantillons mais insuffisant.

Une fissuration a apparu sur la pastille de la poudre nanométrique à cause du retrait très important du volume. (Densité de 35% à 56%) (Figure V-19).



Figure V.18 : Pastilles à la sortie du four de frittage.



Figure V.19 : Echantillon fritté (a) poudre de 10 μ m, (b) poudre nanométrique.

V.6 Conclusion

A la fin de ce chapitre, nous sommes arrivés à élaborer des céramiques : qui ont des caractéristiques dépendant de leurs compositions (poudres dopées/non dopées par MgO), la taille de la poudre frittée (taille micronique ou submicronique) ; et le paramètres du frittage. Ces caractéristiques seront évaluées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE VI : Caractérisation de la céramique

VI.1 Introduction

Ce troisième chapitre s'intéresse aux propriétés physiques et mécaniques de la céramique, en présentant des diverses approches permettant de caractériser ces dernières expérimentalement, par différents essais mécaniques.

VI.2 Caractérisation physique

VI.2.1 Mesure de la densité à cru : méthode géométrique

La méthode géométrique nous permet d'évaluer l'efficacité du compactage de l'échantillon par estimation de sa masse volumique apparente. En effet, le volume considéré par cette mesure est un volume apparent qui ne prend pas en compte le volume des différentes porosités contenues dans la céramique crue à savoir : une porosité ouverte affleurant les surfaces de l'échantillon (V_{po}) et une porosité fermée à son intérieur (V_{pf}). Ainsi, un échantillon de céramique peut être représenté comme si dessous :

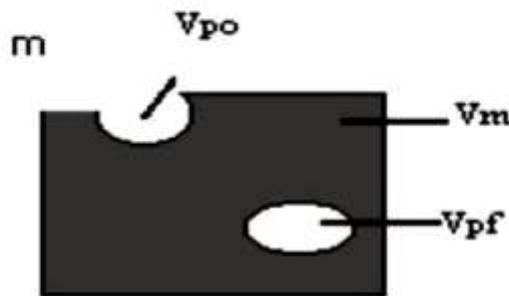


Figure VI.1 : Schéma représentatif d'un échantillon de céramique.

Où m est la masse de l'échantillon, V_m : le volume total de matière et V_{pf} : le volume de la porosité fermé (vides imperméables) et V_{po} : le volume de la porosité ouverte (vides perméables).

La méthode géométrique est basée sur la détermination du volume occupé par la pastille à partir des cotes extérieures (par exemple du diamètre et de la hauteur de l'échantillon) obtenues en utilisant un pied à coulisse (précision de ± 0.01 mm).

Ce type de méthode estimative est impossible d'appliquer sur des échantillons de forme complexe (limitée par son application à des formes géométriques simples et parfaitement définie comme un cylindre ou cube afin d'éviter l'erreur de mesures des côtes) (Figure VI-2).

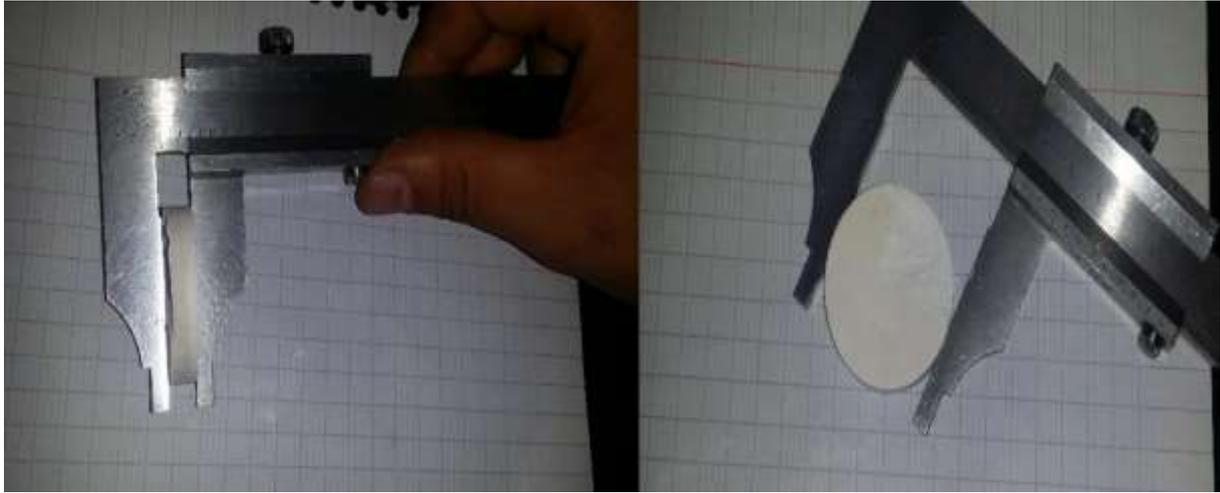


Figure VI.2 : Mesure des cotes extérieures.

Néanmoins, elle permet de déterminer la densité dite apparente d'une céramique à l'état (cru), quand elle ne peut pas être immergée dans l'eau ou dans un autre liquide sous peine d'être désagrégée.

Dans notre cas, une masse volumique théorique de $\rho=3.97 \text{ gr/cm}^3$ (pour l'alumine pure) a été utilisée dans les calculs. Les mesures de l'échantillon (d = diamètre et h = hauteur) ont été réalisées à l'aide d'un pied à coulisse (précision $\pm 0.01 \text{ mm}$). Le volume apparent étant égale au volume théorique d'un cylindre a été calculé d'après la formule suivante :

$$\text{Volume d'un cylindre} = \pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times h \quad \text{Equation VI-1}$$

La masse volumique apparente est définie par la relation suivante :

$$\rho = \frac{\text{Masse de l'échantillon}}{\text{volume apparent}} \quad \text{Equation VI-2}$$

VI.2.2 Mesure des densités des échantillons frittés (Méthode d'Archimède)

La densité apparente des échantillons est mesurée par la méthode d'Archimède décrite dans la norme ASTM C373 - 88 (Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products). La pesée d'Archimède a été réalisée avec une balance de précision égale à 10^{-2} gr). Pour chaque échantillon, 3 pesées successives ont été réalisées dans l'air, dans l'eau et pour l'échantillon humide dans l'air.

Après un nettoyage de l'échantillon dans l'acétone et son étuvage à 110° C durant 2h, on le pèse à l'air (m_a). Ensuite, on utilise un dessiccateur contenant du SILICA GEL pour mettre les échantillons sous vide durant 2h. On laisse un certain temps pour évacuer l'air existant dans les pores d'échantillons, puis on les plonge dans l'eau afin que ce dernier pénètre dans les porosités ouvertes. Après un temps de maintien ($\approx 2h$), les échantillons imprégnés sont pesés (suspendue) m_{ie} puis retirés et essuyés et pesés dans l'air (m_{ia}).



Figure VI.3 : Echantillons dans un dessiccateur contenant du Silica gel, dispositif de mesure.

La densité est calculée selon la formule suivante :

$$D = \left(\frac{M_a}{M_{ia} - M_{ie}} \right) \times d_{eau} \quad \text{Equation VI-3}$$

Avec :

- d_{eau} : densité de l'eau à la température de l'essai (0.997 à 25° C).
- M_a masse de l'échantillon dans l'air (gr).
- M_{ie} masse de l'échantillon imprégné dans l'eau (gr).
- M_{ia} masse de l'échantillon imprégné dans l'air (gr).

VI.3 Caractérisations mécaniques

VI.3.1 Mesures de dureté et du seuil de propagation

La dureté est une qualité physique indiquant la résistance à la pénétration, à la pression, et l'indentation ou toute autre sollicitation qui affecte sa surface.

L'essai de dureté Vickers a été utilisé au cours de cette étude. Il consiste à faire pénétrer dans la pièce à caractériser un pénétrateur en diamant sous forme de pyramide droite à base carrée dont les faces opposées qui font un angle de 136° sous une charge P (Figure VI-4), et à mesurer la diagonale moyenne de l'empreinte laissée sur la surface après enlèvement de la charge. La dureté ou H_v (Hardness Vickers) est calculée à partir de la formule suivante :

$$H_v = 1.8545 \times \frac{p}{d^2} \quad \text{Equation VI-4}$$

Où P est la charge appliquée (en kg) et d la moyenne arithmétique des deux diagonales de l'empreinte (en mm).

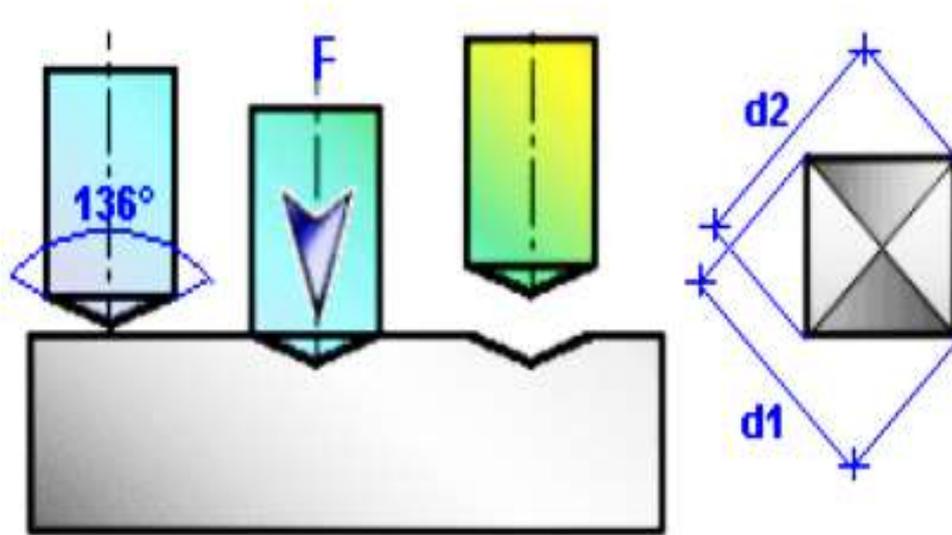


Figure VI.4 : Principe de l'essai de dureté Vickers H_v .

Calcul de la dureté

L'appareil utilisé est un duromètre du type INNOVATEST Testwell de l'ERMAéro (Figure VI-5). La charge est choisie suffisamment grande de façon à obtenir une empreinte régulière et couvrante plusieurs grains.

L'indentation est très sensible à l'état de surface du matériau. Les mesures ont donc été effectuées sur les surfaces polies des échantillons qui sont réglées perpendiculaires à l'axe du pénétrateur, sous une charge de 30 Kg force durant 15 sec.

Nous avons effectué cinq (05) empreintes réparties dans des endroits différents de la surface de chaque échantillon. En éliminant les deux valeurs les plus extrêmes, la moyenne des valeurs restantes constituera la dureté de l'échantillon.



Figure VI.5 : Duromètre utilisé de type INNOVATEST Testwell.

VI.3.2 Résistance de compression

L'essai de compression est un essai primordial dans la caractérisation des matériaux fragiles comme les céramiques. La résistance à la compression est la capacité d'un matériau à supporter des charges ayant tendance à réduire sa taille. Elle peut être mesurée en traçant la force appliquée par rapport à la déformation dans une machine d'essai universelle de type INSTRON. Certains matériaux se fracturent à leur limite de résistance à la compression comme les céramiques d'autres se déforment de manière irréversible.

Les formulations de contrainte-déformation nominales en traction uni-axiale restent valables pour la compression. Cet essai est normalisé tel que le rapport entre l'épaisseur et le diamètre de l'éprouvette est toujours inférieur à 1 (de préférence $L/D=1/2$).



Figure VI.6 : Géométrie de l'éprouvette de compression.

Les données obtenues après l'essai sont la force appliquée et le déplacement enregistré. Connaissant la section initiale de l'éprouvette, la force peut facilement être convertie en contrainte.

Les céramiques sont des matériaux qui se fracturent à leur limite de résistance à la compression. Cette limite est évaluée en appliquant la relation suivante :

$$R_c = \frac{4 \times F_{max}}{\pi \times D^2} \quad \text{Equation III-5}$$

Où F_{max} : La force à la rupture.

D : le diamètre de l'échantillon cylindrique.

VI.3.3 Le test brésilien (traction indirect)

Plusieurs types d'essais peuvent être envisagés pour déterminer la résistance à la rupture des échantillons mis en forme par pressage. Certains auteurs utilisent des essais de traction. Ils sont peu nombreux car la fixation des échantillons est délicate et cette technique se prête mal à des mesures répétitives.

Le test brésilien met en jeu la compression d'une pièce cylindrique selon un plan diamétral entre deux plateaux. La contrainte maximale en tension est obtenue dans la direction normale à celle de chargement. Sous certaines conditions, ces contraintes en tension sont responsables de la rupture du cylindre selon le diamètre joignant les points de contact entre l'échantillon et les plateaux de chargement. La contrainte en tension à rupture peut ainsi être estimée à partir de la charge à la rupture. Il est indispensable d'avoir un bon parallélisme des plateaux ainsi qu'une bonne linéarité du cylindre testé afin de limiter les concentrations de contrainte appliquée conduisant à des ruptures non désirées.

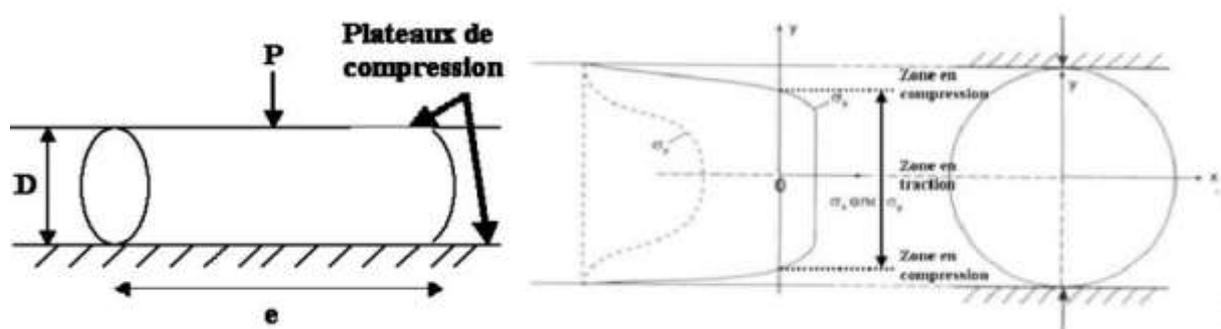


Figure VI.7 : Schéma de principe du teste brésilien et répartition des contraintes sur le diamètre perpendiculaire aux plateaux de chargement.

Dans le cas d'une ligne de chargement idéale, la contrainte maximale en tension obtenue le long du diamètre chargé s'exprime en fonction de la charge appliquée selon :

$$\sigma = \frac{2 \times P}{\pi \times D \times e} \quad \text{Equation III-6}$$

Où

σ : est la contrainte maximale appliquée

P : la charge appliquée maximale au moment de la rupture.

D : le diamètre de l'échantillon et e l'épaisseur.

Les essais ont été conduits à une vitesse de 0.5mm/min en assurant une bonne répartition des forces de contact sur la génératrice de l'échantillon (Figure VI -9).



Figure VI.8 : Essai brésilien appliqué pour l'échantillon dopé par MgO de $\Phi 40\text{mm}$ de diamètre et de 15mm d'épaisseur.

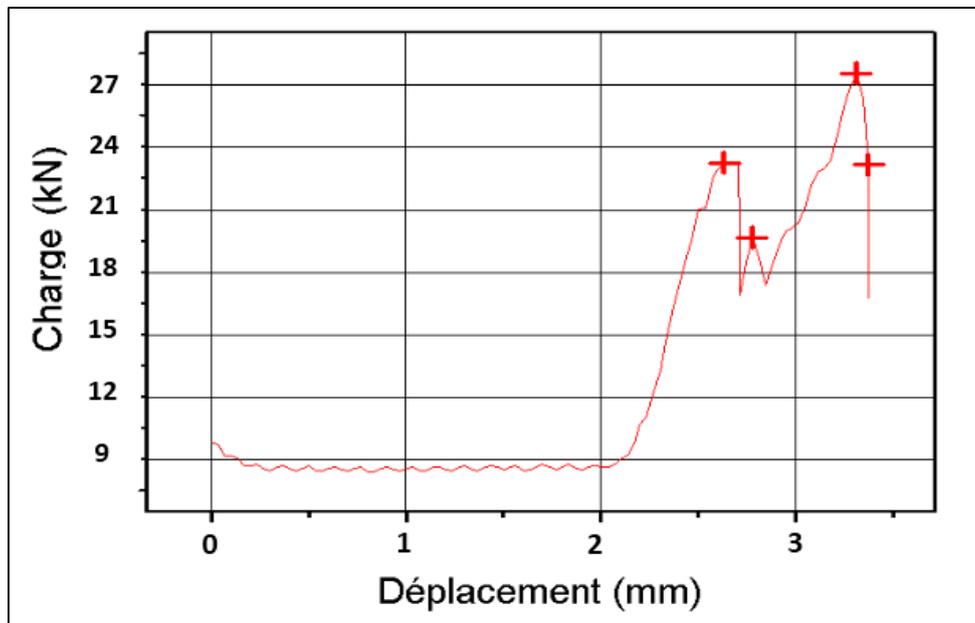


Figure VI.9 : Courbe de l'essai brésilien (Ech Al_2O_3 dopé par MgO).

La charge augmente en fonction du déplacement jusqu'à la rupture primaire de l'échantillon tel que à partir d'une certaine force ($F=23$ KN), la céramique se rompt partialement. Par la suite, on a obtenu les différents pics, chacun montre une rupture des morceaux de petite taille de l'échantillon.

Le cylindre après l'essai se divise en deux demi-cylindres séparés selon le diamètre de chargement c'est la rupture totale de l'échantillon (charge maximale $F=28$ KN).

VI.4 Résultats et discussion

Les résultats obtenus à partir les tests de caractérisation énumérés ci-dessus sont résumés dans le tableau VI -1.

Tableau VI.1 : Caractéristiques physiques et mécaniques des céramiques élaborées.

	Alumine non-dopée	Alumine dopée par MgO	Alumine de taille nanométrique
Densité	75%	80%	56%
Dureté	415 HV	467 HV	362 HV
Résistance à la compression	320 MPa	340 MPa	-----
Résistance à la traction	48 MPa	50 MPa	-----

D'après les résultats obtenus, on remarque l'augmentation sensible du taux de densification de l'alumine dopée MgO, qui a conduit à une amélioration des caractéristiques mécaniques de la céramique élaborée.

D'autre part, la poudre nanométrique a subit à une densification de 21% (changement de densité de 35% à 56%) qui est relativement important. Plus la taille de la poudre est fine, plus sa surface spécifique augmente (qui favorise le frittage). La taille nanométrique de la poudre a un effet important pour l'accélération de la cinétique du frittage, bien que le compactage d'une poudre nanométrique soit difficile.

VI.5 Conclusion

A la fin de ce chapitre, nous sommes arrivés à connaître les différentes propriétés physiques, mécaniques quasi-statiques des céramiques élaborées au sein du Laboratoire Génie des Matériaux.

Les caractéristiques physiques et mécaniques des échantillons frittés ont été évaluées. Les propriétés mesurées (densité, dureté, résistance à la compression et à la traction) dépendent des conditions de frittage.

Malgré que nous n'avons pas pu effectuer le cycle idéal de frittage à cause des problèmes techniques et de l'indisponibilité du matériel, les céramiques obtenues ont des caractéristiques remarquables qui nous signifie qu'on est sur la bonne voie de travail.

Nous avons pu élaborer des pièces céramiques relativement denses ($\approx 80\%$) par l'ajout du dopant MgO avec une quantité juste inférieure à leur limite de solubilité (800 ppm), après affinement de la taille d'une poudre de $87\mu\text{m}$ à moins de $10\mu\text{m}$ (par broyage).

La céramique élaborée à partir de la poudre nanométrique présente les mauvaises caractéristiques en la comparant avec celle élaborée à partir d'une poudre de taille $<10\mu\text{m}$ et ceci est en accord avec ce qui est toujours rapporté dans la littérature.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail abordé dans cette étude s'inscrit dans le cadre des projets de recherche proposés par le Laboratoire Génie des Matériaux de l'Ecole Militaire Polytechnique en collaboration avec l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, dans lequel, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un matériau céramique à base d'alumine pour le blindage. Le but principal dans ce projet était d'affiner une poudre d'alumine d'une taille de $87\mu\text{m}$ par broyage mécanique afin d'avoir une céramique consolidée par compactage et frittage.

Pour ce faire, notre projet était principalement divisé en deux parties :

Dans un premier temps, nous avons fait une étude bibliographique sur les céramiques, l'intégration de ces derniers dans le domaine de la protection balistique et leurs mécanismes et efficacité balistique. De plus, Ces chapitres donnent une description des diverses techniques expérimentales et d'analyses utilisées lors des essais menés à l'élaboration des céramiques techniques.

Dans la deuxième partie (partie expérimentale), nous avons d'abord fait recours aux différentes techniques de préparation de poudre (broyage, classification, dopage...). Nous avons fait une étude comparative entre la technique de broyage planétaire et le broyage à tambours, ensuite une classification de poudres selon la taille, ces études nous ont conduits à des améliorations considérables de la matière première.

Ensuite, on a fait une étude comparative (en termes de densité, homogénéité des crus) pour choisir les paramètres de mise en forme (on a fait la distinction entre la variation de la densité à vert par changement de pression lors du pressage).

Par la suite, les échantillons obtenus par compactage sont subi des traitements thermiques à différentes températures pour assurer leur consolidation, ces traitements sont composés d'un déliantage puis un frittage dans des équipements spécifiques.

Afin d'évaluer les performances des céramiques élaborées, on a réalisé des tests de caractérisations pour quantifier les réponses du matériau à l'aide d'instruments de laboratoire. En premier lieu, les tests de caractérisations étaient basés sur des paramètres physiques, notamment la densité apparente. La méthode de la pesée hydrostatique sur des pastilles disques nous a permis d'estimer la densité avec précision. Ensuite, des essais permettant de soumettre les céramiques à un chargement d'indentation, de compression et de traction sont effectués. Les résultats des caractérisations des échantillons obtenus sont également abordés et discutés.

A la fin de ce travail, nous avons pu élaborer des céramiques densifiées à 80%, mais leurs caractéristiques mécaniques ne répondent pas aux exigences du blindage balistique qui nécessite des matériaux de propriétés proches de ceux de l'alumine idéal.

Un frittage à 1750°C avec une durée de maintien suffisante peut nous offrir des céramiques avec les propriétés tentées

PERSPECTIVES

Afin d'obtenir de meilleures performances des céramiques élaborées, le travail réalisé dans le cadre de ce projet pourra être amélioré. Pour cela, nous avons pensé à la suite de ce travail que nous étalons dans les perspectives suivantes :

- Faire un frittage à température supérieur à 1700°C avec un maintien non exagéré pour éviter le phénomène de grossissement des grains.
- Renforcement de l'alumine par le SiC.
- Etude de l'effet de différents dopants (MgO, La₂O₃ et ZrO₂...etc.) sur la densification et les caractéristiques de l'alumine et la synergie entre ces dopants (co et tri-dopage).
- Faire des essais de caractérisations dynamiques (essai de tir, DOP...).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G.Fantozzi, J.C.Nièpce, G.Bonnefont. “Les céramiques industrielles (Propriétés, mise en forme et applications) ”. L’Usine Nouvelle, DUNOD, Paris (2013).
- [2] K.D.Linsmeier. “Technical Ceramics The material of choice for the most demanding applications, verlag moderne industrie & CeramTec GmbH” (2015).
- [3] Beyer, J. C., Enos, W. F.Holmes, R. H. “Personnel protective armor. Dans: Wound Ballistics”. Army Medical Dept. Office of Surgeon General Dept. of the Army, Washington (1962).
- [4] Barron, E. R., Alesi, A. L., Park, A. F., Body armor for aircrew men (1969).
- [5] Hazell, P. J. “Ceramic armor: Design and Defeat Mechanisms”. Argos Press, Canberra, Australia (2006).
- [6] D.Reijer, P. C. “Impact on ceramic faced armor”. Rapport de thèse, Technical University of Delft (1991).
- [7] Bryn, J. “Practical issues in ceramic armour design”. Ceramic Armor Materials by Design. The American Ceramic Society, Westerville (2001).
- [8] B.Houcine, (2008). “Élaboration et caractérisation d’un composite a dispersives à base d’alumine et de zircon”. universités Ferhat Abbas Sétif (2008).
- [9] C.Morin. “Elaboration par frittage flash de composés céramique/métal pour la protection balistique”. Université de Bourgogne (2012).
- [10] B.Didier. “Métallurgie des poudres”, Lavoisier, Paris (2002).

- [11] J.M.Haussone, J.L.Barton, P.Bawn. “Traité des matériaux : verres et céramiques principes et techniques d’élaboration” (2005).
- [12] Griffith, A.A, Trans.Roy. Royal Soc. London, Vol A 221, (1921).
- [13] Domazer, H.G. “New Milling Process for fine grinding of powder alloys in Gas Tight Attrition Mill”, powder metall. Int, Vol 10 (No.3), (1978).
- [14] M.Jaafar. “Elaboration et caractérisation des nano composites alumine-sic” l’institut national des sciences appliquées de lyon, (2011).
- [15] G.Fantozzi. “Rupture des Matériaux” (1988).
- [16] H.Hamdan. “Coulage en bande : Elaboration d’une barbotine à base de cuivre/bronze renforcée par des particules améliorant le frottement à sec” (2007).
- [17] J.M.Auger. “Etude de la friabilité de composites céramique – métal (alumine-acier inoxydable 316L) - Application à la conception et à l’élaboration de pièces multimatériaux multifonctionnelles architecturées”. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2010).
- [18] Mise en oeuvre des céramiques ; Laboratoire de Technologie des Poudres (LTP), IMX, EPFL.
- [19] D. Bernache-Assollant. “Chimie-physique du frittage”. Hermes (1993).
- [20] D.Lance. “Frittage de l’alumine alpha submicronique, nouvelle relation dilatométrique /évolution microstructurale”. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure (2004).
- [21] N.Hilli ; P.Goeuriot. “Sintering of monodoped and mixtures of monodoped alpha alumina powders”. Powder Technology (2009).

- [21] D.Younes, D.Imad. “Contribution à l'élaboration d'une céramique pour le blindage des véhicules militaires”. EMP, Alger (2016).
- [23] M.Azar. “Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées: Cas d'une alumine de transition” (2009).
- [24] D.Bernache-Assollant, J.-P.Bonnet. “Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide” (2005).
- [25] F.Thummler, R.Oberacker. “An Introduction to Powder Metallurgy”. Series Editors LJENKINS And j.v.WOOD London (1993).
- [26] M.Ramzi BEN ROMDHANE. “Nouveaux auxiliaires organiques pour le pressage de poudres d'alumine atomisées” (2005).
- [27] C.Quinard. “Expérimentation, modélisation et simulation de microcomposants injectés à partir de poudres” (2008).
- [28] G.Puente, P.François. “Métallurgie des poudres - Appliquée aux pièces mécaniques” Techniques de l'ingénieur m3400 (10/12/2011).
- [29] F.Thummler; R.Oberacker. “An Introduction to Powder Metallurgy”. Series Editors LJENKINS And j.v.WOOD London (1993).
- [30] M.El-Morabit, J.Millet. “Contribution à l'étude du déliantage thermique de matériaux céramiques : système AL_2O_3 -(PVA/PEG). Détermination expérimentale et théorique des mécanismes réactionnels mis en jeu” (1995).
- [31] B.Desplanques. “Assemblage de multimatériaux en bicouches massives : étude expérimentale, modélisation et simulation du cofrittage” (2014).
- [32] N.Shaw. “Densification and Coarsening During Solid-State Sintering of Ceramics - a Review of the Models .2. Grain-Growth. Powder Metal” (1989).

- [33] H.Tossoukpe. “Modélisation et simulation du frittage de matériaux dopés et de multimatériaux à l'échelle de la microstructure”. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2013).
- [34] H.Tossoukpe. “Modélisation et simulation du frittage de matériaux dopés et de multimatériaux à l'échelle de la microstructure”. Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2013).
- [35] B.Hadj. “Etude de la résistance au choc thermique d'un matériau fragile : cas d'une céramique type alumine”. Université FERHAT ABBAS- SETIF 1 (2014).
- [36] C.Rabache. “Elaboration, caractérisation et étude structurale des composites alumine-zircone”. Autre. Ecole Centrale Paris. Français (2013).

