



Université de Bourgogne

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

UMR 6303 CNRS - Université de Bourgogne Franche-Comté

Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne

spécialité Chimie-Physique

Clémentine Madec

Elaboration de matériaux à gradient de fonction céramique / métal
par SPS pour la protection balistique

soutenue le 26 avril 2016, devant la commission d'examen :

Marinel S.	Professeur, Université de Caen Normandie	Rapporteur
Dirras G.	Professeur, Université Paris 13	Rapporteur
Chateau-Cornu J.-P.	Professeur, Université de Bourgogne	Examineur
Goeuriot D.	Directeur de recherche, Mines de Saint-Etienne	Examinatrice
Petitpas E.	Nexter Systems (Versailles Satory)	Examineur
Barthélémy F.	Dr, DGA, Techniques terrestres	Invité
Bettencourt B.	Nexter Systems (Versailles Satory)	Invité
Le Gallet S.	Maître de Conférences, Université de Bourgogne	Co-encadrante
Salesse B.	Dr, Nexter Systems (Bourges)	Co-encadrant
Bernard F.	Professeur, Université de Bourgogne	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

J'adresse mes remerciements les plus sincères et les plus chaleureux à l'ensemble des personnes qui m'ont accompagnée tout au long de ma thèse. Chacun d'entre vous a contribué, en apportant sa pierre, à monter ainsi un cairn comme on les trouve en montagne sur le chemin de l'ascension au sommet.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur A. Dereux, directeur du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) de l'Université de Bourgogne pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. J'adresse mes remerciements à Madame D. Goeuriot, Directrice de recherche, de Mines Saint-Etienne, pour avoir présidé mon jury de thèse. Vous avez su mettre à l'aise le public et moi-même en précisant le déroulement de la soutenance. J'ai apprécié votre rôle de chef d'orchestre qui a permis une fluidité dans les échanges. Je remercie Monsieur le Professeur G. Dirras, de l'Université Paris 13 et Monsieur le Professeur S. Marinel, de l'Université de Caen Normandie, pour avoir rapporté mon travail de thèse de manière appliquée et minutieuse. Vous avez apporté également votre point de vue personnel permettant d'envisager de nouvelles perspectives.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Monsieur Frédéric Bernard, Professeur de l'Université de Bourgogne (Laboratoire ICB), Sophie Le Gallet, Maître de Conférences de l'Université de Bourgogne (Laboratoire ICB). Je leur adresse toute ma reconnaissance pour leur encadrement, leur soutien, le temps conséquent qu'ils m'ont accordé avec leurs innombrables conseils scientifiques précieux et avisés. J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler à leurs côtés, ce qui a contribué au bon déroulement de la thèse.

Je remercie particulièrement Frédéric Bernard qui a instauré et maintenu un climat de confiance dès le départ, depuis le stage de Master 1. J'ai particulièrement apprécié son optimisme quotidien et son appui constant. Je remercie Sophie pour sa grande patience, son dévouement, sa bienveillance, son implication sans mesure à mes côtés. Merci de m'avoir accompagnée maintes fois à l'aquarium. Dommage pour la théorie des vases communicants qui a fonctionné dans le mauvais sens. Sophie a été un exemple pour moi tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Elle éclaire le chemin que je dois prendre.

Je remercie également mes encadrants de Nexter Systems : Monsieur B. Salesse, tuteur industriel de cette thèse de Bourges, Monsieur E. Petitpas, Monsieur B. Bettencourt et Monsieur D. Vallée, de Versailles Satory, pour la confiance qu'ils m'ont accordée à mener cette étude. Leur accompagnement a été constant tout au long du projet. Qu'ils me fassent partager les connaissances balistiques avant et après les campagnes a été très enrichissant dans mon travail.

Je remercie plus particulièrement Monsieur B. Salesse, pour son aide précieuse et sa disponibilité lors de mes séjours à Bourges. J'adresse toute ma gratitude à Monsieur

D. Vallée: bien que parti en retraite au début de ma thèse, il m'a accordé du temps et m'a prodigué des conseils judicieux au niveau balistique. J'ai particulièrement apprécié de le revoir à l'occasion de ma dernière venue sur le site de Nexter Systems Satory.

Merci à Madame A. Sennyey, Responsable Département Architecture Produit et Madame A. Desclaux-Curnie, Responsable Unité Protection, mes deux managers de Nexter Systems à Versailles Satory qui se sont succédé, pour la liberté qu'elles m'ont laissée dans la réalisation de mes objectifs pendant cette thèse. Je remercie Madame P. Petit, de Nexter Systems à Versailles Satory, pour avoir suivi mes missions à distance avec efficacité.

Je remercie les membres du laboratoire de Nexter Systems à Bourges pour toute l'aide apportée relative aux caractérisations qui ont été menées là-bas. Mes remerciements vont en particulier à Monsieur F. Hemeret, Monsieur G. Agnelot et Monsieur J.-C. Supery. J'ai apprécié également les sympathiques échanges lors des plages méridiennes avec Monsieur D. Rousseau et Monsieur F. Hemeret.

Je souhaite remercier Monsieur F. Barthélemy, de la DGA Techniques Terrestres à Bourges, pour ses encouragements continus, son implication dans le projet et le temps qu'il m'a consacré tout au long de cette thèse.

Je remercie toute l'équipe Matériaux Nanostructurés: Phénomènes à l'Interface, qui était devenue comme une famille pour moi ces (presque) 4 années qui ont passé très vite. Ces années ont été ponctuées par de nombreux agréables moments en leur compagnie, tantôt scientifiques, tantôt culturels et même culinaires...

Je remercie Jean-Claude Niepce qui a la faculté de transmettre la passion de la recherche aux jeunes, avec une grande pédagogie et bienveillance. Florence, « la main verte », je vous remercie pour votre gentillesse et vos petites attentions. Je penserai bien à vous lors de mes pauses thé. Je remercie Lucien pour les analyses Raman. Je remercie également Olivier pour les quelques mesures de conductivité électrique.

Une forte pensée à Ludivine très présente et active au sein de cette équipe. Tu as tes petits mystères (comme le ficus) mais tu es quelqu'un d'une grande fiabilité. Tu sais rassembler les gens et même via des événements sportifs. Je te remercie pour la formation « SPS », ainsi que de m'avoir appris à manipuler « proprement ». Sylvain, merci pour tes gâteaux qui ont contribué à mettre la bonne humeur dans l'équipe. Parmi tes nombreux passe-temps (dont la pêche et la harpe), tu sais aussi composer et chanter, merci pour les « spéciales Madec », j'attends ton album dans ma boîte aux lettres. Alexis, merci pour ta polyvalence (je n'en dirai pas plus), promis, je te ferai une livraison régulière de bonbons. Romaric, ton passage à MaNaPI a eu pour effet de changer un peu notre vocabulaire ; tu as aussi essayé de nous convertir à la natation sans réussir à nous convaincre ou alors qu'un et à moitié! A bientôt à Saint-Etienne ! Tu resteras le pro des doodles. Fariza, merci pour ton soutien lors des moments importants. Merci également pour tes petites attentions et les petits moments gustatifs improvisés. Je remercie les personnes qui ont partagé mon petit bureau, Romain (qui était là avant moi), Thomas et Sruthi. Ils ont tout trois supporté ma compagnie et tenu d'adopter mes quelques plantes. Sruthi, merci pour ta gentillesse, tu m'as donné envie de faire

un petit séjour en Inde. Grâce à toi, mon prochain bureau sera d'autant plus fleuri. Thomas, tu as animé les fins de repas du midi avec ton jeu du 94%. Merci d'avoir créé le fameux Serge qui a alimenté bien des discussions. Julien, merci pour tes fréquents coups de mains tant sur le plan informatique que matériel ; chapeau bas pour ton investissement sans bornes pour l'équipe. Florent, grâce à toi, on s'est un peu cultivés en faisant des mots fléchés. Fadoua, merci pour ton extrême gentillesse et ta générosité. J'exprime ma profonde reconnaissance à Moustapha (le roi du barbecue) pour avoir réalisé tout le travail de simulation. Merci à Emmanuel avec qui j'ai partagé quelques soirées sympas lors de ses séjours à Dijon. Je te remercie pour ton appui en fin de parcours. Fredo, tes innombrables blagues légendaires nous resteront en mémoire.

Merci à Coralie, Elizabeth, Foad, Frédéric Bouyer, Hathem, Isabelle, Nadine, Véronique et les nombreux stagiaires de passage à MaNaPI qui font avancer la science et contribuent à l'animation de l'équipe.

Au sein de l'ICB, je remercie tous les membres du DTAI pour leur grand professionnalisme mais également pour leur convivialité et leur flexibilité, en particulier Frédéric Herbst, Nicolas Geoffroy, Stéphane Maitre. Bruno Vuillemin, je vous remercie pour votre confiance qui m'a permis d'enseigner et votre soutien final. Je remercie J.-M. Dachicourt et M.-L. Léonard pour le temps qu'ils m'ont accordé sur les équipements à l'ESIREM. Merci également à Thomas Tricone du Pôle Matériaux de Welience grâce à qui les séances de polissage ont été plus agréables.

Pour terminer, je remercie mes parents et ma sœur qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans tous mes projets. Je remercie également mes amis qui ont été particulièrement présents ces dernières années : Claire, Solène (So), Célia, Lyvie, Quentin, Aurore, Benji et Juju, Lionel, Morgane, Ameline et JB.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Objectifs et problématiques liés à l'assemblage de deux matériaux	3
1. Objectif: balistique	3
1.1. Introduction	3
1.2. Les mécanismes de pénétration dans un matériau hybride	5
1.3. La performance balistique	7
2. Le Matériau à Gradient de Fonction (MGF)	11
2.1. Qu'est-ce qu'un MGF ?	11
2.2. Les MGFs pour la balistique	12
3. Problématique : élaboration d'assemblages	17
3.1. Origine des contraintes résiduelles dans les bimatériaux	18
3.2. Comment minimiser les contraintes résiduelles ?	19
4. Procédés d'élaboration de MGFs	24
4.1. Origine et principe de la technologie SPS	24
4.2. Mécanismes associés au SPS	26
4.3. Avantages et inconvénients du SPS	27
4.4. Présentation de la machine FCT HPD125	28
5. Sélection d'un couple de matériaux pour l'étude	29
6. Conclusions	33
CHAPITRE II : Caractérisation des deux principaux matériaux constituant la cible	34
1. Sélection de l'alumine	34
1.1. Présentation des poudres céramiques retenues	34
1.2. Comportement au frittage des poudres céramiques	37
1.2.1. Description du montage SPS	37
1.2.2. Mesure des densités à cru	38
1.2.3. Frittage des poudres	39

1.3. Caractérisations mécaniques des plots céramiques (D. = 30mm, H. = 13mm)	43
1.3.1. Dureté et ténacité	43
1.3.2. Contrainte à la rupture	46
1.4. Bilan	48
2. Caractéristiques de plots en titane élaborés dans les conditions de frittage de l'alumine	49
3. En vue de l'élaboration de MGFs	53
3.1. Comportements au frittage de l'alumine et du titane	53
3.2. Coefficients de dilatation de l'alumine et du titane	54
4. Conclusions	56
 CHAPITRE III : Elaboration de MGFs à base de Al_2O_3 et de Ti	 58
1. Réalisation du bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$	57
2. Etude préliminaire à l'élaboration de MGFs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$	61
2.1. Préparation des mélanges	61
2.2. Caractérisation des frittés	62
2.3. Cofrittage des mélanges $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ avec la poudre d'alumine	72
3. Réalisation MGFs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$	74
3.1. MGFs avec intercalaire monocouche (MGFs 3 couches)	74
3.2. MGFs avec intercalaire multicouche (MGFs 6 à 11 couches)	76
3.3. Conclusion	78
4. Comment limiter la réactivité au sein des composites ?	79
4.1. Influence de la montée en température	79
4.2. Influence de TiH_2	80
5. Conclusions	84

CHAPITRE IV : Introduction d'un nouvel élément dans les MGFs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$: le nickel	85
1. Présentation du nickel	85
2. Etude préliminaire à l'élaboration de MGFs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni/Ti}$	87
2.1. Frittage des mélanges $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$	87
2.2. Cofrittage des mélanges $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ avec la poudre d'alumine	92
3. Réalisation de MGFs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ avec intercalaire monocouche $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$	94
4. Comment réduire la réactivité entre l'intercalaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et le titane ?	102
4.1. Insérer une couche de composition faible en nickel entre le composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et le titane	102
4.2. Remplacer le titane par un hydrure de titane	103
4.3. Insérer une couche très faiblement riche en Ti entre $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et Ti	105
5. Conclusions	107
 CHAPITRE V : Evaluation balistique des composites alumine-métal comparés à des aluminés seules : confidentiel	
 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	108
 BIBLIOGRAPHIE	111
 ANNEXES	120

INTRODUCTION

Le travail présenté a été réalisé au sein du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB, UMR 6303 CNRS - Université de Bourgogne Franche-Comté) en collaboration avec la société Nexter Systems.

Cette thèse s'intègre au programme de recherche, « Etude et évaluation d'un composite gradient nano céramique-métal pour application aux blindages », piloté par la société Nexter Systems et financé par la DGA.

La protection des véhicules blindés est un des enjeux majeurs de Nexter Systems. La performance de certains blindages passe par un matériau présentant à la fois une grande dureté nécessaire à la fragmentation du projectile (généralement en acier ou en carbure) et une bonne ductilité pour absorber, par déformation plastique, l'énergie des débris restants. Le matériau susceptible de remplir ces fonctions pourrait être un composé céramique-métal combinant à la fois la dureté de la céramique et la ductilité du métal. Les critères déterminants pour développer le matériau sont la masse et la performance balistique.

L'alumine, le carbure de silicium et le carbure de bore sont des céramiques communément utilisées en protection balistique. Les métaux envisageables sont l'aluminium et le titane, qui ont une bonne résistance mécanique par rapport à leur faible densité. Compte tenu des travaux menés par Nexter Systems et des connaissances du laboratoire, le choix s'est porté, côté céramique, vers l'alumine et côté métal, vers le titane. La différence de caractéristiques mécaniques et physico-chimiques nous ont orienté vers un concept « matériau à gradient de fonction » (MGF), afin d'avoir une variation graduelle des propriétés depuis la céramique jusqu'au métal. Pour l'application, le MGF est également intéressant car il devrait avoir une meilleure capacité à résister à la propagation des fissures.

Les technologies permettant de fabriquer ce type de matériaux sont nombreuses. Cependant, en vue de conserver la microstructure fine de la céramique, il a été décidé de privilégier les techniques de la métallurgie des poudres et, plus précisément, le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS). D'ailleurs, au cours de la thèse de Cédric Morin [1], cette technologie avait été mise en œuvre en évaluant la fabrication de composés $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (travail conduit de 2008 à 2011). Il s'agissait de produire en deux étapes ce type de matériaux par le frittage SPS d'une poudre d'aluminium sur une céramique Al_2O_3 préalablement frittée. Dans le cas du système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, le cofrittage des poudres est envisageable et permettra de réaliser le composé céramique/métal en une seule étape. L'objectif majeur de la thèse est de produire

un MGF céramique-métal et d'évaluer son comportement balistique en le comparant à celui de l'alumine seule.

Le mémoire est composé de cinq chapitres.

Le premier chapitre situe l'étude dans le contexte balistique. Le MGF permettrait d'atteindre des performances plus élevées en retardant la propagation des ondes de traction. Il traitera des problématiques associées à l'assemblage de deux matériaux dont les propriétés physico-chimiques et mécaniques sont très différentes.

Le deuxième chapitre concerne la caractérisation des matériaux étudiés. Comme la poudre d'alumine constitue la partie majoritaire de l'échantillon final, il est essentiel de choisir la poudre d'alumine qui permettra de produire la céramique la plus performante. Il s'agira d'étudier la frittabilité de poudres provenant de différents fournisseurs et de caractériser les massifs ainsi obtenus en termes de microstructure et de propriétés mécaniques. Les caractéristiques de la poudre de titane et du fritté obtenu dans les mêmes conditions de frittage que l'alumine seront aussi présentées. Dans l'objectif de réaliser un MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, le comportement au frittage de Al_2O_3 et Ti frittés seuls seront comparés et les coefficients de dilatation seront mesurés.

Dans les chapitres 3 et 4, l'objectif est la réalisation des MGFs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$. D'après la littérature, il apparaît clairement qu'il est difficile d'obtenir un assemblage sain en frittant directement une céramique sur un métal ou un métal sur une céramique. Pour résoudre le problème, l'utilisation d'un intercalaire est préconisé.

Dans le chapitre 3, un intercalaire à base de Al_2O_3 et Ti sera privilégié. Il se présentera sous la forme d'une ou de plusieurs couches. Les composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ entrant dans la composition de l'intercalaire seront préalablement caractérisés.

L'absence de ductilité du titane seul ou dans les composites conduira à l'abandon du titane dans l'intercalaire qui sera remplacé dans le chapitre 4 par le nickel.

Le chapitre 5 est confidentiel.

CHAPITRE I

Objectifs et problématiques liés à
l'assemblage de deux matériaux

Face aux menaces grandissantes, la recherche de protections plus performantes s'est avérée indispensable. Il est apparu que les protections balistiques devaient intégrer une phase dure. Cette phase dure, en céramique, constitue la face avant de bimatériaux céramique/métal ou de matériaux à gradient de fonction (MGFs). Dans ces classes de matériaux, chaque élément de la protection tient un rôle spécifique. Dans ce chapitre, le mécanisme de pénétration d'un projectile dans une cible a été détaillé parce qu'il permet ensuite de mieux comprendre le choix de certains systèmes plutôt que d'autres pour former ces protections. La réalisation de tels matériaux a fait l'objet également de développements dans ce chapitre car elle est relativement complexe du fait de vouloir associer des constituants avec des propriétés physiques très différentes. Parmi toutes les voies de fabrication envisageables, la métallurgie des poudres, qui a déjà fait ses preuves pour réaliser de tels matériaux, et la technologie SPS (Spark Plasma Sintering), qui permet de la mettre en œuvre, ont retenu toute notre attention et constituent le dernier volet de ce chapitre.

1. Objectif: balistique

1.1. Introduction

Les systèmes de protection existent depuis l'antiquité. Les grecs et les troyens possédaient des boucliers et des protections en métal il y a quelques milliers d'années (casque et cuirasse). Les premiers gilets pare-balles étaient fabriqués en soie et en lin (fin du 19^{ème} siècle) alors que le premier char blindé apparut en 1890. Les matériaux pour la protection balistique se sont succédés au 20^{ème} siècle : à base de nickel, chrome et acier (1^{ère} guerre mondiale), d'écailles d'acier et de cuir (1918) ou de plaques de manganèse (2^{nde} guerre mondiale). Une nouvelle classe de matériaux a été développée dans les années 1960 à la demande de l'armée américaine pour des protections personnelles plus légères à l'attention des équipages des hélicoptères. Une partie « dure » a été intégrée dans ces protections, capable de stopper les projectiles issus de fusils et de mitrailleuses [2]. La partie « dure » était de l'alumine (face avant de la protection), alors que la face arrière se composait de fibres de verre stratifiées. Cela a initié de nombreux travaux sur d'autres matériaux notamment sur B_4C , SiC , TiB_2 . Les céramiques possèdent en effet un avantage en terme de poids par rapport à l'acier à performance équivalente [3]. Elles sont cependant trop fragiles pour être utilisées seules comme protection, elles nécessitent d'être assemblées avec un matériau ductile [4]. Les matériaux hybrides, avec une « phase dure » en face avant (céramique la plupart du temps) et

un métal, des fibres d'aramide (Kevlar), des fibres de polyéthylène (Dyneema) ou des fibres de verre en face arrière, sont à présent de plus en plus répandus. Les fibres de la face arrière sont collées avec des résines époxy ou polyester. On en retrouve dans les véhicules, protections individuelles et hélicoptères. La performance est améliorée face à des petits et moyens calibres, en particulier, quand le poids est un critère de sélection [5]. Le tableau 1.1 présente l'évolution chronologique de quelques protections à base de matériaux hybrides entre les années 50 et 90.

Armor	Density	Areal Density	Mass Effectiveness
Alumina (AD90)	3560	-	-
Alumina+5083 Aluminum	3125	50	2.28
Alumina+7020 Aluminum	3200	42	2.75
Alumina+E-Glass/polyester	2556	46	2.48
Alumina+Kevlar	2000	38	3.0
Boron carbide+Aluminum	2564	35	3.26

Tableau 1.1: Efficacités balistiques de protections hybrides avec des calibres 7.62 [6]

Ce tableau montre une augmentation de l'efficacité massique tout en allégeant progressivement les protections.

Le rôle de la céramique est d'éroder et/ou de casser le projectile, de dissiper la force du projectile sur une large surface et de ralentir sa vitesse [4]. La face arrière (en métal ou en fibres de polymère ou de verre) absorbe l'énergie de l'impact (20 à 40%). L'énergie cinétique restante est à l'origine de la déformation du projectile (10-15%) et de l'éjection des débris de céramique [7].

La fracture fragile de la céramique crée des fragments. Confiner la céramique est un moyen de maintenir les fragments. Cela peut être un confinement latéral et/ou par l'ajout de faces avant/ arrière en métal ou en polymère (en acier par exemple) (figure 1.1) [8-12].

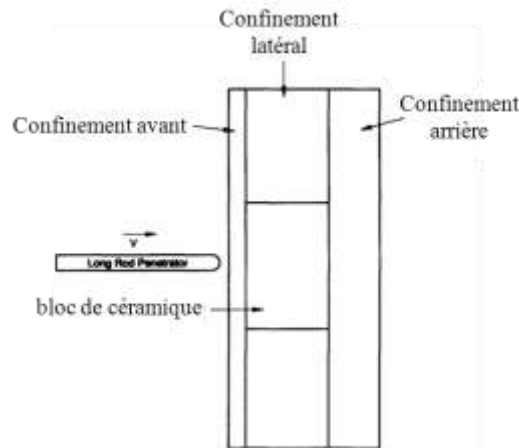


Figure 1.1: Différentes façons de confiner la céramique [13]

Lorsque la céramique est confinée latéralement, la résistance en compression de la céramique est meilleure, l'endommagement diminue et la performance balistique augmente [14].

1.2. Les mécanismes de pénétration dans un matériau hybride

Les mécanismes de pénétration dans un matériau hybride sont étudiés numériquement et expérimentalement depuis quelques années [15-18].

Quand un projectile impacte une plaque de céramique avec une certaine vitesse (figure 1.2a), la tête du projectile est d'abord érodée sans pénétration dans la céramique (figure 1.2b) [4]. Des fissures en forme de cône, dites coniques, se forment.



Figure 1.2: Schémas illustrant a) l'approche d'un projectile vers une cible et b) au moment de l'impact du projectile dans la cible [19]

Une onde de choc de compression est alors générée au point d'impact du projectile et se propage dans la direction de l'impact jusqu'à l'extrémité de la cible. Elle est alors partiellement réfléchiée en une onde de traction [20]. Un réseau de fissures axiales (et radiales) s'initie à l'arrière de la céramique et se propage dans la céramique. La croissance de ces

fissures conduit à la rupture de la céramique avec la formation d'un conoïde (figure 1.3). Lorsque l'épaisseur de céramique est fine (environ 5 mm), les fissures sont uniquement radiales [8].

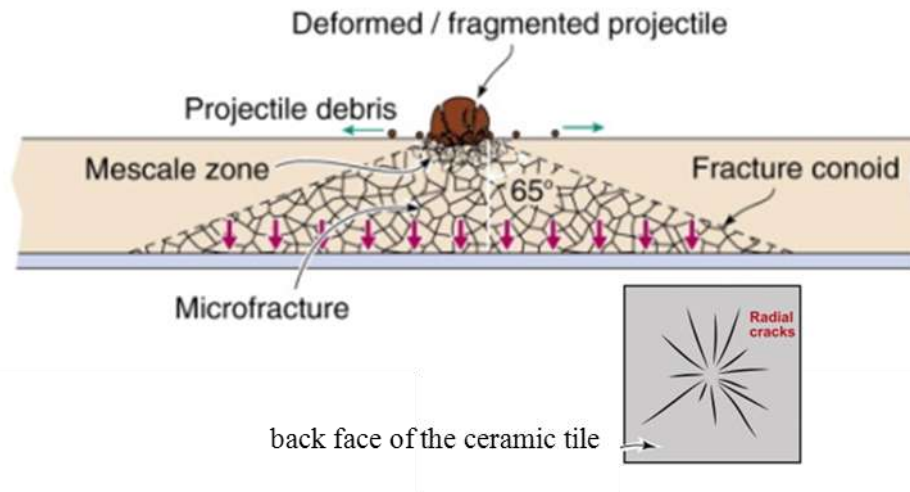


Figure 1.3: Illustration du mécanisme de pénétration du projectile dans la céramique [21]

Lorsque le projectile a perforé la céramique, le matériau ductile (métal ou polymère) absorbe l'énergie restante du projectile qui s'érode alors davantage (figure 1.4). La céramique est projetée vers la face arrière, provoquant sa flexion et son extension.

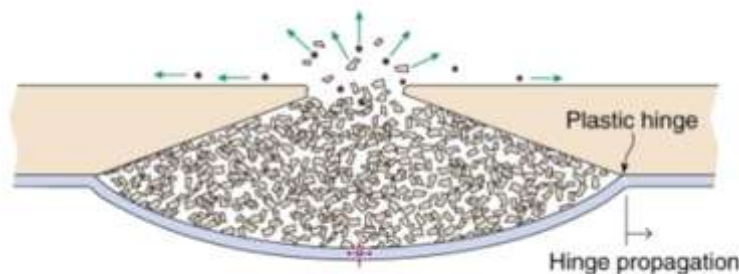


Figure 1.4: Illustration du mécanisme de pénétration du projectile dans le matériau ductile [21]

Les simulations numériques et les modèles analytiques ont permis de mieux appréhender les mécanismes de pénétration des projectiles dans les matériaux [20,22,23] et donc de concevoir de meilleures protections. Chocron et al. ont créé un modèle analytique, pour un matériau hybride où la face arrière est un polymère du type Kevlar/époxy, permettant entre autres le calcul des vitesses (du projectile à l'impact) et des masses résiduelles (du projectile et du conoïde de céramique) ainsi que l'évolution des contraintes dans le matériau [24]. Dans un modèle numérique, plusieurs modes de discrétisation spatiale sont possibles, conduisant à des modèles numériques différents. Les plus connus sont Lagrange, Euler, ALE

(formulation Arbitraire Lagrange Euler) et des méthodes sans maillage comme SPH (hydrodynamique des particules fluides) [25]. La modélisation numérique fournit une solution complète et plus fiable du processus de pénétration par la résolution d'équations différentielles associées à la mécanique des milieux continus [26]. Des modèles de fragmentation des céramiques ont été développés [22,27,28].

La modélisation facilite la compréhension des mécanismes mais ne permet pas de trouver une configuration de protection qui aura une meilleure performance. Ces modèles peuvent être utiles pour une première approximation de la solution, pour s'approcher au plus près des paramètres de réussite (nature et épaisseurs des matériaux et adhésifs).

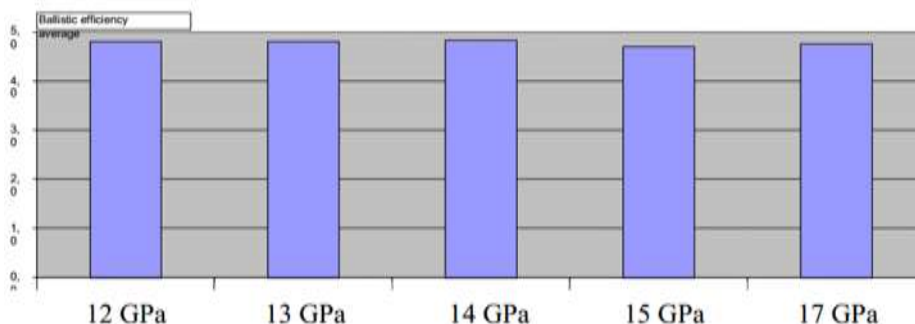
1.3. La performance balistique

Expérimentations et simulations sont menées pour évaluer la performance balistique en fonction de la nature du projectile, des régimes de vitesses, de la géométrie des cibles et des matériaux [29-32].

L'efficacité balistique d'une céramique est définie comme le rapport entre la masse surfacique d'acier de blindage nécessaire pour arrêter le projectile et la masse de la céramique :

$$Em - \text{céramique} = \frac{\text{masse acier-blindage}}{\text{masse céramique}} \quad (1) \quad [33]$$

Il apparaît que la performance balistique dépend de la vitesse à l'impact, de la forme et de la dureté du projectile. La figure 1.5 compare les efficacités balistiques de cibles en céramique avec différentes duretés pour deux types de projectiles (AP8 et API B32).



a)

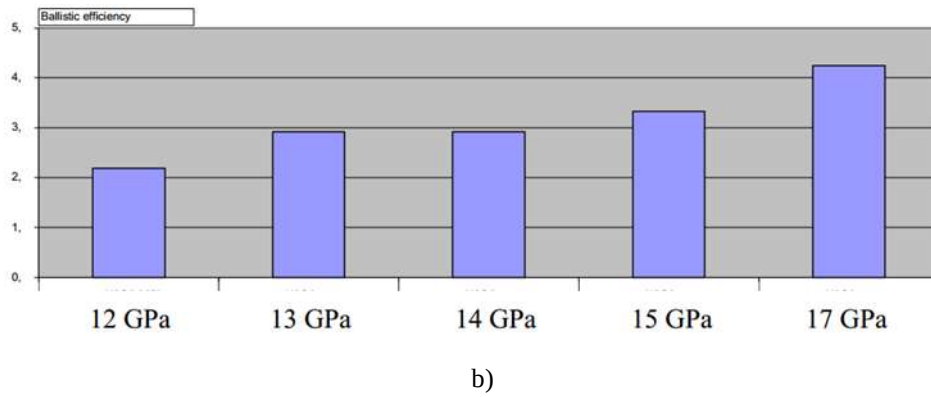


Figure 1.5: Efficacités balistiques en fonction de la dureté de l'alumine pour a) la menace API B32 (noyau acier) et b) la menace AP8 (noyau WC) [34]

L'efficacité balistique des alumines, à dureté équivalente, est plus élevée vis-à-vis de la menace API B32, qui a un noyau en acier deux fois moins dur que le noyau en carbure de tungstène de l'AP8. Les efficacités balistiques des alumines sont équivalentes pour l'API B32, indépendamment de leur dureté. En revanche, pour la menace AP8, la performance est d'autant meilleure que l'alumine est dure.

La géométrie ainsi que l'épaisseur de la céramique jouent également un rôle [34]. Par exemple, la figure 1.6 illustre la différence de performance balistique pour deux formes d'échantillons, des nodules et des carreaux. La performance est meilleure pour les carreaux car ils induisent un état de contraintes de compression plus grand comparé aux nodules [34].

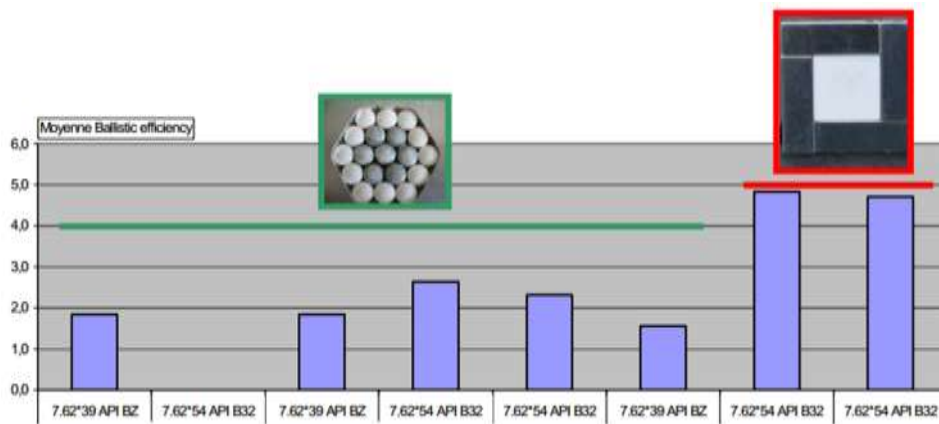


Figure 1.6: Effet de la forme de la cible sur l'efficacité balistique [34]

La rigidité, la dureté, la ténacité et la résistance mécanique (en compressions statique et dynamique, en cisaillement et en flexion) des céramiques influencent la performance balistique [35]. Rosenberg et al. tendent à montrer que la résistance balistique pourrait être dépendante de la moyenne des résistances mécaniques statiques et dynamiques de la céramique [14]. Mais les efforts se sont plutôt concentrés sur la corrélation de propriétés

mécaniques telles que la ténacité et la dureté avec les performances balistiques car les résistances en flexion et en compression seraient des critères « mineurs » [35-39]. Le seuil de la valeur de dureté requis pour la majorité des applications balistiques est estimé à 1500 HV [35]. Cette dureté serait suffisante pour abîmer et éroder le projectile, au moins dans le cas d'un projectile base acier. Pour une même céramique, la résistance à la pénétration du projectile serait fonction de la dureté du matériau [40]. Gonçalves et al. ont simulé l'impact d'un projectile sur un matériau hybride [41]. Leur modèle permet de calculer les pertes de vitesse et de masse du projectile et la déflexion du backing en fonction de différentes vitesses de projectiles. La dureté d'un matériau dépend de sa pureté. Dans le cas de l'alumine, une élévation de la pureté de 95% à 99,5% conduit à une augmentation de la dureté de 10 à 16 GPa [34]. L'absence de phases vitreuses aux joints de grains dans une alumine pure induit des joints de grains plus résistants [34] et par conséquent, une dureté et une performance balistique plus élevées. De même, Madhu et al. ont mis en évidence une meilleure performance balistique pour une alumine pure à 99,5% par rapport à une alumine dont la pureté n'excédait pas 95%, quelles que soient la vitesse du projectile et l'épaisseur de la plaque (figure 1.7) [37]. On peut cependant noter que l'efficacité balistique diminuait lorsque l'épaisseur de céramique augmentait dans le cas de l'alumine à 99,5% alors que l'inverse était observé pour l'alumine à 95%.

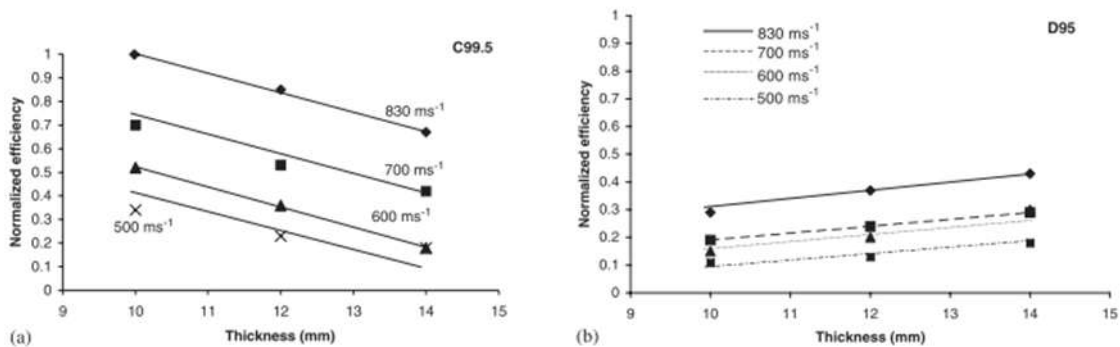


Figure 1.7: Efficacité balistique, pour un calibre 12.7, en fonction de l'épaisseur de céramique pour deux aluminas de puretés différentes a) 99,5% et b) 95% [37]

Krell et al. et Compton et al. arrivent aux mêmes conclusions : la dureté est un paramètre majeur, elle augmente la capacité du matériau à abraser le projectile [36,42]. Une dureté élevée sera obtenue avec une densité élevée et en privilégiant des microstructures à grains fins [43]. A dureté identique, des modules de Young élevés augmentent l'efficacité balistique [36].

La corrélation entre la ténacité et la performance balistique n'est pas souvent démontrée [44-46]. Une ténacité élevée entraîne la formation de fragments plus gros. Cela peut potentiellement améliorer la dissipation de l'énergie et la résistance à un multi-impactage. Par exemple, dans le cas d'une alumine renforcée par de la zircone (ZTA) [35], la performance balistique augmente dans les travaux de Hagg et al. [47]. D'après Ayzenberg-Stepanenکو, la dureté doit être maximale au voisinage de la surface, tandis que la ténacité et la plasticité du matériau sont prépondérants quand la profondeur de pénétration augmente [48]. La masse volumique est également un paramètre à prendre en compte. Rosenberg et al. ont montré que l'efficacité balistique des céramiques était d'autant plus élevée que la masse volumique de la céramique diminuait (figure 1.8) [32].

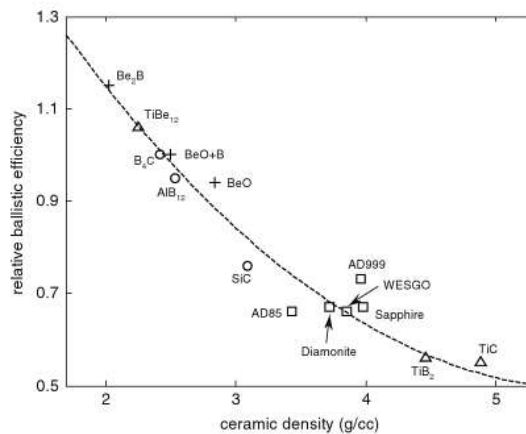


Figure 1.8: Efficacité balistique relative en fonction de la densité [32]

Un matériau possédant une impédance acoustique élevée $\sqrt{E\rho}$ (E étant le module de Young et ρ la densité) génère une contrainte élevée sur le projectile et est plus efficace pour entraver la pénétration du projectile [42]. Pour Krell et al., le mode de fragmentation de la céramique est le critère le plus important. Il dépend de paramètres extrinsèques (comme la menace et la rigidité dynamique du backing) et intrinsèques (par exemple la rigidité dynamique de la céramique) [36].

En conclusion, les relations entre les propriétés macroscopiques et microscopiques ne sont pas faciles à établir car il n'est pas aisé d'isoler les propriétés microscopiques les unes des autres.

2. Le Matériau à Gradient de Fonction (MGF)

L'amélioration de la performance balistique des matériaux hybrides (céramique soutenue par un métal ou un polymère) par rapport aux céramiques est notable mais n'était pas suffisante d'un point de vue performance [49]. En effet, l'importante réflexion d'onde en tension (induite par la différence d'impédance acoustique) endommage fortement la cible. C'est pourquoi les recherches en protection balistique se sont orientées vers les matériaux à gradient de propriétés fonctionnelles à partir des années 1990 aux Etats-Unis [49].

2.1. Qu'est-ce qu'un MGF ?

L'invention du matériau à gradient de fonction (MGF) est attribuée à Koizumi en 1984 dans le cadre de son travail sur les barrières thermiques [50]. Il s'agit d'une classe de composites constitués de deux matériaux ou plus avec des propriétés physico-chimiques différentes. Un MGF est caractérisé par un changement graduel et continu des propriétés du matériau [51]. Ils présentent donc une microstructure hétérogène et contrôlée, modulée par un gradient de composition, de porosité, de distribution de phase ou de texture qui induit des différences de propriétés (densité, dureté, conductivité thermique, conductivité électrique...). Dans l'absolu, un MGF peut être fabriqué avec n'importe quelle combinaison de matériaux adaptée à l'application visée.

Les MGFs sont classés en deux catégories : les MGFs continus (figure 1.9a) et les MGFs discontinus (sous forme de multicouche) (figure 1.9b).

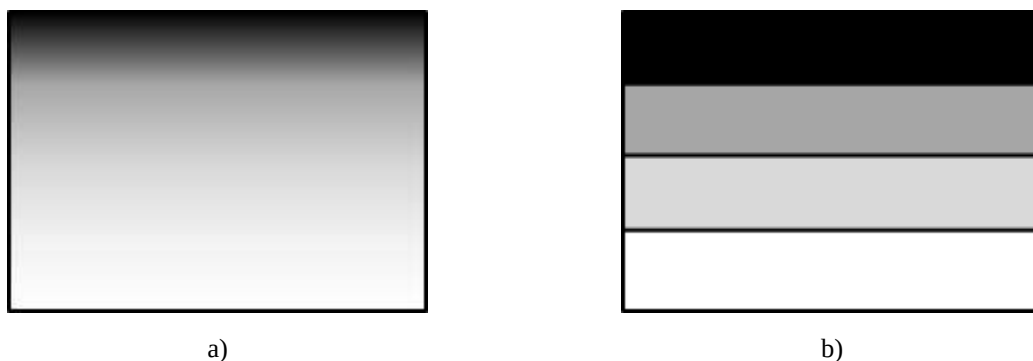


Figure 1.9: MGF a) continu ou b) discontinu

La loi de distribution de puissance [52,53] et les fonctions exponentielles [54-56] sont fréquemment utilisées pour décrire l'évolution des propriétés dans le MGF.

Les MGFs trouvent leurs applications dans de nombreux domaines : les biomatériaux (par exemple Ti-Co pour les implants dentaires), l'ingénierie, l'optique (matériau à indice de réfraction graduel), l'aérospatiale, l'électronique, les outils de coupe (WC-Co)... [51,57,58].

2.2. Les MGFs pour la balistique

La publication, relative aux MGFs pour la balistique, la plus ancienne est un brevet qui date de 1974 concernant le système TiB_2/Ti [59]. La différence de dureté, de module élastique, de densité entre les deux composants, entraîne une concentration des contraintes et un écart d'impédance acoustique à l'interface [49]. Ce constat avait conduit les chercheurs à élaborer des matériaux où la composition chimique évolue graduellement de la céramique pure à celle du métal pur. L'insertion d'un intercalaire modifie significativement les caractéristiques de propagation d'onde en dispersant l'onde de traction réfléchiée par la face arrière [60]. Un MGF aurait un potentiel plus élevé à résister à la propagation de fissures [51] comparé aux bimatériaux [60,61]. L'avantage du MGF est également de réduire le coût et le poids face à des menaces dites légères et medium [62].

L'intérêt pour les MGFs a débuté avec les systèmes TiB/Ti et TiB_2/Ti [63-67]. TiB était déjà reconnu dans le domaine balistique [68], il a une dureté élevée (≈ 20 GPa), une bonne résistance en compression, un module élastique élevé (≈ 430 GPa) et une bonne performance balistique [69]. Le titane, en raison de sa ténacité élevée, sa faible densité ($4,5 \text{ g.cm}^{-3}$), une structure cristallographique et un coefficient de dilatation thermique similaires à TiB , a des propriétés plutôt compatibles avec TiB . Les travaux de Gooch et al. sur le système TiB/Ti ont mis en évidence le bénéfice de ces MGFs réalisés par pressage à chaud (HP) (figure 1.10) par rapport aux configurations conventionnelles, où la céramique est liée au métal par une colle en polymère [68]. Les modélisations analytiques et par éléments finis (MEF) ont été utilisées pour déterminer les contraintes résiduelles et ainsi modifier les paramètres de frittage [68].

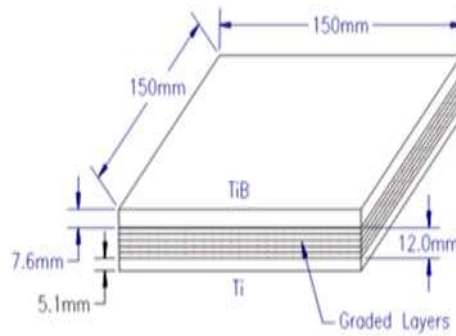


Figure 1.10: MGF TiB/intercalaire/Ti [68]

De plus, TiB peut être formé « in-situ » par frittage réactif et agir comme renfort sous forme de whiskers dans les alliages de titane [66]. Cependant, les premiers MGFs TiB/Ti présentaient des fissures en partie à cause de la faible ductilité des composites TiB-Ti [70,71]. Ma et al. ont également travaillé sur le système TiB_2/Ti et ont montré que la ténacité du MGF est augmentée de 50% par rapport à celle de TiB_2 [65]. Sur ce même système, Petterson et al. ont montré que le composite avait de meilleures propriétés mécaniques (tableau 1.2) et balistiques (figure 1.11), que TiB_2 seul [63].

Matériau	Densité (g.cm^{-3})	Dureté (GPa)	Ténacité ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	Résistance à la flexion (MPa)
$(\text{TiB}_2)_{0.95}(\text{Ti})_{0.05}$	4,5	26	4,5	640
TiB_2	4,4	18,5	4	475

Tableau 1.2: Propriétés mécaniques du composite TiB_2/Ti et de TiB_2 [63]

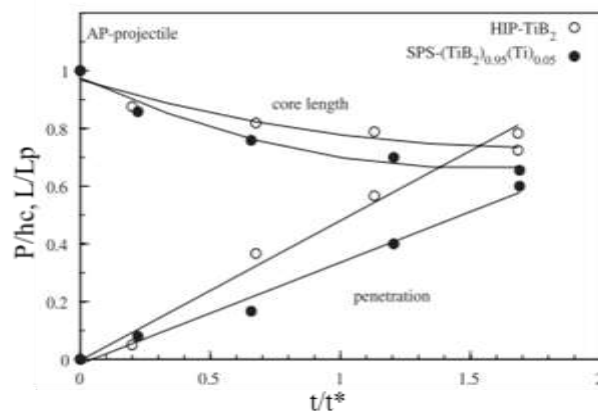


Figure 1.11: Profondeur de pénétration et longueur résiduelle du projectile en fonction du temps normalisé après impact dans TiB_2 et dans le MGF TiB_2/Ti

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers le système AlN/Al [49,72]. Templeton et al. ont montré par simulation que les MGFs AlN/Al (avec 4 couches

intermédiaires) avaient une performance balistique 15% supérieure à celle d'un bicouche AlN/Al (figure 1.12) [72]. En effet, la cible standard est perforée à 848 m/s et le MGF à 1004 m/s.

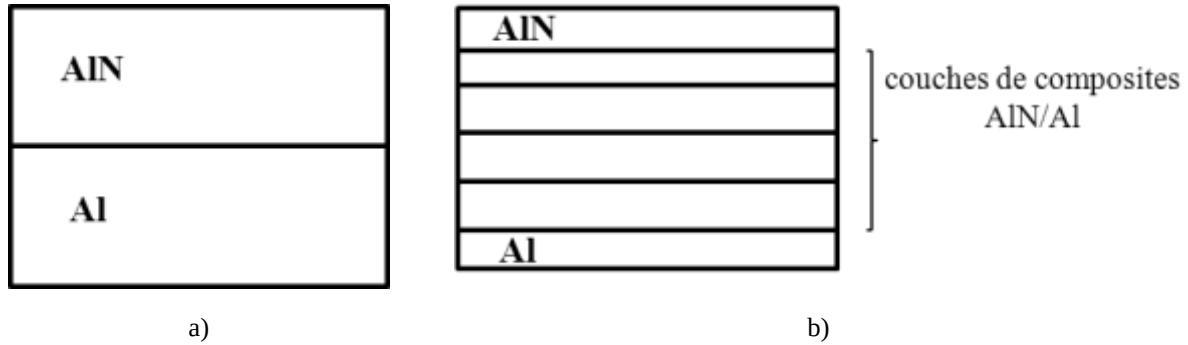


Figure 1.12: Représentation du bicouche et du MGF AlN/Al [72]

Le couple B_4C/Al fait également l'objet de nombreuses études [73-76]. B_4C est intéressant pour sa dureté élevée (35 GPa) et sa faible densité ($2,52 \text{ g.cm}^{-3}$). L'inconvénient de ce système est sa réactivité chimique car de nouvelles phases se forment, le plus souvent Al_3BC , qui dégrade la tenue du MGF [77]. Une étude plus récente montre qu'un MGF $B_4C/AA7075$ (alliage d'aluminium) a une résistance à l'impact balistique qui augmente avec l'épaisseur des couches et la proportion en B_4C mais il ne protège pas tant que son épaisseur est inférieure à 25 mm [74]. Suite à ce travail, Übeyli et al. ont réalisé un MGF SiC-AA7075 par pressage à chaud [78]. Ces essais n'ont pas non plus été concluants puisqu'une épaisseur de MGF totale supérieure à 25 mm sera également nécessaire pour une protection performante [78]. Le système SiC/Al a également été étudié par Aydin et al. et Adams et al. [79,80]. Aydin et al. ont comparé les mécanismes d'endommagement dans des disques en aluminium à ceux dans des disques en MGFs SiC/Al (figure 1.13).

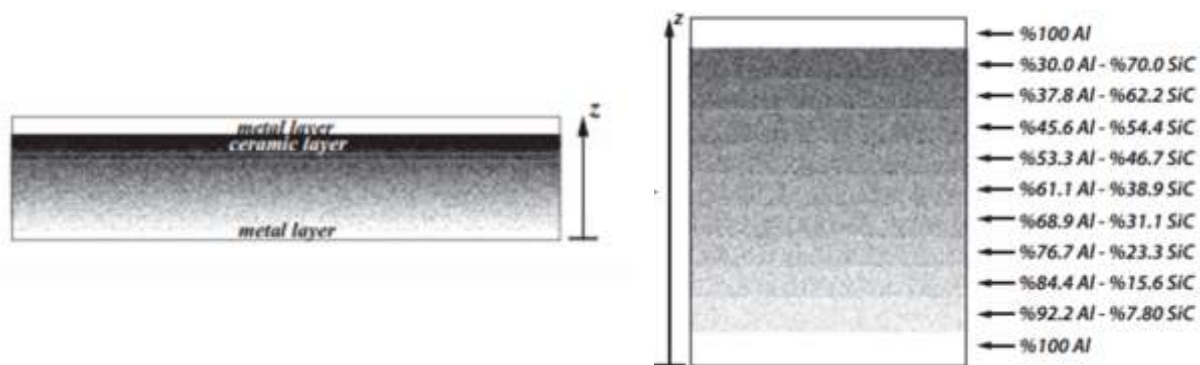


Figure 1.13: Configurations de MGFs dans les travaux de Aydin et al. [80]

Des disques de 90 mm de diamètre et 16 mm d'épaisseur ont été testés balistiquement avec un calibre parabellum 9 x 19 mm. La figure 1.14 montre l'endommagement des plaques après impact.

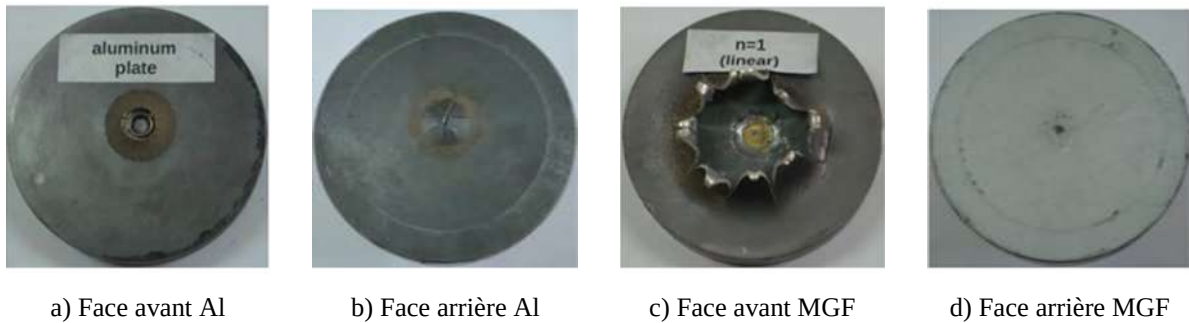


Figure 1.14: Observation de la déformation des plaques après impact [80]

Dans le MGF, le projectile perfore l'aluminium en face avant et atteint la première couche composée de 70% de carbure de silicium et de 30% d'aluminium mais sans la perforer. Dans la plaque d'aluminium, le projectile perfore la moitié de la plaque. Les contraintes de tension créées par les ondes induites par l'impact génèrent de larges fissures à l'arrière de la plaque d'aluminium. Les mécanismes de déformation sont différents et Aydin et al. envisagent la poursuite de ces travaux avec une optimisation des épaisseurs.

De nombreux brevets américains ont permis d'évaluer d'autres systèmes de protections : $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$, TiB/TiC [81], $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ [82]. Mo est peu utilisé comme métal en raison de sa densité élevée ($10,2 \text{ g.cm}^{-3}$). Dans le MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$, la face avant est constituée d'alumine pure alors que la face arrière contient 0,5 à 50% en volume de Mo [81]. Chu et al. réalisent en 2004 un MGF par projection plasma constitué comme suit : Al_2O_3 / adhésif en polyuréthane / couches de composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ avec différents pourcentages volumiques d'aluminium / revêtement NiAl / Al [82]. Selon Withers et al., ce procédé conduit à des matériaux poreux qui ne permettent pas d'améliorer la performance balistique [83].

Les études numériques traitant du comportement balistique des MGFs sont encore rares [49,72,84-87]. Bruck a développé un modèle numérique 1D pour déterminer les contraintes associées à la propagation d'ondes et, ce, dans le cas du système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ [86]. Grâce à ce modèle, les effets de la structuration du gradient sur l'atténuation des ondes réfléchies à l'interface ont pu être analysés. Robbins et al. ont montré que l'endommagement

des couches ou de la présence de défauts aux interfaces diminuent la capacité de la cible à casser le projectile [88]. Jia et al. [84] ont montré dans un MGF céramique/Al qu'à une vitesse dite faible, la résistance balistique est fortement dépendante du gradient dans la protection. A une vitesse dite élevée, la résistance balistique des MGFs n'est plus sensible à la distribution des particules de céramique. Holland et al. ont étudié l'influence de configurations céramique-métal (à masse surfacique équivalente) (figure 1.15) sur la performance balistique. Les lois constitutives des matériaux utilisés sont les modèles Johnson-Cook [89] pour les métaux et Deshpande-Evans [90] pour les céramiques. Ces MGFs sont soumis à un projectile de forme sphérique en acier inoxydable 304 à 1000 m/s et 1250 m/s. La fiabilité du modèle est validée par la comparaison avec des mesures expérimentales (profil de déplacement de la face arrière d'un tricouche de référence acier/ Al_2O_3 /acier) (figure 1.16) [91]. L'acier de référence est un acier 4031 laminé.

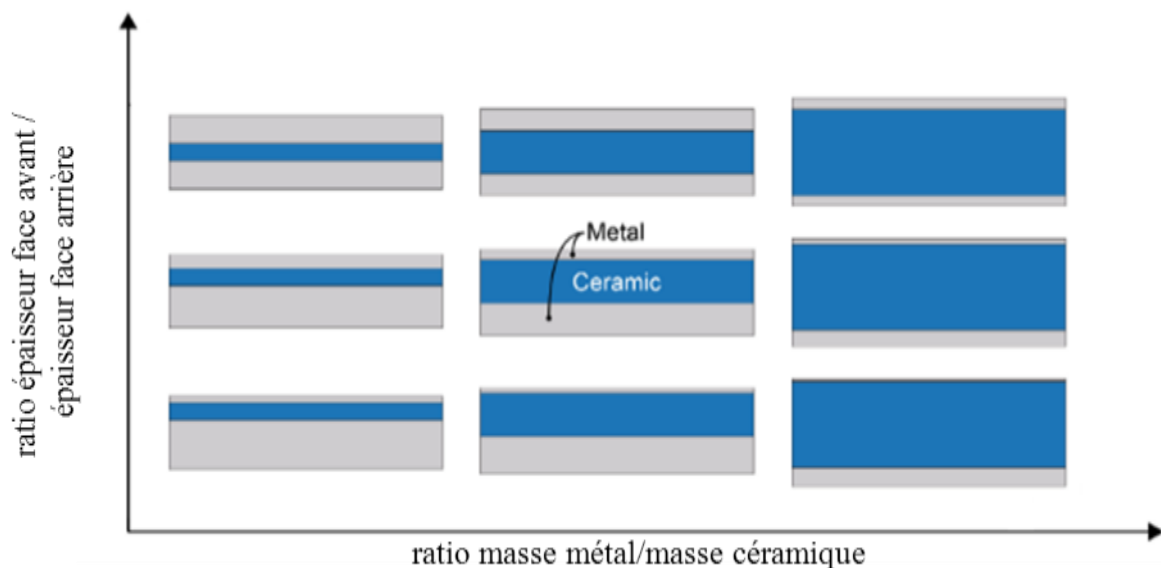


Figure 1.15: Récapitulatif des configurations testées balistiquement par Holland [85]

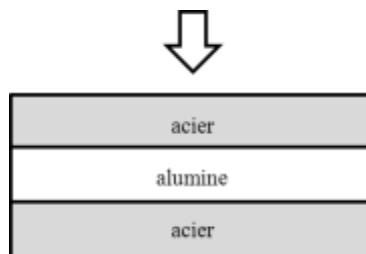


Figure 1.16: Configuration tricouche de référence pour l'étude de Holland et al. [91]

Les résultats montrent que la résistance balistique d'un bicouche céramique-métal avec une céramique en face avant est meilleure par rapport à un monolithe d'acier. Au-delà d'une

valeur critique du ratio des masses céramique / métal (modérée), la performance du bicouche ne dépend plus de ce ratio. Dans un tricouche, la performance réduit lorsque, à une masse de métal totale constante, la proportion de métal en face arrière diminue et celle de la face avant augmente.

La performance balistique du MGF dépend donc des propriétés intrinsèques du matériau mais également des ratios céramique-métal et de leur arrangement spatial [85].

3. Problématique : élaboration d'assemblages

L'intérêt du bimatériau ou du MGF en balistique est indéniable. Cependant, des difficultés sont souvent rencontrées pour obtenir un matériau intègre, indépendamment du procédé d'élaboration et de l'état plus ou moins divisé de la matière. En effet, lors de l'assemblage de deux matériaux ayant des propriétés différentes, des contraintes résiduelles, qui existent en l'absence d'une charge mécanique externe [92], peuvent apparaître et provoquer une fissuration. L'augmentation des contraintes normales (mode ouverture - mode I) et de cisaillement (mode glissement par translation - mode II) induit un chemin de propagation de fissures différent [93]. La fissuration dans les bicouches a été beaucoup observée [94-98]. Elle se produit pendant le cycle de fabrication, c'est-à-dire lors du chauffage ou lors du refroidissement [99]. Dans les matériaux fragiles, comme les céramiques, la fissure s'initie au niveau de défauts (inclusions, porosités ou interface irrégulière) [100,101].

Les contraintes résiduelles sont donc une source de problèmes mais un bénéfice peut en être retiré. En effet, elles peuvent améliorer la ténacité des matériaux fragiles et la résistance en flexion du MGF [57,102]. Battacharyya et al. ont élaboré des MGFs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ et montré que la résistance à la flexion augmentait de 140% quand le nombre de couches passait de 2 à 5, réduisant les contraintes résiduelles [102]. En revanche, la présence d'un nombre plus important d'interfaces augmentait la présence de zones fragiles pouvant conduire à des délaminations.

3.1. Origine des contraintes résiduelles dans les bimatériaux

Dans les assemblages céramique-métal, les contraintes résiduelles sont d'origine :

- thermique, liées à la différence de conductivité thermique entre la céramique et le métal [103] ;
- mécanique, dues aux différences de propriétés physiques (notamment module de Young et coefficient de dilatation) entre les deux matériaux [103-105] ;

Après formation de l'interface céramique / métal à haute température, l'assemblage subit un refroidissement jusqu'à la température ambiante. Dans le cas d'un assemblage céramique-métal, plusieurs types de fissures existent dues à un mode de sollicitation mixte (modes I et II) (figure 1.17).

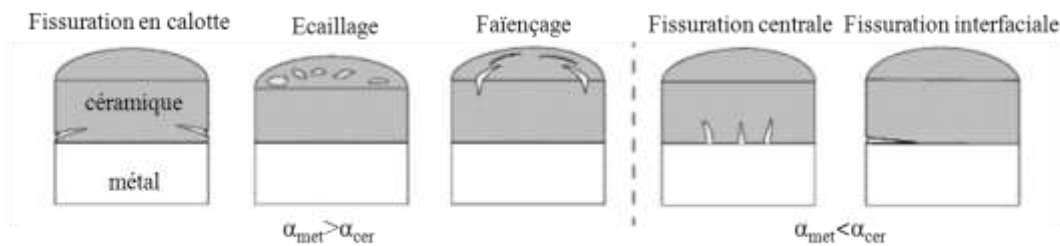


Figure 1.17: Types de fissurations possibles pour un assemblage céramique-métal [106]

En général, le coefficient de dilatation thermique α du métal est plus élevé que celui de la céramique et, dans ce cas, la rupture est cohésive, 3 types de fissurations sont possibles : la fissuration en calotte (la plus courante [103,107]), l'écaillage et le faiénçage. Le faiénçage n'apparaît que pour certains rapports d'épaisseurs [101].

Lorsque le coefficient de dilatation du métal est plus faible que celui de la céramique, des fissurations centrales (rupture cohésive) ou interfaciales (rupture adhésive) sont observées.

La rupture cohésive a lieu dans la céramique où la fissure s'initie et se propage. Une rupture adhésive est plutôt liée à un manque d'adhésion au niveau de l'interface. Le type de fissuration observé sera fonction des deux matériaux assemblés et de la géométrie de la jonction [101]. Evans décrit les conditions de fissuration et la trajectoire des fissures dans un bimatériau [108]. Le champ de contraintes induit dans la céramique une zone de compression près de l'interface et une zone de tension loin de celle-ci.

- physico-chimique, en cas de réactivité aux interfaces ou de transformation de phase. Dans le système SiC/Al, l'assemblage peut donner lieu à la formation de Al_4C_3 , venant fragiliser l'interface parce qu'il a une faible résistance mécanique. Dans le système ZrO_2/Ti , la transformation de phase de ZrO_2 (tétragonale $\rightarrow$ monoclinique) lors du process s'accompagne d'une augmentation de volume, conduisant à la fissuration de ZrO_2 [109].

Lorsque l'assemblage est réalisé à partir de matériaux à l'état pulvérulent, des contraintes résiduelles provenant du frittage des poudres viennent s'ajouter en raison de la différence des températures de début de frittage et des vitesses de retrait lors du cofrittage des deux matériaux [97,104,110,111]. Ces contraintes sont à l'origine de délaminations [110,111] ou de fissures transverses dans des frittages libres ou sous contraintes de systèmes céramique/métal [104,112], ou de multicouches céramique [113,114]. De plus, la différence de vitesses de retrait peut induire des pores près des interfaces, favorisant l'apparition de ces fissures transverses [114].

Ces contraintes résiduelles dans le cas d'un matériau élastique peuvent être calculées à partir de la relation:

$$\sigma_m = \frac{E_m E_c}{E_m + E_c} (\alpha_m - \alpha_c) \Delta T \quad (2) \quad [115]$$

avec σ_m : les contraintes dans la céramique ;

E_m et E_c : les modules d'Young de la céramique et du métal ;

α_m et α_c : les coefficients de dilatation thermique de la céramique et du métal ;

ΔT : la variation de température au cours du refroidissement ;

Le taux de contraintes dépend donc fortement de la température d'élaboration.

3.2. Comment minimiser les contraintes résiduelles ?

Pour minimiser les contraintes résiduelles qui affectent la tenue mécanique du matériau, la solution est d'insérer un intercalaire entre les deux matériaux [116]. Cela peut être un matériau ductile tel que le cuivre [103], ou un mélange entre les deux matériaux purs (cermet ou metcer), ou encore un mélange de matériaux d'une autre nature que les parties à assembler. L'intercalaire peut être monocouche ou multicouche, sous la forme de poudre ou de film [102,117-120]. Park et al. sont parvenus à élaborer un MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ sain en insérant 8 couches entre le nickel et l'alumine (figure 1.18).

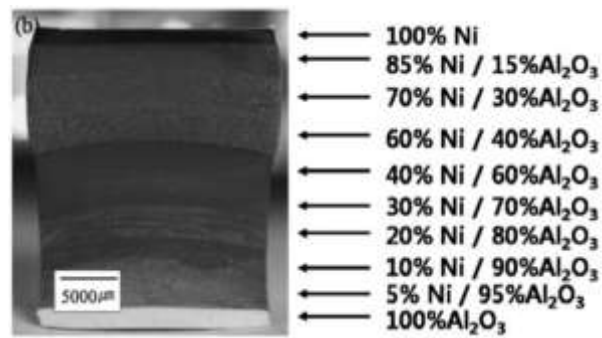


Figure 1.18: Section transversale d'un MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ comportant un intercalaire de 8 couches [119]

Lee et al. ont assemblé Al_2O_3 avec Si_3N_4 par l'intermédiaire de 13 couches à base de mélanges de $\text{SiAlON}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SiAlON}/\text{Si}_3\text{N}_4$ [121]. La relaxation des contraintes s'est faite dans ce cas grâce à une transformation de phase. Le polytype SiAlON (12H) présent initialement dans les mélanges se transforme au voisinage de la zone riche en Al_2O_3 en SiAlON (15R) (figure 1.19).

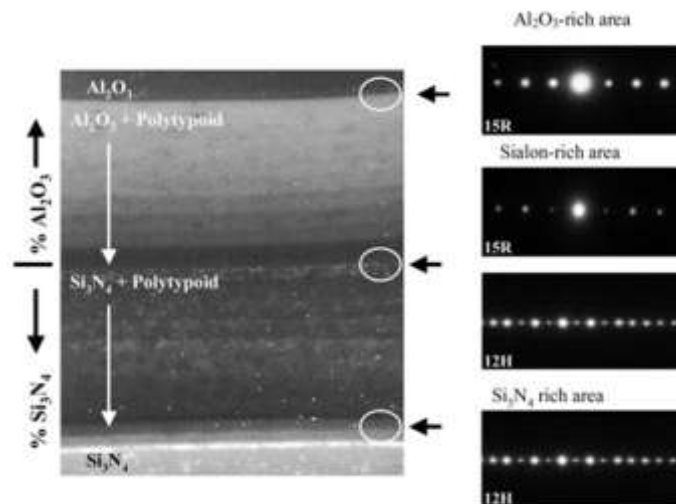


Figure 1.19: Section transversale d'un MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ comportant un intercalaire de 13 couches [121]

Pour améliorer la tenue mécanique des assemblages, il est important de prévoir la localisation et l'intensité du champ de contraintes généré dans l'assemblage. Ces contraintes peuvent être évaluées expérimentalement par de nombreuses techniques [122] :

- destructives telles que la méthode du perçage incrémental, du trépan, du contour, le tranchage, l'indentation [123]. Elles sont difficiles à mettre en œuvre pour les assemblages céramique-métal en raison de la fragilité et de la mauvaise usinabilité des céramiques (l'usinage pouvant modifier le champ de contraintes). La méthode d'indentation est

privilegiée malgré une possible dispersion des mesures (développement de microfissurations) [123].

- non destructives telles que la diffraction de rayonnements (R.X, neutrons), la propagation d'ondes ultrasonores ou magnétiques. La méthode des ultrasons est délicate à mettre en œuvre au niveau des interfaces où sont localisées les contraintes [107]. La diffraction est donc la technique la plus utilisée mais ne permet d'étudier que quelques micromètres dans l'épaisseur.

Les contraintes résiduelles dans un assemblage peuvent être calculées en mettant en œuvre des modèles analytiques [124,125] ou continus (MEF) [93,110,126-130]. Birman et al. ont répertorié les travaux concernant la modélisation des MGFs [128]. Les premiers modèles ne tenaient compte que du comportement élastique [124,131], puis ils ont considéré la plasticité des métaux [132-134]. Suhir a établi un modèle permettant d'estimer les contraintes (normales et de cisaillement) sur les bords libres de l'interface dans les multicouches [135].

La méthode par éléments finis est plus intéressante que le calcul théorique [101,136] car :

- le choix de la géométrie est plus libre,
- elle prend en compte l'évolution du comportement mécanique en fonction de la température (modèle élasto-plastique). Tsukamoto souligne l'importance de la prise en compte de la déformation inélastique après avoir comparé les modèles élastique, élasto-plastique et élasto-plastique en tenant compte du fluage [125].
- la singularité à l'interface céramique-métal est mieux estimée, notamment dans le cas de géométrie complexe. La fissure s'initie aux bords de l'interface ou au voisinage des surfaces libres en raison des fortes concentrations de contraintes apparaissant sous une charge externe (figure 1.20) [107,137]. A cet endroit, la contrainte est infinie dans la solution analytique.

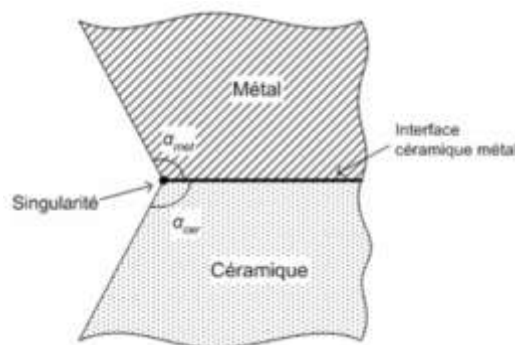


Figure 1.20: Représentation de la singularité dans un assemblage céramique-métal [107]

Les interfaces peuvent être modélisées comme un MGF pour éviter cette discontinuité mécanique. Cependant, le cas du point singulier est délicat même avec les éléments finis. En effet, la singularité augmente indéfiniment d'autant plus que le maillage est fin.

Les lois de comportement des matériaux doivent être intégrées dans le modèle. La plupart du temps, l'évolution des propriétés des couches composites suit la loi des mélanges, comme le coefficient de poisson, la chaleur spécifique et le coefficient de dilatation. Toutefois, ce n'est pas le cas de la conductivité thermique et du module de Young [118]. Pour les caractéristiques qui ne suivent pas la loi des mélanges, elles sont mesurées ou des lois sont proposées dans la littérature. Par exemple, Mortensen et al. ont proposé une loi pour estimer la conductivité thermique d'un composite [100]:

$$\lambda = f_{\alpha} \lambda_{\alpha} + f_{\beta} \lambda_{\beta} + f_{\alpha} f_{\beta} \frac{\lambda_{\alpha} - \lambda_{\beta}}{\frac{3}{\lambda_{\beta} - \lambda_{\alpha}} - 1} + f_{\alpha} \quad (3) [100]$$

avec λ , la conductivité thermique de la couche composite ;

f_{α} et f_{β} , les fractions volumiques respectivement des phases α et β ;

λ_{α} et λ_{β} , les conductivités thermiques des phases α et β .

Les modélisations 1D, 2D voire 3D sont largement répandues et sont parfois comparées à l'expérience comme par exemple pour Ni-Al₂O₃ [119,138-140], Si₃N₄-Al₂O₃ [121,141] et Mo-Ti [142]. Ces modélisations ont montré que l'intensité des contraintes résiduelles était notablement diminuée dans les MGFs par rapport au bicouche [117,134,143,144]. Par exemple, la modélisation calcule le nombre de couches nécessaires et trouve la distribution des fractions volumiques optimales pour minimiser les contraintes [138,144]. Pines et al. ont fait varier le nombre et l'épaisseur des couches par modélisation pour réduire les contraintes dues au frittage, ils ont testé expérimentalement l'optimisation des paramètres par simulation, et ont obtenu des MGFs Al₂O₃-Ni sains [145]. Selon Tahvilian, la distribution des contraintes dépendraient de l'épaisseur du gradient plutôt que du profil du gradient dans le système WC-Co [146]. Teng et al. ont fabriqué un MGF ZrO₂-Ti et montré par MEF que la structure MGF diminuait les contraintes résiduelles comparé au bicouche, le nombre idéal de couches étant de 7 parce que la fissuration du MGF aurait pour origine plutôt les contraintes radiales (figure 1.21) [118].

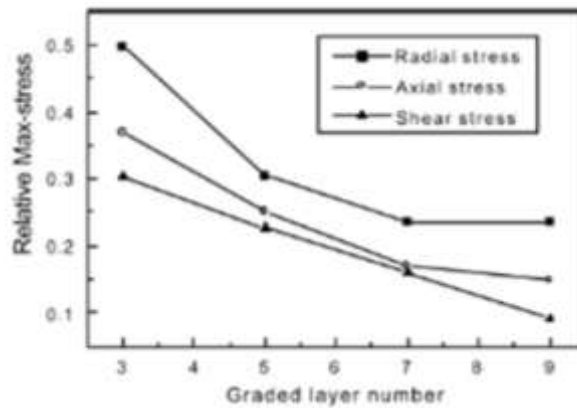


Figure 1.21: Influence du nombre de couches sur la contrainte maximale relative

Dans un MGF $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$, Ravichadran montre que le taux des contraintes résiduelles est le plus bas avec un nombre de couches élevé, supérieur à 11 [138]. Yang et al. ont montré par MEF que, pour des MGFs Mo-Ti, la valeur maximale de la contrainte en tension était bien plus faible que la valeur de la résistance à la flexion dans le MGF et cela était d'autant plus vrai lorsque le nombre de couches du MGF passait de 5 à 40 (figure 1.22) [142].

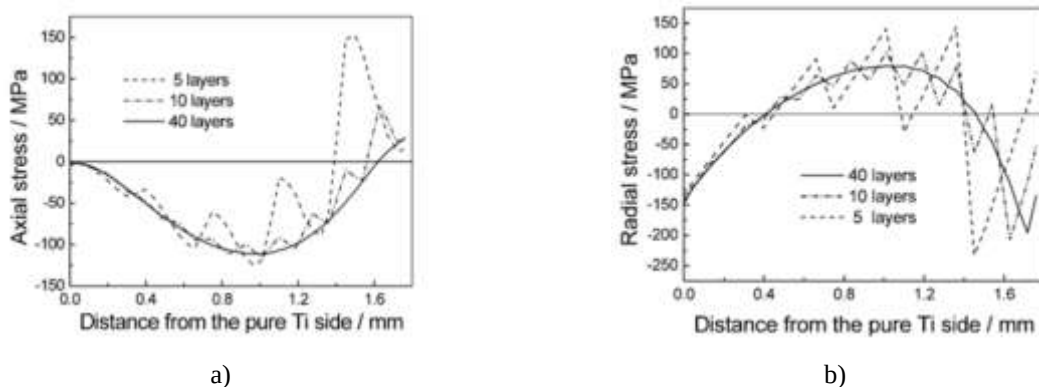


Figure 1.22: Evolution des contraintes a) axiales et b) radiales le long du MGF Mo-Ti

En conclusion, le MGF présente un intérêt à double titre :

- d'un point de vue balistique car il permet d'atteindre des performances plus élevées en retardant la propagation des ondes de traction réfléchies par la face arrière.
- et d'un point de vue élaboration car il permet de résoudre la problématique liée aux contraintes résiduelles induites lors de l'élaboration en les diminuant.

4. Procédés d'élaboration de MGFs

Les procédés de fabrication sont nombreux. Pour des MGFs de faibles épaisseurs, les méthodes les plus courantes sont les dépôts physique ou chimique en phase vapeur, la synthèse par auto-combustion, le coulage en bande, l'implantation ionique. Les MGFs plus épais sont mis en forme par brasage, thermocompression et métallurgie des poudres. Dans les assemblages réalisés par frittage (métallurgie des poudres), l'adhésion entre les couches est meilleure comparé à ceux réalisés par soudage-diffusion (brasage, thermocompression). En 1999, un nouveau concept est développé par Petrovic et al. [73] avec la fabrication par pressage à chaud d'un MGF présentant un gradient de porosité dans la céramique, dense en face avant et poreux en face arrière. La porosité est ensuite comblée avec un polymère (époxy ou uréthane) ou un métal par infiltration sous vide. Quelques publications signalent l'utilisation de la technologie SPS (Spark Plasma Sintering) pour l'obtention de MGFs. La mise en œuvre est facile. Les cycles de frittage sont courts et de ce fait, la diffusion entre les deux matériaux est limitée, réduisant le risque de formation de phases fragiles. Feng et al. ont réalisé un MGF Ti-TiB₂-B sans fissures, ni pores [145]. Selon Panda et al., cette intégrité est due aux éléments β -gènes présents dans la matrice en Ti, rendant les couches plus ductiles [66]. Hulbert a repris le concept de Petrovic et al. pour le système B₄C/Al mais en réalisant le gradient de porosité par SPS [75]. Lorsque deux matériaux ont des températures de fusion très éloignées, la technologie SPS est la seule qui permette de les cofritter [147,148]. Tous les types de matériaux peuvent être en effet assemblés : métaux et alliages métalliques, céramiques, polymères. Cependant, peu d'études concernent des MGFs de grandes dimensions (50 à 150 mm sur le système ZrO₂(3Y)/acier [148,149], WC/Co/Ni [150]). La plupart du temps, les diamètres des MGFs n'excèdent pas 35 mm [109,151-156].

4.1. Origine et principe de la technologie SPS

Les origines du procédé remontent aux années 30 avec Taylor et Duval [157,158]. Duval a fritté pour la première fois des matériaux isolants grâce au procédé de « frittage par résistance ». En 1955, Lenel proposait d'intégrer deux pulses de courant, un pour détruire la couche d'oxyde en surface des particules métalliques, un second pour activer le frittage [159,160]. A la fin des années 50, sont apparus les premiers brevets relatifs à des machines délivrant des courants électriques pulsés intenses. En 1967, au Japon, Inoue déposa un brevet sur un procédé nommé Spark Sintering basé sur le passage d'un courant électrique et

l'application d'une pression (<10 MPa) [161]. A la fin des années 70, Clyens et al. se sont intéressés à la compaction de poudres métalliques par décharge électrique [162]. Les premières machines de frittage utilisant un courant électrique pulsé ont été fabriquées à partir des brevets de Inoue à la fin des années 80.

La technologie SPS est également souvent appelée FAST (Field assisted sintering technique), PAS (Plasma Assisted Sintering) et PECS (Pulse Electric Current Sintering). La différence majeure par rapport aux techniques classiques de frittage sous charge (la compression isostatique à chaud ou le pressage uniaxial à chaud) est que l'échantillon ne subit pas un chauffage externe. En effet, au lieu d'utiliser une source externe de chaleur, le chauffage est assuré par le passage, pendant des périodes de quelques dizaines de millisecondes, d'un courant électrique de forte intensité (1 à 24 kA), pour des tensions continues de quelques volts (1 à 8 V). Le courant passe à travers les pistons/électrodes de la presse, puis à travers la matrice en graphite, voire à travers l'échantillon dans le cas de matériaux conducteurs et assure un chauffage par effet Joule de l'échantillon et/ou au plus proche de celui-ci (effet Joule du moule) (figure 1.23).

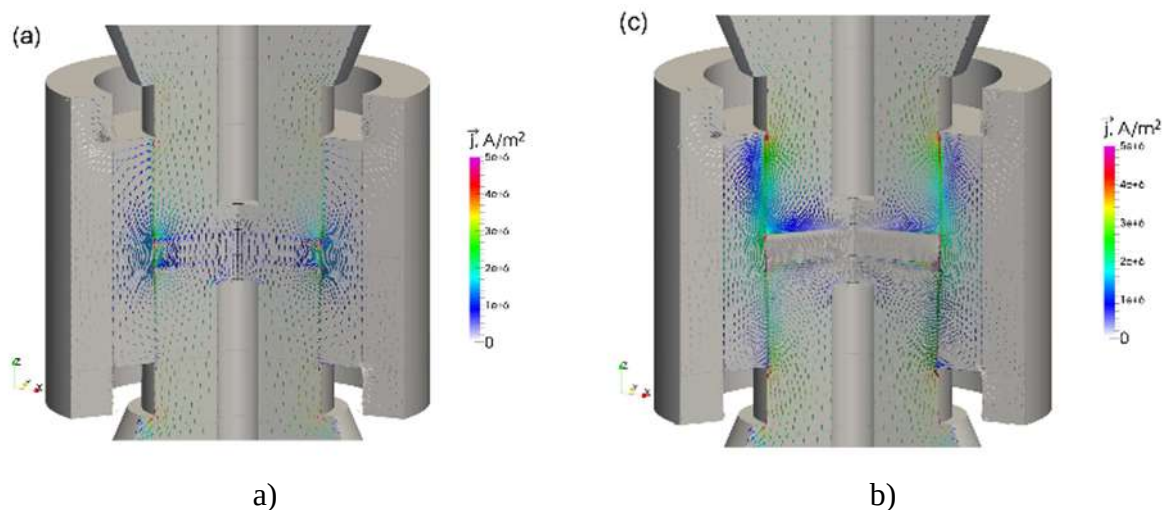


Figure 1.23: Passage du courant électrique dans une matrice conductrice pour un échantillon a) conducteur et b) isolant [163]

La poudre est introduite dans une matrice, qui est généralement en graphite. La pression d'utilisation maximale est de 125 MPa et des températures jusqu'à 2400°C peuvent être atteintes. Elle confère un environnement réducteur. Les échantillons sont souvent de forme cylindrique mais des modélisations thermoélectrique et thermomécanique par éléments finis du système rendent possible des géométries plus complexes en donnant accès aux

distributions de température et de pression [164,165]. Le schéma de principe est présenté figure 1.24.

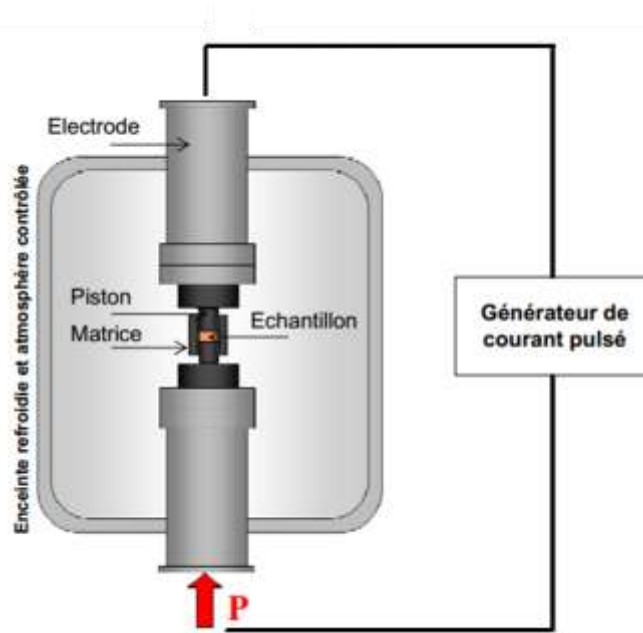


Figure 1.24: Principe de fonctionnement du SPS [166]

4.2. Mécanismes associés au SPS

Les mécanismes mis en jeu durant un cycle SPS font l'objet de nombreuses discussions dans la communauté scientifique.

Le mécanisme le plus controversé implique la formation d'un plasma d'étincelles entre les particules [148,167,168]. Il serait à l'origine d'une élévation importante de la température à la surface des particules, accélérant la diffusion et la formation des cous entre les particules. Lorsque les poudres sont métalliques, ce plasma nettoierait la surface des particules de la couche d'oxyde [169]. Aucune réelle preuve directe expérimentale n'existe à ce jour. D'ailleurs, Hulbert et al. ont conclu à l'absence de plasma d'étincelles après avoir mis en œuvre trois techniques expérimentales de détection de plasma (observation directe, spectrométrie d'émission atomique et mesure ultrarapide de tension) [170]. Les tensions mises en jeu dans le SPS seraient trop faibles.

L'électromigration est un phénomène souvent évoqué pour expliquer l'accélération du transport de masse, en particulier dans les métaux [171]. Ce phénomène a beaucoup été étudié au travers de la formation et de la croissance des couches d'intermétalliques suite à la réaction aux interfaces entre des métaux [172,173]. Il ne serait dominant que pour des temps de cycle

longs, qui ne sont pas typiques de la technologie SPS. Le courant électrique influencerait davantage la mobilité des défauts et leur concentration. Olevsky et al. font partie des rares auteurs à avoir construit un modèle qui prend en compte plusieurs mécanismes de transport de masse dont l'électromigration [166,174]. Ils ont montré que l'électromigration prédominait par rapport à la pression et à la tension superficielle lorsque le matériau était quasiment dense et que les grains étaient gros [174].

Le courant pourrait activer des mécanismes de plasticité, facilitant la déformation des particules [175].

Les effets du courant pulsé sont controversés, des auteurs ont tendance à réfuter un effet quelconque [160,176,177]. Seul l'effet Joule est admis. Il permet un chauffage efficace du système. Récemment, R. Collet, dans le cas du frittage d'une poudre de cuivre a montré par des analyses locales l'absence d'un effet propre au courant [178]. En particulier, après une oxydation volontaire et contrôlée de la surface d'une poudre de cuivre, il n'arrive pas à mettre en évidence l'effet « nettoyant » associé au passage du courant avant ou pendant la formation des cous. D'ailleurs, il montre que les mécanismes de frittage observés par SPS sont identiques à ceux observés en HP.

Malgré cela, le gain de temps offert par cette technologie comparé aux autres techniques de frittage rend ce procédé de plus en plus populaire.

4.3. Avantages et inconvénients du SPS

Cette technique présente de nombreux avantages par rapport aux méthodes classiques de frittage. Le temps de frittage est plus court, il n'est que de quelques minutes comparé aux autres méthodes où le temps de cycle est plutôt de quelques heures. Par exemple, Gao et al. parviennent, pour le composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, à un taux de densification de 99% en quelques minutes par SPS contre une heure par HP [179]. Les vitesses de chauffe sont aussi plus élevées, pouvant aller jusqu'à 1000°C/min selon les machines. De plus, les températures requises pour atteindre une densification complète seraient plus faibles par rapport aux méthodes conventionnelles [169]. De ce fait, il est possible d'envisager la fabrication de matériaux à des grains fins voire nanométriques [180] et d'éviter potentiellement la formation de phases fragilisantes. Des matériaux, jusqu'à maintenant difficiles à densifier avec les techniques classiques, peuvent être frittés, comme le carbure de tungstène, avec ou sans ajouts de frittage [170]. De nombreuses études ont montré une amélioration des propriétés des

matériaux frittés par SPS : une permittivité plus élevée dans les ferroélectriques, une meilleure stabilité chimique et des propriétés mécaniques améliorées.... [181].

Un des enjeux importants est d'assurer une distribution de température homogène dans l'échantillon [182-185]. Or le gradient thermique est fortement influencé par l'échantillon et sa conductivité électrique ainsi que par l'outillage (nature et géométrie). Un des inconvénients de cette technique est la contamination des échantillons par le carbone.

4.4. Présentation de la machine FCT HPD125

Tous les échantillons présentés par la suite ont été frittés à l'aide de la machine FCT HPD 125 de l'Université de Bourgogne, financée par l'Etat, le FEDER et le Conseil Régional de Bourgogne. Une photo de la machine est présentée figure 1.25. Les principales caractéristiques sont également précisées afin de mieux apprécier ses performances.



Figure 1.25: Photo de la machine FCT HPD 125

Les valeurs maximales d'intensité et de puissance délivrées par la machine sont respectivement de 24 kA et 250 kW pour une charge minimale et maximale de 20 et 1250 kN respectivement. La charge uniaxiale est appliquée par l'électrode inférieure, l'électrode supérieure étant fixe. Le courant peut être pulsé ou non. La figure 1.26 montre des exemples de séquences de pulses qui peuvent être délivrées par les machines FCT System.

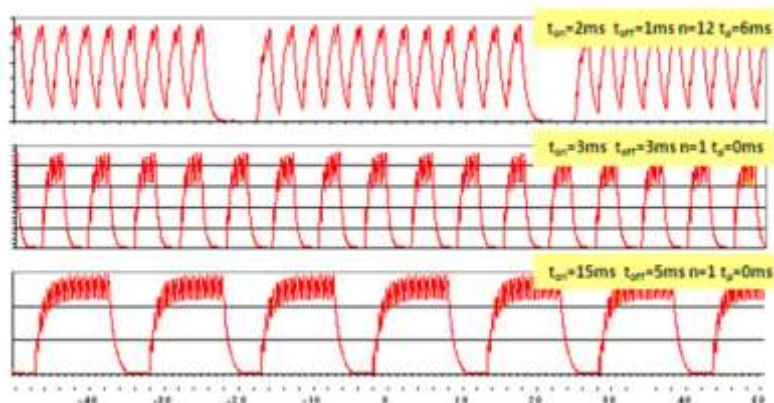


Figure 1.26 : Exemples de séquences de pulses produites par les machines FCT

Cet appareil permet de fabriquer des pièces d'un diamètre allant jusqu'à 150 mm. La température maximale est de 2400°C. Les rampes de température peuvent atteindre quelques centaines de degrés par minute, cela varie en fonction du diamètre et de la conductivité électrique de l'échantillon. Les essais se déroulent la plupart du temps sous vide, mais peuvent avoir lieu sous atmosphère contrôlée (argon ou hydrogène). Un système de refroidissement au niveau des électrodes (circulation d'eau) limite leur échauffement lors du passage du courant. La température est régulée soit à l'aide du pyromètre dit axial, qui vise un trou percé dans le piston supérieur, soit à l'aide d'un thermocouple (type K ou S) placé dans la matrice. Le pyromètre mesure la température au-delà de 400°C et sera utilisé pour des expériences dont la température maximale dépasse 1000°C.

5. Sélection d'un couple de matériaux pour l'étude

Pour choisir un système, plusieurs critères sont à considérer : le coût et le poids de la protection, la compatibilité chimique des matériaux ainsi que leurs différences de caractéristiques.

Concernant les céramiques, les plus utilisées pour la protection balistique sont les carbures SiC, B₄C et TiC, les oxydes Al₂O₃, les borures TiB₂ et TiB voire les nitrures AlN et Si₃N₄. Pour les métaux, le choix s'oriente plutôt vers l'aluminium (souvent utilisé comme « backing ») ou le titane en vue d'alléger les structures.

L'alumine est la céramique la plus communément utilisée pour les protections car elle présente le meilleur ratio coût / performance parmi le choix des autres céramiques (SiC, B₄C et composites à matrice céramique). A épaisseur équivalente, la performance balistique de

l'alumine est plus faible que celle de SiC ou B₄C. Ceci est lié à une ténacité et contrainte en flexion plus faibles ainsi qu'une densité plus élevée [186]. Elle a cependant des propriétés mécaniques intéressantes (dureté, module de Young et résistance en compression élevés) [3]. De plus, elle peut être fabriquée par de nombreuses méthodes.

Les alliages de titane pour les applications blindages sont étudiés depuis les années 1950 pour remplacer l'acier (le blindage homogène laminé souvent utilisé comme référence a une masse volumique de 7,85 g.cm⁻³). Gooch présente un résumé des utilisations des alliages de Ti dans le domaine militaire [187]. Des spécifications militaires permettent de définir la gamme d'épaisseurs et la classe d'alliages utilisables en définissant la proportion des éléments d'alliage, les propriétés mécaniques minimales requises. Le secteur défense représente 10% de la consommation annuelle mondiale du titane [188]. Des applications existent aussi dans les domaines naval (notamment en raison de ses propriétés amagnétiques et sa bonne résistance à la corrosion dans le milieu marin) et aéronautique [188]. Récemment, le coût du titane a baissé en raison de l'apparition de nouveaux procédés et le coût élevé des protections composites et céramique, rendant d'autant plus valide l'utilisation du Ti pour les protections. Leurs performances balistiques globales sont meilleures par rapport à l'acier et l'aluminium à épaisseur équivalente [187,189,190] et ils ont une bonne résistance à la corrosion. La réponse balistique des alliages de titane à des projectiles et des simulateurs de fragments sont détaillés par Gooch et al., et Jones [191-193].

Quant aux alliages d'aluminium, ils sont utilisés depuis les années 1950 également, dans des véhicules légers à moyen. Leur légèreté est associée à une bonne soudabilité (par rapport à d'autres matériaux) et à une facilité de fabrication sous des formes variées. Ils sont le plus souvent associés à une céramique pour augmenter la performance car ils sont moins résistants à l'endommagement que le titane et l'acier [193].

Le système Al₂O₃/Al a été étudié au laboratoire dans la thèse de doctorat de C. Morin [1]. Il s'agissait de fabriquer des nodules (19 mm de diamètre) dont les épaisseurs en alumine et en aluminium étaient 15 et 4 mm respectivement. Il a exploré deux voies d'élaboration : (i) le frittage d'une poudre d'aluminium sur un plot d'alumine préalablement fritté par SPS, (ii) le cofrittage des poudres d'aluminium et d'alumine. Seule la première voie lui a permis de fabriquer les nodules en vue de réaliser des cibles réelles. Dans la seconde voie, il s'est en effet heurté à la mauvaise mouillabilité de l'aluminium liquide sur l'alumine, qui rendait le cofrittage de l'aluminium et de l'alumine impossible. Les essais balistiques sur cibles réelles

ont mis en évidence une aptitude de Al_2O_3 et Al à rester unis après l'impact, indiquant l'intérêt de poursuivre dans cette voie pour améliorer la liaison céramique/métal. Cependant, les résultats bruts de pénétration laissaient transparaître que la configuration choisie (19 mm de diamètre et 15 mm d'alumine pour 4 mm d'aluminium) était à optimiser. Malheureusement, cette voie d'élaboration ne semble pas adaptée à n'importe quelle configuration. Par exemple, elle ne permettait pas de fabriquer avec succès des cibles avec la configuration retenue pour cette étude.

Le système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ est intéressant à différents points de vue.

Le titane a un point de fusion élevé (1670 °C), ce qui rend possible son cofrittage avec l'alumine comme par exemple dans le cas du bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$. Cela inclut la possibilité de réaliser des composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$, qui permettront de limiter les discontinuités physico-chimiques à l'interface entre l'alumine et le titane, sans avoir à passer par un frittage en phase liquide. Le titane, comme l'aluminium, ne mouillant pas très bien l'alumine (angles de contact du titane et de l'aluminium sur Al_2O_3 égaux à $42^\circ \pm 2$ à 1700°C et $89^\circ \pm 2,2$ à 950°C respectivement [194]), le frittage avec apparition d'une phase liquide est à proscrire.

Les principales origines de contraintes résiduelles dans les MGFs sont le différentiel de coefficient de dilatation thermique et de conductivité thermique. La conductivité thermique du titane ($21,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{C}^{-1}$ [199]) est plus faible que celle de la plupart des métaux purs. A titre de comparaison, la conductivité thermique de l'aluminium est $237 \text{ W.m}^{-1}.\text{C}^{-1}$ [199]. Le titane se présente sous deux formes allotropiques : α jusqu'à 882°C (structure hexagonale pseudo-compacte) et β (structure cubique centrée) à partir de cette température. Le changement de phase induit une variation de volume de 0,3% [195]. Le coefficient de dilatation du titane β est de $12.10^{-6} \text{ C}^{-1}$ (à la température de transition de 882°C) [195], il est légèrement plus élevé que celui du titane α ($8,6.10^{-6} \text{ C}^{-1}$ à 20°C). Les coefficients de dilatation des deux phases restent plus faibles que celui de la plupart des métaux ($23.10^{-6} \text{ C}^{-1}$ pour l'aluminium par exemple).

Les principales caractéristiques de l'alumine et du titane issues de la littérature sont récapitulées dans le tableau 1.3.

	Al ₂ O ₃	Ti
Température de fusion (°C)	2050 ^[196]	1670 ^[196]
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .C ⁻¹)	0-600°C : 40-9,2 ^[197]	20°C : 21,9 ^[196]
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ C ⁻¹)	20-1500°C: 4,6- 8,6 ^[198]	20-1300°C: 8,6-13,3 ^[196,199]
Dureté (HV)	2100 ^[200]	60 ^[201]
Résistance en traction (MPa)	500 ^[196]	240-550 (selon la pureté du titane) ^[202]
Résistance en compression (MPa)	3500 ^[196]	/
Module de Young (GPa)	400 ^[196]	115 ^[203]

Tableau 1.3: Quelques caractéristiques de l'alumine et du titane

Le module d'élasticité du titane est faible, ce qui devrait lui conférer en théorie un caractère ductile. Cependant, la forte affinité du titane pour l'oxygène, mais aussi pour les éléments comme le carbone et l'azote, est à l'origine d'une diminution de la plasticité du métal [204]. Le diagramme de phases (figure 1.27) montre qu'il réagit avec l'oxygène dès 400°C pour former une solution solide (α -Ti).

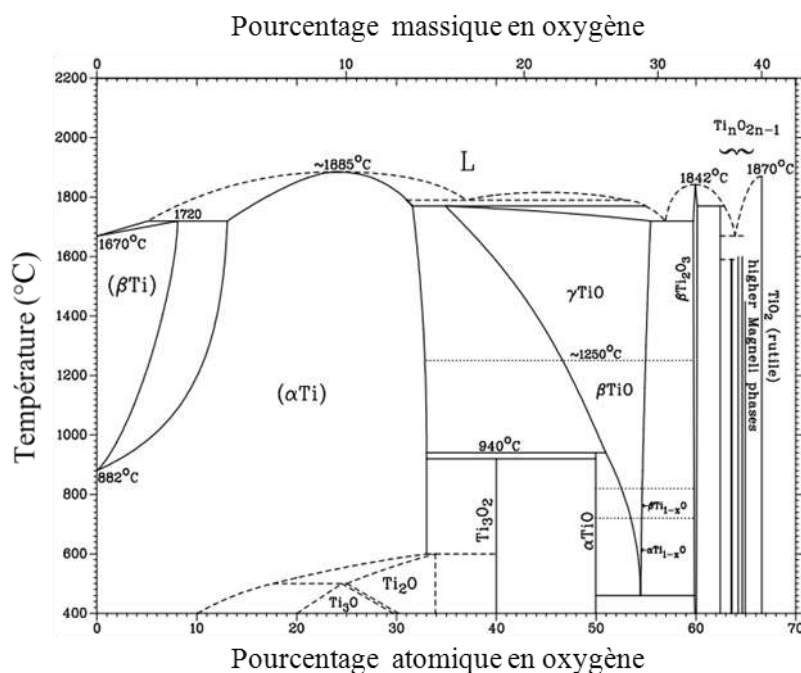


Figure 1.27: Diagramme binaire Ti-O [205]

Au contact de Al_2O_3 , cette forte affinité du titane pour l'oxygène entraîne la réduction de Al^{3+} (Al_2O_3) en Al^0 suite au transfert des électrons de Ti à Al^{3+} lors de la formation de la liaison Ti-O [206]. La formation d'aluminium métallique est à l'origine des phases intermétalliques observées par certains auteurs à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ [207-209]. Kliauga et al. ont observé une zone de diffusion de quelques micromètres contenant Ti_3Al entre le titane et l'alumine [208]. Li et al. ont montré que la nature des intermétalliques à l'interface entre Ti et Al_2O_3 dépendait de l'épaisseur de la couche de Ti. Quand la source de Ti est limitée (épaisseur faible), la séquence stable est : $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Ti}_3\text{Al} / \text{Ti}_2\text{O}$ [207]. Quand elle ne l'est plus, la séquence stable devient $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiAl}[\text{O}] / \text{Ti}_3\text{Al}[\text{O}] / \alpha\text{-Ti}[\text{O},\text{Al}] / \alpha\text{-Ti}$ [207].

En dépit de la réactivité de Ti avec Al_2O_3 , la littérature indique une augmentation de la ténacité lors de l'addition d'une faible proportion de Ti dans Al_2O_3 [210,211]. Gutierrez-Gonzalez et al. ont élaboré des composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ par SPS et montré que la ténacité d'un composite contenant 25 vol.% de Ti est doublée en passant de 4 à 8 $\text{MPa.m}^{1/2}$ [211].

6. Conclusions

La recherche de protections plus efficaces et plus légères a conduit au développement de nouveaux matériaux comportant une partie « dure » en céramique et un backing en métal. Les études tendraient à démontrer que la masse volumique, la rigidité ainsi que la dureté de cette partie « dure » influencent l'efficacité balistique de la protection. Dans les années 90, les recherches se sont orientées vers les matériaux à gradient de fonction, permettant d'avoir une transition progressive des propriétés de la face avant vers le backing. Le gradient atténuait en effet l'onde de traction réfléchiée par la face arrière. Les procédés de fabrication de MGFs sont nombreux. Cependant, le Spark Plasma Sintering sera préféré parce qu'en raison des cycles de frittage courts qui le caractérise, il permettra la fabrication de céramiques à grains fins et par conséquent dures.

La combinaison $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ présente un intérêt par rapport au système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ préalablement étudié [1]. En particulier, les difficultés liées à l'élaboration sont en théorie levées puisque les températures de fusion sont plus proches et celles qui sont liées à l'apparition de contraintes résiduelles sont minimisées. De plus, ce système ne requiert plus la fabrication d'un moule spécifique dont le rôle est de générer un gradient thermique axial allant de la température de frittage de l'aluminium à celle de l'alumine. La configuration nodule sera abandonnée au profit d'une géométrie disque, plus performante (d'un point de vue balistique).

CHAPITRE II

Caractérisation des deux
principaux matériaux
constituant la cible

Les constituants majeurs de nos cibles seront l'alumine et le titane. Indépendamment du ratio céramique/métal et de la structuration du gradient, la performance balistique dépend des propriétés de la céramique et du métal. Pour cette céramique, la propriété recherchée sera donc une dureté élevée, il s'agira de la ductilité pour le métal.

L'objectif de ce chapitre est de sélectionner une alumine parmi plusieurs références commerciales. Ce choix sera fait sur la base de critères comme la pureté de la poudre, la taille de grains et la densité des frittés parce qu'elles influencent la dureté, mais également sur la base de la performance balistique qui sera présentée dans le chapitre 5. Ces aluminés seront en effet l'un des deux constituants majeurs des MGFs mais serviront également de références pour évaluer la performance balistique des MGFs par rapport à une céramique seule. Contrairement à la céramique, pour la poudre métallique, une seule référence commerciale a été retenue. Ses caractéristiques ainsi que celles des matériaux frittés qui en résultent sont détaillées en fin de chapitre.

1. Sélection de l'alumine

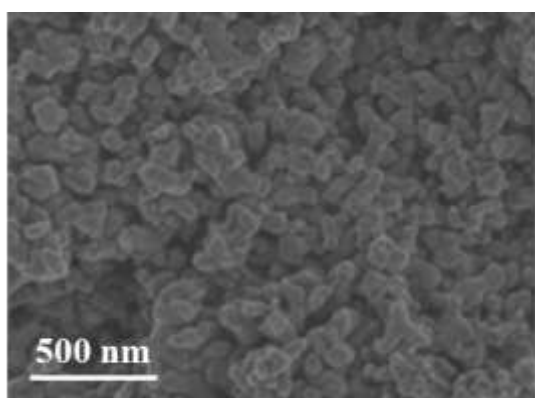
1.1. Présentation des poudres céramiques retenues

Des aluminés denses sont recherchés. Concernant la taille des grains, des grains fins sont visés puisqu'il est envisagé de privilégier la dureté plutôt que la ténacité. En effet, plus la taille de grains diminue, plus la dureté augmente [36] alors que la ténacité augmente avec l'augmentation de la taille des grains [212]. Des granulométries de départ suffisamment fines seront donc sélectionnées pour avoir les propriétés mécaniques recherchées. Il est difficile de synthétiser et de trouver un fournisseur d'alumine α avec des tailles de particules inférieures à 100 nm [213]. Les poudres plus fines correspondent le plus souvent à l'alumine de transition γ - Al_2O_3 . L'inconvénient est que cette poudre subit des transformations de phases ($\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$) qui empêchent d'atteindre des taux de densification élevés [214]. Quelques travaux montrent qu'en appliquant une pression de plusieurs GPa, des densités proches de 99% peuvent être atteintes [215,216]. Cependant, de telles pressions ne peuvent pas être appliquées avec notre équipement, c'est pourquoi les poudres γ - Al_2O_3 ont été écartées. Les poudres d'alumine α commerciales retenues ont donc des tailles de particules comprises entre 100 nm et 1 μm , et une pureté supérieure à 98% (tableau 2.1).

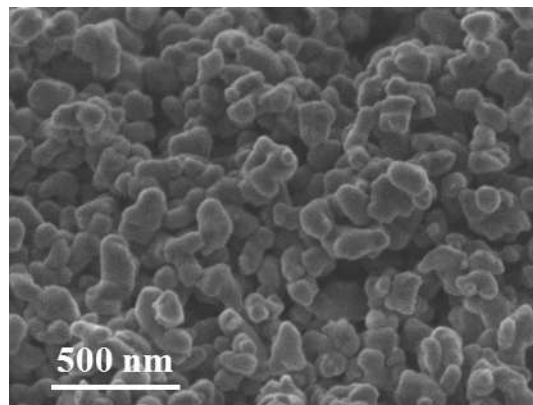
Source	Granulométrie (méthode utilisée)	Pureté (%)	Surface spécifique (m ² /g) (BET)
Baikowski BMA 15	100 nm (APS par BET)	99,90	16
Taimei Taimicron TM-DAR	100 nm (APS par BET)	99,99	14,5
Inframat	100 nm (APS)	99,99	13-15
Inframat	150 nm (APS par MEB et BET)	99,80 (BET)	10
Coorstek	$\leq 1 \mu\text{m}$	98,00	/

Tableau 2.1: Noms et spécifications des poudres d'alumine commerciales retenues

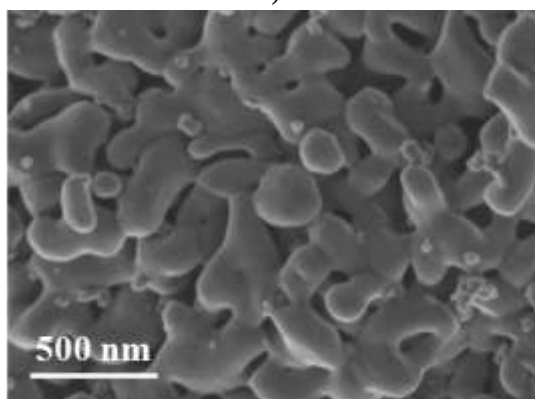
Ces poudres ont tout d'abord été observées au microscope électronique à balayage (MEB, JEOL JSM-6400F) en mode électrons secondaires, afin de déterminer leur morphologie ainsi que leur distribution granulométrique (figure 2.1).



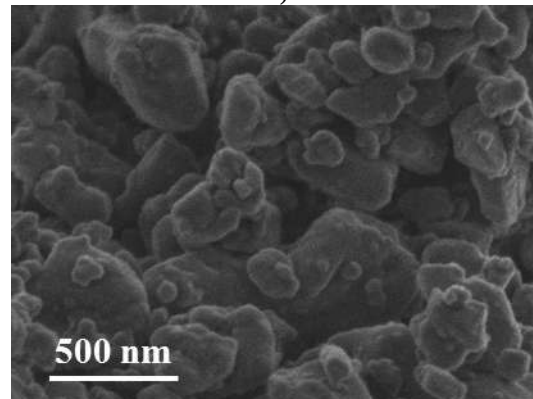
a)



b)



c)



d)

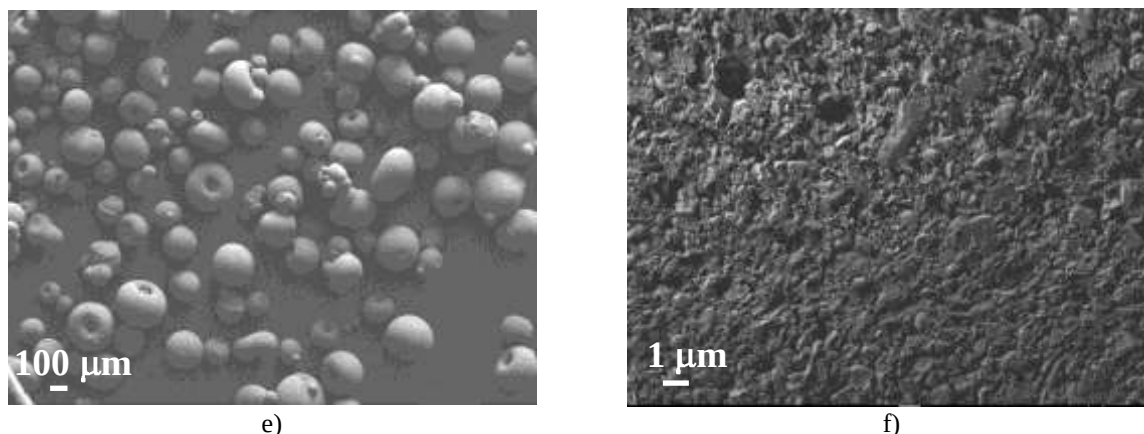


Figure 2.1: Observations MEB des poudres d'alumines a) Baikowski, b) Taimei, c) Inframat 100 nm, d) Inframat 150 nm, e) et f) Coorstek (à un grossissement différent)

La poudre d'alumine Baikowski présente une distribution granulométrique assez resserrée avec un diamètre moyen des grains de 100 nm. L'alumine Taimei a une morphologie très similaire à la poudre Baikowski, avec des grains légèrement plus gros. La poudre Inframat 100 nm a un aspect vermiculaire, avec des structures allant jusqu'à quelques centaines de nanomètres. La poudre Inframat 150 nm est formée de particules de géométrie variable et dont la taille varie entre 100 et 600 nm environ. En ce qui concerne l'alumine Coorstek, elle est formée majoritairement de grains de 0,1 à 1 µm de diamètre, atomisées en granules de 100 à 300 µm. Pour les poudres Taimei et Baikowski, le diamètre observé au MEB correspond au diamètre de particules moyen déduit de la surface spécifique.

En ce qui concerne les poudres Inframat 100 et 150 nm, les diamètres de particules moyens déduits de la surface spécifique corrobore les données du fournisseur en termes de taille mais pas les observations MEB, c'est pourquoi une analyse par diffraction des rayons X de ces poudres (Bruker D8, radiation $K\alpha$ du cuivre) a été conduite. Pour la poudre Inframat 150 nm, seuls les pics caractéristiques de l'alumine α , sous sa forme thermodynamiquement la plus stable, sont présents. Sa structure est rhomboédrique avec un groupe d'espace $R-3cH$ et des paramètres de maille $a=4,76 \text{ \AA}$ et $c=13,00 \text{ \AA}$ (fiche ICDD n°01-070-5679). Concernant la poudre d'alumine Inframat 100 nm, le diffractogramme montre la présence d'alumine sous trois formes :

- une alumine α majoritaire (fiche ICDD n°01-070-5679),
- une alumine θ minoritaire de structure monoclinique et de groupe d'espace $C12/m1$ dont les paramètres de mailles sont $a=5,62 \text{ \AA}$, $b=2,91 \text{ \AA}$ et $c=11,78 \text{ \AA}$ (fiche ICDD n°00-035-0121),

- et une alumine de structure tétragonale minoritaire et de groupe d'espace P41212 (fiche ICDD n°00-056-1186), dont les paramètres de maille sont $a=7,97 \text{ \AA}$ et $b=23,36 \text{ \AA}$.

Le logiciel Topas estime une taille de cristallites d'environ 50 nm pour l'alumine Inframat 150 nm et des tailles de cristallites de 120, 30 et 20 nm respectivement pour les trois aluminés α , θ et de structure tétragonale présentes dans l'Inframat 100 nm. Les taux de microdistorsions sont quasi nuls (0,1) ou nuls.

Pour l'alumine Inframat 100 nm, la spécification commerciale semble plutôt correspondre à une taille de cristallites. Les particules vermiculaires observées au MEB sont donc polycristallines. Pour l'alumine Inframat 150 nm, la spécification commerciale ne correspond ni au diamètre moyen des domaines cohérents vus par la diffraction des DRX ni à celui des particules vus au MEB. Cette poudre est donc constituée soit de grains de 50 nm agglomérés, soit de grains submicroniques polycristallins. On peut donc s'attendre à des comportements au frittage différents pour ces deux poudres comparé aux aluminés Baikowski et Taimei.

1.2. Comportement au frittage des poudres céramiques

1.2.1. Description du montage SPS

Les différentes aluminés ont été frittées en utilisant la machine SPS HPD 125 FCT Systeme disponible au laboratoire et décrite dans le chapitre 1. La figure 2.2 illustre le montage ayant servi au frittage de ces poudres.

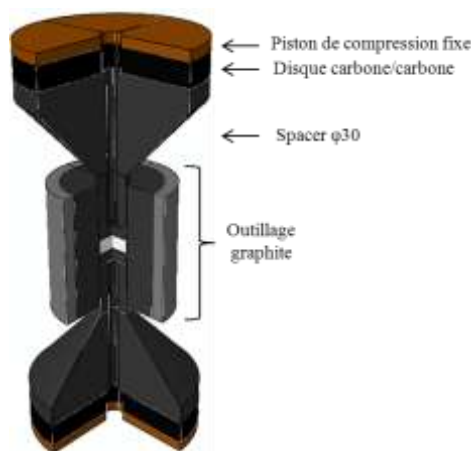


Figure 2.2: Montage utilisé pour le frittage des poudres

La poudre est introduite dans la matrice en carbone graphite (120 mm de haut, 90 mm de diamètre externe). Une feuille de Papyex est intercalée au niveau de chaque interface pour améliorer les contacts électriques mais aussi pour préserver les pistons d'un collage éventuel de la poudre. Une feutrine entoure la matrice (deux tours d'épaisseur 0,6 mm) afin de limiter les pertes de chaleur par radiation. Le piston, comprimant la poudre, se divise en deux parties : le piston à proprement parler (D30H50) et la tête de piston (D30H10). Les pistons sont percés pour que la visée pyrométrique se fasse au plus près de l'échantillon (dans le cas présent à 12 mm de la surface de l'échantillon en raison de la tête de piston). La poudre est placée au sein d'un outillage en carbone graphite qui se compose de spacers, de pistons et d'une matrice comme le montre la figure 2.2. Des disques carbone/carbone (C/C) sont placés de part et d'autre de cet empilement. De par sa résistivité électrique élevée et sa faible conductivité thermique, le disque C/C sert d'élément chauffant et limite la puissance électrique requise.

Des échantillons d'alumine (37 g) de hauteur 13 mm et de diamètre 30 mm ont été réalisés. La régulation en température est assurée par le pyromètre axial, qui vise le fond du piston supérieur situé à 12 mm de la surface de l'échantillon. Un thermocouple de type S peut être occasionnellement placé dans la matrice à mi-hauteur, permettant d'indiquer également la température à 2 mm de l'échantillon. Pour toutes les poudres d'alumine, le cycle de température comprend :

- une montée en température de 50°C/min jusqu'à 1250°C,
- un palier à 1250°C d'une durée de 10 min,
- un refroidissement naturel (environ 40°C/min).

Une pression de 50 MPa (35 kN) est appliquée pendant la montée en température et le palier. Elle est relâchée après 20 min de refroidissement (en dessous de 400°C environ) en 1 min à 28 MPa (20 kN), qui représente le minimum pour cet équipement. Les essais se sont déroulés sous un vide secondaire de 0,4 mbar.

1.2.2. Mesure des densités à cru

Les densités à cru ont été mesurées, après compaction à froid sous 50 MPa, sur des comprimés de 37 g et de diamètre 30 mm, selon le protocole décrit en annexe 1. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.2.

Type d'alumine	Densité relative à cru (%)
Baikowski	48,4
Taimei	53,0
Inframat 100 nm	35,3
Inframat 150 nm	55,2
Coorstek	58,5

Tableau 2.2: Densités à cru des différentes alumines après compaction à froid sous 50 MPa

Une seule mesure a été effectuée car les résultats sont suffisamment discriminants. Les alumines Baikowski et Taimei ont des densités à cru voisines, en accord avec leurs granulométries et leurs morphologies qui sont relativement proches. L'alumine Inframat 150 nm se compacte mieux que les deux précédentes, ce qui pourrait s'expliquer par la distribution granulométrique relativement large des particules observées au MEB. Les grains vermiculaires de l'alumine Inframat 100 nm pourraient être en revanche à l'origine d'une aptitude à la compaction très médiocre alors que l'état granulé de l'alumine Coorstek améliore sa compaction.

1.2.3. Frittage des poudres

Après une compaction à froid sous 50 MPa, les poudres ont été frittées en suivant le cycle de frittage présenté dans le paragraphe 1.2.1. La figure 2.3 compare le comportement au frittage jusqu'à 1250°C des différentes alumines. On prendra pour température de début de frittage, la température à partir de laquelle le retrait n'est plus compensé par la dilatation.

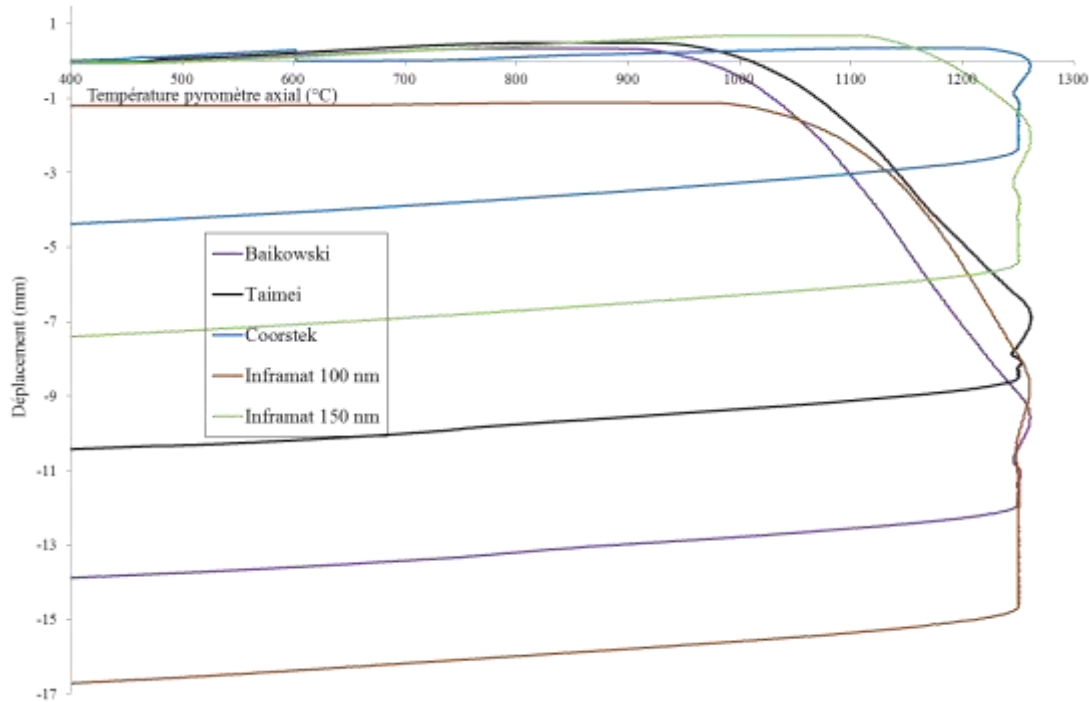


Figure 2.3: Courbes de retrait (non corrigées) enregistrées lors du frittage des poudres d'alumine

Dans le cas de l'alumine Inframat 100 nm, un retrait est observé à basse température. Un essai avec un thermocouple (placé à mi-hauteur dans la matrice et à 2 mm de l'échantillon) montre que ce retrait a lieu entre 125 et 250°C.

L'alumine Taimei présente une température de début de frittage de 45°C supérieure à celle de l'alumine Baikowski (910°C) et sa cinétique de frittage semble légèrement plus lente, ce qui peut s'expliquer par la différence de granulométrie et de pureté entre ces deux poudres. La poudre d'alumine Coorstek présente une température de début de frittage bien plus élevée, vers 1220°C. Ce fort décalage peut avoir deux origines :

- i) la granulométrie de la poudre. En effet, la taille des grains de l'alumine Coorstek ($\leq 1 \mu\text{m}$) est bien plus élevée que celle de l'alumine Baikowski ($\approx 100 \text{ nm}$) ;
- ii) la présence de carbone dans l'échantillon (identifié par Raman). L'alumine Coorstek étant une poudre atomisée, elle contient une phase organique qui se dégrade au cours du chauffage, donnant lieu à des résidus carbonés si la poudre est mal déliantée. Le retrait observé correspondrait alors au comportement au frittage d'un mélange d'alumine et de carbone. Ce dernier ayant une température de fusion bien plus élevée que l'alumine, le frittage ne peut être décalé que vers de plus hautes températures.

Les températures de début de frittage des alumines Inframat 100 nm et 150 nm sont respectivement de 980°C et 1110°C, ce qui confirme que ces poudres ne sont pas aussi fines

que leurs spécifications commerciales le laissent penser. En effet, les températures de début de frittage sont décalées de 70°C à 200°C vers les hautes températures par rapport à la poudre Baikowski.

Les densités des alumines ont été déterminées par poussée d'Archimède dans l'eau distillée selon le protocole décrit dans l'annexe 2. Elles sont présentées dans le tableau 2.3.

Type d'alumine	Densité relative (%)
Baikowski	98,7 ± 0,1
Taimei	99,2 ± 0,2
Inframat 100 nm	70,5 ± 0,6
Inframat 150 nm	83,9 ± 0,6
Coorstek	71,2 ± 0,1

Tableau 2.3: Densités des différentes alumines

Les alumines Taimei et Baikowski ont les densités les plus élevées (98,7 à 99,2%). Les alumines Inframat ne dépassent pas 84%. L'alumine Inframat 100 nm et l'alumine Coorstek ont des densités similaires (environ 70%).

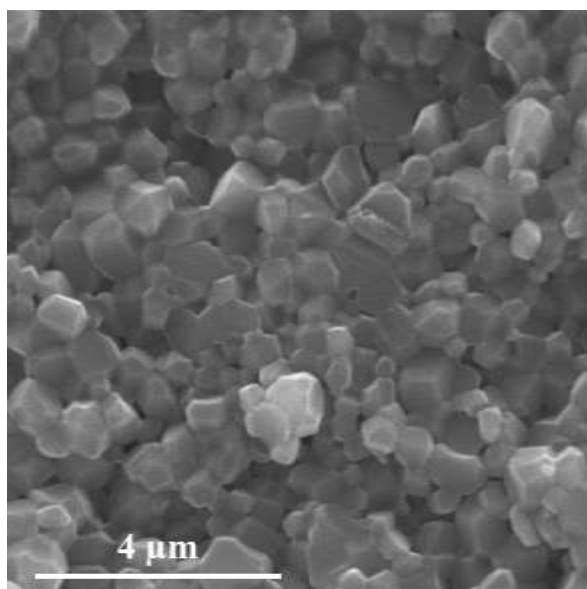
Compte tenu des différences de densité à cru et de températures de début de frittage, les écarts de densité observés sont cohérents. Les alumines Coorstek et Inframat 150 nm atteignent des densités supérieures à l'Inframat 100 nm, malgré des températures de début de frittage plus élevées, en raison de densités à cru meilleures.

Les alumines Baikowski et Taimei, en plus d'être relativement denses, présentent des microstructures fines (figure 2.4a et 2.4b), avec des grains inférieurs à 1 µm pour Baikowski et de l'ordre du micron pour Taimei. Pour les alumines Inframat et Coorstek, compte tenu des densités mesurées, le cycle de frittage qui convenait aux alumines Baikowski et Taimei est à optimiser. Pour ces alumines, le cycle de frittage a été modifié, en température et/ou en pression, de façon à obtenir un échantillon dense.

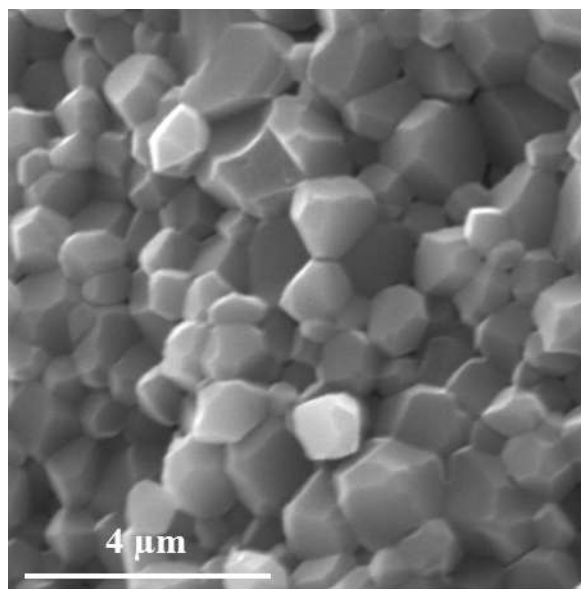
L'alumine Inframat 100 nm doit être frittée au moins à 1600 °C sous 70 MPa pour atteindre une densité de 100%. Cette température de frittage élevée entraîne une forte croissance granulaire ($4,8 \pm 1,8$ µm) (figure 2.4c), rendant cette alumine peu intéressante d'un point de vue de l'application.

De la même façon, pour l'alumine Inframat 150 nm, la température de frittage a été augmentée (1450°C au lieu de 1250 °C) mais en maintenant la pression à 50 MPa. La densité du plot est de 99,5%. La taille de grains est de $1,4 \pm 0,4 \mu\text{m}$ (figure 2.4d).

L'alumine Coorstek a également été frittée à 1450°C. Concernant cette alumine, la rampe de montée en température doit être adaptée parce qu'elle contient un liant (poudre atomisée). Afin de l'éliminer (phase de déliantage), la poudre doit être chauffée plus lentement sous faible pression. La rampe de montée en température est de 5°C/min jusqu'à 450°C, de 10°C/min jusqu'à 600°C puis de 50°C/min jusqu'à 1450°C. Une pression de 28 MPa (20 kN, pression minimale de la machine) est appliquée jusqu'à 600°C. Elle est de 50 MPa (35 kN) de 600 °C jusqu'à la fin du palier. Elle est relâchée après 20 min de refroidissement à 28 MPa (20 kN). L'échantillon est noir et une analyse par spectrométrie Raman (Renishan inVia – laser : $\lambda = 532 \text{ nm}$) atteste de la présence de carbone. Le cycle de température a été modifié de façon à avoir un chauffage à raison de 5°C/min jusqu'à 600°C, sans obtenir un meilleur résultat. Lorsque la rampe de 5°C/min est appliquée jusqu'à 900°C, une densité de 99,1% est atteinte. L'échantillon est gris mais et contient encore du carbone. Il apparait donc difficile de délianter au sein du SPS, le confinement de la poudre ainsi que les rampes de montée en température n'y étant pas favorables. La poudre d'alumine Coorstek est donc écartée.



a)



b)

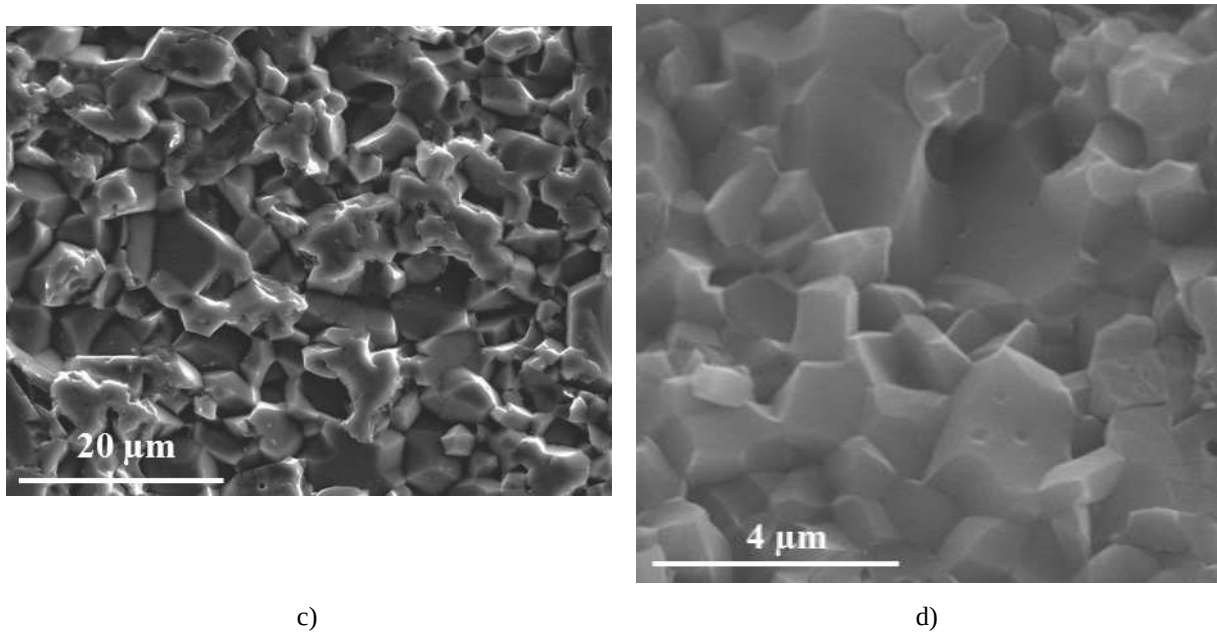


Figure 2.4: Observation MEB de faciès de rupture des alumines a) Baikowski, b) Taimei, c) Inframat 100nm et d) Inframat 150 nm

1.3. Caractérisations mécaniques des plots céramiques (D. = 30mm, H. = 13mm)

Les poudres conduisant aux microstructures les plus intéressantes sont les poudres d'alumine Inframat 150 nm, Baikowski et Taimei. Les frittés qui en résultent ont donc fait l'objet d'une analyse plus approfondie : détermination de la dureté, de la ténacité et de la contrainte à rupture par des essais de traction indirects.

1.3.1. Dureté et ténacité

La détermination de la dureté et de la ténacité nécessite un état de surface poli miroir. Le polissage a été réalisé à l'aide d'une polisseuse automatique Presi Mechatec 234 selon le protocole présenté dans l'annexe 3. La rugosité a été mesurée à l'aide d'un profilomètre Mahr perthometer M4P. Le polissage permet de diminuer la rugosité de 11,280 µm à 0,064 µm au bord de l'échantillon et à 0,123 µm au centre.

La dureté a été mesurée à l'aide d'un macroduromètre (Wolpert Dia2RC) selon la norme ISO 6507-2 (2005), avec un indenteur en diamant en forme de pyramide droite à base carrée, sur la tranche (de haut en bas et à cœur suivant le rayon -du centre au bord-) et sur les faces (haut et bas). La dureté est calculée à partir de la formule suivante:

$$H_v = 1,854 F / d^2 \quad (1)$$

où F est la charge appliquée par l'indenteur en kgf pendant 10 s, soit 10 kgf dans notre cas et d est la diagonale de l'empreinte en mm (mesurée au MEB pour une plus grande précision car les empreintes ont des diagonales de l'ordre de 100 μm , figure 2.5).

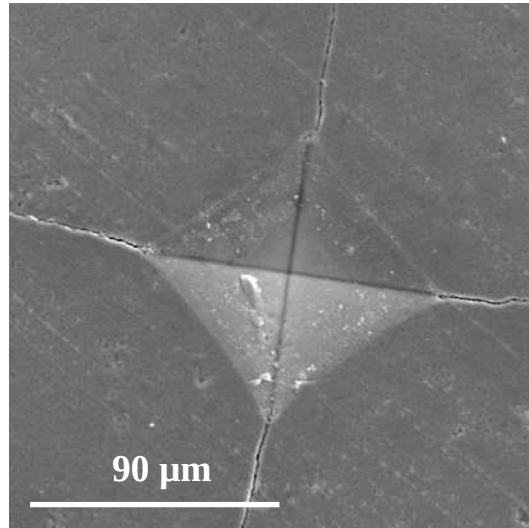
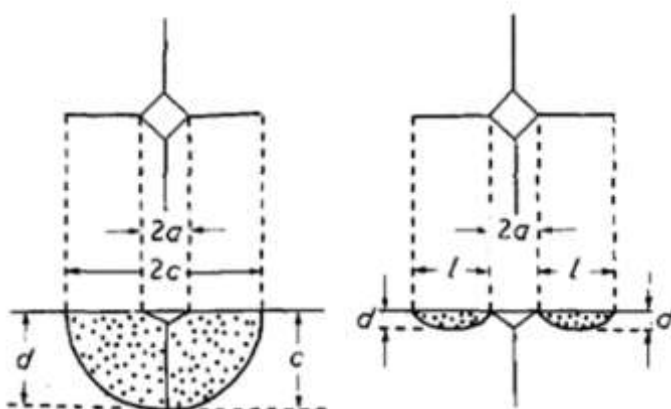


Figure 2.5: Observation MEB d'une empreinte de dureté

Au sens de la norme, l'empreinte ne remplit pas toujours les conditions de validité en raison d'asymétrie ou de déformation de son contour. Des fissures s'initient à l'extrémité des empreintes et se propagent dans l'échantillon. Elles sont observées de manière quasi systématique dans les matériaux fragiles quand la charge est suffisamment élevée [217,218]. La longueur de ces fissures permet de calculer la ténacité du matériau. Les fissures peuvent être de deux types : médian ou Palmqvist (figure 2.6).



a : longueur de la demi-diagonale
 l : longueur de la fissure
 c : longueur de la fissure + longueur de la demi-diagonale en m

Figure 2.6: Fissures observées après un essai d'intention Vickers : de type médian et de type Palmqvist [219]

Si le rapport c/a est supérieur ou égal à 2,5, c'est une fissure de type médiane. En revanche, la fissure est de type Palmqvist si $0,25 \leq c/a \leq 2,5$. La formule de Liang et al. est la plus récente et la plus précise ; elle peut être utilisée pour les deux types de fissures :

$$K_{1c} = \frac{Hv}{\phi\alpha} a^{1/2} \left(\frac{E\phi}{Hv} \right)^{0,4} \left(\frac{c}{a} \right)^{\frac{c}{18a}-1,51} \text{ en MPa.m}^{1/2} \quad (2) [219]$$

avec - Hv : dureté en GPa

- a : longueur de la demi-diagonale de l'empreinte en m
- c : longueur de la fissure + longueur de la demi-diagonale en m
- E : module de Young du matériau (400 GPa pour l'alumine [196])
- ϕ : facteur de contraintes (3 d'après Liang et al.[219])
- α : coefficient, dépendant du coefficient de poisson ν , se calcule comme suit :

$$\alpha = 14 \left(1 - 8 \frac{4\nu-0,5}{1+\nu} \right)^4 \quad (3)$$

D'après Liang et al., pour un même matériau, il existe une charge de transition où la fissure Palmqvist devient médiane [219]. Dans le cas de Al_2O_3 , la fissure est généralement médiane pour des charges élevées, et de type Palmqvist pour des charges faibles. Dans notre cas, la charge est élevée donc la fissure sera probablement de type médiane. La ténacité a été mesurée en surface de l'échantillon (en haut).

Les valeurs de dureté et de ténacité obtenues sont rassemblées dans le tableau 2.4. Les densités ont été mesurées par poussée d'Archimède et les tailles de grains y sont également rappelées. La taille de grains a été déterminée à partir de faciès de rupture, ce qui correspond à une taille de grains sur la tranche (cf paragraphe 1.2.3). Le comptage des grains a été effectué à partir de plusieurs photos, sur 400 grains par échantillon.

Type d'alumine	Densité relative (%)	Taille de grains moy. (μm)		Dureté (HV_{10})	Dureté moy.	Ténacité ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
Baikowski	$98,7 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,2$	Surface(haut) Surface(bas) Coeur	1927 ± 65 1899 ± 89 1886 ± 84	1896 ± 91	$4,1 \pm 0,4$
Taimei	$99,2 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,4$	Surface(haut) Coeur	1943 ± 54 1852 ± 118	1837 ± 108	$5,1 \pm 0,6$
Inframat 150 nm	$99,5 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,4$	Surface(haut) Surface(bas) Coeur	1935 ± 52 1929 ± 40 1773 ± 56	1852 ± 89	$5,9 \pm 0,6$

Tableau 2.4: Duretés et ténacités en fonction de la microstructure des disques d'alumine

L'ordre de grandeur obtenu pour la dureté est typique d'alumines denses à 99,9% avec des grains de $1,5 \mu\text{m}$ [200]. Les échantillons ont des duretés équivalentes en surface (haut/bas). Cependant, les duretés sont plus faibles à cœur qu'en surface.

Dans la littérature, la ténacité de l'alumine varie entre 2 et $6 \text{ MPa.m}^{1/2}$ pour des céramiques dont la taille des grains se situe entre 1 et $7,5 \mu\text{m}$ et dont la pureté varie entre 99,90% à 99,96% [198,200,220]. La ténacité augmente avec la taille des grains. Cependant, cela n'est pas vrai lorsque les grains sont petits comme ici ($0,6\text{-}1,4 \mu\text{m}$) [36,212]. Dans ce cas, la ténacité est constante [212]. La céramique Inframat se refroidit plus rapidement (à raison de 124°C/min entre 1450°C et 1250°C , 86°C/min entre 1250°C et 1000°C) que les céramiques Baikowski et Taimei (74°C/min entre 1250°C et 1000°C). Or, un refroidissement rapide induit un gradient de température entre le cœur et la surface de l'échantillon. Il en résulte une mise en compression de la surface lorsque le cœur se refroidit, améliorant localement la ténacité. Dans l'hypothèse où le gradient de température serait suffisant, cela pourrait expliquer la ténacité la plus élevée de la céramique Inframat 150 nm.

1.3.2. Contrainte à la rupture

Des essais de traction ont été conduits pour comparer les propriétés mécaniques des différentes céramiques produites, selon la norme NF P 94-422 (2001). Cet essai, appelé essai brésilien ou essai de traction indirect, consiste à comprimer une éprouvette cylindrique de section transversale suivant deux génératrices diamétralement opposées. L'éprouvette est centrée sur le plateau inférieur d'une presse de telle sorte que deux génératrices

diamétralement opposées soient mises en contact avec les deux plateaux de la presse. La force augmente de manière continue jusqu'à la rupture de l'éprouvette (figure 2.7).

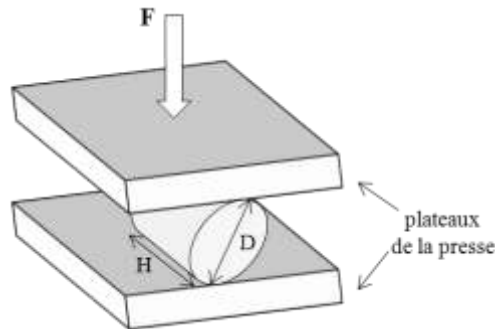


Figure 2.7: Schéma d'un échantillon lors d'un essai brésilien

Cet essai est habituellement utilisé pour l'étude mécanique des roches. La résistance à la traction indirecte σ_{tb} est calculée comme suit :

$$\sigma_{tb} = \frac{2 F_{max}}{\pi D H} \quad \text{en Pa (3) (norme NF P 94-422)}$$

avec : - F_{max} : la force maximale de compression appliquée selon deux génératrices diamétralement opposées de l'éprouvette cylindrique en N ;

- D : le diamètre initial de l'éprouvette en m ;
- H : la hauteur initiale de l'éprouvette en m.

La vitesse de chargement est de 0,5 mm/min.

Le tableau 2.5 récapitule les contraintes à la rupture moyennes obtenues pour chaque alumine à partir de 5 échantillons.

Echantillon	Contrainte à la rupture (MPa)
Baikowski D30H13	170 ± 13
Taimei D30H13	192 ± 27
Inframat 150 nm D30H13	194 ± 23
Baikowski D19H15 [1]	180 ± 27
Baikowski D19H19 [1]	191 ± 76

Tableau 2.5: Contraintes à la rupture pour les différentes céramiques

Les valeurs sont relativement proches, elles sont comprises entre 170 et 200 MPa. Les alumines Inframat 150 nm et Taimei présentent des densités supérieures à 99%, avec en moyenne des contraintes légèrement plus élevées. Cependant, il y a moins de dispersion dans les résultats pour l'alumine Baikowski, compte tenu de sa microstructure plus homogène. La norme impose un élanement compris entre 0,8 et 1,5, qui n'est pas respecté dans nos essais puisque le rapport H/D est de 0,4. Ces résultats ont été confrontés à ceux obtenus par C.Morin sur des plots fabriqués avec l'alumine Baikowski et un rapport H/D compris entre 0,8 et 1. Cette comparaison montre que les valeurs restent sensiblement comparables et que l'alumine Baikowski avec des densités supérieures à 99% (cas des plots D19H15 et D19H19) peut aussi avoir une contrainte à rupture de l'ordre de 190 MPa.

1.4. Bilan

Sur les 5 références retenues initialement, deux ont été écartées : la poudre Coorstek car une phase de déliantage dans le four de la machine SPS est délicate et la poudre Inframat 100 nm parce qu'il fallait la fritter à 1600°C pour la densifier. En revanche, les céramiques issues des poudres d'alumine Baikowski, Taimei et Inframat 150 nm présentent des microstructures intéressantes et relativement proches en termes de densité et taille de grains. Les caractérisations mécaniques de ces alumines ont montré que globalement elles se valaient, à quelques petites différences près : l'alumine Inframat 150 nm est plus tenace en surface et l'alumine Baikowski est plus homogène. Ces 3 alumines ont donc été évaluées balistiquement pour les discriminer. Suite aux résultats balistiques (présentés dans le chapitre 5), l'alumine Baikowski a été sélectionnée pour le reste de l'étude (face avant des MGFs et alumine du gradient).

2. Caractéristiques de plots en titane élaborés dans les conditions de frittage de l'alumine

La poudre de titane utilisée provient de Alfa Aesar. Sa pureté s'élève à 99,8%. Sa granulométrie est -325mesh, ce qui signifie que les particules ont un diamètre inférieur à 44 μm . La fiche de spécification technique de la poudre est dans l'annexe 6. Elle a tout d'abord été observée au MEB (figure 2.8). Les particules sont anguleuses avec un diamètre équivalent moyen de 30 μm .

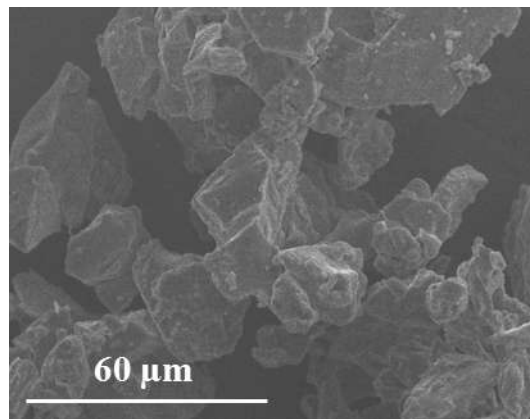


Figure 2.8: Observation MEB de la poudre de titane

Cette poudre de titane peut être densifiée à $99,3 \pm 0,1\%$ à 1000°C , après 10 min sous 50 MPa. Mais comme le titane et l'alumine vont être cofrittés, les caractéristiques du titane fritté qui nous intéressent sont celles d'un titane élaboré à la température de frittage de l'alumine.

La poudre de titane (19,5 g) a donc été frittée en utilisant le même outillage en graphite décrit dans le chapitre 3 et le même cycle de frittage que pour l'alumine Baikowski (1250°C / $50^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$ / 10 min / 70 MPa). Un échantillon de diamètre 30 mm et de hauteur 6 mm, dense à $99,4 \pm 0,5\%$ a été obtenu.

Une analyse par diffraction des rayons X a été menée sur cet échantillon ((Inel, XRG3000, radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre) (figure 2.9).

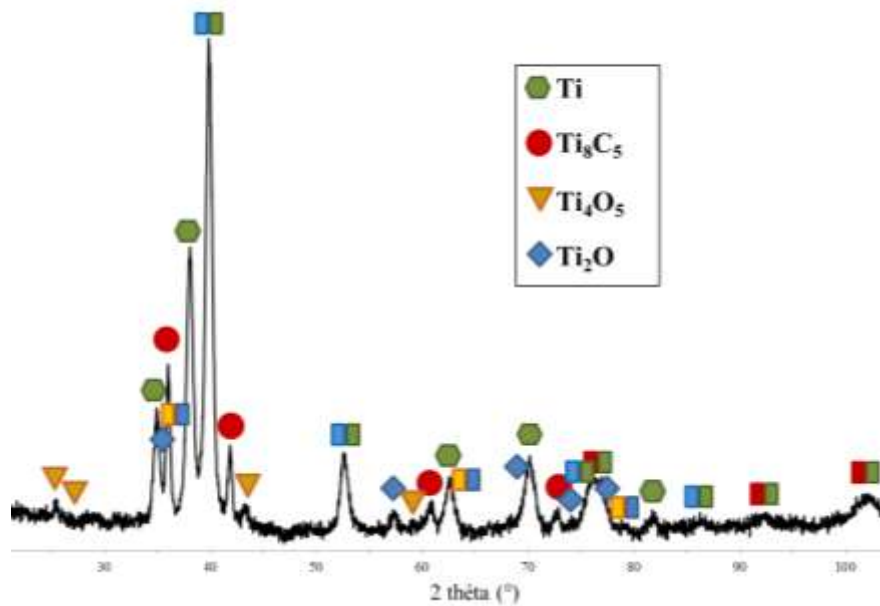


Figure 2.9: Diffractogramme de l'échantillon de titane fritté sous vide à 1250°C pendant 10 min sous 70 MPa

Cette analyse met en évidence la présence de Ti (α -Ti), d'une solution solide de titane saturée en oxygène (Ti_2O), d'oxyde de titane (Ti_4O_5) mais également de carbure de titane (Ti_8C_5) au cœur de l'échantillon. Compte tenu du vide dans le four du SPS, (5.10^{-2} mbar), il n'est pas surprenant de trouver autant d'oxygène dans l'échantillon. De plus, même si une fine couche de TiO_2 recouvrait les particules de titane, comme le laisse penser la présence de Ti_4O_5 qui résulte de la réduction de TiO_2 , TiO_2 n'empêche pas la diffusion de l'oxygène et de l'azote dans le titane au-delà de 600°C. Concernant le carbone, la diffusivité est malheureusement d'autant plus élevée à 1250°C que le titane se trouve sous la forme β à cette température (cf diagramme de phase figure 1.27) et sa solubilité dans le titane est d'autant plus faible (inférieure à 0,7%at. au lieu de 1,6%at. dans la phase α).

Des mesures de dureté ont été effectuées sur cet échantillon, avec une charge de 1 kg. Quatre zones ont été étudiées, sur la tranche, avec des empreintes allant de haut en bas (figure 2.10). Des empreintes plus ou moins grandes ont été observées, conduisant à des duretés différentes (figure 2.9). Les duretés calculées à partir des empreintes de la figure 2.11a sont en moyenne de 225 ± 22 HV et celles calculées à partir des empreintes de la figure 2.11b de 561 ± 38 HV.

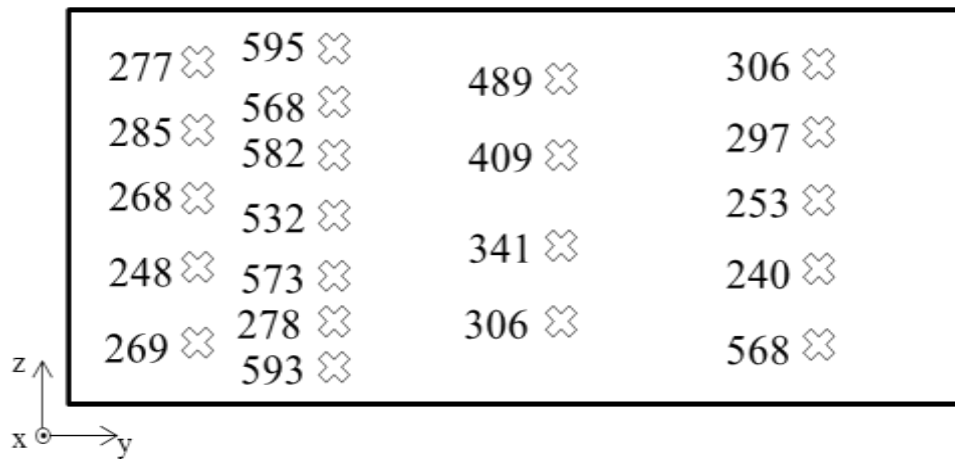
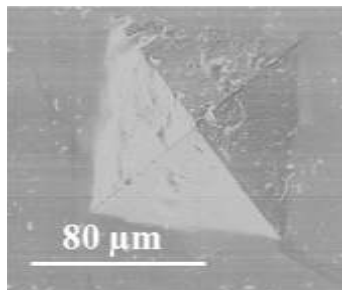
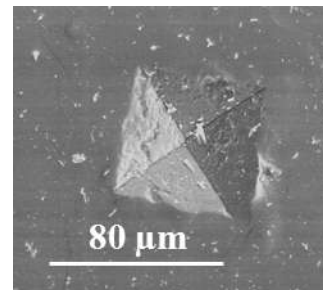


Figure 2.10: Duretés Vickers mesurées sur la tranche dans un échantillon de titane fritté sous vide à 1250°C pendant 10 min sous 70 MPa



a)



b)

Figure 2.11: Observations MEB de deux empreintes de dureté dans l'échantillon de Ti fritté

Dans la littérature, la dureté du titane est de 60 HV [201]. Cependant, pour des titanes de fonderie (Cp-Ti) [221], et frittés [222], la dureté moyenne mesurée est plutôt de 200 à 300 HV. Les titanes commercialement purs (Cp-Ti) contiennent des traces d'oxygène, de carbone et d'azote. Ces éléments d'addition, présents en insertion dans la structure hexagonale de Ti, durcissent la phase α . Bolzoni et al. ont montré que la dureté augmente linéairement de 210 à 320 HV, lorsque la teneur d'oxygène équivalent passe de 0,4 à 1%mass.) [222]. Rocha et al. ont également montré que la dureté de leur titane de fonderie (Cp-Ti) pouvait encore augmenter de 50 HV lorsque ce dernier avait subi un traitement thermique au-delà de la température de transus [221]. Le titane fritté dans les conditions de l'alumine contient de l'oxygène et du carbone et subit de surcroît un recuit au-delà de la température de transus, c'est pourquoi il n'est pas surprenant de mesurer des duretés de l'ordre de 250 HV. Cependant, dans certaines zones de notre échantillon, les valeurs mesurées sont bien supérieures aux valeurs rencontrées dans la littérature. La répartition de ces zones les plus

dures est aléatoire comme le montre la figure 2.10. Elles peuvent être attribuées à la présence localement:

- de précipités de carbure de Ti (Ti_8C_5 soit $\text{TiC}_{0,625}$) dont la dureté est comprise entre 2855 HV et 3570 HV qui correspondent aux duretés de $\text{TiC}_{0,47}$ et $\text{TiC}_{0,99}$ respectivement ;
- et/ou d'inclusions d'oxydes de titane dont les duretés varient entre 1000 et 2000 HV.

La ductilité de l'échantillon a été évaluée avec une machine de traction et l'utilisation d'un extensomètre (Roell + Korthaus RKM 250), selon la norme ISO 6892-1 (2009). Pour cela, un disque d'épaisseur 8 mm et de diamètre 60 mm a été réalisé en vue d'extraire une éprouvette. L'échantillon a été fritté dans les mêmes conditions que les disques d'alumine Baikowski de diamètre 60 mm réalisés dans le chapitre 5. La courbe d'essai est présentée figure 2.12.

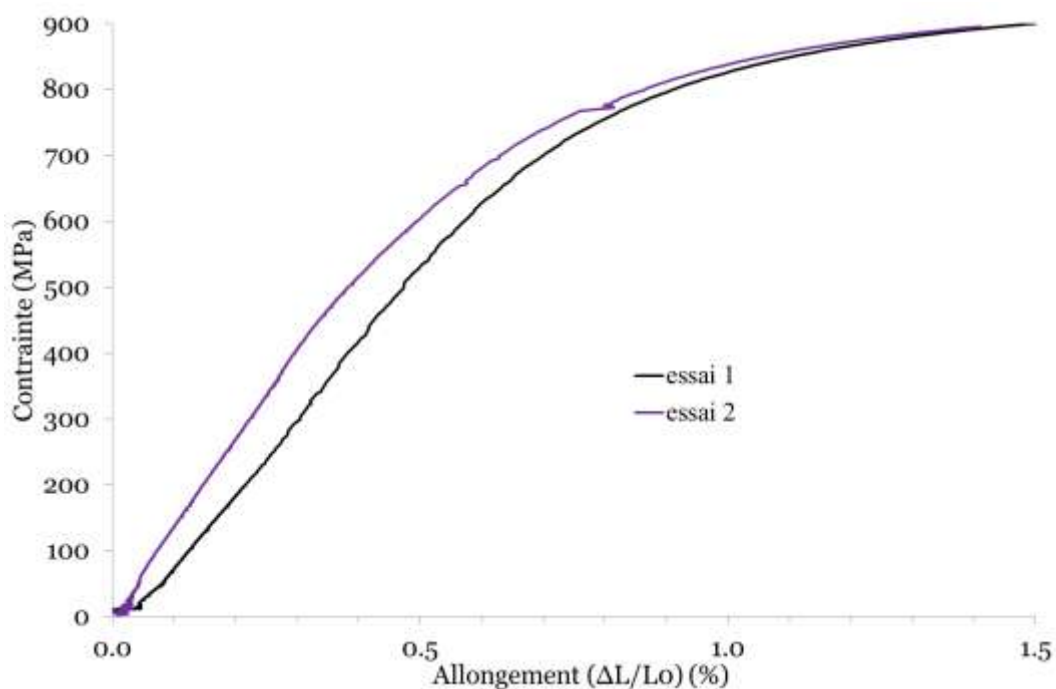


Figure 2.12: Essai de traction sur un échantillon de titane fritté à 1250°C sous vide pendant 10 min sous 70 MPa

L'échantillon présente 0,7% seulement d'allongement et la contrainte à rupture est de 900 MPa. Ces valeurs sont bien différentes de celles trouvées dans la littérature où la contrainte à rupture (R_m) se situe entre 220 et 550 MPa pour des disques de Ti frittés ou commerciaux [201,223]. L'augmentation de R_m est corrélée à la présence d'oxygène [202]. Chaque 0,1% d'oxygène équivalent augmente la résistance d'environ 120 MPa. Dans la littérature, l'allongement à la rupture est compris entre 20 et 25% selon la pureté du titane [224].

L'absence de ductilité du titane fritté à 1250°C s'explique par les teneurs élevées d'oxygène et de carbone dans l'échantillon.

3. En vue de l'élaboration de MGFs

La difficulté majeure dans l'élaboration d'un matériau hybride réside dans l'apparition des contraintes résiduelles qui dépendent entre autres du différentiel de coefficient de dilatation et de températures de début de frittage si les constituants sont initialement à l'état pulvérulent. Il est donc important de comparer d'une part, le comportement au frittage de l'alumine et du titane et, d'autre part, de mesurer leurs coefficients de dilatation car compte tenu des propriétés du titane fritté par SPS, ce dernier sera moins à même de relaxer les contraintes résiduelles lors du cofrittage avec Al_2O_3 .

3.1. Comportements au frittage de l'alumine et du titane

Le titane a été fritté seul afin de pouvoir comparer son comportement au frittage à celui de l'alumine Baikowski (déjà présenté figure 2.3).

Le cycle en température est le même que pour l'alumine Baikowski. Le cycle de pression consiste à appliquer 50 MPa pendant la montée en température et une partie du refroidissement (les 20 premières minutes). Le déplacement des pistons au cours de cette dilatométrie est présenté en figure 2.13 pour un échantillon (42,3 g) de diamètre 30 mm et de hauteur finale 13 mm.

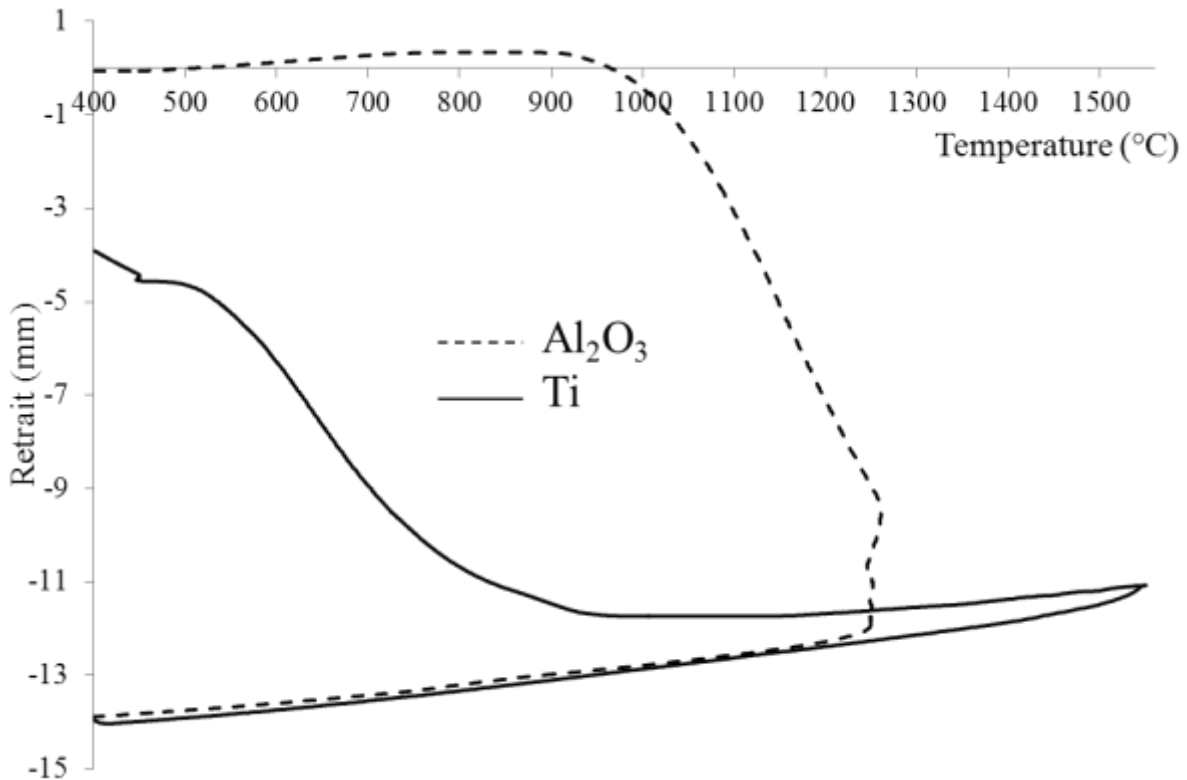


Figure 2.13: Courbes de retrait enregistrées (non corrigées) lors des frittages de la poudre du titane et de l'alumine

La densification du titane débute à 500°C et se termine vers 1150°C. Entre 950°C et 1150°C, le retrait dû à la densification est compensé par la dilatation du système. La courbe de retrait de l'alumine Baikowski indique un début de densification vers 900°C. Le titane termine sa densification lorsque celle de l'alumine débute, il mettra donc, à proximité des interfaces, l'alumine en tension, s'opposant ainsi à sa densification lors du cofrittage de ces deux matériaux.

3.2. Coefficients de dilatation de l'alumine et du titane

Les coefficients de dilatation d'alumine et de titane denses ont été calculés à partir des courbes dilatométriques enregistrées, sous argon, à raison de 10°C/min entre 25 et 1000°C, à l'aide d'un dilatomètre (Netzsch). La figure 2.14 présente l'évolution de ces coefficients de dilatation en fonction de la température.

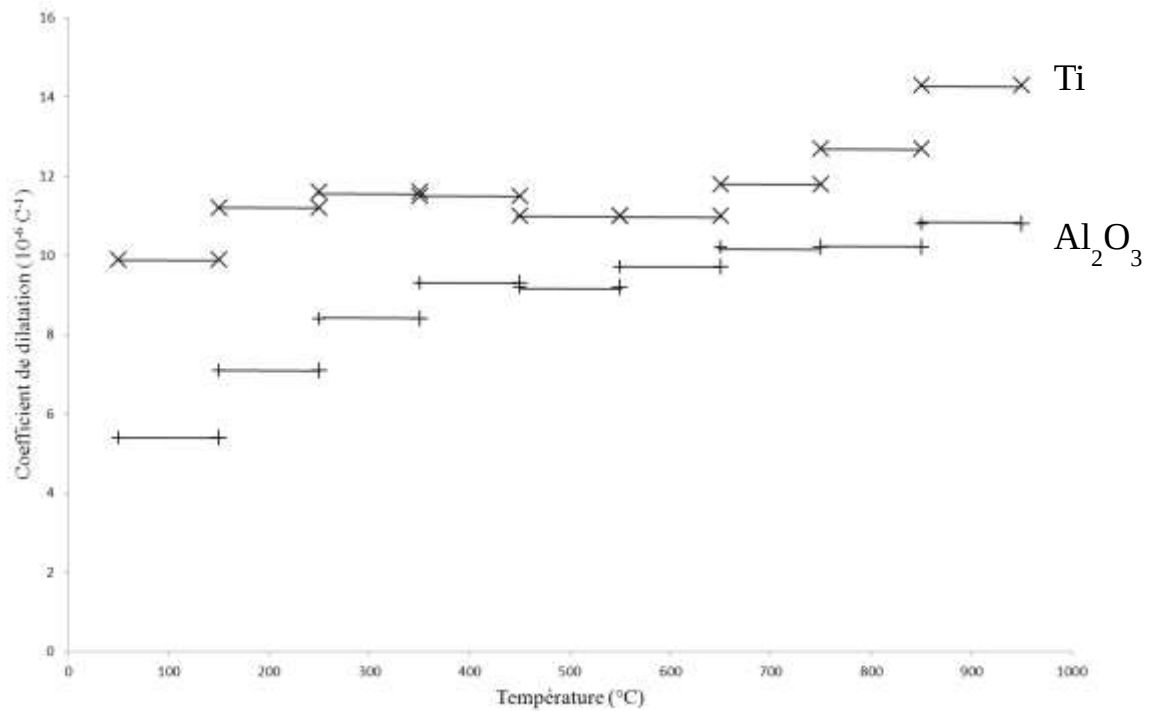


Figure 2.14: Evolution des coefficients de dilatation de l'alumine et du titane denses en fonction de la température

Le coefficient de dilatation de l'alumine varie entre $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ et $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ entre 50 et 950°C. Pour les basses températures, la valeur mesurée ($5,4 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) est similaire à la littérature ($4,6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ à $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ à 20°C). Pour une température élevée, la valeur mesurée ($10,8 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) est légèrement supérieure à la littérature ($8,1 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ [107] à $9,8 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ [198] à 1000°C). Le coefficient de dilatation du titane varie entre $9,9 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ et $14,3 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ entre 50 et 950°C. Pour le titane, quelle que soit la température, le coefficient de dilatation est plus élevé que celui de la littérature ($8,6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ et $11,6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ à 20 et 1000°C respectivement [199]). Le différentiel de coefficients de dilatation est plus élevé que prévu et peut s'expliquer par la moins bonne pureté de notre titane fritté par SPS à 1250°C pendant 10 min.

4. Conclusions

Les travaux évoqués dans ce chapitre ont permis d'une part de sélectionner une alumine et d'autre part de caractériser la phase métallique, résultant d'un frittage dans les mêmes conditions (1250°C , $50^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$, 10 min, 50 ou 70 MPa) que l'alumine retenue (Baikowski). Au vu des résultats, les propriétés recherchées pour les phases céramique et métallique ne sont pas toujours obtenues. Les aluminas répondent plus facilement aux spécifications avec des duretés supérieures à 1850 HV. En revanche, le titane n'est absolument pas ductile compte tenu des éléments carbone et oxygène qu'il contient en très grande quantité.

CHAPITRE III

Elaboration de MGFs à base
de Al_2O_3 et de Ti

Ce chapitre sera consacré à l'élaboration de MGFs composés d'alumine et de titane. L'épaisseur de la céramique, fixée à 13 mm dans le chapitre 2 lorsqu'elle était étudiée seule, varie entre 3 et 7 mm dans la suite du travail. Elle a été redéfinie par rapport au cahier des charges imposé par les applications visées. En effet, d'après des travaux menés chez Nexter Systems, cet ordre de grandeur d'épaisseur serait suffisant pour arrêter un des deux projectiles étudiés. Dans ce chapitre, une épaisseur de 6 mm est retenue. L'épaisseur de céramique étant divisée environ par deux par rapport au chapitre 2, les hétérogénéités de microstructure seront atténuées compte tenu de plus faibles gradients de densité à cru et thermiques dans l'échantillon. Pour réaliser ces échantillons moins épais, l'outillage a été changé par rapport au chapitre 2. La matrice de hauteur 120 mm a été remplacée par une matrice de hauteur 50 mm. Les pistons D30H50 ont été conservés mais les têtes de piston ont été supprimées. Ce changement d'outillage impliquera de réajuster les paramètres de frittage. Concernant le titane, une épaisseur de 1,5 mm a été initialement choisie de façon à conserver le même ratio d'épaisseur céramique/métal que dans la thèse de C. Morin (15 mm Al_2O_3 / 4 mm Al) [1] mais son épaisseur pourra varier selon les échantillons. La stratégie d'élaboration dans ce chapitre est de partir de l'assemblage basique Al_2O_3 /Ti (bicouche) pour proposer des MGFs Al_2O_3 /Ti dont la composition entre les constituants varie graduellement. Avant d'être utilisés dans les MGFs, les mélanges Al_2O_3 /Ti ont été étudiés (frittabilité, réactivité et propriétés mécaniques). Compte tenu du faible écart de températures de fusion entre l'alumine et le titane, tous les échantillons seront réalisés par cofrittage.

1. Réalisation du bicouche Al_2O_3 /Ti

Le changement d'outillage ainsi que de géométrie d'échantillon impliquait que les paramètres de frittage définis dans le chapitre 2 pour le frittage de l'alumine soient réajustés parce que la distribution en température avait changé. L'alumine Baikowski était frittée à 1250°C pendant 10 min sous 50 MPa dans la matrice de hauteur 120 mm. Dans ces conditions, la céramique (hauteur finale 13 mm) était dense à 98,7% avec une taille de grains de 0,6 μm en moyenne. Dans la matrice de hauteur 50 mm, l'alumine Baikowski sera dorénavant frittée à 1250 °C pendant 10 min sous 70 MPa, pour produire des céramiques (hauteur finale 6 mm) denses à 99,9 $\pm$ 0,1% et avec une taille de grains de 0,7 $\pm$ 0,2 μm . Dans ces mêmes conditions, les plots (hauteur finale 13 mm) n'étaient denses qu'à 99,5 $\pm$ 0,1%. Ces conditions de frittage sont celles qui seront utilisées pour le cofrittage des poudres d'alumine et de titane dans ce chapitre.

Le lit de poudre de titane est versé sur le lit de poudre d'alumine, qui n'a pas été tassé mais simplement aplani. L'ensemble est ensuite fritté selon les conditions citées précédemment. L'échantillon obtenu est fortement endommagé même avant découpe, avec une rupture dans la céramique à environ 1 mm de l'interface comme le montre la figure 3.1.



Figure 3.1: Photo du bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$

Cette rupture résulte d'une fissuration en calotte, typique des assemblages de deux matériaux ayant des coefficients de dilatation différents (dans notre cas, différentiel de $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ entre 50 et 150°C). En revanche, l'échantillon ne présente pas de délamination malgré des domaines de frittage de l'alumine et du titane disjoints. La déformation plastique de la phase métallique à chaud qui permet d'accommoder et/ou de relaxer les contraintes ainsi que la pression appliquée tout au long du cycle de frittage peuvent expliquer l'absence de délamination dans ce type de système.

La simulation numérique via la méthode des éléments finis a été utilisée pour déterminer dans cet échantillon les distributions de contraintes (Patran).

Chaque couche est modélisée en 2D avec un comportement élastique linéaire homogène, caractérisé par un coefficient de dilatation, une conductivité thermique et un module d'élasticité constants sur le ΔT appliqué. Les contraintes mécaniques principales (S_{11} et S_{22}) et la contrainte S_{12} sont calculées en régime stationnaire, en appliquant un ΔT de 100°C et une pression de 70 MPa sur le métal. L'alumine étant fragile, la contrainte principale maximale est choisie comme critère de rupture.

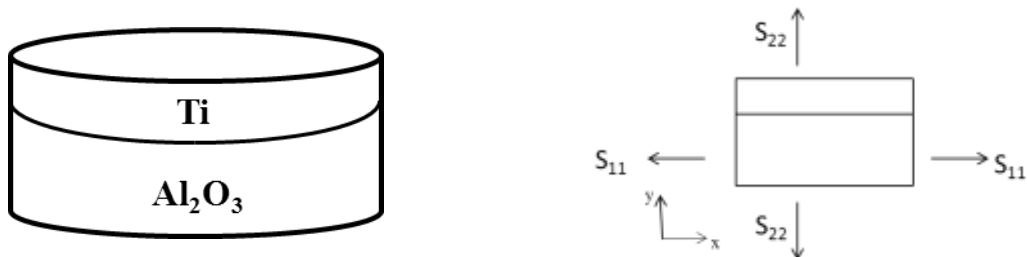


Figure 3.2: Représentation des contraintes

Au refroidissement, le titane va se contracter davantage que la céramique. Les deux matériaux étant liés à l'interface (égalité des déformations parallèles à l'interface), chaque couche ne pourra pas se contracter librement et subira des contraintes d'équilibre de la couche adjacente (figure 3.3). Le titane subit globalement une traction radiale tandis que la couche céramique sera soumise à une compression radiale. Cette distribution des contraintes est favorable à la résistance des céramiques.

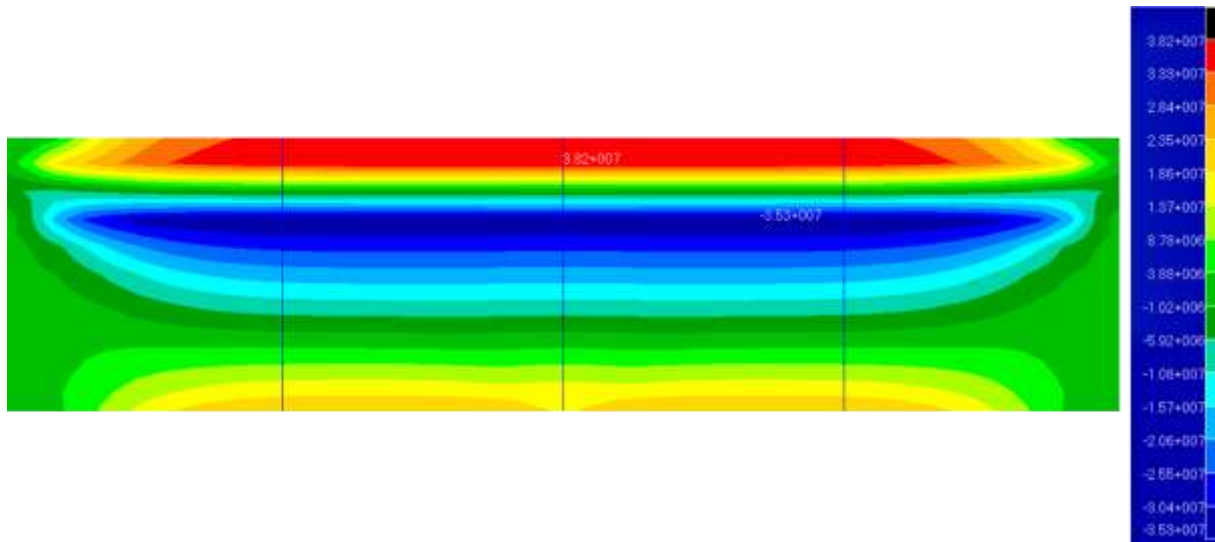
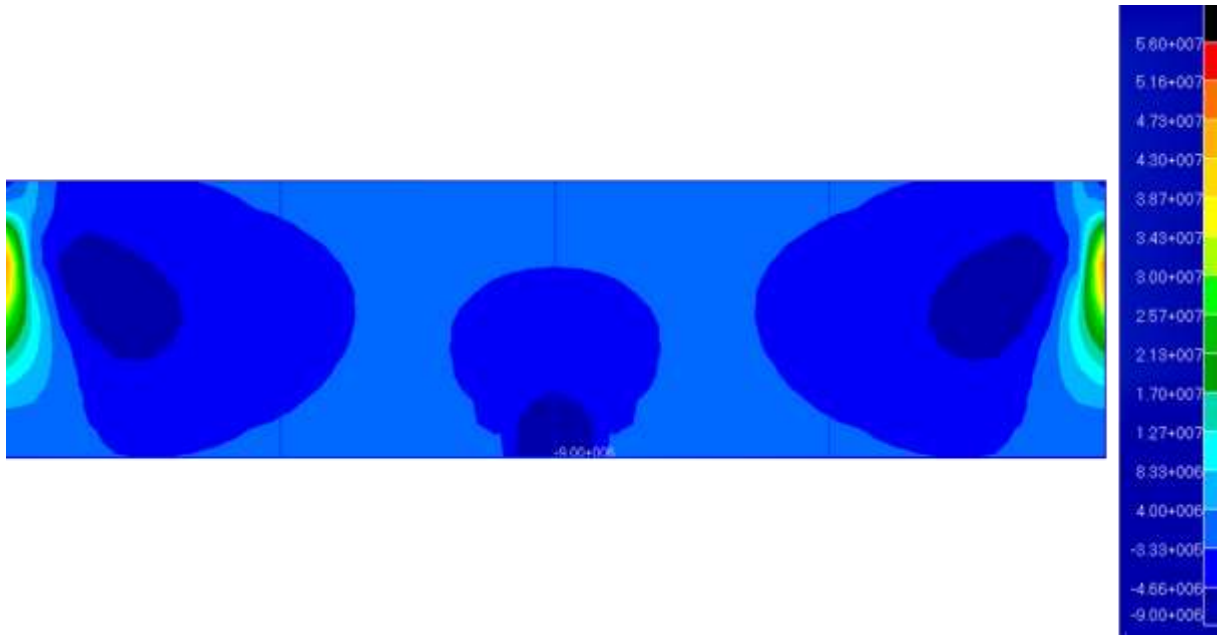


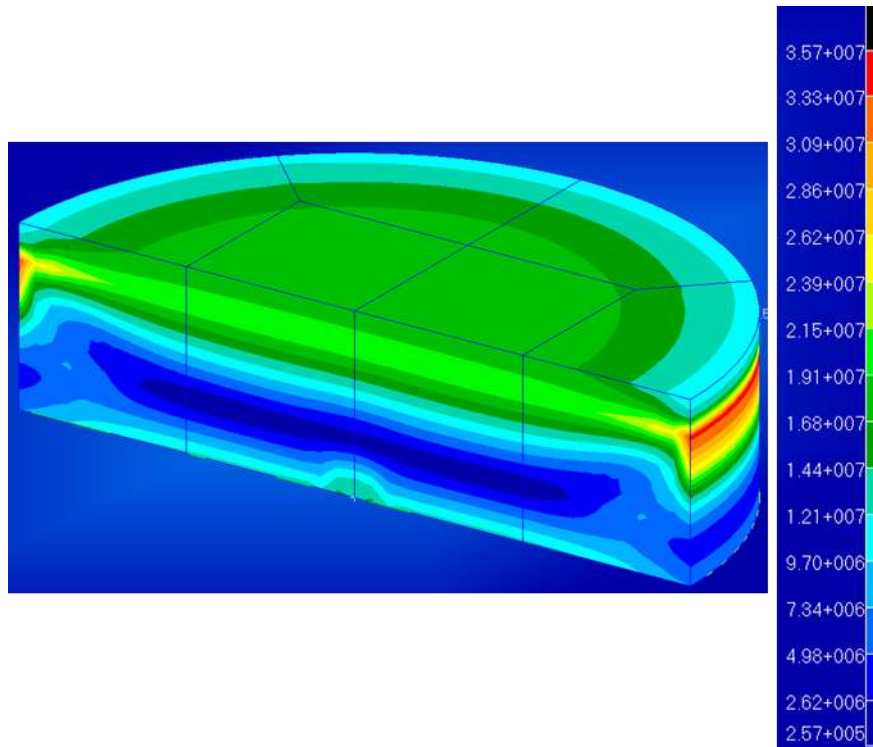
Figure 3.3: Distribution des contraintes S_{11} pour la configuration $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ (1,5 mm)

Toutefois, les contraintes radiales de compression tendent à évoluer en tension quand on s'approche de la surface libre. Cette évolution des contraintes s'explique par la dissymétrie de l'empilement, la contraction de la couche métallique (ductile) provoque une flexion de la couche céramique. Cette flexion se combine à la contrainte de compression issue de la contraction différentielle des deux couches. La superposition des contraintes de compression et celles de flexion génère un gradient de contrainte dans l'épaisseur, tendant à mettre la surface de la céramique en tension.

La condition de bord libre provoque une annulation des contraintes radiales S_{11} issues de la contraction thermique différentielle entre la céramique et le métal. Or, d'après les équations d'équilibre des milieux solides continus, la variation brutale des contraintes radiales près de l'interface, doit être compensée par un gradient des autres composantes S_{22} et S_{12} à proximité du bord libre du disque. (figure 3.4) La discontinuité des caractéristiques des matériaux à l'interface engendre une forte intensité de ces contraintes. Les fissures observées dans l'alumine près de l'interface sont engendrées par les contraintes axiales S_{22} issues de l'équilibre des contraintes à l'interface, à proximité du bord libre du disque.



a)



b)

Figure 3.4: Distribution des contraintes a) S_{22} et b) S_{12} pour la configuration $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ (1,5 mm)

Dans la littérature, certains auteurs préconisent une vitesse de refroidissement lente pour réduire les contraintes résiduelles [114,225,226]. Cai et al. sont ainsi parvenus à réduire le nombre de fissures dans leurs multicouches $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ en remplaçant un refroidissement naturel ($200^\circ\text{C}/\text{min}$ à 1530°C et $10^\circ\text{C}/\text{min}$ à 1000°C) par un refroidissement contrôlé à

3°C/min [114]. Dans notre étude, la vitesse de refroidissement est de 50°C/min pour un refroidissement naturel et peut être abaissée jusqu'à 5°C/min (vitesse minimale accessible avec la machine). Deux bicouches ont été réalisés avec des vitesses de refroidissement de 20 et 5 °C/min respectivement. Les échantillons restent fortement endommagés (fissure en calotte) même avant découpe.

Pour relaxer les contraintes dans des céramiques obtenues par frittage sous charge, il arrive qu'un recuit soit effectué [227,228]. Il consiste en un palier à haute température de 10 min à 1000°C pour une température de frittage de 1130°C à 1230°C. La pression est alors relâchée pendant le refroidissement. Dans notre cas, le relâchement de la pression à la fin du palier, avant que le refroidissement ne débute, ne permet pas d'éviter l'endommagement du bicouche, de même que réduire l'épaisseur de titane à 0,5 mm.

Compte tenu de ces observations, il est inutile de relâcher la pression et d'augmenter le temps de refroidissement. Pour réduire les contraintes résiduelles, le bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ sera donc remplacé par un concept MGF, qui requiert d'insérer un gradient de composition entre l'alumine et le titane.

2. Etude préliminaire à l'élaboration de MGFs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$

L'intercalaire entre l'alumine et le titane le plus « intuitif » est le mélange de ces deux constituants. Ainsi, l'intercalaire aura des propriétés intermédiaires entre celles de l'alumine et celles du titane. Cet intercalaire pourra être monocouche voire multicouche pour avoir une évolution plus graduelle des propriétés.

2.1. Préparation des mélanges

Avant mélangeage des poudres d'alumine (Baikowski) et de titane, leurs distributions granulométriques respectives ont été déterminées à l'aide du granulomètre Mastersizer 2000 (Malvern), sans sonication, dans l'eau (figure 3.5). Pour l'alumine, l'hexametaphosphate de sodium a été ajouté comme dispersant.

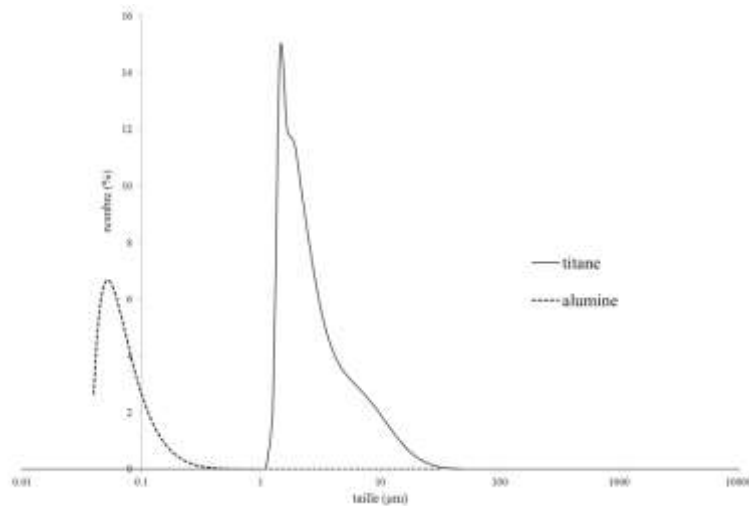


Figure 3.5: Distributions granulométriques des poudres de titane et d'alumine

La distribution granulométrique de la poudre de titane est large (de 1 à 40 μm). Mais elle est majoritairement constituée de particules de 1,7 à 2 μm . L'alumine, quant à elle, présente une distribution granulométrique resserrée autour de 50 nm. Cette différence de granularité à laquelle vient s'ajouter un écart de densité ne facilitera pas le mélangeage de ces deux poudres.

Les mélanges $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ (une trentaine de grammes) ont été obtenus par mélangeage des poudres commerciales, pendant 4 h au turbula en voie sèche (Willy A. Bachofen Turbula T2F Schatz system), en présence de 6 billes de zircone de 12,5 mm de diamètre. Le temps de mélangeage choisi semble suffisant pour assurer une bonne homogénéité du mélange. Les compositions chimiques de ces mélanges sont données par la suite en pourcentages massiques. Une correspondance entre pourcentage massique et pourcentage volumique est reportée en annexe 4.

2.2. Caractérisation des frittés

Les mélanges, dont la teneur en titane varie de 10 à 70% en masse, ont été frittés à 1250°C pendant 10 min sous 70 MPa en vue de caractériser ces matériaux composites qui formeront les futures couches des MGFs. Les épaisseurs finales visées des échantillons sont identiques, égales à 6 mm, ce qui représente 18 g environ. Les courbes dilatométriques obtenues pour les différentes compositions sont rassemblées sur la figure 3.6.

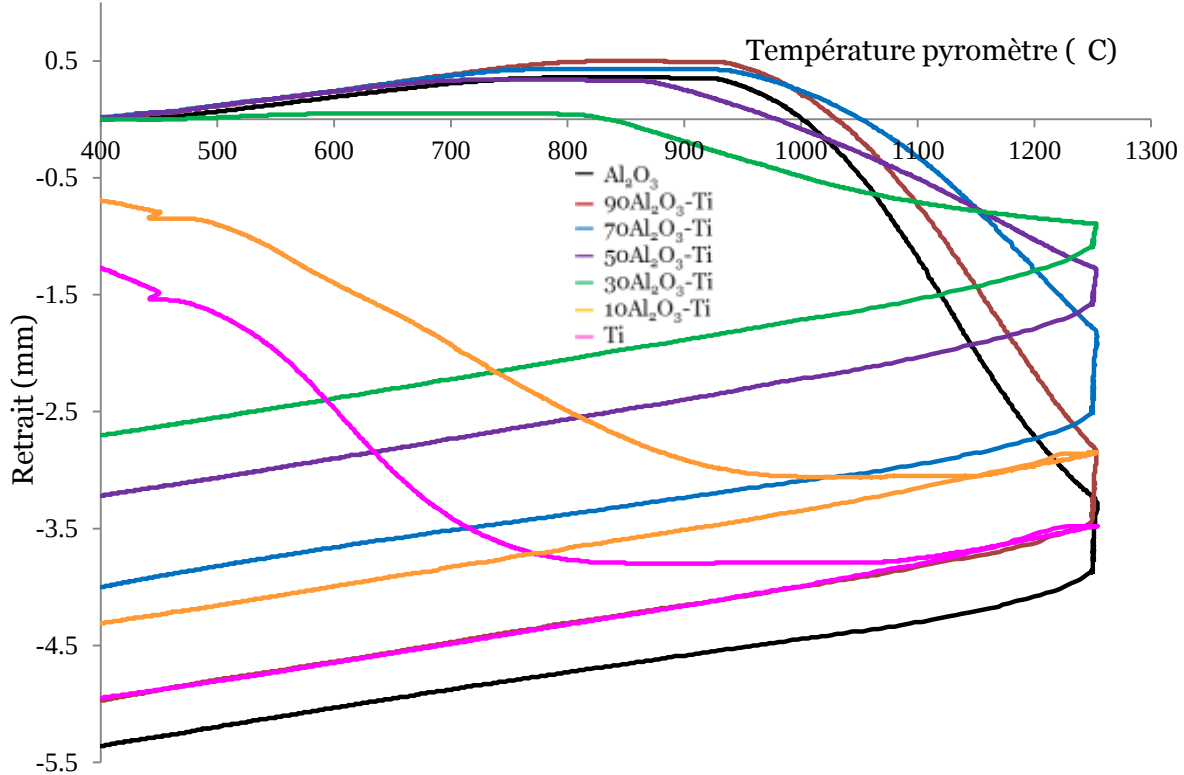


Figure 3.6: Courbes de retrait (non corrigées) enregistrées lors du frittage des mélanges Al_2O_3 -Ti

Pour de faibles quantités de titane (10 et 30%), les composites ont des températures de début de frittage identiques à celles de l'alumine. En revanche, pour les teneurs élevées en titane (50 à 90%), les composites frittent plus tôt que l'alumine pure (65°C à $\approx 450^\circ\text{C}$). Le composite $90\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti présente la même cinétique de frittage que celle de l'alumine. Pour les autres compositions, la cinétique de frittage diminue quand la teneur en titane augmente. Dans le composite à 30% mass. de titane, la phase métallique interfère avec les mécanismes de densification de l'alumine conduisant ainsi à une certaine inhibition de la cinétique du frittage. Lorsque la fraction métallique atteint 70%, le frittage est contrôlé par la phase métallique.

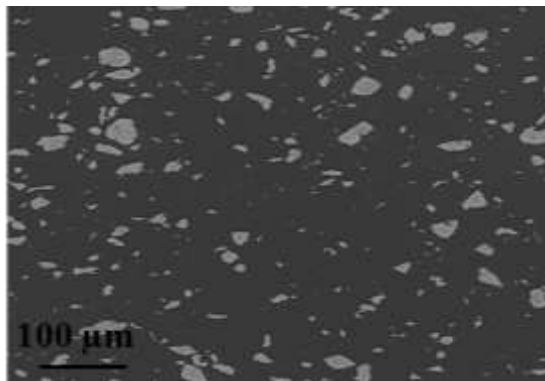
Le tableau 3.1 récapitule les densités obtenues par poussée d'Archimède sur ces échantillons (30 mm de diamètre et 6 mm de haut). La densité théorique de chaque mélange est calculée à partir de la loi des mélanges. Cette loi ne prend pas en compte une réactivité éventuelle entre les phases.

Composition	Densité relative (%)
Al_2O_3	99,9±0,1
90 Al_2O_3 -Ti	100±0,1
70 Al_2O_3 -Ti	97,9±0,1
50 Al_2O_3 -Ti	98,9±0,1
30 Al_2O_3 -Ti	100±0,1

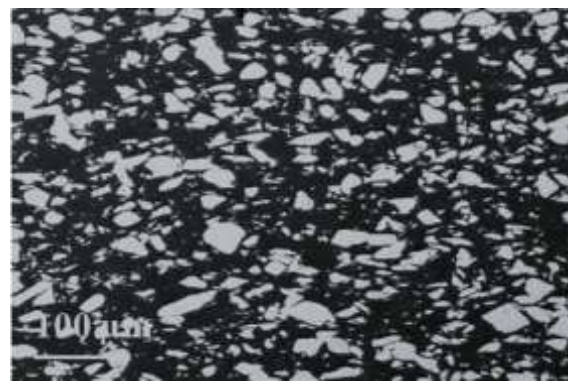
Tableau 3.1: Densités des composites déterminées par poussée d'Archimède

Les composites ayant globalement une densité supérieure à 98%, l'ensemble des compositions peut donc être retenu pour la suite et entrer dans la construction du gradient. Les composites les moins denses contiennent 30 et 50 % en masse de titane. Cela correspond aux échantillons dont la cinétique de frittage de la phase céramique est inhibée par la phase métallique (70 Al_2O_3 -Ti) et inversement (50 Al_2O_3 -Ti) d'après les courbes dilatométriques.

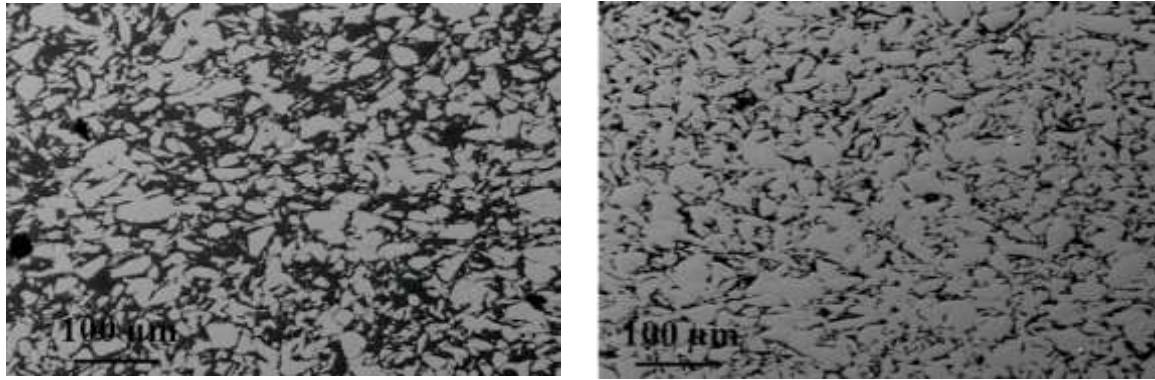
Les échantillons ont été polis et observés au MEB en mode électrons rétrodiffusés pour caractériser la répartition des deux phases (figure 3.7). Les disques de polissage utilisés sont les mêmes que pour l'alumine (voir annexe 3). En revanche, un polissage manuel avec des temps plus courts a été préféré pour éviter le beurrage du métal sur la céramique.



a)



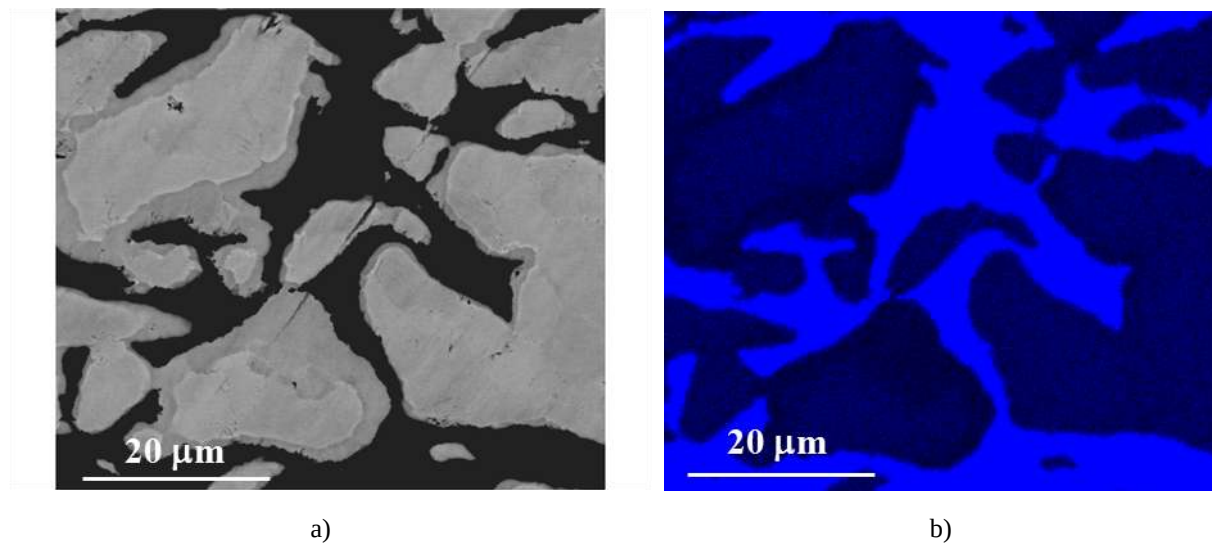
b)



c) d)
*Figure 3.7: Observation MEB des composites frittés à 1250°C en mode électrons rétrodiffusés
a) 90 Al_2O_3 -Ti, b) 70 Al_2O_3 -Ti, c) 50 Al_2O_3 -Ti et d) 30 Al_2O_3 -Ti (le titane apparaît en blanc)*

Malgré une différence importante de granularité des poudres, les phases titane et alumine sont réparties de manière homogène. Compte tenu de sa finesse, la poudre céramique forme un réseau continu même dans les échantillons très riches en titane.

Une cartographie chimique élémentaire obtenue par EDXS a été réalisée sur l'échantillon 50 Al_2O_3 -Ti (figure 3.8).



a)

b)

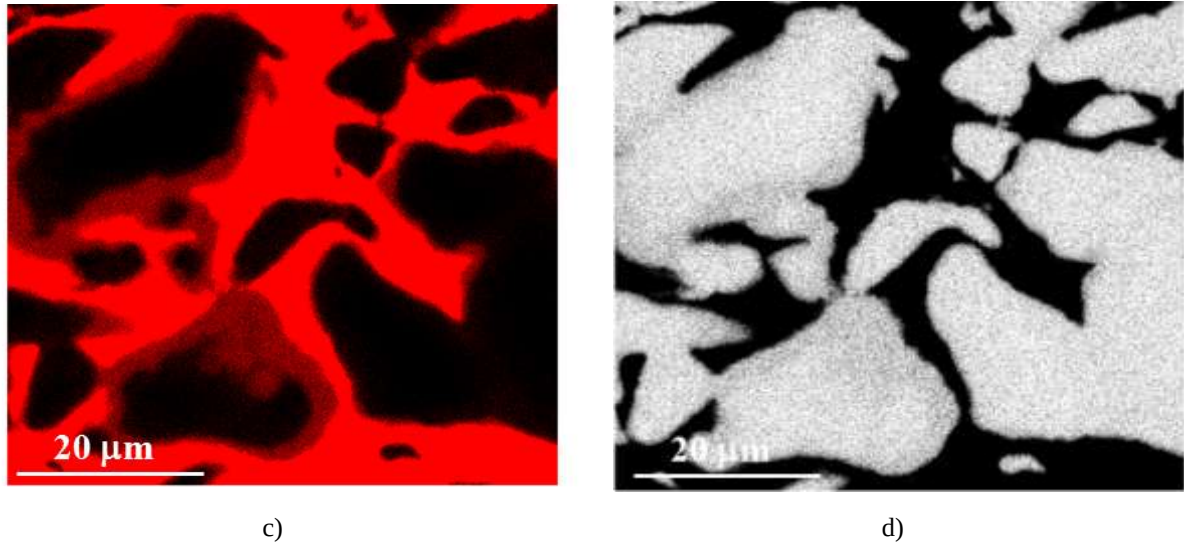


Figure 3.8: a) Observation MEB du composite $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ et cartographies EDX associées des éléments b) oxygène, c) aluminium et d) titane

Ces cartographies montrent clairement que l'aluminium et l'oxygène ont diffusé dans les particules de titane sur plusieurs microns. L'évolution des pourcentages atomiques des éléments titane, aluminium et oxygène a été suivie sur une douzaine de microns en partant de la matrice en alumine (figure 3.9).

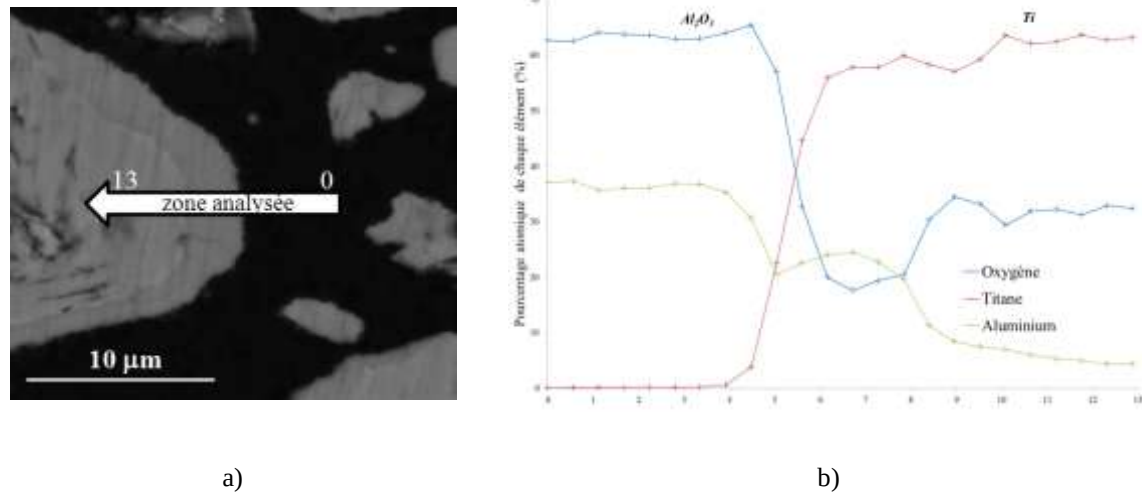
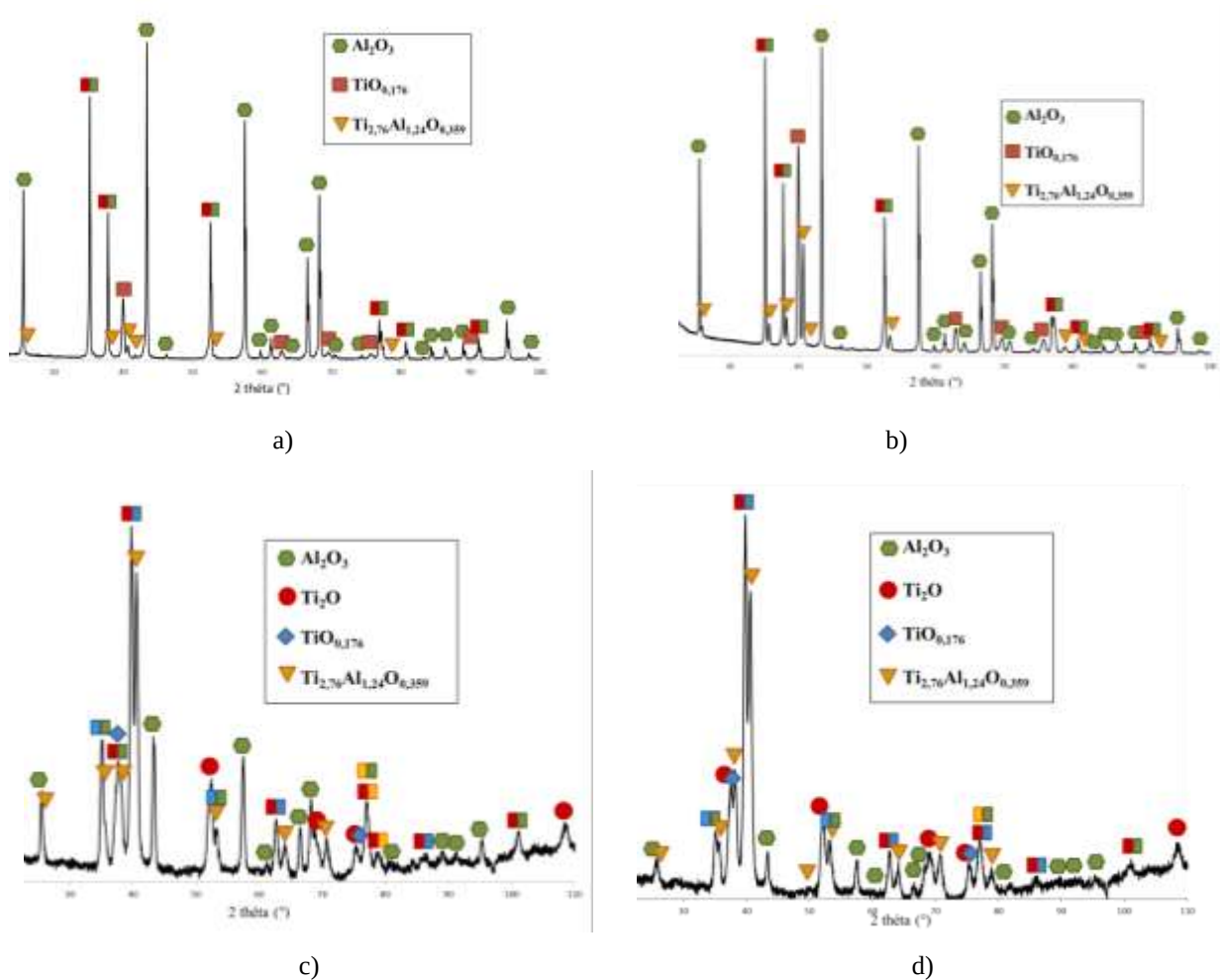


Figure 3.9: a) Observation MEB du composite $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$, b) Evolution des pourcentages atomiques de Al, Ti et O à l'interface entre le titane et l'alumine (représentée par une ligne dans la figure 3.9a)

De 0 à 4 μm , les proportions en aluminium et en oxygène sont constantes et correspondent à celles de l'alumine pure. Entre 4 et 5,3 μm , les pourcentages atomiques de Al et O chutent brutalement. Parallèlement, la teneur en titane augmente. Puis sur 1 μm (de 5,3 à 6,3 μm), le pourcentage de Al se maintient à environ 25% alors que les deux autres continuent d'évoluer (O diminuant et Ti augmentant). Il existe une zone, entre 6,3 et 8 μm , où les trois

concentrations sont stables (58% pour Ti, 24,5% pour Al et 17,5% pour O). Le pourcentage de Ti se maintient à 58% entre 8 et 9 μm , alors que la concentration de Al diminue et celle de O augmente. Au-delà de 9 μm , les teneurs en oxygène et titane sont relativement constantes (62% pour Ti et 32% pour O) alors que la concentration de Al diminue progressivement. Le titane n'a diffusé dans l'alumine que sur 2 μm . En revanche, l'oxygène et l'aluminium ont diffusé dans le titane sur plusieurs microns.

Les frittés ont été analysés par diffraction des rayons X (Inel, XRG3000, radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre) afin d'identifier les nouvelles phases formées (figure 3.10).



*Figure 3.10: Diffractogrammes relatifs aux composites frittés à 1250 °C
a) 90 Al_2O_3 -Ti, b) 70 Al_2O_3 -Ti, c) 50 Al_2O_3 -Ti et d) 30 Al_2O_3 -Ti*

Les analyses ne mettent pas en évidence de titane pur et font apparaître trois nouvelles phases en plus de l'alumine : $\text{Ti}[\text{O}]$ ($\text{TiO}_{0,176}$), Ti_2O et une phase du type $\text{Ti}_3\text{Al}[\text{O}]$ ($\text{Ti}_{2,76}\text{Al}_{1,24}\text{O}_{0,359}$). La proportion de $\text{Ti}_3\text{Al}[\text{O}]$ par rapport à $\text{Ti}[\text{O}]$ et/ou Ti_2O augmente lorsque la fraction massique métallique dans le composite augmente de 10 à 50%. Elle

représente jusqu'à 46%mass. dans le composite $30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$, soit 64%mass. des phases contenant du titane d'après la quantification de phases. Aucun carbure de titane n'est détecté dans les composites.

Dans l'échantillon $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$, les phases identifiées par DRX correspondent à trois des six zones mises en évidence par l'analyse chimique EDX (figure 3.11), aux différences près que la phase $\text{Ti}_3\text{Al}[\text{O}]$ identifiée par DRX ($\text{Ti}_{2,76}\text{Al}_{1,24}\text{O}_{0,359}$) contient moins d'oxygène (8% seulement) et que la phase Ti_2O observée en DRX contiendrait quelques % d'aluminium. La concentration en oxygène est probablement surestimée dans l'analyse chimique élémentaire, compte tenu de l'inévitable présence d'un film d'oxyde en surface des échantillons. Les zones interfaciales (1, 1' et 2) ne sont probablement pas révélées par DRX en raison de leur faible épaisseur et d'un état mal cristallisé.

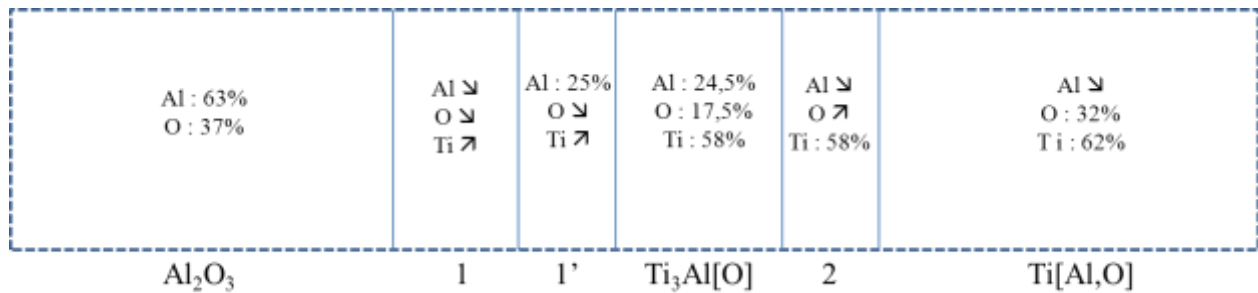


Figure 3.11: Synthèse des résultats d'analyse EDX

Concernant la réactivité entre l'alumine et le titane, la littérature n'est pas toujours unanime. Différentes séquences réactionnelles sont proposées :

- Ti/ α -Ti(O)/ $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [229];
- Ti/ $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [230];
- α -Ti(O,A1)/TiAl(O)/ Al_2O_3 [231];
- Ti/ $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})/\text{TiAl}(\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ [232];
- α -Ti(O)/ $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ [233].

Li et al. ont montré que ces différences de réactivité avaient en partie pour origine l'épaisseur initiale de la couche de titane, qui rend le couple de diffusion fini (si épaisseur de Ti faible) ou infini (si épaisseur de Ti élevée) et qu'elles pouvaient être relativement bien prédites par les sections isothermes du diagramme ternaire Al-Ti-O (à 1100°C par exemple, figure 3.12) [207]. Tous les échantillons constitués d'une source limitée en titane sont en effet caractérisés par la séquence $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{Al}[\text{O}]/\text{Ti}_2\text{O}$ où Ti_2O correspond à une solution solide saturée en

oxygène dans α -Ti et dans laquelle on peut trouver un peu d'aluminium (moins de 5% at.) près de l'interface. En revanche, dans les échantillons constitués d'une source infinie de titane, la séquence comporte encore du titane α pur ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}[\text{O}]/\text{Ti}_3\text{Al}[\text{O}]/\alpha\text{-Ti}[\text{O},\text{Al}]/\alpha\text{-Ti}$). Li et al. expliquent qu'en raison de la diffusion rapide de l'oxygène dans α -Ti et lente de l'aluminium dans α -Ti ou Ti_3Al , le titane est rapidement saturé en oxygène lorsque la source de titane est limitée. Cela a pour conséquence le changement de chemin de diffusion : il ne part plus du titane pur mais d'une solution solide plus ou moins saturée $\alpha\text{-Ti}[\text{O}]$. $\text{TiAl}[\text{O}]$, qui se forme suite à la diffusion de O dans Ti, disparaît dans le cas du couple de diffusion fini parce qu'il réagit avec $\text{Ti}[\text{O}]$ non saturé pour former $\text{Ti}_3\text{Al}[\text{O}]$ et Ti_2O .

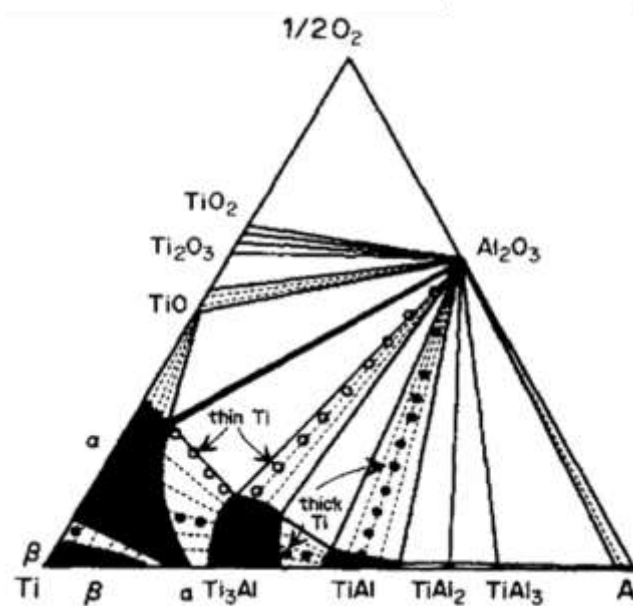


Figure 3.12: Section isotherme du système Ti-Al-O à 1000°C [207]

Pour les quatre compositions étudiées, la séquence réactionnelle observée correspond au cas d'une source de titane limitée comme pouvait le laisser présager nos particules de titane de 40 μm maximum au contact d'alumine.

Dans les échantillons plus riches en titane ($50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ et $30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$), la solution de titane $\text{Ti}[\text{O}]$ est davantage saturée en oxygène (présence de Ti_2O) bien que la distribution granulométrique des particules de titane soit a priori identique dans tous les échantillons. Une température plus importante dans ces échantillons en particulier pourrait expliquer que la saturation ait été atteinte plus rapidement. A partir d'une certaine teneur en titane dans les composites, la phase métallique devient percolante (figure 3.7). Il n'est donc pas exclu que dans le cas d'un frittage SPS, une partie du courant traverse l'échantillon et en raison de l'effet Joule créé, soit à l'origine d'une élévation de température par rapport à la consigne.

La dureté des composites a été mesurée. Pour les composites contenant 40 à 80% en masse de Ti, il est difficile d'obtenir des empreintes exploitables, et ce, quelle que soit la charge testée (1 à 10 kg). Les empreintes sont déformées et des zones sont arrachées. Elles devraient être considérées comme invalides selon les normes existantes. Elles seront (celles obtenues avec une charge de 2 kg) cependant exploitées pour avoir un ordre de grandeur. Les duretés sont rassemblées figure 3.13.

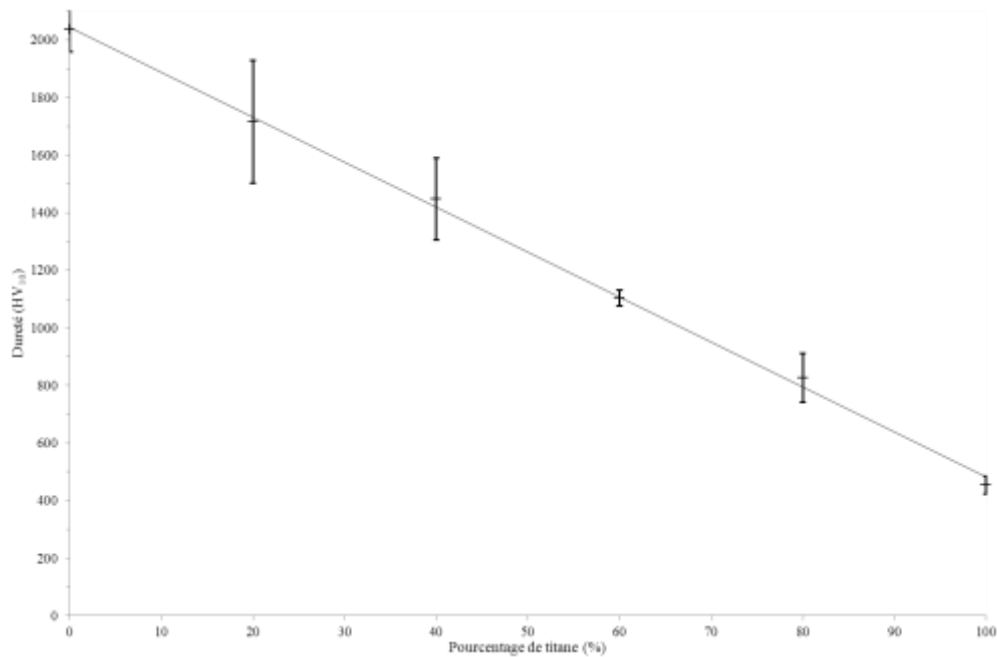
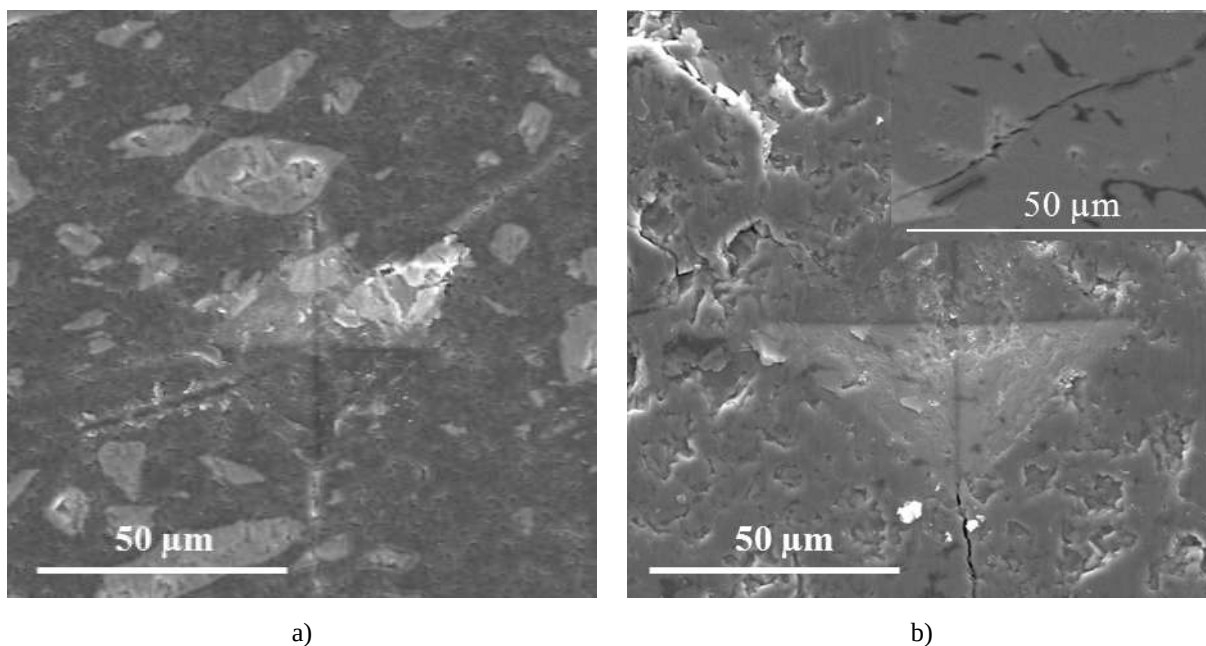


Figure 3.13: Duretés mesurées dans les composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$

La dureté du composite diminue linéairement avec l'augmentation du pourcentage de titane. Les écart-types de mesure sont plus élevés dans les composites pauvres en titane. La phase titane très grossière y est de fait mal répartie. L'empreinte étant relativement petite par rapport à la taille des particules de titane (figure 3.14), la probabilité que l'empreinte englobe une particule de titane est plus faible quand le taux de titane diminue.



*Figure 3.14: Observations MEB de deux empreintes de dureté dans les composites
a) $80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ et b) $20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$*

Tous les composites présentent des fissures aux extrémités des empreintes, caractéristiques d'un comportement fragile. La ténacité qui n'a pas été calculée, dépend de la liaison entre la phase métallique et la phase céramique dans un composite. Si elles sont trop fortement liées, il n'y aura pas de décohésion et seule la phase métallique au voisinage de la fissure se déformera plastiquement. En revanche, si elles sont trop faiblement liées, la fissure se propagera à l'interface et la ductilité de la phase métallique contribuera peu au mécanisme de renforcement. Pour que le composite soit tenace, il faut que les deux phases soient liées de manière intermédiaire aux deux cas extrêmes présentés ci-dessus. De nombreux phénomènes affectent l'interface dont les réactions physico-chimiques. Dans notre cas, les phases $\text{Ti}_3\text{Al}[\text{O}]$ et $\text{Ti}[\text{Al},\text{O}]$ se forment. L'insertion d'oxygène dans le titane rend ce dernier moins apte à se déformer plastiquement [234]. L'intermétallique Ti_3Al est quant à lui fragile [235]. Il a une résistance en traction comprise entre 800 et 1140 MPa et un allongement à la rupture compris entre 2 et 7% [236] et l'insertion d'oxygène dans cette phase vient accroître sa fragilité [234]. D'après les analyses DRX, la quantité de $\text{Ti}_3\text{Al}[\text{O}]$ est relativement élevée dans les composites riches en titane (46%mass. dans $30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$). Les composites les plus riches en titane seraient donc a priori les plus fragiles.

Dans cette partie, deux aspects sont à retenir pour la suite de l'étude. Toutes les compositions $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ peuvent être densifiées. Cependant, la réactivité entre l'alumine et le titane réduit la ténacité des composites.

2.3. Cofrittage des mélanges Al_2O_3 -Ti avec la poudre d'alumine

Dans cette partie, chacun des mélanges pulvérulents Al_2O_3 -Ti a été cofritté avec un lit de poudre d'alumine. L'épaisseur théorique du composite Al_2O_3 -Ti est fixée à 1,5 mm, alors que l'épaisseur d'alumine est toujours égale à 6 mm. Le but est d'appréhender l'interaction physico-chimique entre ces deux couches et la tenue mécanique du fritté.

Tous les composites adhèrent à l'alumine. Un examen plus approfondi de l'interface a été réalisé au MEB sur le bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ (figure 3.15).

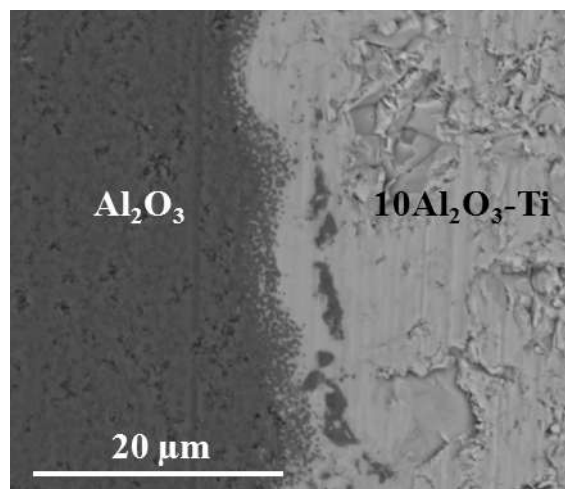


Figure 3.15: Observation MEB du bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$

L'alumine en contact avec le composite semble poreuse sur quelques microns. Sur l'image, la porosité a été comblée avec du titane par beurrage, lors du polissage de l'échantillon. Dans les composites riches en titane ($\geq 70\%$ mass.), le frittage est contrôlé par la phase métallique (cf figure 3.6). Par conséquent, le bicouche est dense bien avant l'alumine. Il la met en tension au voisinage de l'interface lorsqu'il commence à se dilater alors qu'elle est en train de se densifier. Localement, ce composite impose des contraintes qui s'opposent à la densification de l'alumine. La forte adhésion entre les deux couches ne permettait pas de les séparer. Il n'a donc pas pu être vérifié, en mesurant la densité de chaque couche, si le cofrittage avait interféré plus largement sur la densification.

Concernant la tenue mécanique, trois cas de figures ont été observés selon la composition du composite, comme le montre la figure 3.16.

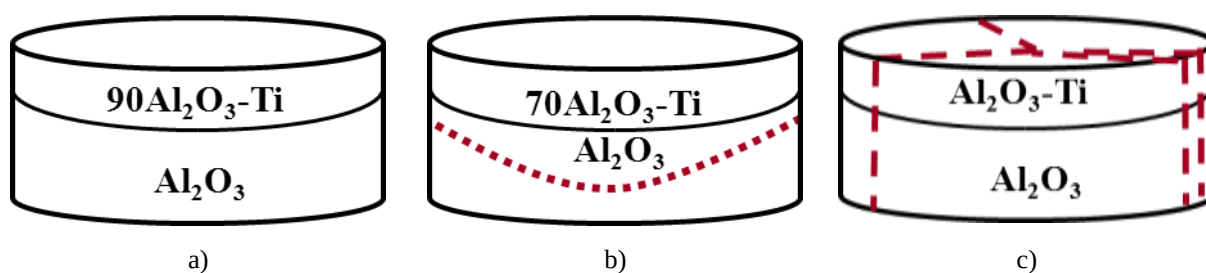


Figure 3.16: Aspect des échantillons
a) 90Al₂O₃-Ti, b) 70Al₂O₃-Ti et c) 50Al₂O₃-Ti, 30Al₂O₃-Ti et 10Al₂O₃-Ti

Pour une faible teneur en titane dans le composite, le bicouche reste intègre (figure 3.16a). Après découpe à la scie diamantée, l'observation à l'œil nu puis au MEB de la tranche confirme l'absence de fissures. Quand la teneur en titane augmente, une fissure en calotte ou des fissures perpendiculaires à l'interface apparaissent dans l'échantillon (figure 3.16b et c). Les fissures transverses s'initient dans le composite et se propagent dans la céramique.

On considère que la loi des mélanges s'applique aux propriétés physiques des composites Al_2O_3 -Ti, tels que le coefficient de dilatation et le module de Young. Il a d'ailleurs été vérifié que les modules de Young des composites étaient bien intermédiaires entre ceux de l'alumine et du titane. Comme le titane a un coefficient de dilatation plus élevé que l'alumine, les coefficients de dilatation des composites augmentent avec la proportion de titane. Ainsi, au refroidissement, le composite va se contracter davantage que la céramique. Le composite est en traction radiale globalement tandis que la couche céramique est soumise à une compression radiale au voisinage de l'interface. Pour le bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/90\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti, le différentiel de coefficients de dilatation ($0,4 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) est petit puisque la proportion de Ti est faible dans le composite, ce qui peut expliquer l'intégrité de l'échantillon. Pour le bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/70\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti, le différentiel de coefficients de dilatation ($1,2 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) est suffisant pour induire une fissure en calotte comme dans le cas du bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$. A partir d'une teneur en titane de 50%, le mode de fissuration change. Pour les bicouches avec 50, 70 et 90% de Ti, les différentiels de coefficients de dilatation entre l'alumine et les composites ont significativement augmenté ($2,2 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ à $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ selon les composites) mais les contraintes résiduelles n'induisent pas une fissuration en calotte dans la céramique. Ces composites sont en traction au refroidissement comme le titane ou les autres composites. Cependant à la différence de ces derniers, ils sont plus fragiles en raison de la présence significative de $\text{Ti}_3\text{Al}[\text{O}]$ [237]. De la céramique ou du composite, tous deux fragiles, c'est celui globalement en tension dans lequel s'initient les fissures.

3. Réalisation de MGFs Al_2O_3 / Ti

Les lits de poudres sont empilés les uns au-dessus des autres dans la matrice sans compaction à la presse à main entre deux couches, avec la poudre la plus riche en céramique en-dessous et la poudre la plus riche en métal au-dessus (figure 3.17). La surface de chaque lit de poudre est aplanie manuellement à l'aide d'un piston, avant de déposer le suivant.

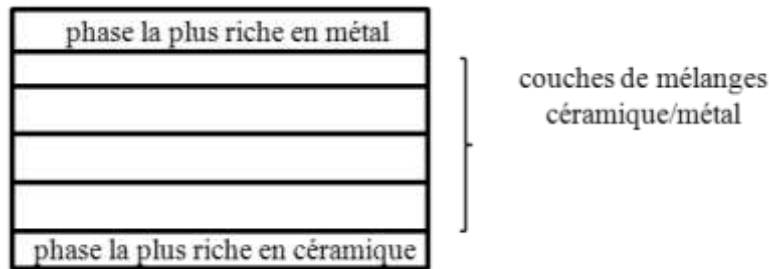


Figure 3.17: Empilement des couches

L'ensemble est ensuite fritté par SPS de façon à obtenir des échantillons de diamètre 30 mm avec une épaisseur finale d'alumine de 6 mm. L'épaisseur totale des couches contenant du titane varie entre 1,5 mm et 2,5 mm.

3.1. MGFs avec intercalaire monocouche (MGFs 3 couches)

La composition retenue pour l'intercalaire monocouche a été $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$, car c'est la seule composition cofrittée avec l'alumine qui ne faisait pas apparaître de fissures (calotte ou transverse) dans le bicouche. Le mélange a été fritté entre un lit de poudre d'alumine et un lit de poudre de titane. L'épaisseur totale « intercalaire + métal pur » est de 1,5 mm pour une épaisseur de céramique de 6 mm. Ainsi, l'intercalaire a une épaisseur théorique de 0,5 à 1 mm. Deux MGFs ont été fabriqués en faisant varier l'épaisseur d'intercalaire.

Les épaisseurs des couches ont été vérifiées au MEB, sur une tranche le long du diamètre sauf celle de l'alumine. Comme elle constitue la partie majeure de l'échantillon, sa mesure n'est pas indispensable. Il est plus difficile d'avoir une épaisseur régulière de titane (généralement, moins épais sur les bords) car c'est la dernière couche déposée. Le titane, plus ductile, épouse lors de la compaction la forme du creux laissée par les couches inférieures plus dures dont les bords a fortiori sont moins bien tassés sont plus épais (figure 3.18).

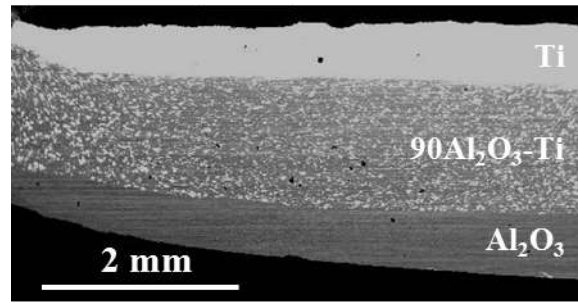


Figure 3.18: Observation MEB du MGF Ti/90Al₂O₃-Ti/Al₂O₃

Un bon accord entre valeurs théoriques et expérimentales a été trouvé. Pour des épaisseurs théoriques de 1 mm (intercalaire) et 0,5 mm (titane), il a été mesuré $1,1 \pm 0,02$ mm pour l'intercalaire et de $0,7 \pm 0,1$ mm respectivement.

Après découpe à la scie, une fissuration en calotte dans l'alumine est mise en évidence dans les deux configurations (figure 3.19). Quelle que soit l'épaisseur d'intercalaire, la céramique est endommagée.

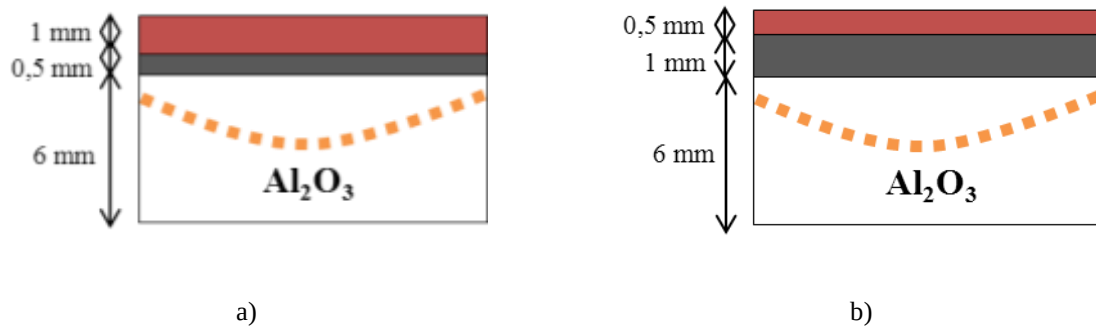


Figure 3.19: Aspect des échantillons Ti/90Al₂O₃-Ti/Al₂O₃ pour une épaisseur d'intercalaire a) 0,5 mm et b) 1 mm

Dans ces deux MGFs, le composite est globalement mis en tension par l'alumine mais est globalement mis en compression par le titane. Le différentiel de coefficient de dilatation entre le titane et le composite 90Al₂O₃-Ti est le plus grand des deux dans ce système. Par conséquent, les contraintes de compression l'emportent probablement dans le composite. En revanche, l'alumine est soumise à un gradient de contrainte dans l'épaisseur, tendant à mettre sa surface libre en tension, comme dans le tricouche Al₂O₃/Ti.

Un intercalaire sous forme de monocouche Al₂O₃-Ti ne suffit donc pas à réduire les contraintes résiduelles.

3.2. MGFs avec intercalaire multicouche (MGFs 6 à 11 couches)

Pour limiter la génération de contraintes résiduelles, des MGFs ont été élaborés avec une composition plus progressive, c'est-à-dire en augmentant le nombre de couches. Deux intercalaires multicouches ont été testés, l'un comprenant 4 couches de composite (figure 3.20a) et l'autre 9 couches (figure 3.20b). L'épaisseur totale de ces échantillons est légèrement supérieure aux précédents pour faciliter la mise en œuvre.

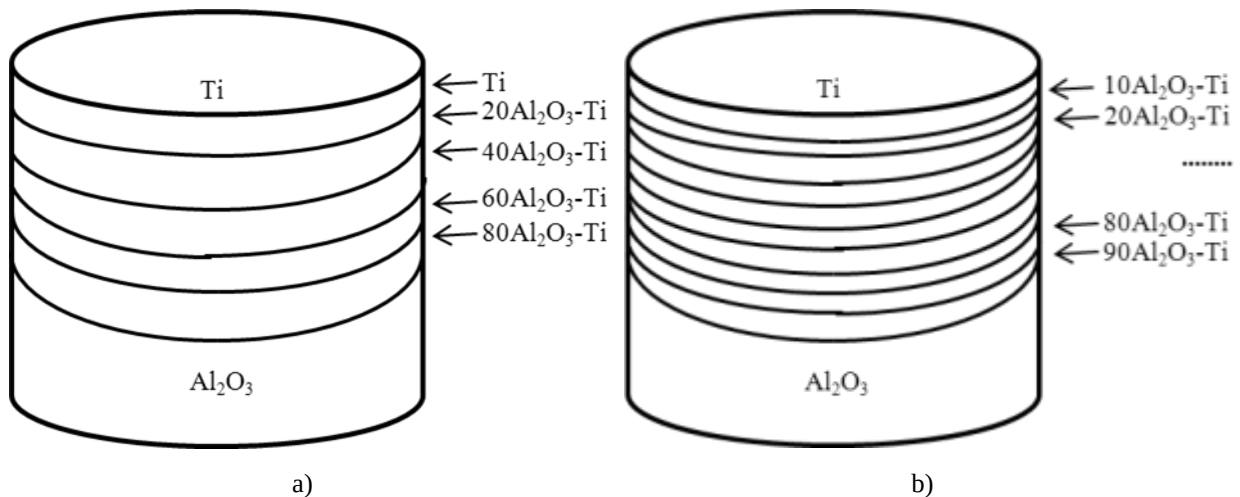


Figure 3.20: Composition des MGFs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ dont l'intercalaire est divisé en a) 4 couches et b) 9 couches

Dans l'intercalaire comprenant 4 couches, les proportions varient de 20 à 80% en masse de Ti par tranche de 20%. Chaque couche a une épaisseur théorique de 0,5 mm, l'épaisseur totale de métal+intercalaire est donc de 2,5 mm. Pour l'intercalaire avec 9 couches, l'épaisseur de chaque couche a été divisée par deux (0,25 mm au lieu de 0,5 mm) pour maintenir l'épaisseur totale métal+intercalaire à 2,5 mm.

Après découpe à la scie, les MGFs ont été observés au MEB. Seuls les clichés MEB du MGF - 6 couches sont présentés figures 3.20 et 3.21 compte tenu que les mêmes observations ont été faites sur les deux MGFs.

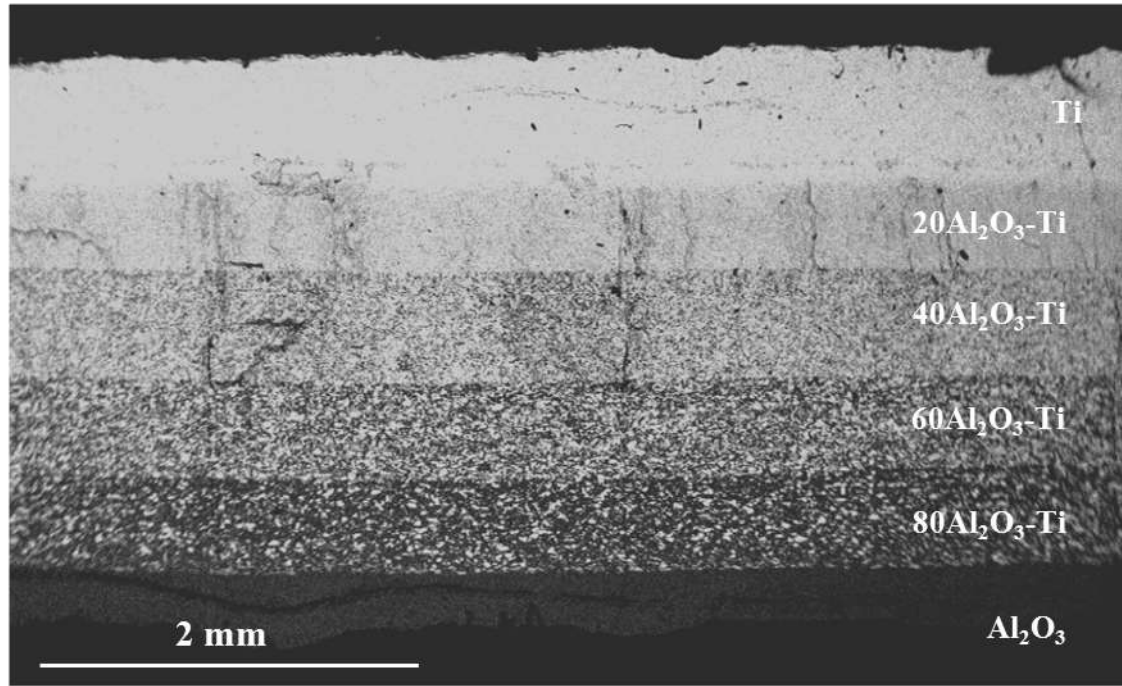


Figure 3.21: Observation MEB du MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ (6 couches) fritté à 1250°C en mode électrons rétrodiffusés

L'épaisseur de chaque couche a été mesurée au MEB (tableau 3.2).

Composition de la couche	Epaisseur (mm)
$80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$	$0,51 \pm 0,02$
$60\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$	$0,51 \pm 0,03$
$40\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$	$0,54 \pm 0,05$
$20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$	$0,46 \pm 0,03$
Ti	$0,72 \pm 0,06$

Tableau 3.2: Epaisseurs des couches intercalaire+métal

Les couches ont une épaisseur qui correspond plutôt bien aux 0,5 mm attendus. On retrouve, comme pour le MGF – 3 couches, une hétérogénéité d'épaisseur plus importante pour le titane.

Par ailleurs, la couche $20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ présente de nombreuses fissures transverses, dont certaines se prolongent dans les autres couches jusqu'à atteindre la couche d'alumine (figure 3.22).

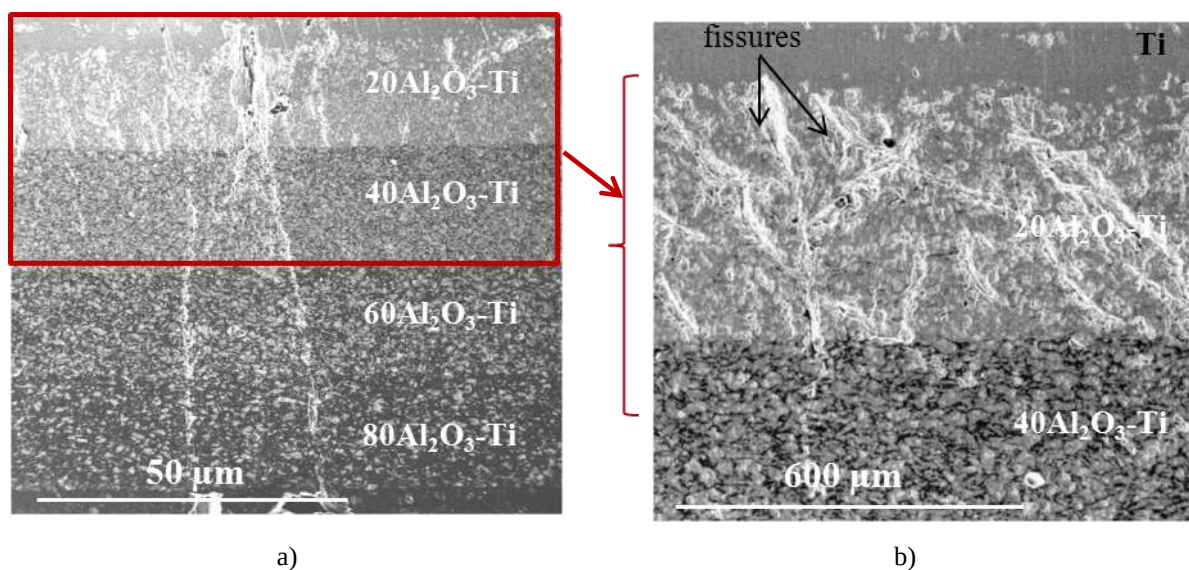


Figure 3.22: Observations MEB du MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ (6 couches) fritté à 1250°C en mode électrons secondaires

Dans le MGF – 11 couches, ces fissures transverses partent du composite $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$. Les fissures ne sont quasiment pas déviées, ce qui témoigne de la bonne adhésion entre les couches. Dans chaque couche de l'intercalaire, des contraintes de compression radiale (imposées par la couche supérieure) et des contraintes de traction radiale (imposées par la couche inférieure) se superposent. Compte tenu des observations faites, il semblerait que les contraintes de traction radiale l'emportent. Les composites les plus riches en titane étant les plus fragiles (proportion de $\text{Ti}_3\text{Al}[\text{O}]$ très élevée), les fissures s'initient dans ces couches.

Dans l'alumine, une fissure est également observée à quelques dizaines de microns de l'interface, parallèlement à celle-ci. Cela ne ressemble pas aux fissures en calotte précédemment vues. Cependant, la flexion de la céramique provoquée par la contraction de la couche de titane est moindre dans ces MGFs compte tenu de l'augmentation par deux, voire par quatre de l'épaisseur de l'intercalaire.

3.3. Conclusion

Les MGFs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, quels que soit le nombre de couches de l'intercalaire, présentent des fissures. Pour diminuer les contraintes résiduelles,

- il faudrait pouvoir faire varier encore plus graduellement la composition chimique des couches. Cependant, le nombre de couches ne peut pas être augmenté davantage, en raison de la difficulté à réaliser de telles couches « très fines ». Il faudrait revoir le mode de remplissage des moules pour être capable de maîtriser des épaisseurs plus faibles.

- ou bien il faudrait être en mesure d'augmenter la ténacité des composites. Pour cela, il faut limiter la réactivité entre l'alumine et le titane.

4. Comment limiter la réactivité au sein des composites ?

Deux voies ont été envisagées pour diminuer la réactivité entre l'alumine et le titane :

- la première a consisté à modifier le cycle de frittage et en particulier en modifiant la rampe de montée en température. Diminuer la température de frittage était une autre option mais comme on le verra dans le chapitre 4, cela impacte trop le degré de densification de l'alumine.
- la seconde, à utiliser d'autres sources de titane, telles que TiH_2 .

Les échantillons préparés dans cette partie sont des bi-couches Al_2O_3 /composite avec des composites qui contiennent entre 30 et 70% masse de Ti (Ti ou TiH_2).

4.1. Influence de la montée en température

La rampe de montée en température a été augmentée à $250^\circ\text{C}/\text{min}$ ou abaissée à $25^\circ\text{C}/\text{min}$ sur une des configurations de la figure 3.16c, les autres paramètres (température de frittage, palier, vitesse de refroidissement, pression) restant inchangés. L'observation MEB de cet échantillon (figure 3.23) révèle l'existence d'une zone de diffusion entre l'alumine et le titane.

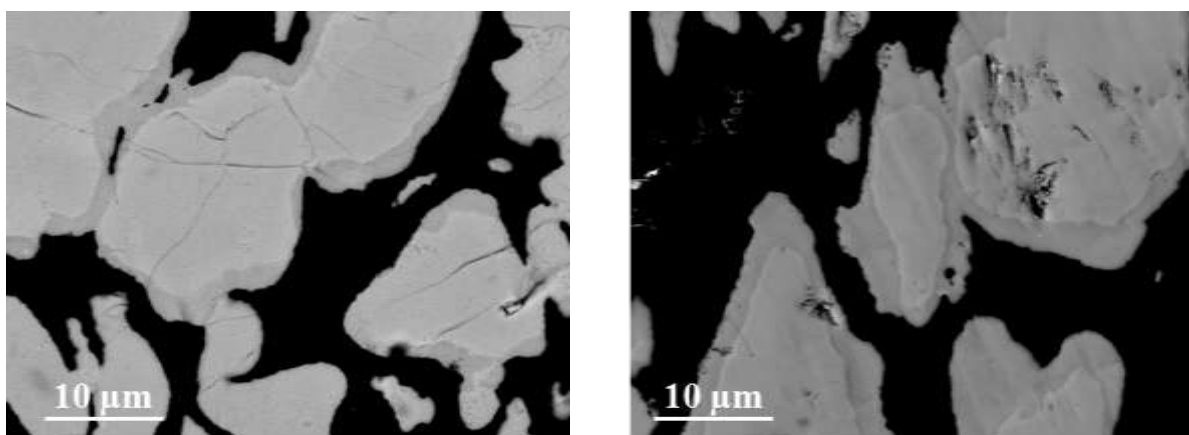


Figure 3.23: Observation MEB des bicouches $30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ frittés à 1250°C à une vitesse de a) $250^\circ\text{C}/\text{min}$ et b) $25^\circ\text{C}/\text{min}$ en mode électrons rétrodiffusés

La diffusion est tout aussi importante que dans l'échantillon du paragraphe 2.2 (figure 3.8), en dépit de la diminution ou l'augmentation de la vitesse de montée en température. De plus, pour la vitesse de $250^\circ\text{C}/\text{min}$, l'échantillon présente de nombreuses fissures ramifiées à la fois

dans la céramique et dans la couche de composite. Des fissures sont également visibles dans les grains de titane (figure 3.22). La relaxation des contraintes thermiques est donc différente selon les vitesses de chauffage.

4.2. Influence de TiH_2

TiH_2 est une source de titane métallique moins onéreuse que Ti. De plus, TiH_2 a l'avantage de ne pas s'oxyder dans des conditions ordinaires de stockage.

La poudre de TiH_2 utilisée provient de Alfa Aesar. Elle a la même granularité que Ti, -325 mesh soit $\leq 44 \mu\text{m}$ et une pureté de 99%.

La poudre a été observée au MEB (figure 3.24). Les particules de TiH_2 ont la même morphologie anguleuse que celles de Ti et une distribution granulométrique similaire (entre 1 et $40 \mu\text{m}$).

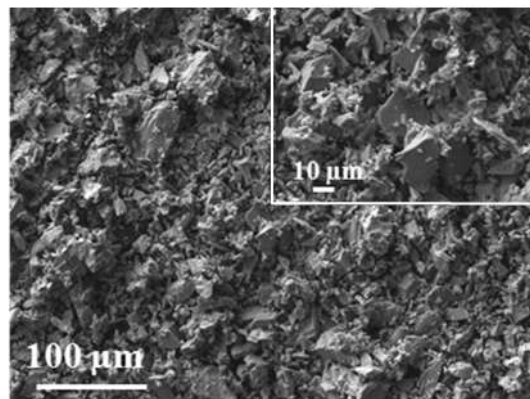


Figure 3.24: Observation MEB de la poudre de TiH_2

Une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse calorimétrique différentielle a été menée sur la même poudre de TiH_2 par Meir et al. (figure 3.25). L'analyse avait été réalisée sous argon, entre 30 et 1000°C , avec une rampe de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ [238].

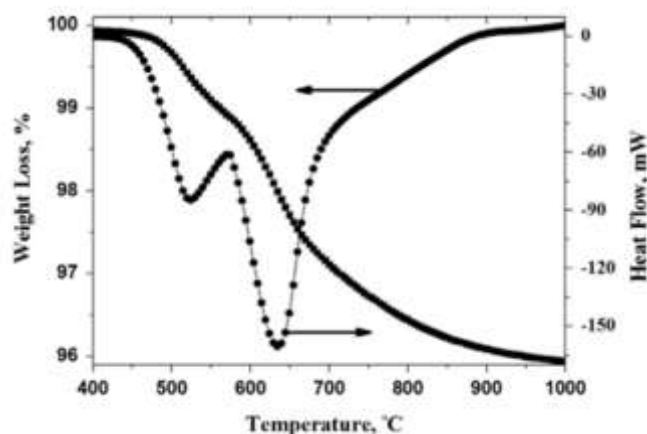


Figure 3.25: Analyse thermogravimétrique de TiH_2 [238]

Ils ont montré que la décomposition de TiH_2 se faisait en deux temps, avec une première perte de masse dès 477°C et une seconde au-delà de 578°C . Le résultat d'analyse thermogravimétrique qu'ils ont obtenu est caractéristique de la décomposition d'un TiH_2 commercial. Lorsque TiH_2 subit un pré-traitement d'oxydation, le dégagement de H_2 se fait à plus haute température ($500\text{--}550^\circ\text{C}$) et la courbe thermogravimétrique ne présente plus qu'un seul pic [239]. Lorsque TiH_2 est broyé, il se décompose à plus basse température [240]. La perte de masse est de 4% au total, ce qui correspond à la quantité théorique d'hydrogène contenu dans TiH_2 . Le dégagement de dihydrogène s'accompagne de la formation de solutions solides (α de structure hexagonale et β de structure cubique) contenant H dont l'ordre d'apparition en fonction des conditions expérimentales est décrit par Jiménez et al. [239].

16,5 g de TiH_2 ont été frittés, afin d'obtenir un échantillon de hauteur 6 mm et de diamètre 30 mm dans les mêmes conditions que l'alumine (1250°C / $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ / 10min / 70 MPa). Une remontée en pression dans la chambre du SPS a été observée entre 650 et 900°C : la jauge de pression indiquait 0,5 au lieu de 0,4 mbar dans cette gamme de température. TiH_2 semble donc se décomposer à plus haute température dans le four SPS que dans le four de la balance thermogravimétrique. Le confinement de la poudre dans la matrice ainsi que la pression appliquée sur la poudre ne facilitent pas l'évacuation des gaz et maintient une certaine pression de dihydrogène dans l'échantillon, retardant la déshydrogénation. L'utilisation d'une rampe de montée en température plus élevée (50 au lieu de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) accroît le retard. Jiménez et al. l'ont également observé en faisant varier la rampe de 10 à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ainsi que l'atmosphère (statique ou dynamique) [239].

Le comportement au frittage de cette poudre a été comparé à celui de la poudre de titane (figure 3.26).

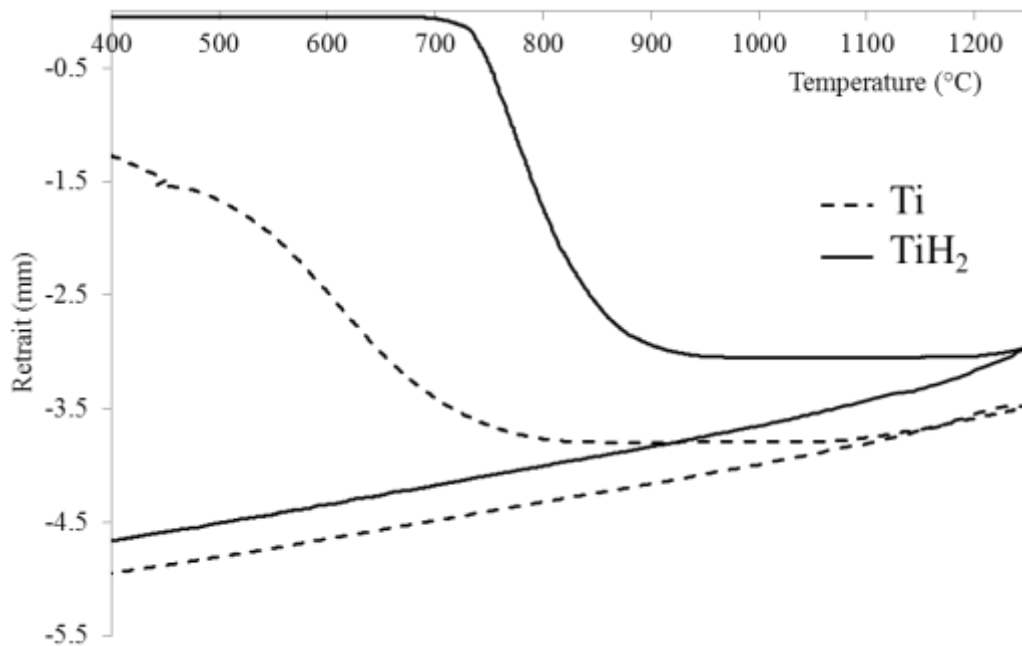


Figure 3.26: Courbes de retrait (non corrigées) enregistrées lors du frittage des poudres de Ti et TiH_2

Le frittage de TiH_2 débute aux alentours de 700°C . Contrairement à Ti, TiH_2 est fragile. Par conséquent, il ne se déforme pas à chaud, c'est pourquoi sa température de début de frittage n'est pas aussi faible que celle de Ti (500°C). Sa densification se termine à 1200°C (soit 80°C au-dessus de la température de fin de frittage de Ti), elle est compensée par la dilatation du système depuis 900°C . Densification et décomposition de TiH_2 sont concomitants, les deux phénomènes sont majeurs entre 700 et 900°C .

L'analyse DRX (Inel, XRG3000, radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre) de cet échantillon a mis en évidence que TiH_2 ne s'était pas entièrement décomposé au cours du cycle de frittage, en raison probablement d'une rampe de montée en température et d'une pression trop élevées (figure 3.27). En revanche, ni oxyde de titane, ni carbure de titane n'ont été révélés.

Ti est probablement carburé par CO(g) lors de sa densification. Dans le cas de Ti (ex- TiH_2), l'hydrogène issu de la décomposition de TiH_2 peut réagir avec $\text{O}_2(\text{g})$ pour former de l'eau. Cette réaction déplacerait l'équilibre $\text{C(s)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO(g)}$ dans le sens de la disparition de CO(g) , limitant ainsi la formation de carbure de titane.

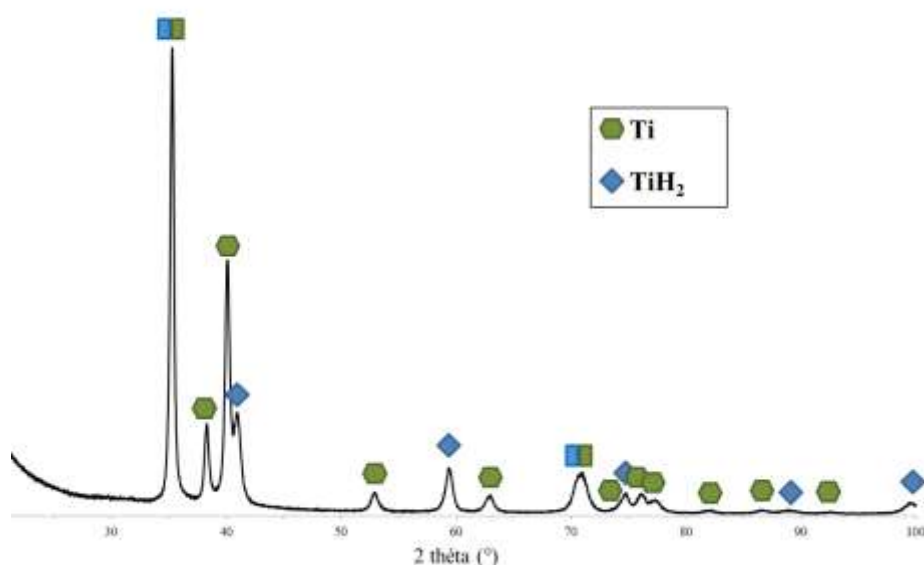


Figure 3.27: Diffractogramme de l'échantillon de titane fritté sous vide à 1250°C pendant 10 min sous 70 MPa

Lorsque la dureté est mesurée sur cet échantillon, selon le même protocole établi pour le titane (avec une charge de 2 kg), on obtient en moyenne 350 ± 12 HV. Il y a très peu de dispersion dans les résultats, comparé à l'échantillon de titane obtenu dans le chapitre 2, que l'absence de carbure et d'oxyde dans cet échantillon explique. La dureté en moyenne plus élevée 350 HV au lieu de 250 HV pour l'échantillon de titane du chapitre 2 résulte de la présence de TiH_2 dont la dureté a été estimée par Xu et al. à 377 HV [241]. Il n'est pas exclu que ce soit également dû à un effet de taille de grains.

Un bicouche Al_2O_3 /composite, contenant 30% de titane (ex- TiH_2) dans la couche composite, a ensuite été élaboré et l'interface a été observée au MEB. Une remontée en pression, due à la formation de H_2 , a eu lieu dans le four aux environs de 700°C comme pour le frittage de TiH_2 seul. Une analyse EDX des grains de titane (ex- TiH_2) a montré qu'ils sont toujours fortement oxydés, autant que dans les composites du paragraphe 2.2.. Une analyse DRX (Inel, XRG3000, radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre) de cet échantillon a montré la présence de Ti_2O et d'une solution solide de Ti contenant de l'oxygène (figure 3.28).

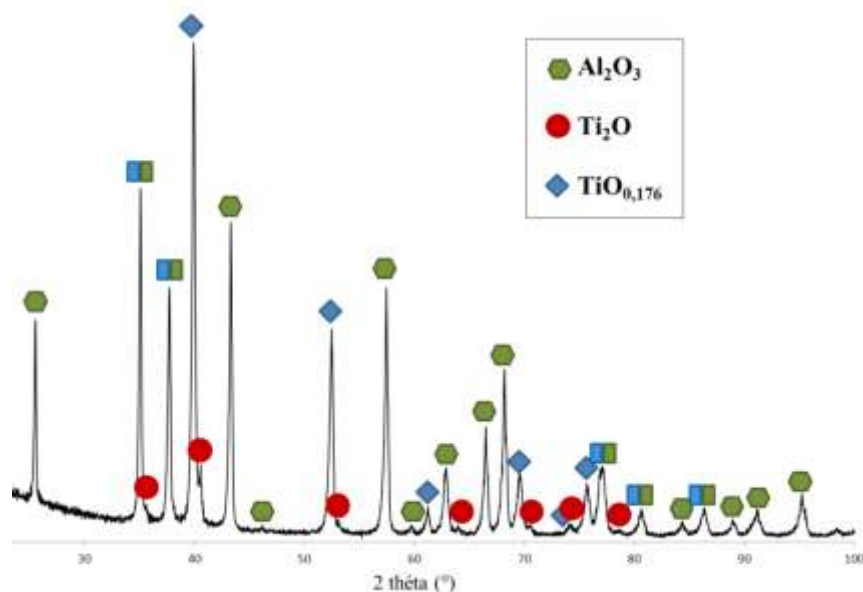


Figure 3.28: Diffractogramme du bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ fritté sous vide à 1250°C pendant 10 min sous 70 MPa

Ni carbure de titane ni intermétalliques (en particulier $\text{Ti}_3\text{Al}[\text{O}]$) sont observés. De plus, cet échantillon présente une fissure en calotte comme celui obtenu à partir du titane (figure 3.16).

5. Conclusions

Le titane présente une très forte affinité pour le carbone et l'oxygène. Elle est à l'origine de la formation de carbures et d'oxydes après réaction avec l'atmosphère et d'intermétalliques après réaction avec l'alumine. Or la présence de ces derniers (carbures, oxydes, intermétalliques, solutions solides) diminue drastiquement la ductilité du titane. Le titane n'est donc pas à même d'accommoder et/ou de relaxer les contraintes lors d'un cofrittage avec l'alumine. De plus, une variation graduelle de la composition chimique entre l'alumine et le titane ne suffit pas à réduire les niveaux de contraintes. Les couches composites les plus riches en titane comportent des fissures. TiH_2 n'est pas facile à mettre en œuvre en raison de la formation de dihydrogène. Réaliser un MGF avec uniquement les éléments Al_2O_3 et Ti semble donc très délicat.

CHAPITRE IV

Introduction d'un nouvel élément
dans les MGFs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$: le nickel

La réalisation d'un MGF avec uniquement de l'alumine et du titane ne semble pas envisageable, même en ajoutant des couches qui permettent de faire varier graduellement la composition chimique entre les deux phases, du moins pas par SPS avec le mode de remplissage actuel. Une alternative, évoquée dans le chapitre 1, est d'introduire dans le système un nouvel élément chimique, plus ductile que le titane et ayant moins d'affinité pour l'oxygène ou le carbone. Le matériau proposé est le nickel.

1. Présentation du nickel

Vis-à-vis de l'application, l'inconvénient du nickel est sa densité deux fois plus élevée que celles de l'alumine et du titane. Vis-à-vis de l'élaboration, le nickel présente une température de fusion élevée, permettant un cofrittage avec les poudres d'alumine et de titane. En revanche, son coefficient de dilatation ainsi que sa conductivité thermique sont bien plus élevés que ceux de l'alumine et du titane. Cependant, sa plus grande ductilité pourra permettre d'accommoder des différentiels de dilatation plus importants. Le tableau 4.1 présente quelques caractéristiques utiles du nickel.

Densité (g.cm^{-3})	8,92 ^[196]
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1455 ^[196]
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	25-600 $^{\circ}\text{C}$: 90,7- 64 ^[242]
Coefficient de dilatation thermique moyen ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	20 $^{\circ}\text{C}$: 13,4 ^[196] 50-1000 $^{\circ}\text{C}$: 13,7- 18,6 ^[199]
Dureté (HV)	80-300 ^[243]
Module de Young (GPa)	190-220 ^[243]
Allongement à la rupture (%)	24-49 ^[244]
Résistance maximale à la traction (MPa)	300-450 ^[244]

Tableau 4.1: Quelques caractéristiques utiles du nickel

Le couple $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ présente un autre intérêt comparé à $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$: une réactivité bien plus faible (figure 4.1). Il est possible d'observer la formation de NiAl_2O_4 à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ lorsque la pression partielle d'oxygène dépasse une certaine valeur ou que l'oxygène dissous dans le nickel soit au-dessus d'un niveau critique (0,025% at.). La séquence réactionnelle est alors $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{Ni}$. Cependant, si la pression partielle d'oxygène

est trop faible, NiO se décompose, entraînant la décomposition de NiAl_2O_4 . La séquence réactionnelle devient alors tout simplement $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ [245].

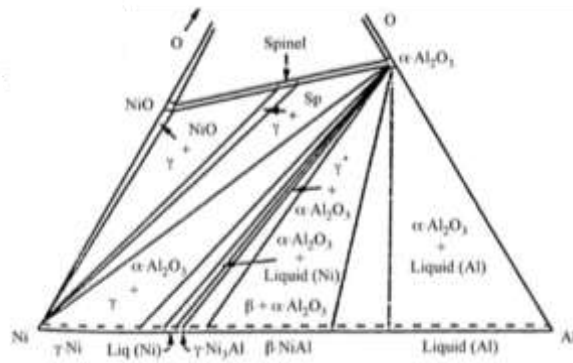
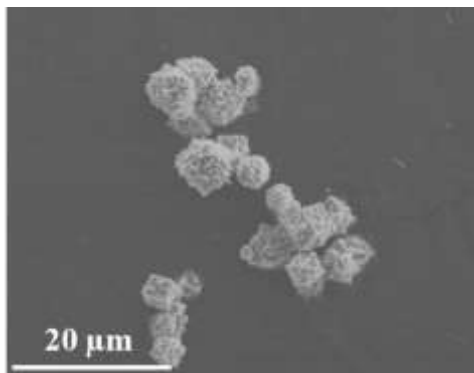


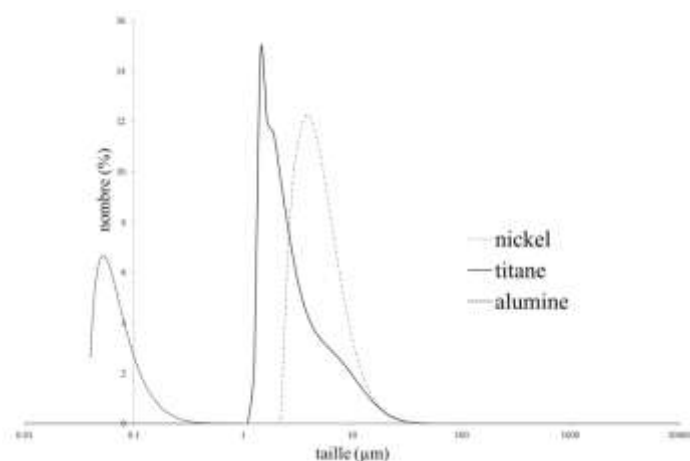
Figure 4.1: Diagramme ternaire Ni-Al-O à 1390°C [245]

La pression partielle d'oxygène joue donc un rôle important dans la force de la liaison entre Ni et Al_2O_3 [246-248]. Selon Tang et al., la présence d'une épaisseur de spinelle en-dessous 3 μm permet d'avoir une interface plus forte que sans la présence de spinelle [248]. Si cette épaisseur est supérieure à 3 μm , la force de la liaison est déterminée par les propriétés de NiAl_2O_4 , l'interface est plus faible [248].

La poudre choisie (APS 3-7 μm , Alfa Aesar, 99,9%) a été observée au MEB (figure 4.2a). Les particules de nickel sont sphériques, avec une surface rugueuse. Elles ont des diamètres compris entre 4 et 8 μm . L'analyse granulométrique a montré que la poudre de nickel avait une distribution granulométrique plus resserrée que le titane, autour de 4 μm (figure 4.2b).



a)



b)

Figure 4.2: a) Observation MEB de la poudre de nickel et b) distribution granulométrique de la poudre de nickel, de titane et d'alumine

2. Etude préliminaire à l'élaboration de MGFs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni/Ti}$

Avant d'élaborer un MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ avec un intercalaire $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$, il est impératif d'étudier la frittabilité des mélanges comprenant de l'alumine et du nickel. Pour ces composites, la nomenclature utilisée avec les mélanges $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ sera reprise en remplaçant le titane par le nickel ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$).

2.1. Frittage des mélanges $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$

Des mélanges de poudres, dont la teneur en nickel variait de 10 à 90% en masse, ont été frittés à 1250°C pendant 10 min sous 70 MPa (figure 4.3). L'épaisseur finale visée est de 6 mm, ce qui représente 18 g à 34,3 g selon la composition chimique.

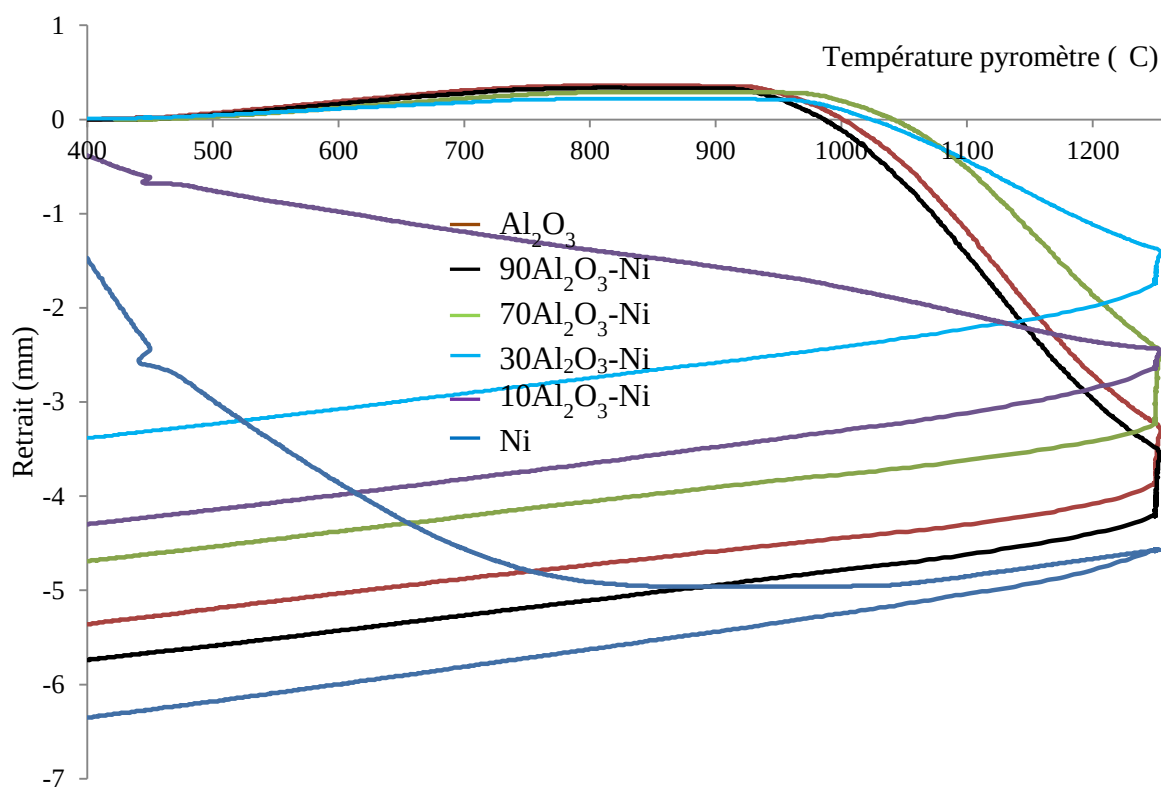
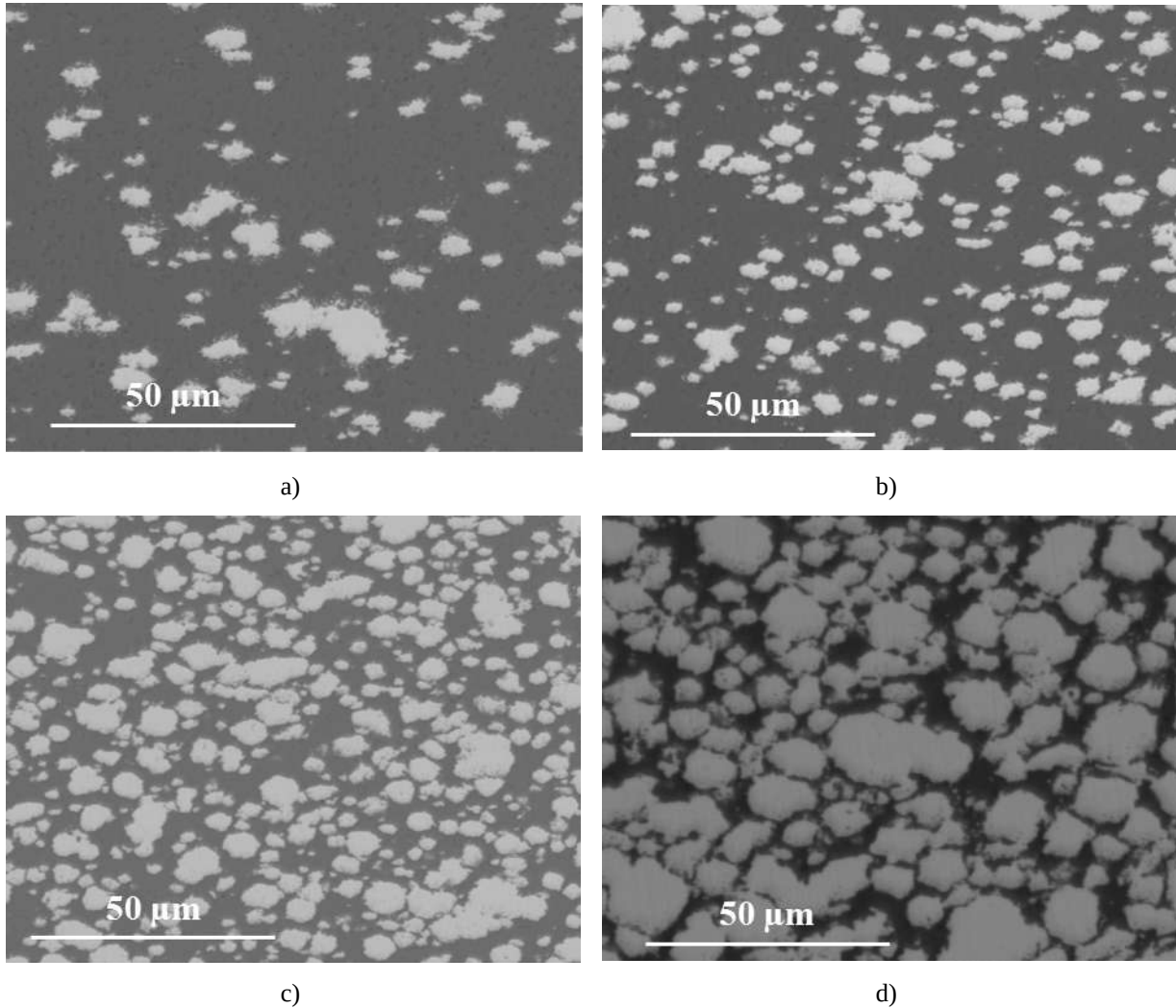


Figure 4.3: Courbes de retrait (non corrigées) enregistrées lors du frittage des mélanges $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$

La densification du nickel seul est terminée à 1000°C alors que le frittage de l'alumine ne fait que débuter. Quand la proportion en nickel est faible (10%), le frittage du mélange est semblable à celui de l'alumine. Quand la quantité de nickel atteint 30 ou 70%, le frittage commence à plus haute température (quelques dizaines de degrés au-dessus). Si l'échantillon est majoritairement composé de nickel (90% de nickel), le comportement est intermédiaire

entre ceux de Al_2O_3 et de Ni. La densité de ces échantillons a été mesurée par poussée d'Archimède. Les composites ont des densités supérieures ou égales à 99,9% pour des proportions de 10 à 90% en masse de Ni.

La figure 4.4 montre que les phases alumine et nickel sont réparties de manière relativement homogènes dans les composites. Le nickel apparaît en gris clair sur les images.



*Figure 4.4: Observations MEB des composites frittés à 1250°C en mode électrons rétrodiffusés
a) 80Al₂O₃-Ni, b) 60Al₂O₃-Ni, c) 40Al₂O₃-Ni et d) 20Al₂O₃-Ni*

Une cartographie chimique obtenue par EDXS a été réalisée sur le composite 10Al₂O₃-Ni (figure 4.5).

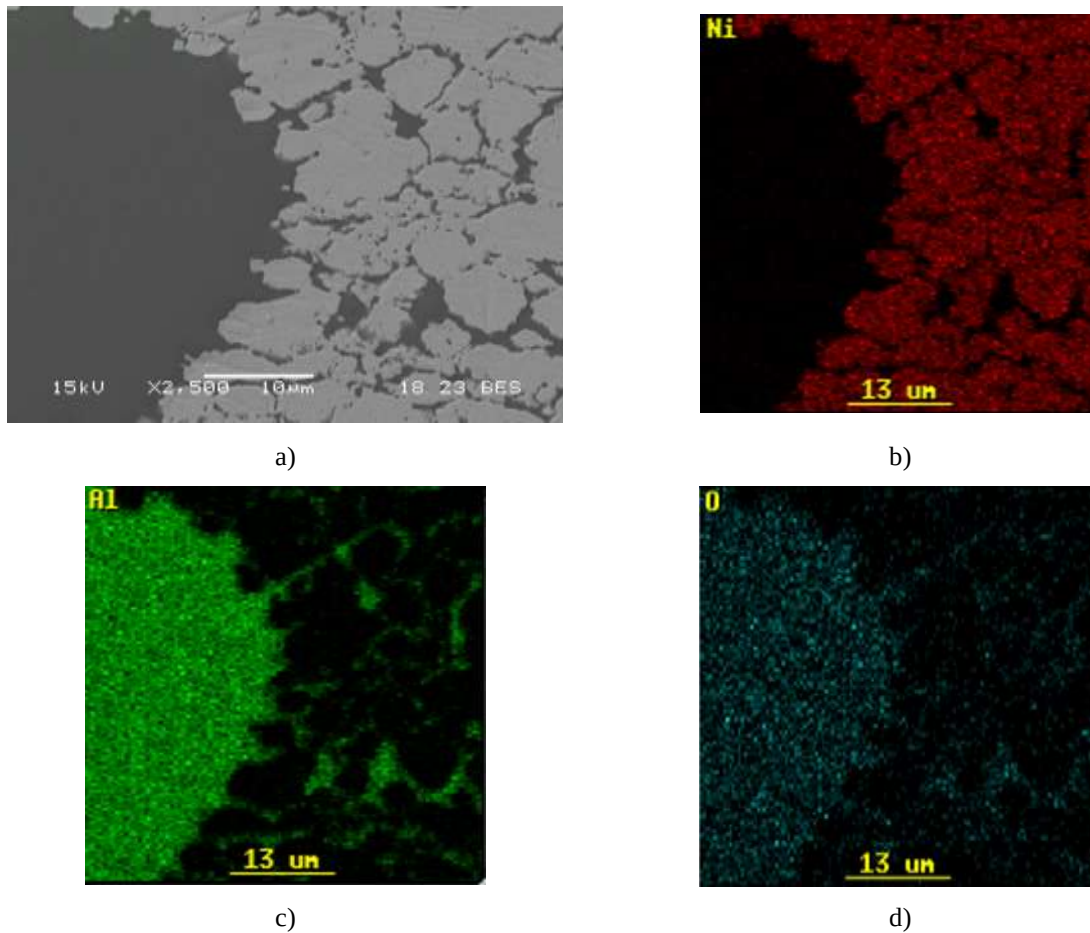


Figure 4.5: a) Observation MEB du composite $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et cartographies EDX associées des éléments b) nickel, c) aluminium et d) oxygène

Cette analyse montre que l'aluminium et le nickel ne diffusent pas, comme attendu. Une analyse par DRX (Inel, XRG3000, radiation $K\alpha$ du cuivre) confirme l'absence de réactivité entre le nickel et l'alumine pour les compositions comprises entre 10 et 30% de Ni dans le mélange.

Les duretés ont été mesurées dans les composites contenant 10 à 90% en masse de nickel, avec une charge de 2 kg (figure 4.6). Comme pour les composites avec le titane, les empreintes ne respectent pas la norme et d'autant plus pour les compositions intermédiaires ($40\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et $60\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$).

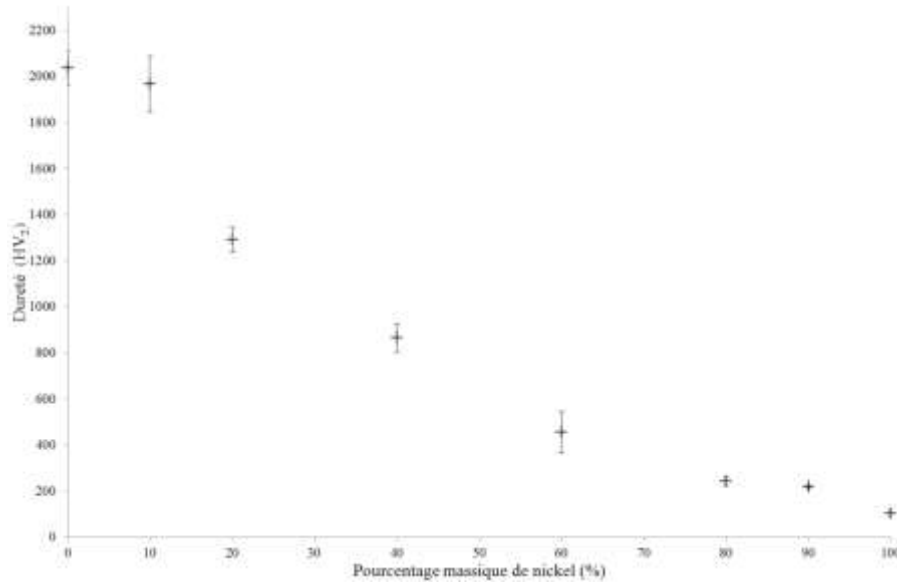


Figure 4.6: Duretés mesurées dans les composites Al_2O_3-Ni

La dureté diminue drastiquement dès l'ajout de 20%mass. de nickel. Pour les composites Al_2O_3-Ti , il faut ajouter 45% de titane pour diminuer d'autant la dureté. La dureté du nickel est de 104 ± 11 HV, ce qui concorde avec la littérature. Le nickel est beaucoup moins dur que le titane qui présente des duretés allant jusqu'à 500 HV.

La ductilité du nickel a été mesurée avec une machine traction et d'un extensomètre (Roell + Korthaus RKM 250), selon la norme ISO 6892-1 (2009). Pour cela, un disque d'épaisseur 8 mm et de diamètre 60 mm a été réalisé en vue d'extraire une éprouvette. L'échantillon a été fritté dans les mêmes conditions que les disques d'alumine Baikowski de diamètre 60 mm réalisés dans le chapitre 5. La courbe d'essai est présentée figure 4.4.

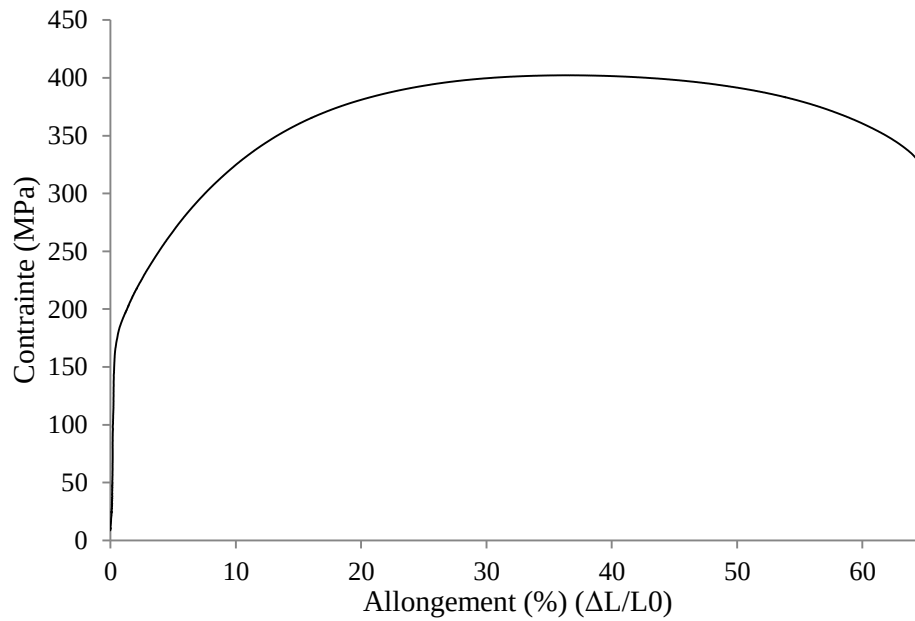


Figure 4.7: Essai de traction sur un échantillon de nickel fritté à 1250°C sous vide pendant 10 min sous 70 MPa

L'allongement à la rupture est de 64%, ce qui est bien plus élevé que pour le titane (0,7%). Le nickel est donc bien ductile comme attendu, la phase métallique dans les composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ pourra contribuer au mécanisme de renforcement.

Les coefficients de dilatation ont également été mesurés pour les composites comprenant 10, 30 et 90 % en masse de nickel (soient 4,7, 16 et 80% en volume), à l'aide d'un dilatomètre, sous argon (figure 4.8). Pour les autres compositions, les coefficients de dilatation des composites ont été calculés à partir de la loi des mélanges.

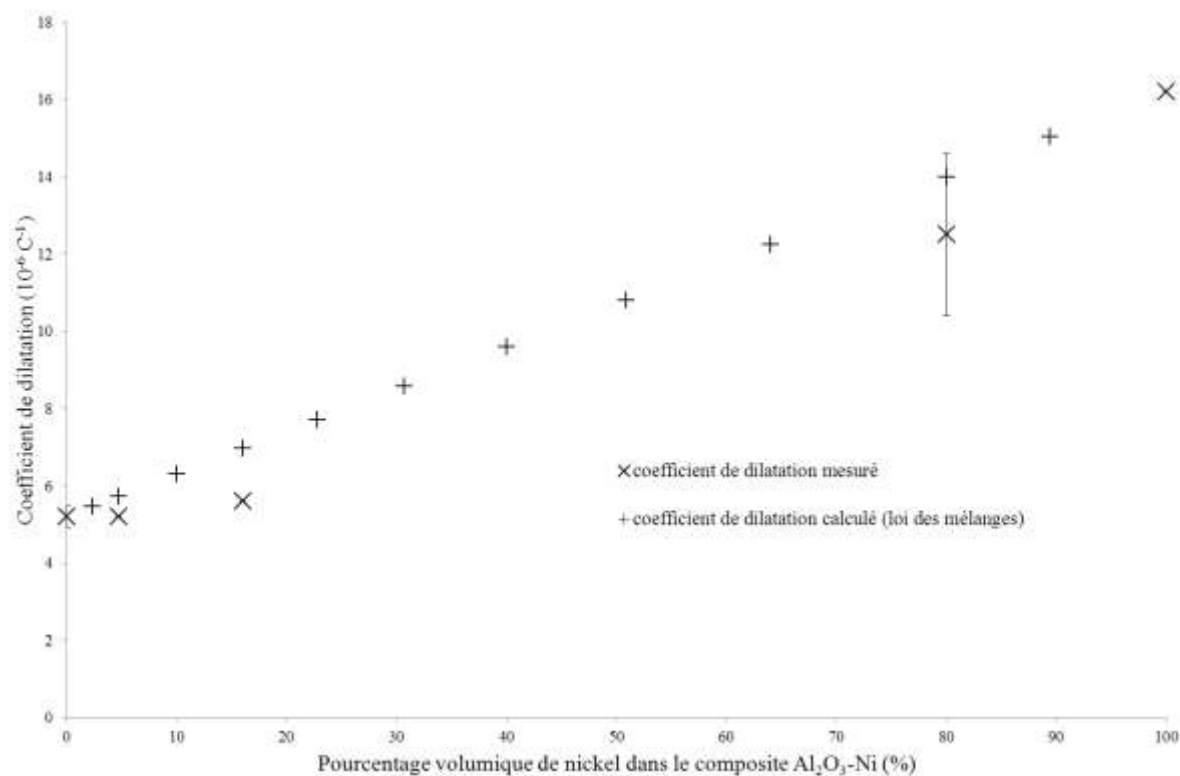


Figure 4.8: Evolution des coefficients de dilatation de composites denses

Les coefficients de dilatation des composites sont légèrement inférieurs à ceux prévus par la loi des mélanges. Avec un ratio de 10 et 30% en masse de nickel, le coefficient de dilatation est proche de celui de l'alumine. C'est un résultat important pour la suite, puisque ce sont les composites présentant la plus faible proportion de nickel qui seront privilégiés pour les intercalaires. Les contraintes générées par ce différentiel de coefficients de dilatation seront probablement limitées.

2.2. Cofrittage des mélanges Al_2O_3 -Ni avec la poudre d'alumine

Les composites avec une faible proportion de nickel ont été privilégiés pour réaliser les MGFs, afin de limiter le poids global de l'échantillon. Avant d'utiliser ces mélanges comme intercalaires entre l'alumine et le titane, ils sont d'abord cofrittés avec Al_2O_3 afin d'évaluer la tenue mécanique du bicouche.

Les mélanges (90 Al_2O_3 -Ni et 70 Al_2O_3 -Ni) ont été cofrittés avec un lit de poudre d'alumine. L'épaisseur de chaque composite Al_2O_3 -Ni est de 1,5 mm (comme dans le paragraphe 2.3 du chapitre 3). Après découpe, les échantillons présentent une bonne tenue mécanique et aucune fissure n'est visible même au MEB. Pour les composites 90 Al_2O_3 -Ni et

$70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$, les coefficients de dilatation entre 50 et 150°C sont de $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ et $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ respectivement. Dans le cas du bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$, les coefficients de dilatation des deux matériaux sont les mêmes, ce qui peut expliquer l'absence de fissure dans la céramique. Aucune fissure n'avait été également observée dans le bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ qui présentait un différentiel de coefficients de dilatation faible ($0,4 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$). En revanche, pour rappel, dans le bimatériau $\text{Al}_2\text{O}_3/70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$, l'alumine était fissurée en calotte. Or, le coefficient de dilatation du composite $70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ est de $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$. Le différentiel de coefficient de dilatation est donc plus grand entre Al_2O_3 et le composite dans le cas du bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ ($1,3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}$) par rapport au bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ ($0,4 \cdot 10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}$), ce qui peut expliquer la fissure en calotte dans le premier cas.

La figure 4.9 montre l'interface du bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$. Des observations identiques ont été faites sur le bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$.

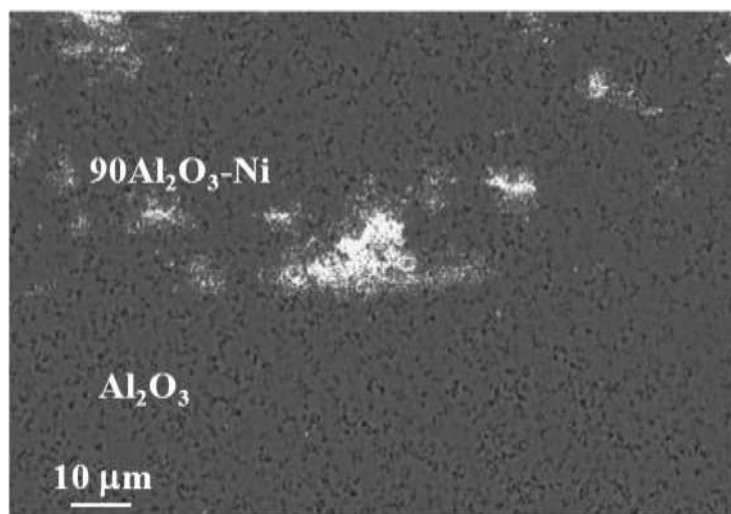


Figure 4.9: Observation MEB en mode électrons rétrodiffusés de l'interface du bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ fritté à 1250°C

L'interface est indiscernable concernant les grains d'alumine, c'est-à-dire que les grains d'alumine qui composent l'alumine du mélange ne peuvent être distingués de ceux de l'alumine pure. L'adhésion entre les couches de composites et Al_2O_3 est donc satisfaisante.

3. Réalisation de MGFs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ avec intercalaire monocouche $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$

Les compositions précédemment étudiées ont été testées comme intercalaire entre l'alumine et le titane. Il est important de rappeler que le nickel est susceptible de former avec le titane des intermétalliques tels que NiTi , NiTi_2 et Ni_3Ti . Une attention toute particulière sera donc portée à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni/Ti}$. L'épaisseur totale intercalaire+métal varie de 1,5 à 3 mm. La figure 4.10 récapitule les différentes configurations testées.

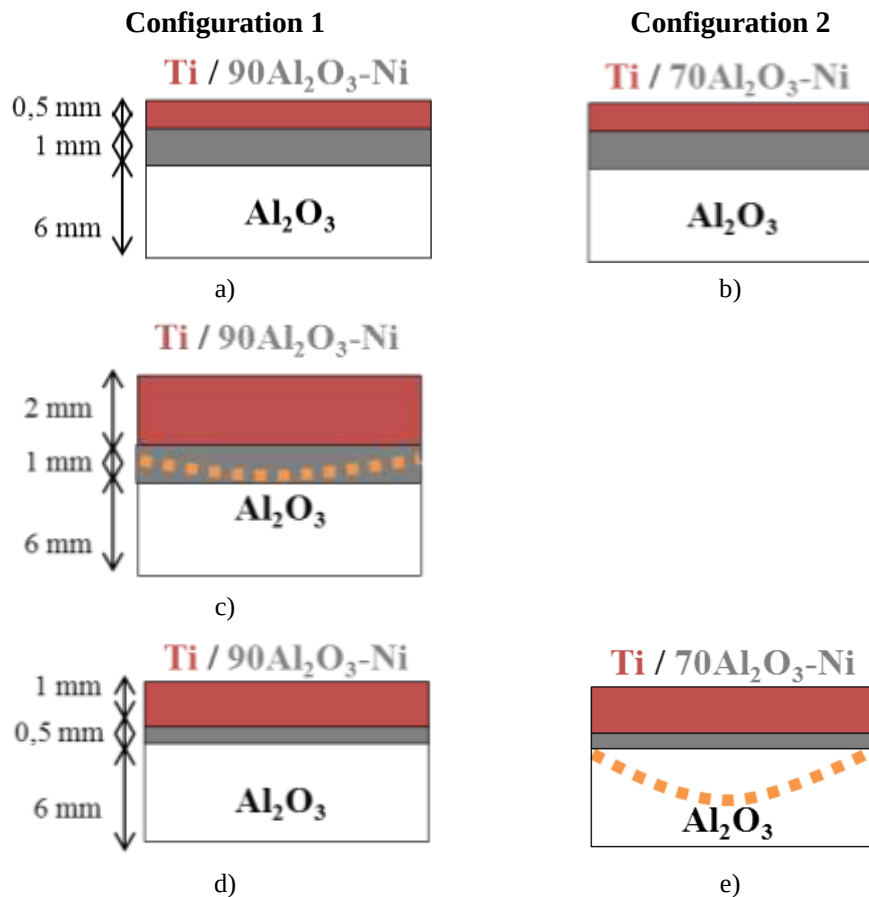


Figure 4.10: Compositions des MGFs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ avec intercalaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$

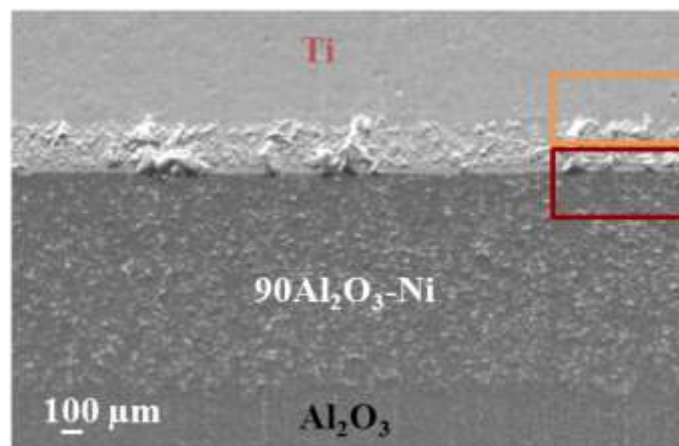
Dans les cas où les épaisseurs de l'intercalaire et de Ti sont 1 et 0,5 mm respectivement, un assemblage intègre est obtenu, quelle que soit la composition du composite formant l'intercalaire. Si l'épaisseur de titane est augmentée à 2 mm (à épaisseur d'intercalaire inchangée), le composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ est fissuré. En revanche, si les épaisseurs d'intercalaire et de titane sont inversées (0,5 et 1 mm respectivement), l'alumine est fissurée en calotte pour la composition de l'intercalaire la plus riche en nickel.

La flexion de la surface libre de la céramique imposée par la contraction du titane est d'autant plus faible que l'intercalaire est épais et que l'épaisseur de titane est faible, ce qui

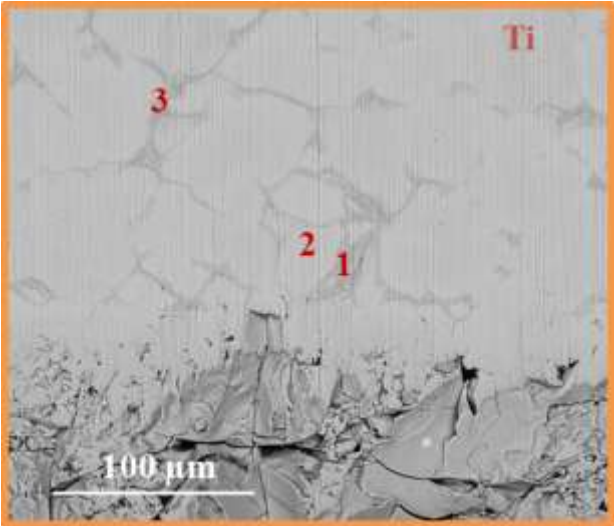
explique par exemple l'absence de fissuration dans la céramique dans la configuration 4.10b par rapport à la configuration 4.10e. Dans tous les cas de figure, le composite est mis en tension par l'alumine et en compression par le titane. Comme l'écart de coefficient de dilatation est le plus grand entre l'intercalaire et le titane comparé à celui entre l'intercalaire et l'alumine, le composite est globalement en compression. Dans la configuration de la figure 4.10c, la phase métallique du composite ne peut pas se déformer suffisamment pour accommoder le niveau de contraintes imposées par le titane, d'où son endommagement.

Dans le chapitre 3, pour les mêmes configurations que celle de la figure 4.10 (a, b, d) mais avec un intercalaire $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$, une fissure en calotte avait été observée dans l'alumine quelle que soit les épaisseurs d'intercalaires et de titane (figure 3.19). Le coefficient de dilatation du composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ ($5,6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) est légèrement supérieur à celui de celui du composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ ($5,2 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$). De plus, la phase métallique plus ductile du composite à base de nickel se déforme plastiquement et réduit le niveau de contraintes résiduelles dans la céramique, ce que le titane ne permet pas compte tenu de l'incorporation d'oxygène dans cette phase. Ces deux facteurs expliquent l'absence de fissures dans le cas des tricouches avec un intercalaire à base de Ni.

L'interface $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni/Ti}$ du tricouche $\text{Al}_2\text{O}_3/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni/Ti}$: $\text{Ti}/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été observées au MEB (figure 4.11).

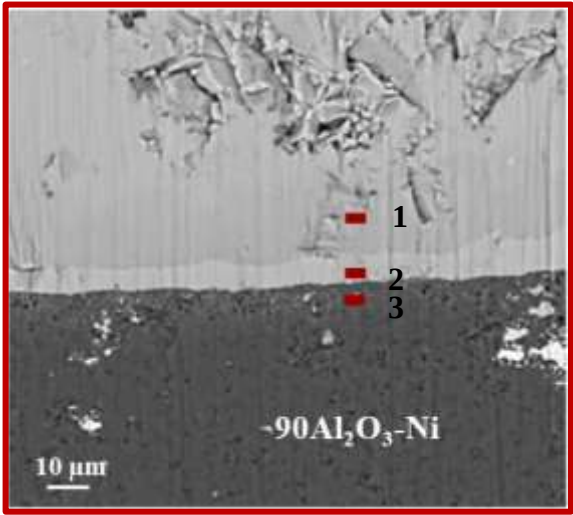


a)



Spectre	Al (%at.)	Ti (%at.)	Ni (%at.)
1	0,4	76,1	1,9
2	0,2	79,3	0
3	0,3	77,7	0,7

b)



Spectre	O (%at.)	Al (%at.)	Ti (%at.)	Ni (%at.)
1	19,3	21,8	58,6	0,3
2	24,4	26,5	37,2	11,9
3	64,7	31,5	3,7	0,1

c)

Figure 4.11: Observations MEB en mode électrons rétrodiffusés du MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni/Ti}$ fritté à 1250°C a) des 3 interfaces, b) dans le titane et c) de l'interface $\text{Ti}/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$

L'interface $70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni/Ti}$ de la configuration 2 a été également observée comme le montre la figure 4.12.

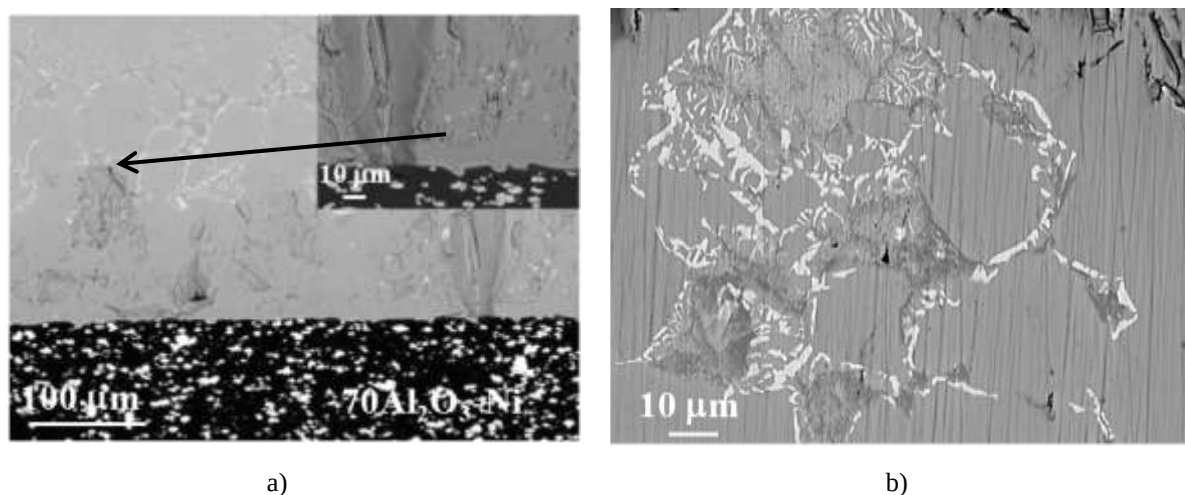


Figure 4.12: Observations MEB en mode électrons rétrodiffusés du MGF Ti/70Al₂O₃-Ni/Al₂O₃ a) de l'interface Ti/70Al₂O₃-Ni et b) dans le titane proche de l'interface

Les interfaces 90Al₂O₃-Ni/Al₂O₃ et 70Al₂O₃-Ni/Al₂O₃ ne comportent pas de zone de diffusion (comme observé dans le chapitre 3), contrairement aux interfaces entre les composites et le nickel. En effet, la réduction de l'alumine par le titane conduit à la diffusion des atomes d'aluminium dans le titane et à la croissance très importante de certaines particules de titane (« croissance exagérée ») dans une zone d'environ 100 µm pour les deux configurations (figure 4.11b et 4.12). Dans cette même zone, des fissures transverses apparaissent et la proportion d'oxygène globale de cette couche est de 20%at.. Cette zone perturbée était absente lors de l'élaboration des multicouches Al₂O₃/Ti.

Au plus proche de l'interface, la diffusion de l'aluminium et du nickel induit la formation d'une couche comportant des intermétalliques alors qu'au-delà, elle conduit à une phase secondaire aux joints de grains du titane (figure 4.11b, 4.11c et 4.12). Cette phase secondaire est plus riche en nickel et est observable jusqu'à l'extrémité de l'échantillon. La diffusion du nickel est plus marquée pour la configuration 2, ce qui donne lieu à des structures dendritiques (zones blanches figure 4.12b), dans le titane. Cette structure peut s'expliquer par un eutectique à 942°C donnant lieu à une structure biphasée ; une analyse EDX montre que les zones les plus claires correspondent à NiTi₂[O] et les zones les plus foncées au titane. L'effet s'estompe lorsqu'on s'éloigne de l'interface. Une analyse par DRX n'a pas permis de détecter de nouvelles phases autres que l'alumine, le titane et le nickel.

Pour savoir à quelle température a lieu la formation de cette microstructure proche de l'interface (côté 90Al₂O₃-Ni/Ti), des essais interrompus ont été conduits avant d'atteindre la température de 1250°C. A 1000°C, la couche est inexistante alors qu'à 1150°C, une couche

de quelques microns se forme (couche de diffusion de composition chimique semblable à la figure 4.12 dans le spectre 2) mais elle ne contient pas de zone « perturbée » (avec des fissures transverses) et l'alumine est poreuse. La formation de cette zone perturbée de $100\text{ }\mu\text{m}$ a lieu à la fin du frittage.

Pour comprendre la réactivité entre l'alumine, le nickel et le titane, un mélange de ces trois poudres est réalisé avec 45% en masse de Al_2O_3 , 45% en masse de Ti et 10% en masse de Ni (soit 60,5 %at. de Ti, 11,4 %at. de O, 17,1 % at. de Al et 11 %at. de Ni). Ces proportions sont calculées pour essayer de reproduire les conditions à l'interface. Le composite est observé au MEB comme le montre la figure 4.13.

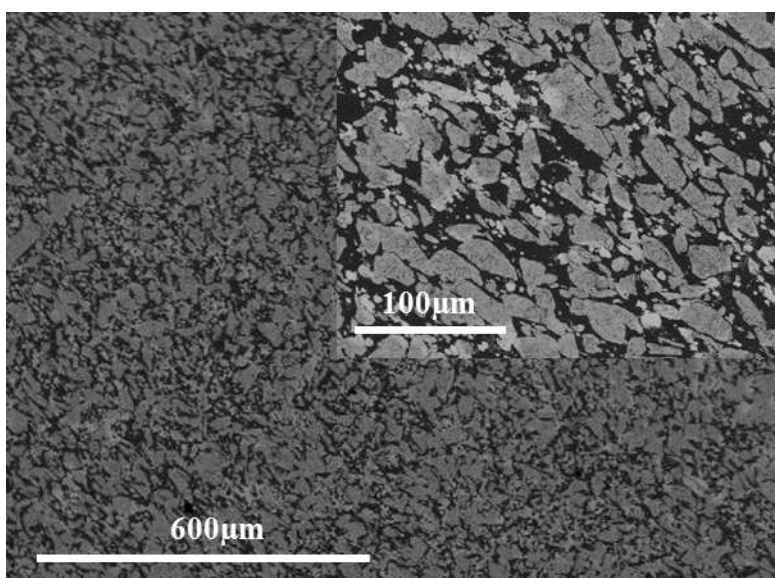


Figure 4.13: Observation MEB en mode électrons rétrodiffusés de l'échantillon $45\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Ni-}45\text{Ti}$

La réactivité est importante entre les grains. Ce composite semble comporter moins de grosses particules de Ti qu'à l'interface $\text{Ti}/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$.

Une cartographie chimique obtenue par EDXS a été réalisée sur cet échantillon (figure 4.14).

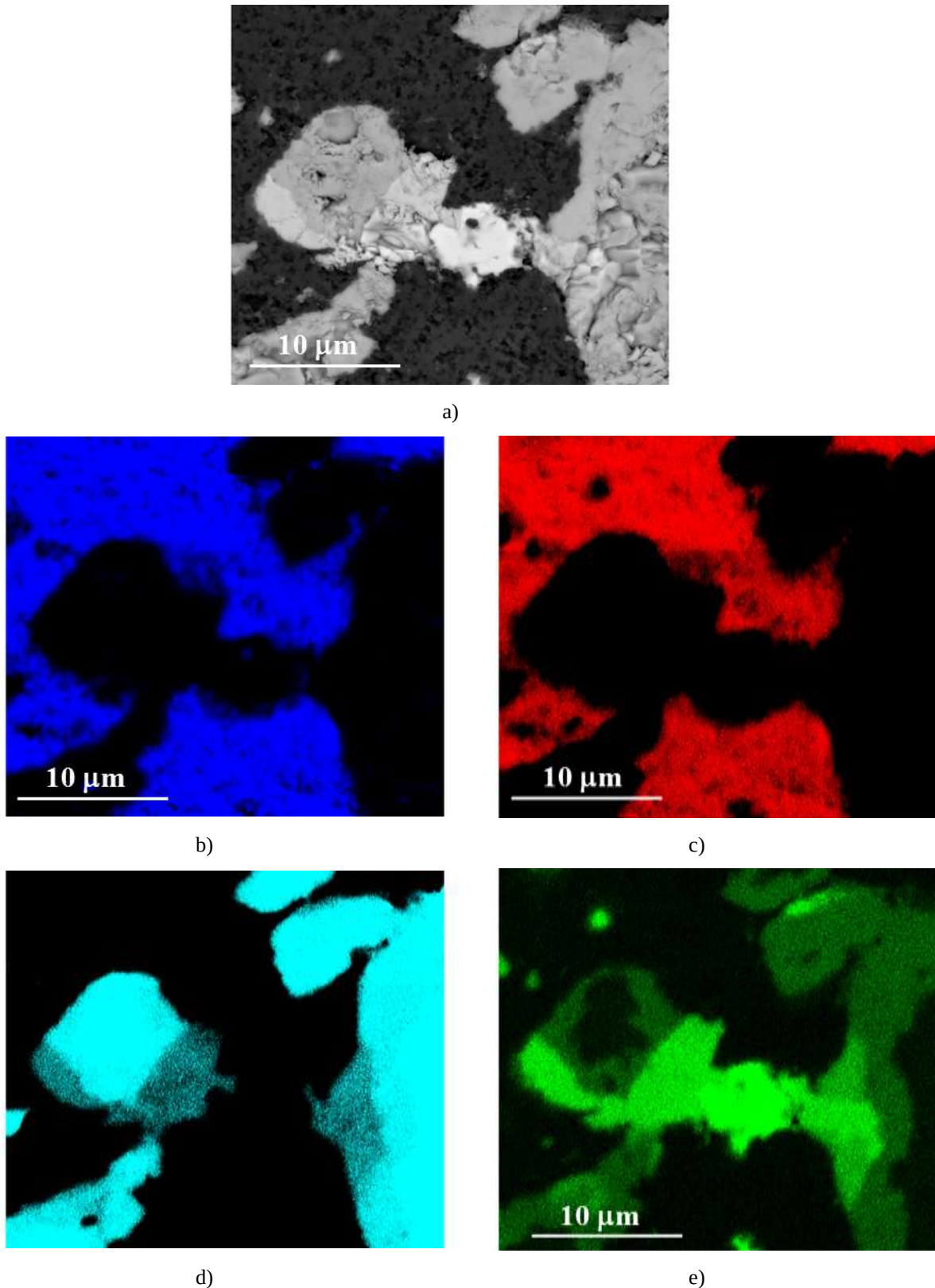


Figure 4.14: a) Observation MEB en mode électrons rétrodiffusés du composite 45 Al_2O_3 -10Ni-45Ti et cartographies EDX associées aux éléments b) oxygène, c) aluminium, d) titane et e) nickel

L'aluminium et l'oxygène restent dans l'alumine. Quant au nickel, il diffuse dans le grain de titane. Cette cartographie confirme qu'en présence de nickel, la combinaison du titane et du

nickel est favorisée et cela a lieu grâce à la migration du nickel. L'aluminium se comporte différemment en présence de nickel, puisqu'il ne diffuse pas dans le titane contrairement au cas d'un composite $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$. La figure 4.15 montre l'évolution des coefficients de diffusion de différents éléments dans le titane α .

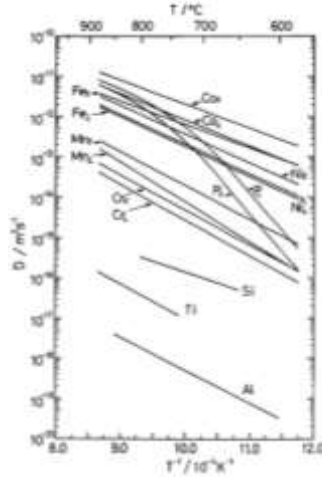


Figure 4.15: Evolution des coefficients de diffusion de plusieurs éléments dans le titane α en fonction de la température [249]

Il apparait clairement que le coefficient de diffusion du nickel (monocristallin) dans le titane est plus élevée que la diffusion de l'aluminium dans le titane (polycristallin). De plus, le coefficient de diffusion du titane dans le nickel est plus faible que la diffusion du nickel dans le titane [250]. La formation de nouvelles phases aura lieu préférentiellement dans le titane. Les vitesses de diffusion favorisent la formation d'intermétalliques Ni-Ti dans le titane.

Une analyse chimique a été effectuée dans une zone arbitraire du composite, puisque l'échantillon est homogène (figure 4.16 et tableau 4.2).

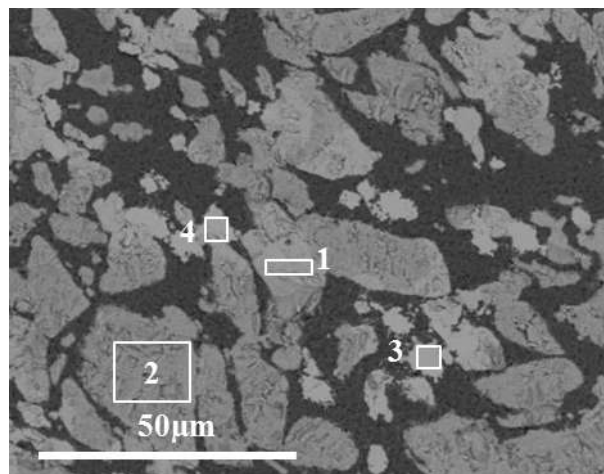


Figure 4.16: Observations MEB de l'échantillon $45\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Ni-45Ti}$

Spectre	O (%at.)	Al (%at.)	Ti (%at.)	Ni (%at.)
1	29,0	15,3	36,1	19,5
2	39,0	3,5	56,6	0,9
3	12,3	18,7	24,8	44,2
4	14,4	21,4	26,8	37,4

Tableau 4.2: Analyse chimique de l'échantillon 45 Al_2O_3 -10Ni-45Ti

L'échantillon se décompose en plusieurs zones :

- une phase composée d'alumine (partie foncée) ;
- les particules de titane sont fortement oxydées, comme dans le spectre 2, ils contiennent un peu d'aluminium et de nickel, comme dans le titane pur fritté (l'oxydation provient aussi du polissage).
- Dans les spectres 1, 3 et 4, « l'ancienne » particule de titane contient du nickel et de l'aluminium, ces derniers ont donc diffusé dans Ti.

Le spectre 2 montre que l'aluminium semble migrer seulement en périphérie (proportion de Al plus faible dans ce spectre 2 par rapport aux spectres 3 et 4).

Une analyse DRX menée sur cet échantillon a mis en évidence la présence d'alumine, du titane et du nickel, ainsi que des nouvelles phases : NiTi_2 , NiTi , Ni_2Ti_3 et $\text{TiO}_{0,876}$

Comparé aux composites Al_2O_3 -Ti (chapitre 3), en présence du nickel, le titane se combine préférentiellement avec le nickel plutôt qu'avec l'aluminium. Dans le MGF, la mise en contact du titane et de nickel donne lieu à des réactions exothermiques, ce qui a pour conséquence un échauffement local à l'interface Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, contribuant peut-être au grossissement exagéré des grains de titane.

Malgré la diffusion de certaines espèces, cette configuration représente un réel progrès puisque la céramique n'est plus fragilisée. Il s'agit à présent de trouver des solutions pour réduire la réactivité entre l'intercalaire et le titane. Cette interface est une zone fragile de l'échantillon puisque des microfissures y sont observées. Plusieurs solutions sont envisagées pour renforcer cette interface.

4. Comment réduire la réactivité entre l'intercalaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et le titane ?

4.1. Insérer une couche de composition faible en nickel entre le composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et le titane

Une couche de composite $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ possédant un faible pourcentage de nickel est alors introduite entre le composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et le titane (figure 4.17).

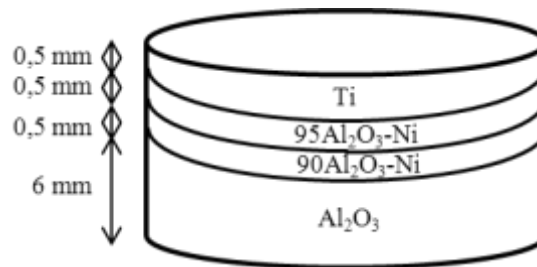


Figure 4.17: Composition du MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ avec intercalaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$

La couche de composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ est conservée pour apporter un minimum de ductilité au système au contact de l'alumine. L'épaisseur totale d'intercalaire est toujours de 1 mm.

Après découpe, l'alumine n'est pas fissurée. Ainsi, diminuer la proportion de nickel dans l'intercalaire suffit à accommoder les contraintes résiduelles générées dans l'alumine. Néanmoins, une couche de diffusion d'épaisseur identique est toujours présente (figure 4.18).

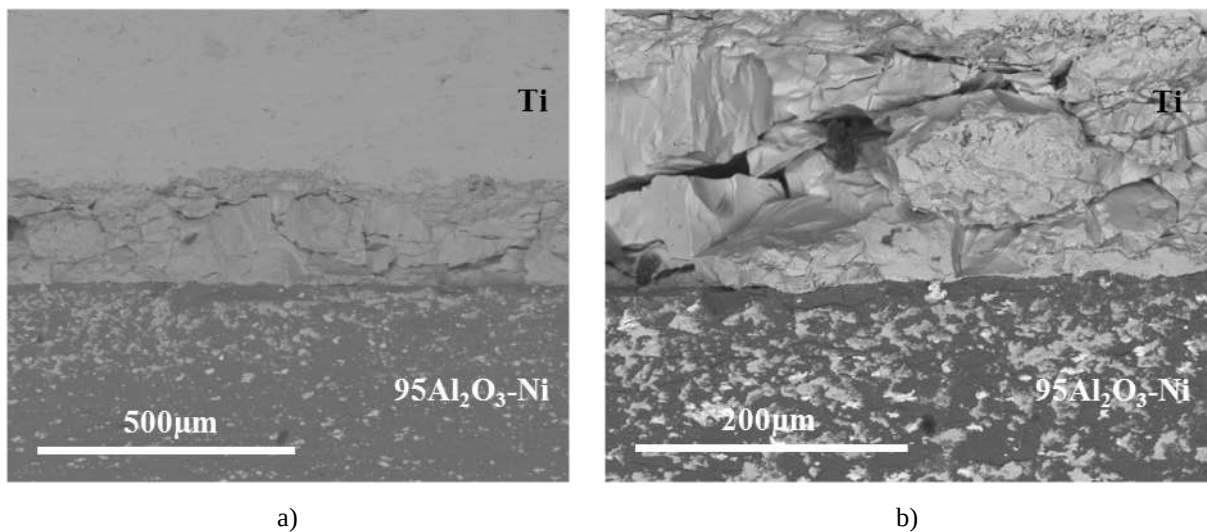


Figure 4.18: Observations MEB en mode des électrons rétrodiffusés de l'interface $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}/\text{Ti}$ du MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}/95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}/\text{Ti}$

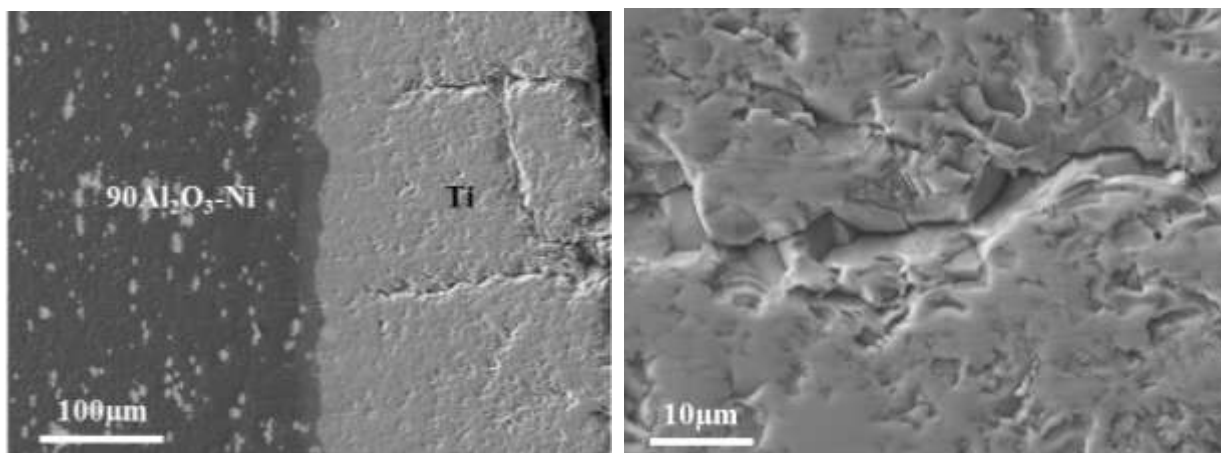
Cette couche de 200 μm est très perturbée, avec la présence à nouveau d'une croissance exagérée des grains de titane et la formation de fissures, comme le montre la figure 4.18b. Les fissures sont même moins orientées que dans la figure 4.11, où les fissures étaient uniquement transverses.

La couche de mélange supplémentaire ne permet pas de réduire la diffusion, ce n'est pas une configuration à conserver.

Une alternative est de ne pas modifier l'intercalaire, mais la source de titane, afin de limiter la réactivité entre le métal pur et le composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$.

4.2. Remplacer le titane par un hydrure de titane

L'hydrure de Ti a été utilisé précédemment pour réaliser un MGF uniquement avec Al_2O_3 et Ti. Cette poudre est à nouveau employée pour remplacer le titane. La figure 4.19 montre l'interface entre le composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et le titane.



a) b)
*Figure 4.19: Observations MEB du MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni/Ti}$
 a) de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni/Ti}$ b) dans le titane*

L'épaisseur de la couche de diffusion est réduite de 60 à 20 μm et la couche contenant des oxydes de titane a disparu. Des fissures sont néanmoins présentes dans l'ensemble de la couche de Ti. La taille des grains de TiH_2 hétérogène conduit peut-être à un dégagement de l'hydrogène hétérogène. La couche de métal est peut-être biphasée, comprenant à la fois Ti et TiH_2 . Cela rend fragile cette couche en tension, expliquant l'apparition des fissures transverses. Un cycle comportant un palier à 600°C permettant un dégazage ne permet pas d'éviter ce phénomène.

Pour réduire cet effet, la poudre de TiH_2 est broyée à l'aide d'un broyeur planétaire (Fritsch Pulverisette P4), pendant 6h. La vitesse de rotation du plateau est de 150 rpm et la vitesse de rotation des jarres en acier trempé est de -150 rpm. 112 g de billes de 14 mm de diamètre ont été ajoutés pendant 2h, puis ces billes ont été remplacées par 112 g de billes de 5 mm. Les conditions ont été choisies afin de diminuer suffisamment la taille des grains tout en évitant l'auto-ignition de la poudre. La taille des grains de cette poudre broyée est observée au MEB (figure 4.20).

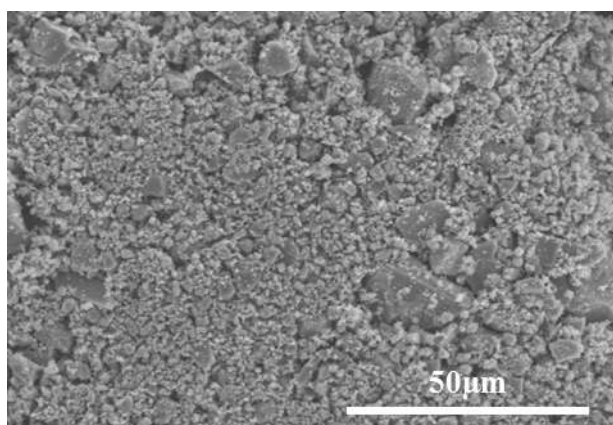
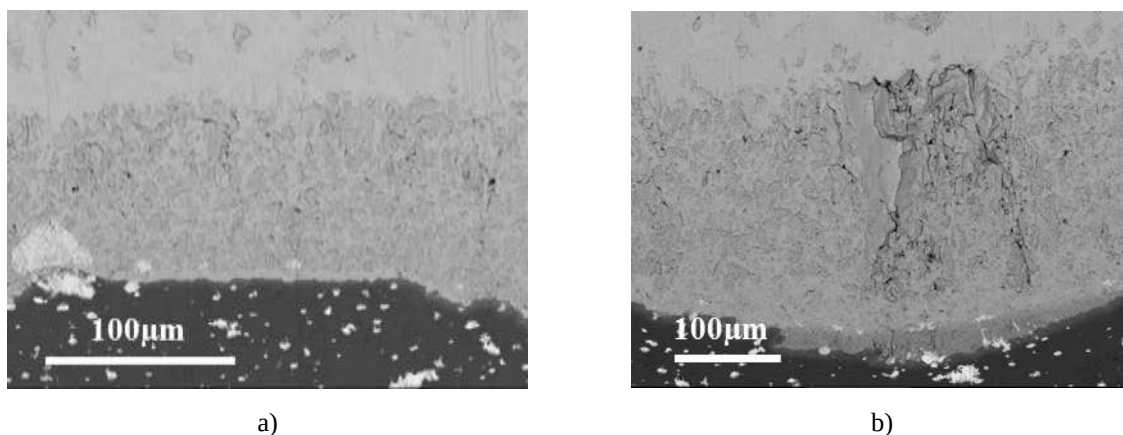


Figure 4.20: Observation MEB de la poudre de TiH_2 broyée

La poudre est constituée d'un ensemble de particules de l'ordre du micron. Elle contient aussi quelques grosses particules pouvant aller jusqu'à 20 μm .

La même configuration que précédemment a été réalisée, avec la poudre de TiH_2 broyée. La figure 4.21 montre l'interface entre le composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et le titane.



*Figure 4.21: Observations MEB en mode électrons diffusés du MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}/\text{Ti}$
a) de l'interface $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}/\text{Ti}$ b) dans le titane*

Le titane ne semble pas complètement densifié, notamment dans une zone de 185 μm près de l'interface avec la présence de pores. Cette même zone est le siège d'une croissance exagérée des grains de titane pour atteindre environ 200 μm . Ces gros grains représentent une zone de fragilité dans l'interface.

La dernière alternative est de modifier le cycle de frittage. D'après le travail précédent, la température ne peut être trop abaissée, sinon l'alumine n'est pas assez dense. Le paramètre qui va être modifié est l'atmosphère. Le cycle habituel est presque conservé, quelques paramètres sont adaptés :

- cycle 1 : la pression augmente progressivement de 20 à 50 kN entre 450 et 650°C
 - cycle 2 : un palier de 900°C est ajouté, à la fin duquel la pression de 50 kN est appliquée
- L'application d'une pression plus tardive permet de favoriser la réduction des oxydes.

Ces essais n'ont pas permis de réduire la zone de diffusion au niveau de l'interface.

En raison des bons résultats obtenus avec le composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ dans le chapitre 3, nous décidons d'utiliser ce dernier intercalaire en tant que « barrière de diffusion » entre le titane et le composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$.

4.3. Insérer une couche très faiblement riche en titane entre $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et Ti

Une couche $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ est frittée entre $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et Ti (figure 4.22).

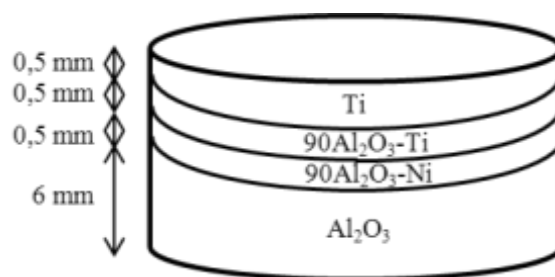


Figure 4.22: : Composition du MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ avec intercalaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$

L'échantillon est sain, l'interface $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ a été observée au MEB (figure 4.23).

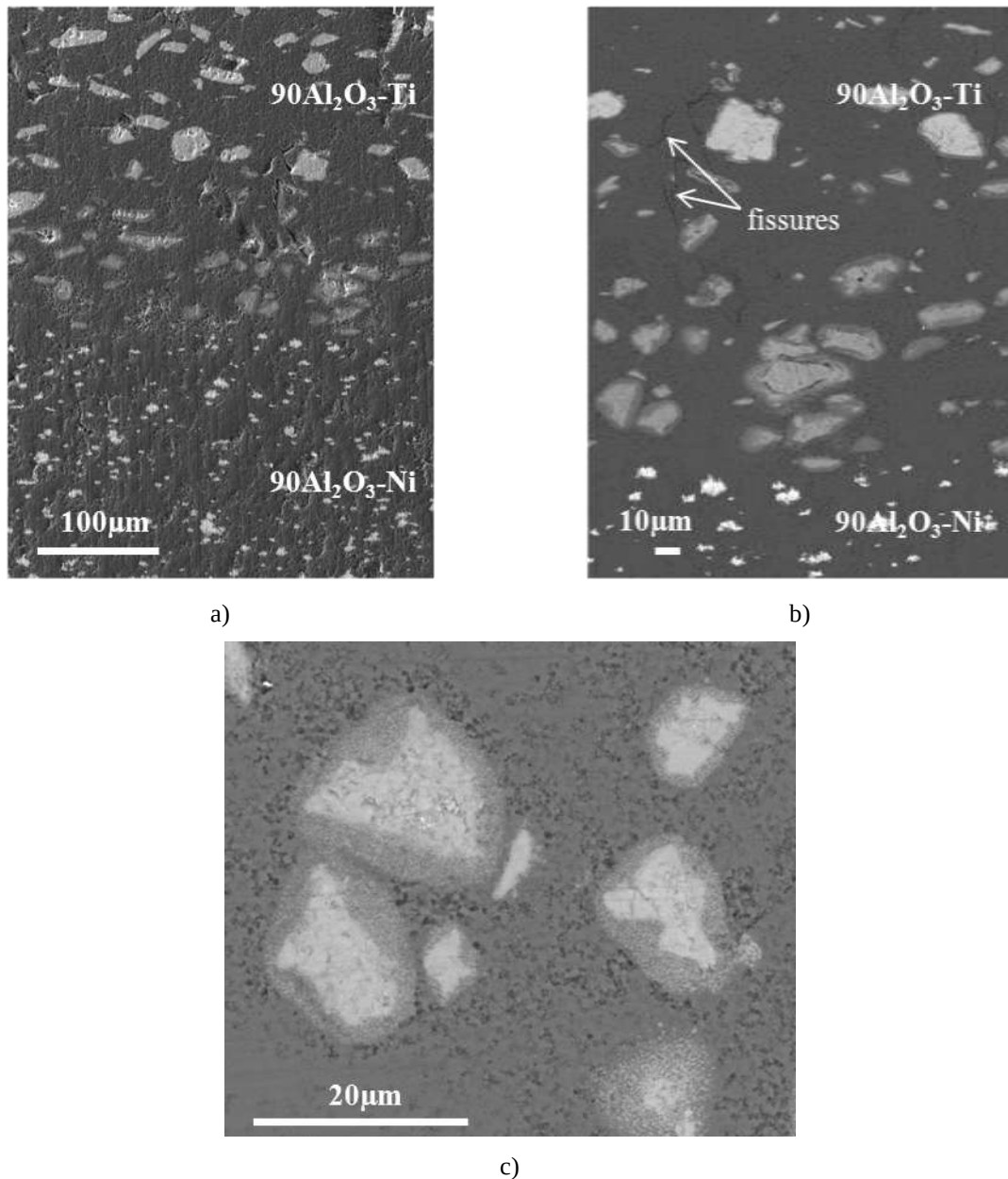


Figure 4.23: Observations MEB en mode électrons rétrodiffusés a) et b) de l'interface $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}/90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$, c) de grains de Ti dans $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ au contact de l'interface

La couche $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ présente quelques fissures réparties et orientées aléatoirement. L'alumine semble plus poreuse dans cette zone. Le titane remplit les porosités laissées par l'alumine lors du polissage, d'où cet aspect particulier en périphérie du Ti.

L'insertion d'une couche de mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ entre la couche $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et le titane permet d'atténuer notablement la croissance exagérée des grains de titane et leur oxydation.

5. Conclusions

En conclusion, la réalisation d'un MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{composite}/\text{Ti}$ sans endommagement de la céramique est réalisable avec un intercalaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$. Le seul inconvénient de cette configuration est la fragilité de l'interface entre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et le titane en raison de la réactivité du système. Pour la limiter, plusieurs solutions ont été proposées et dans certains cas, elle a été diminuée mais pas complètement supprimée. Deux méthodes ont été adoptées :

- insérer une couche de poudre entre le composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et le titane : il s'agissait d'un composite $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ ou un composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$.
- changer la source de titane, en le remplaçant par de l'hydru de titane

Une poudre d'hydru de titane à la place du titane, avec la même taille de grains ou broyée, ne limite pas la croissance exagérée des grains d'oxydes de titane. La solution la plus viable est d'insérer un composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ entre le titane et le composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$. La présence de cette couche réduit notablement la proportion de grosses particules de titane et les microfissures ne sont plus observées à l'interface.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le besoin de protections toujours plus performantes a mené au développement de protections comprenant une phase dure (céramique) et une phase ductile (métal ou polymère). Plus tardivement (fin des années 90), les travaux balistiques se sont tournés vers les Matériaux à Gradient de Fonction (MGF), qui permettent d'avoir une transition progressive des propriétés mécaniques entre le matériau dur et le matériau ductile. Une recherche bibliographique a permis d'identifier les critères prépondérants conduisant à améliorer la performance balistique et, en particulier, ceux qui pourront être évalués sur les échantillons. Pour le métal, il doit être suffisamment ductile. Pour la céramique, les critères retenus pour l'évaluer sont : la densité, la dureté (liée à une taille de grains faible) et la ténacité. D'un point de vue balistique, la perforation de la céramique est associée à sa fragmentation fine et à sa capacité à fracturer le projectile.

Dans ce travail, l'objectif est de réaliser un MGF alumine/titane. De plus, comme les grandeurs physiques de ces deux matériaux ne sont pas très éloignées, un cofrittage, en une seule étape, de ces deux poudres a pu être envisagé. La technique d'élaboration choisie est le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) qui permet, en raison de sa rapidité, de limiter le grossissement des grains de l'alumine autorisant des duretés très élevées.

La première partie du travail a consisté à s'intéresser à la partie majoritaire du MGF : la céramique. Il s'agissait, à partir de plusieurs fournisseurs, de sélectionner la poudre d'alumine dont les caractéristiques du fritté sont les plus intéressantes en termes de densité et de dureté. Trois d'entre elles ont été retenues car elles présentaient des caractéristiques mécaniques et microstructurales satisfaisantes. Ces dernières ont été testées balistiquement vis-à-vis de deux menaces. Cependant, les résultats obtenus ne permettent pas de les hiérarchiser d'un point de vue de l'efficacité balistique. Comme la céramique préparée à partir des poudres de chez Baikowski (BMA15, 100 nm) présente un nombre plus important de fragments fins, témoignant d'une efficacité plus élevée de cette dernière, il a été décidé de choisir cette poudre pour réaliser l'ensemble des MGFs fabriqués dans ce travail.

La seconde partie de ce travail est consacrée à l'élaboration d'un MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ dense et intègre. En effet, obtenir un MGF intègre en réalisant un cofrittage de la poudre d'alumine et celle de titane n'est pas chose facile. L'endommagement de l'alumine observé au cours de ce travail résulte de la génération de contraintes résiduelles en raison principalement de la différence de coefficients de dilatation entre les matériaux. De plus, un essai de traction sur le titane fritté seul montre que sa ductilité est quasiment nulle en raison de la présence trop

importante d'oxydes et de carbures de titane. Le titane ne peut donc pas accommoder suffisamment les contraintes. Ainsi, il s'avère nécessaire d'introduire un intercalaire entre l'alumine et le titane. Dans un premier temps, la stratégie a été de rechercher un intercalaire, sous forme d'une ou plusieurs couches composées d'un mélange d'alumine et de titane. Le cofrittage de composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ (avec une composition variable en titane) avec l'alumine conduit à des bicouches intègres seulement pour la composition 90 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$. La réactivité entre l'alumine et le titane conduit à la formation d'oxydes de titane et d'intermétalliques de type (Ti_3Al) contenant de l'oxygène dont la quantité augmente en fonction de la proportion en titane dans l'intercalaire. Ces oxydes et ces intermétalliques Ti_3Al dégradent les propriétés mécaniques des composites riches en Ti (à partir de 50% de titane), les rendant fragiles et peu résistants en tension. Seule la composition 90 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ est donc retenue comme intercalaire. Néanmoins, cet intercalaire sous forme de monocouche fritté entre l'alumine et le titane n'est pas suffisant pour accommoder les contraintes puisqu'une fissure en calotte est observée dans l'alumine. Des MGFs ont alors été élaborés avec un intercalaire sous forme de plusieurs couches de compositions chimiques différentes (4 et 9 couches). Des fissures sont toujours présentes dans les couches les plus riches en titane. Des mesures de ténacité, de la résistance à la traction et des coefficients de dilatation pourront être réalisés sur les composites pour mieux connaître leurs propriétés.

Pour limiter la réactivité du titane avec le milieu l'environnant, il a été décidé de modifier (i) le cycle de frittage sans succès puisque l'échantillon résultant est davantage fissuré, (ii) la source de titane en partant d'une poudre de TiH_2 , les MGFs obtenus à partir de TiH_2 présentent toutefois le même type d'endommagement. En conclusion, l'obtention d'un MGF intègre à base d'alumine et de titane uniquement n'a pas été possible. Ainsi, un nouvel élément doit être intégré au système. Le choix s'est porté sur le nickel, plus ductile que le titane et dont la réactivité avec l'alumine est faible. Toutefois, étant donné la grande différence de coefficient de dilatation entre l'alumine et le nickel mais aussi à la réactivité du nickel avec le titane, l'intercalaire ne se trouvera pas sous forme de nickel pur mais sous forme de composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$. L'introduction d'un intercalaire sous forme de monocouche entre l'alumine et le titane, avec une épaisseur judicieusement choisie, permet d'obtenir des échantillons intègres lors du cofrittage de l'ensemble. La réactivité entre le composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et le titane aboutit à l'apparition d'un réseau de fissures transverses dans une zone dite de diffusion d'environ 100 μm . Comme ces fissures ne s'étendent pas dans les autres couches, cet échantillon a pu être testé balistiquement. Toutefois, plusieurs solutions ont été proposées pour réduire la taille de cette zone « réactive » entre le composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ et le titane. En

particulier, l'ajout d'une couche faiblement riche en titane ($90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$) au contact du composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ semble efficace puisque les fissures dans la zone de diffusion ont disparu. Cette configuration sera donc également évaluée balistiquement.

Afin de réaliser les tests balistiques, un changement d'échelle a été conduit pour préparer des disques de 60mm diamètre. Comme certaines configurations de MGF qui étaient saines avec un diamètre 30 mm sont endommagées lors du passage à un diamètre 60 mm, certaines ont été écartées. Le comportement balistique des disques de MGFs a été comparé à celui des disques d'alumine pure de masse surfacique équivalente et ce, pour deux types de menace. Les résultats rassemblés dans le chapitre V classés confidentiels, ne peuvent pas être mentionnés dans cette conclusion.

Comme le problème de la réactivité du titane avec son environnement n'est pas résolu, le système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ n'est pas un système à privilégier, que ce soit avec un intercalaire composé de ces mêmes éléments ou avec du nickel. De plus, comme le titane fritté à partir de la poudre choisie n'est pas ductile, il pourrait être envisagé de choisir une poudre de titane contenant moins d'impuretés (notamment H, C et N susceptibles de le fragiliser) et en évitant toute exposition de cette dernière avec l'atmosphère au cours des étapes de préparation et de frittage.

Le composite $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ a montré des résultats encourageants en tant qu'intercalaire entre l'alumine et le titane et pourrait servir d'intercalaire dans d'autres systèmes comme le système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ étudié dans le cadre de la thèse de doctorat de C. Morin.

Des travaux de simulation thermomécanique pourraient venir en appui de ces observations expérimentales. Cela permettrait de déterminer la distribution des contraintes au sein des MGFs afin de comprendre les phénomènes de fissurations et, aussi, permettre d'optimiser le nombre et l'épaisseur des couches dans le cadre d'un cofrittage voire d'un frittage en deux étapes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Morin, C. *Elaboration par frittage flash de composés céramique/métal pour la protection balistique* (2012).
- 2 Cooke, R. U. Stone pavements in deserts. *Annals of the Association of American Geographers* **60**, 560-577 (1970).
- 3 Silva, M. V., Stainer, D., Al-Qureshi, H. A., Montedo, O. R. K. & Hotza, D. Alumina-Based Ceramics for Armor Application: Mechanical Characterization and Ballistic Testing. *Journal of Ceramics* **2014**, 1-6 (2014).
- 4 Wilkins, M. L. Mechanics of penetration and perforation. *International Journal of Engineering Science* **16**, 793-807 (1978).
- 5 Shokrieh, M. M. & Javadpour, G. H. Penetration analysis of a projectile in ceramic composite armor. *Composite Structures* **82**, 269-276 (2008).
- 6 Tunusoglu, G. *The effect of light-weight interface material on the stress wave propagation in the multilayered composite armor system*, Izmir Institute of Technology (2011).
- 7 Nicol, B., Pattie, S. D., O'Donnell, R. G. & Woodward, R. L. Fracture of ceramics in composite armors. in *Conference of Australian Fracture group*. (1988).
- 8 Sherman, D. Impact failure mechanisms in alumina tiles on finite thickness support and the effect of confinement. *International Journal of Impact Engineering* **24**, 313-328 (2000).
- 9 Espinosa, H. D., Brar, N. S., Yuan, G., Xu, Y. & Arrieta, V. Enhanced ballistic performance of confined multi-layered ceramic targets against long rod penetrators through interface defeat. *International Journal of Solids and Structures* **37**, 4893-4913 (2000).
- 10 Hauver, G., Netherwood, P., Benck, R. & Kecskes, L. Enhanced ballistic performance of ceramic in 19th Army Science Conference. (1994).
- 11 Anderson Jr, C. E. & Royal-Timmons, S. A. Ballistic performance of confined 99.5%-Al₂O₃ ceramic tiles. *International Journal of Impact Engineering* **19**, 703-713 (1997).
- 12 Sherman, D. Quasi-Static and Dynamic Ballistic Damage Mechanisms in Confined Ceramic Tiles. *J. Phys. IV France* **07**, 1021-1026 (1997).
- 13 Shockey, D. A., Marchand, A. H., Skaggs, S. R., Cort, G. E., Burkett, M. W. & Parker, R. Failure phenomenology of confined ceramic targets and impacting rods. *International Journal of Impact Engineering* **9**, 263-275 (1990).
- 14 Rosenberg, Z. & Yeshurun, Y. The relation between ballistic efficiency and compressive strength of ceramic tiles. *International Journal of Impact Engineering* **7**, 357-362 (1988).
- 15 Wilkins, M. L., Cline, C. F. & Honode, I. C. A. Fourth progress report of light armor program. Lawrence Radiation Laboratory New York (1969).
- 16 Zaera, R. & Sanchez Galvez, V. Analytical modelling of ballistic impact of normal and oblique ballistic impact on ceramic/metal lightweight armours. *International Journal of Impact Engineering* **21**, 133-148 (1998).
- 17 Shi, J. & Grow, D. Effect of double constraints on the optimization of two-component armor systems. *Composite Structures* **79**, 445-453 (2007).
- 18 Chi, R., Serjouei, A., Sridhar, I. & Tan, G. E. B. Ballistic impact on bi-layer alumina/aluminium armor: A semi-analytical approach. *International Journal of Impact Engineering* **52**, 37-46 (2013).
- 19 LaSalvia, J. C. *Advances in Ceramic Armor X*. Vol. 35 Wiley (2014).
- 20 Cortés, R., Navarro, C., Martínez, M. A., Rodríguez, J. & Sanchez-Galvez, V. Numerical modelling of normal impact on ceramic composite armours. *International Journal of Impact Engineering* **12**, 639-650 (1992).
- 21 Wadley, H. N. G., O'Masta, M. R., Dharmasena, K. P., Compton, B. G., Gamble, E. A. & Zok, F. W. Effect of core topology on projectile penetration in hybrid aluminum/alumina sandwich structures. *International Journal of Impact Engineering* **62**, 99-113 (2013).
- 22 Curran, D. R., Seaman, L., Cooper, T. & Shockey, D. A. Micromechanical model for comminution and granular flow of brittle material under high strain rate application to penetration of ceramic targets. *International Journal of Impact Engineering* **13**, 53-83 (1993).
- 23 Woodward, R. L. A simple one-dimensional approach to modelling ceramic composite armour defeat. *International Journal of Impact Engineering* **9**, 455-474 (1990).
- 24 Chocron Benloulou, I. S. & Sánchez-Gálvez, V. A new analytical model to simulate impact onto ceramic/composite armors. *International Journal of Impact Engineering* **21**, 461-471 (1998).
- 25 Kılıç, N., Bedir, S., Erdik, A., Ekici, B., Taşdemirci, A. & Güden, M. Ballistic behavior of high hardness perforated armor plates against 7.62 mm armor piercing projectile. *Materials & Design* **63**, 427-438 (2014).
- 26 Fernández-Fdz, D. & Zaera, R. A new tool based on artificial neural networks for the design of lightweight ceramic-metal armour against high-velocity impact of solids. *International Journal of Solids and Structures* **45**, 6369-6383 (2008).

- 27 Rajendran, A. M. & Grove, D. J. Modeling the shock response of silicon carbide, boron carbide and titanium diboride. *International Journal of Impact Engineering* **18**, 611-631 (1996).
- 28 Serjouei, A., Chi, R., Sridhar, I. & Tan, G. E. B. An Empirical Model for the Ballistic Limit of Bi-layer Ceramic/metal Armour. *Procedia Engineering* **75**, 14-18 (2014).
- 29 Woodward, R. L. & Baxter, B. J. Ballistic evaluation of ceramics: Influence of test conditions. *International Journal of Impact Engineering* **15**, 119-124 (1994).
- 30 Fadhil, B. M. Ballistic impact on ceramic armour with different nosed projectiles: numerical study. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering* **7**, 69-77 (2012).
- 31 Kaufmann, C., Cronin, D., Worswick, M., Pageau, G. & Beth, A. Influence of Material Properties on the Ballistic Performance of Ceramics for Personal Body Armour. *Shock and Vibration* **10** (2003).
- 32 Rosenberg, Z. & Dekel, E. *Terminal Ballistics*. (2012).
- 33 Fantozzi, G., Nièpce, J.-C. & Bonnefont, G. *Les céramiques industrielles*. (2013).
- 34 Petitpas, E., Barthelemy, F., Vallée, D. & Coureau, C. Influence of material properties and microstructures on ballistic performances of ceramics. in *LWAG Meeting "Opportunities and challenges of light weight armour"*. (2012).
- 35 Nastic, A., Merati, A., Bielawski, M., Bolduc, M., Fakolujo, O. & Nganbe, M. Instrumented and Vickers Indentation for the Characterization of Stiffness, Hardness and Toughness of Zirconia Toughened Al₂O₃ and SiC Armor. *Journal of Materials Science & Technology* (2015).
- 36 Krell, A. & Strassburger, E. Order of influences on the ballistic resistance of armor ceramics and single crystals. *Materials Science and Engineering: A* **597**, 422-430 (2014).
- 37 Madhu, V., Ramanjaneyulu, K., Balakrishna Bhat, T. & Gupta, N. K. An experimental study of penetration resistance of ceramic armour subjected to projectile impact. *International Journal of Impact Engineering* **32**, 337-350 (2005).
- 38 James, B. The influence of the material properties of alumina on ballistic performance in *15th International Symposium on Ballistics*. (ed S.R.Y. Bodner) 33-39 (1995).
- 39 Hallam, D., Heaton, A., James, B., Smith, P. & Yeomans, J. The correlation of indentation behaviour with ballistic performance for spark plasma sintered armour ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **35**, 2243-2252 (2015).
- 40 Sternberg, J. Material properties determining the resistance of ceramics to high velocity penetration. *Journal of Applied Physics* **65**, 3417-3424 (1989).
- 41 Gonçalves, D. P., de Melo, F. C. L., Klein, A. N. & Al-Qureshi, H. A. Analysis and investigation of ballistic impact on ceramic/metal composite armour. *International Journal of Machine Tools and Manufacture* **44**, 307-316 (2004).
- 42 Compton, B. G., Gamble, E. A., Deshpande, V. S. & Zok, F. W. Damage development in an armour alumina impacted with ductile metal spheres. *Mechanics of materials and structures* **7**, 575-591 (2012).
- 43 Krell, A. A new look at the influences of load, grain size and grain boundaries on the room temperature hardness of ceramics. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **16**, 331-335 (1998).
- 44 Ray, D., Flinders, R. M., Anderson, A., Cutler, R. A. & Rafaniello, W. in *Advances in Ceramic Armor: A Collection of Papers Presented at the 29th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, January 23-28, 2005, Cocoa Beach, Florida, Ceramic Engineering and Science Proceedings* 131-142 John Wiley & Sons, Inc., (2008).
- 45 Flinders, M., Ray, D., Anderson, A. & Cutler, R. A. High-Toughness Silicon Carbide as Armor. *Journal of the American Ceramic Society* **88**, 2217-2226 (2005).
- 46 O'Donnell, R. G. An investigation of the fragmentation behaviour of impacted ceramics. *J Mater Sci Lett* **10**, 685-688 (1991).
- 47 Hagg, S. L., Ketcham, T. D., Merkel, P. C. & Share, L. S. Advanced Ceramic Armor Materials. (1990).
- 48 Ayzenberg-Stepanenko, M. & Osharovich, G. Numerical simulation of high-speed penetration-perforation dynamics in layered armor shields. *Journal of Mathematical Physics*, 1-15 (2012).
- 49 Youcong, W., Qiwen, L., Yao, L. & Qiang, S. The influence of AlN-Al gradient material gradient index on ballistic performance. *Journal of Physics: Conference Series* **419**, 012026 (2013).
- 50 Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T. & Shiota, I. On the design of functionally gradient materials in *First International Symposium on Functionally Gradient Materials*. (1990).
- 51 Bohidar, S. K., Sharma, R. & Mishra, P. R. Functionally Graded Materials: A Critical Review. *International Journal of Research* **1**, 289-301 (2014).
- 52 Chi, S.-H. & Chung, Y.-L. Mechanical behavior of functionally graded material plates under transverse load—Part I: Analysis. *International Journal of Solids and Structures* **43**, 3657-3674 (2006).
- 53 Jin, Z. H. & Paulino, G. Transient thermal stress analysis of an edge crack in a functionally graded material. *International Journal of Fracture* **107**, 73-98 (2001).
- 54 Gu, P. & Asaro, R. J. Crack deflection in functionally graded materials. *International Journal of Solids and Structures* **34**, 3085-3098 (1997).

- 55 Nejad, M., Abedi, M., Lotfian, M. & Ghannad, M. Elastic analysis of exponential FGM disks subjected to internal and external pressure. *cent.eur.j.eng* **3**, 459-465 (2013).
- 56 Helal, W. M. K. & Shi, D. Optimum Material Gradient for Functionally Graded Rectangular Plate with the Finite Element Method. *Indian Journal of Materials Science*, **7** (2014).
- 57 Udupa, G., Rao, S. S. & Gangadharan, K. V. Functionally Graded Composite Materials: An Overview. *Procedia Materials Science* **5**, 1291-1299 (2014).
- 58 Kieback, B., Neubrand, A. & Riedel, H. Processing techniques for functionally graded materials. *Materials Science and Engineering: A* **362**, 81-106 (2003).
- 59 Clougherty, E. Graded impact resistant structure of titanium diboride in titanium. (1974).
- 60 Tasdemirci, A., Tunusoglu, G. & Güden, M. The effect of the interlayer on the ballistic performance of ceramic/composite armors: Experimental and numerical study. *International Journal of Impact Engineering* **44**, 1-9 (2012).
- 61 Meyers, M. A. *Dynamic behavior of materials*. (1994).
- 62 Chin, E. S. C. Army focused research team on functionally graded armor composites. *Materials Science and Engineering: A* **259**, 155-161 (1999).
- 63 Pettersson, A., Magnusson, P., Lundberg, P. & Nygren, M. Titanium–titanium diboride composites as part of a gradient armour material. *International Journal of Impact Engineering* **32**, 387-399 (2005).
- 64 Kidane, A. & Shukla, A. Dynamic constitutive behavior of Ti/TiB FGM under thermo-mechanical loading. *J Mater Sci* **43**, 2771-2777 (2008).
- 65 Ma, J., He, Z. & Tan, G. E. B. Fabrication and characterization of Ti-TiB₂ functionally graded material system. *Metall and Mat Trans A* **33**, 681-685 (2002).
- 66 Panda, K. B. & Ravi Chandran, K. S. Titanium-titanium boride (Ti-TiB) functionally graded materials through reaction sintering: Synthesis, microstructure, and properties. *Metall and Mat Trans A* **34**, 1993-2003 (2003).
- 67 Koohbor, B., Kidane, A. & Mallon, S. Effect of elastic properties of material composition on the fracture response of transversely graded ceramic/metal material. *Materials Science and Engineering: A* **619**, 281-289 (2014).
- 68 Gooch, W. A., Chen, B. H. C., Burkins, M. S., Palicka, J. J., Rubin, J. J. & Ravichandran, R. Development and Ballistic Testing of a Functionally Gradient Ceramic/Metal Applique. *Materials Science Forum* **308-311**, 614-621 (1999).
- 69 Gupta, N., Bhanu Prasad, V. V., Madhu, V. & Basu, B. Ballistic Studies on TiB₂-Ti Functionally Graded Armor Ceramics. *Defence Science Journal* **62**, 382-389 (2012).
- 70 Atri, R. R., Ravichandran, K. S. & Jha, S. K. Elastic properties of in-situ processed Ti–TiB composites measured by impulse excitation of vibration. *Materials Science and Engineering: A* **271**, 150-159 (1999).
- 71 Cirakoglu, M., Bhaduri, S. & Bhaduri, S. B. Combustion synthesis processing of functionally graded materials in the Ti–B binary system. *Journal of Alloys and Compounds* **347**, 259-265 (2002).
- 72 Templeton, D. W., Gorsich, T. J. & Holmquist, T. J. Computational Study of a Functionally Graded Ceramic-Metallic Armor in 23rd, *International Symposium on Ballistics*. 1155-1164 (2007).
- 73 Petrovic, J. J., McClellan, K. J., Kise, C. D., Hoover, R. C. & Scarborough, W. K. Ceramic/Polymer Functionally Graded Material (FGM) Lightweight Armor System *Materials Science and Technology Division*, 387-394 (2009).
- 74 Balci, E., Sarikan, B., Übeyli, M., Camuşcu, N. & Yildirim, R. O. On the ballistic performance of the AA7075 based functionally graded material with boron carbide reinforcement. *Kovove Marterialy* **51**, 257-262 (2013).
- 75 Hulbert, D. M., Jiang, D., Anselmi-Tamburini, U., Unuvar, C. & Mukherjee, A. K. Continuous functionally graded boron carbide-aluminum nanocomposites by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A* **493**, 251-255 (2008).
- 76 Zhou, Z., Wu, G., Jiang, L., Li, R. & Xu, Z. Analysis of morphology and microstructure of B₄C/2024Al composites after 7.62 mm ballistic impact. *Materials & Design* **63**, 658-663 (2014).
- 77 Kim, H. J., Trumble, K. P. & Bowman, K. J. Layered Boron Carbide-Aluminum Composites with Large Changes in Microstructure. *Materials Science Forum* **492-493**, 673-678 (2005).
- 78 Übeyli, M., Balci, E., Sarikan, B., Öztaş, M. K., Camuşcu, N., Yildirim, R. O. & Keleş, Ö. The ballistic performance of SiC–AA7075 functionally graded composite produced by powder metallurgy. *Materials & Design* **56**, 31-36 (2014).
- 79 Adams, R. & Occhionero, M. Multi-structure metal matrix composite armor and method of making the same. (2005).
- 80 Aydin, M., Apalak, M. K., Gunes, R. & Reddy, J. N. An Experimental Study on Ballistics Performance: Functionally Graded Sandwich Plate Impacted by a 9 mm Parabellum Projectile. *Material Science Proceedings* **1**, 1-4 (2014).
- 81 Stiglich, J. Gradient armor system. (1972).

- 82 Chu, H. S., Bruck, H. A., Strempek, G. C. & Varacalle, D. J. Lightweight armor system and process for producing the same. (2004).
- 83 Withers, J. C., Storm, R. S., Shapovalov, V. & Loutfy, R. A composite armor tile based on a continuously graded ceramic-metal composition and manufacture thereof. (2009).
- 84 Jia, Y., Wang, T., Shi, L. P. & HE, F. X. Numerical Simulation on the Effects of Ceramic Particle Reinforcement Distribution on the Penetration of Functionally Graded Material Armor. *Advanced Materials Research* **581-582**, 803-807 (2012).
- 85 Holland, C. C., Gamble, E. A., Zok, F. W., Deshpande, V. S. & McMeeking, R. M. Effect of Design on the Performance of Steel-Alumina Bilayers and Trilayers Subject to Ballistic Impact. *Mechanics of Materials* (2015).
- 86 Bruck, H. A. A one-dimensional model for designing functionally graded materials to manage stress waves. *International Journal of Solids and Structures* **37**, 6383-6395 (2000).
- 87 Huang, C.-Y. & Chen, Y.-L. Design and impact resistant analysis of functionally graded $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramic composite. *Materials & Design* **91**, 294-305 (2016).
- 88 Robbins, J. R., Ding, J. L. & Gupta, Y. M. *Load spreading and penetration resistance of layered structures: a numerical study*. Vol. 30 Elsevier (2004).
- 89 Johnson, G. R. & Cook, W. H. Fracture characteristics of three metals subjected to various strains, strain rates, temperatures and pressures. *Engineering Fracture Mechanics* **21**, 31-48 (1985).
- 90 Deshpande, V. S. & Evans, A. G. Inelastic deformation and energy dissipation in ceramics: A mechanism-based constitutive model. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **56**, 3077-3100 (2008).
- 91 Gamble, E. A., Compton, B. G. & Zok, F. W. Impact response of layered steel-alumina targets. *Mechanics of Materials* **60**, 80-92 (2013).
- 92 Muliana, A. The effects of residual stresses and degradation on the response of viscoplastic functionally graded materials. *Composite Structures* **94**, 3354-3363 (2012).
- 93 Shabana, Y. M. Minimizing Stresses of Layer Composites by Controlling the Interface Geometry. *Mechanics of Advanced Materials and Structures* **21**, 47-52 (2013).
- 94 Ravi, D. & Green, D. J. Sintering stresses and distortion produced by density differences in bi-layer structures. *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 17-25 (2006).
- 95 Zhou, Z.-J., Song, S.-X., Du, J., Zhong, Z.-H. & Ge, C.-C. Performance of W/Cu FGM based plasma facing components under high heat load test. *Journal of Nuclear Materials* **363-365**, 1309-1314 (2007).
- 96 Green, D. J., Guillon, O. & Rödel, J. Constrained sintering: A delicate balance of scales. *Journal of the European Ceramic Society* **28**, 1451-1466 (2008).
- 97 Largiller, G., Bouvard, D., Carry, C. P., Gabriel, A., Müller, J. & Staab, T. Deformation and cracking during sintering of bimaterial components processed from ceramic and metal powder mixes. Part I: Experimental investigation. *Mechanics of Materials* **53**, 123-131 (2012).
- 98 Gibbsch, B., Elssner, G. & Petzow, G. *Investigation of Ti/Al₂O₃ joints with intermediate tantalum and niobium layers*. Vol. 13 Elsevier (1992).
- 99 Delfosse, D., Cherradi, N. & Ilschner, B. Numerical and experimental determination of residual stresses in graded materials. *Composites Part B: Engineering* **28**, 127-141 (1997).
- 100 Mortensen, A. & Suresh, S. Functionally graded metals and metal-ceramic composites: Part 1 Processing. *International Materials Reviews* **40**, 239-265 (1995).
- 101 Charles, Y. *Identification d'un mode de vieillissement dans un assemblage céramique-métal*, Université Paris 6 (2002).
- 102 Bhattacharyya, M., Kumar, A. N. & Kapuria, S. Synthesis and characterization of Al/SiC and Ni/Al₂O₃ functionally graded materials. *Materials Science and Engineering: A* **487**, 524-535 (2008).
- 103 Hattali, L. *Caractérisation et modélisation thermomécaniques des assemblages métal céramique élaborés par thermocompression* (2010).
- 104 Cheng, T. & Raj, R. Flaw Generation During Constrained Sintering of Metal-Ceramic and Metal-Glass Multilayer Films. *Journal of the American Ceramic Society* **72**, 1649-1655 (1989).
- 105 Shaw, L. L. Thermal residual stresses in plates and coatings composed of multi-layered and functionally graded materials. *Composites Part B: Engineering* **29**, 199-210 (1998).
- 106 Santacreu, P.-O. *Sur la mécanique des assemblages : calcul des contraintes résiduelles dans les assemblages céramique/métal obtenus par brasage réactif et caractérisation mécanique des interfaces* (1994).
- 107 Cazajus, V. *Approches numérique et expérimentale de la liaison céramique métal réalisée par brasage en vue de la création d'un outil d'aide à la conception*, Toulouse (2007).
- 108 Evans, A. G., Dalgleish, B. J., He, M. & Hutchinson, J. W. On crack path selection and the interface fracture energy in bimaterial systems. *Acta Metallurgica* **37**, 3249-3254 (1989).
- 109 Tsukamoto, H. Microstructure and indentation properties of ZrO₂/Ti functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A* **640**, 338-349 (2015).

- 110 Shabana, Y. M., Bruck, H. A., Pines, M. L. & Kruff, J. G. Modeling the evolution of stress due to differential shrinkage in powder-processed functionally graded metal–ceramic composites during pressureless sintering. *International Journal of Solids and Structures* **43**, 7852-7868 (2006).
- 111 Pascal, C., Thomazic, A., Antoni-Zdziobek, A. & Chaix, J.-M. Co-sintering and microstructural characterization of steel/cobalt base alloy bimetals. *J Mater Sci* **47**, 1875-1886 (2012).
- 112 Kawasaki, A. & Watanabe, R. Thermal fracture behavior of metal/ceramic functionally graded materials. *Engineering Fracture Mechanics* **69**, 1713-1728 (2002).
- 113 Bermejo, R., Torres, Y., Baudín, C., Sánchez-Herencia, A. J., Pascual, J., Anglada, M. & Llanes, L. Threshold strength evaluation on an Al_2O_3 – ZrO_2 multilayered system. *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 1443-1448 (2007).
- 114 Cai, P. Z., Green, D. J. & Messing, G. L. Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, I: Experimental Observations of Processing Defects. *Journal of the American Ceramic Society* **80**, 1929-1939 (1997).
- 115 Akselsen, O. M. Diffusion bonding of ceramics. *J Mater Sci* **27**, 569-579 (1992).
- 116 Auger, J.-M. *Study of frittability of metal/ceramic (316L stainless steel/alumina) composites - Application to conception and elaboration of multimaterial, multifunctional structured parts*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2010).
- 117 Finot, M., Suresh, S., Bull, C. & Sampath, S. Curvature changes during thermal cycling of a compositionally graded Ni– Al_2O_3 multi-layered material. *Materials Science and Engineering: A* **205**, 59-71 (1996).
- 118 Lidong, T. & Wenchao, L. Residual stress analysis of Ti– ZrO_2 thermal barrier graded materials. *Materials & Design* **23**, 627-632 (2002).
- 119 Park, J. H., Lee, J. C., Ryu, S. H., Jung, K. B., Song, H.-B., Yun, J. C., Choa, Y. H., Ahn, S. H. & Lee, C. S. Crack-Free Joint in a Ni– Al_2O_3 FGM System Using Three-Dimensional Modeling. *Materials Transactions* **50**, 1875-1880 (2009).
- 120 Atiyah, A. A., Farid, S. & Abdulamer, D. N. Fabrication of ceramic–metal functionally graded materials. *Journal of Engineering and Technologies* **31**, 513-525 (2013).
- 121 Lee, C. S., Lemberg, J. A., Cho, D. G., Roh, J. Y. & Ritchie, R. O. Mechanical properties of Si_3N_4 – Al_2O_3 FGM joints with 15 layers for high-temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society* **30**, 1743-1749 (2010).
- 122 Withers, P. J. & Bhadeshia, H. K. D. H. Residual stress Part 1 - Measurement techniques. *Material Science and Technology* **17**, 366-376 (2001).
- 123 Chen, K.-S., Chen, T.-C. & Ou, K.-S. Development of semi-empirical formulation for extracting materials properties from nanoindentation measurements: Residual stresses, substrate effect, and creep. *Thin Solid Films* **516**, 1931-1940 (2008).
- 124 Iancu, O. T., Munz, D., Eigenmann, B., Scholtes, B. & Macherauch, E. Residual Stress State of Brazed Ceramic/Metal Compounds, Determined by Analytical Methods and X-ray Residual Stress Measurements. *Journal of the American Ceramic Society* **73**, 1144-1149 (1990).
- 125 Tsukamoto, H. Analytical method of inelastic thermal stresses in a functionally graded material plate by a combination of micro- and macromechanical approaches. *Composites Part B: Engineering* **34**, 561-568 (2003).
- 126 Kawasaki, A. & Watanabe, H. Microstructure designing and fabrication of disk shaped functionally gradient material by powder metallurgy. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **37** (1990).
- 127 Markworth, A. J. & Saunders, J. H. A model of structure optimization for a functionally graded material. *Materials Letters* **22**, 103-107 (1995).
- 128 Birman, V. & Byrd, L. W. Modeling and Analysis of Functionally Graded Materials and Structures. *Applied Mechanics Reviews* **60**, 195-216 (2007).
- 129 Largiller, G., Dong, L., Bouvard, D., Carry, C. P. & Gabriel, A. Deformation and cracking during sintering of bimaterial components processed from ceramic and metal powder mixes. Part II: Numerical simulation. *Mechanics of Materials* **53**, 132-141 (2012).
- 130 Hu, G. K. & Weng, G. J. Influence of thermal residual stresses on the composite macroscopic behavior. *Mechanics of Materials* **27**, 229-240 (1998).
- 131 Timoshenko, S. Analysis of bi-metal thermostats. *Journal of Optical Society of America* **11**, 233-255 (1925).
- 132 Wittemer, M., Boer, C., Gudmundson, P. & Carlsson, J. Mechanical properties of liquid-phase bonded copper-ceramics substrates. *Journal of the American Ceramic Society* **65**, 149-153 (1982).
- 133 Hsueh, C. H. & Evans, A. G. Residual stresses in metal-ceramic bonded strips. *Journal of the American Ceramic Society* **73**, 1144-1149 (1985).

- 134 Williamson, R. L., Rabin, B. H. & Drake, J. T. Finite element analysis of thermal residual stresses at graded ceramic-metal interfaces. Part I. Model description and geometrical effects. *Journal of Applied Physics* **74**, 1310-1320 (1993).
- 135 Suhir, E. Stresses in Bi-Metal Thermostats. *Journal of Applied Mechanics* **53**, 657-660 (1986).
- 136 Pionke, C. D. & Wempner, G. The Various Approximations of the Bimetallic Thermostatic Strip. *Journal of Applied Mechanics* **58**, 1015-1020 (1991).
- 137 Wang, P. & Xu, L. R. Convex interfacial joints with least stress singularities in dissimilar materials. *Mechanics of Materials* **38**, 1001-1011 (2006).
- 138 Ravichandran, K. S. Thermal residual stresses in a functionally graded material system. *Materials Science and Engineering: A* **201**, 269-276 (1995).
- 139 Rabin, B. H., Williamson, R. L., Bruck, H. A., Wang, X.-L., Watkins, T. R., Feng, Y.-Z. & Clarke, D. R. Residual Strains in an Al_2O_3 -Ni Joint Bonded with a Composite Interlayer: Experimental Measurements and FEM Analyses. *Journal of the American Ceramic Society* **81**, 1541-1549 (1998).
- 140 Bruck, H. A. & Gershon, A. L. Three-dimensional effects near the interface in a functionally graded Ni- Al_2O_3 plate specimen. *International Journal of Solids and Structures* **39**, 547-557 (2002).
- 141 Lee, C. S., Zhang, X. F. & Thomas, G. Novel joining of dissimilar ceramics in the Si_3N_4 - Al_2O_3 system using polytypoid functional gradients. *Acta Materialia* **49**, 3775-3780 (2001).
- 142 Yang, Z. M., Zhou, Z. G. & Zhang, L. M. Characteristics of residual stress in Mo-Ti functionally graded material with a continuous change of composition. *Materials Science and Engineering: A* **358**, 214-218 (2003).
- 143 Choules, B. D. & Kokini, K. Architecture of Functionally Graded Ceramic Coatings Against Surface Thermal Fracture. *Journal of Engineering Materials and Technology* **118**, 522-528 (1996).
- 144 Cho, J. R. & Ha, D. Y. Volume fraction optimization for minimizing thermal stress in Ni- Al_2O_3 functionally graded materials. *Materials Science and Engineering: A* **334**, 147-155 (2002).
- 145 Pines, M. L., Bruck, H. A. & Shabana, Y. M. Powder Processing of Functionally Graded Metal-ceramic Plates Using Pressureless Sintering in 10th International Congress Hilton (2004).
- 146 Tahvilian, L. *Determination and modeling of residual stress in functionally graded WC-Co* PhD thesis (2014).
- 147 Omori, M., Okubo, A., Kang, G. H. & Hirai, T. in *Functionally Graded Materials 1996* (ed Ichiro ShiotaYoshinari Miyamoto) 767-772 Elsevier Science B.V., (1997).
- 148 Tokita, M. Development of Large-Size Ceramic/Metal Bulk FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering. *Material Science Forum* **308-311**, 83-88 (1999).
- 149 Functionally Graded Materials in the 21st Century: A Workshop on Trends and Forecasts. (ed Kiyoshi Ichikawa) (2001).
- 150 Tokita, M. Development of Square-Shaped Large-Size WC/Co/Ni System FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) Method and Its Industrial Applications. *Materials Science Forum* **492-493**, 711-718 (2005).
- 151 Honma, T. & Tatami, J. Spark Plasma Sintering of Functionally Graded SiO_2 /Mo Laminated Layer Material. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1-6 (2015).
- 152 Carneiro, M. B. & Machado, I. F. Sintering and Model of Thermal Residual Stress for Getting Cutting Tools from Functionally Gradient Materials. *Procedia CIRP* **8**, 200-205 (2013).
- 153 Feng, H., Meng, Q., Zhou, Y. & Jia, D. Spark plasma sintering of functionally graded material in the Ti-TiB₂-B system. *Materials Science and Engineering: A* **397**, 92-97 (2005).
- 154 Rubio, W. M., Paulino, G. H. & Silva, E. C. N. Analysis, manufacture and characterization of Ni/Cu functionally graded structures. *Materials & Design* **41**, 255-265 (2012).
- 155 Wei, S., Zhang, Z.-H., Shen, X.-B., Wang, F.-C., Sun, M.-Y., Yang, R. & Lee, S.-K. Simulation of temperature and stress distributions in functionally graded materials synthesized by a spark plasma sintering process. *Computational Materials Science* **60**, 168-175 (2012).
- 156 Yu, M. H., Zhou, B., Bi, D. B. & Shaw, D. Preparation of graded multilayer materials and evaluation of residual stresses. *Materials & Design* **31**, 2478-2482 (2010).
- 157 Duval, D. A. A. L. Article of fused metallic oxide and process of producing the same. (1922).
- 158 Taylor, G. F. Apparatus for making hard metal compositions. (1933).
- 159 Lenel, F. V. Resistance sintering under pressure. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **203**, 158-167 (1955).
- 160 Jouan, G. *Le frittage flash (SPS) de la réactivité à l'assemblage de batteries "tout solide"* (2012).
- 161 Inoue, K. Method of electrically sintering discrete bodies. (1967).
- 162 Clyens, S., Al-Hassani, S. T. S. & Johnson, W. The compaction of powder metallurgy bars using high voltage electrical discharges. *International Journal of Mechanical Sciences* **18**, 37-40 (1976).

- 163 Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierning, G., Räthel, J. & Herrmann, M. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments. *Advanced Engineering Materials* **16**, 830-849 (2014).
- 164 Jiang, D., Hulbert, D. M., Kuntz, J. D., Anselmi-Tamburini, U. & Mukherjee, A. K. Spark plasma sintering: A high strain rate low temperature forming tool for ceramics. *Materials Science and Engineering: A* **463**, 89-93 (2007).
- 165 Voisin, T., Durand, L., Karnatak, N., Le Gallet, S., Thomas, M., Le Berre, Y., Castagné, J.-F. & Couret, A. Temperature control during Spark Plasma Sintering and application to up-scaling and complex shaping. *Journal of Materials Processing Technology* **213**, 269-278 (2013).
- 166 Ramond, L. *Etude comparative du frittage SPS et du pressage à chaud pour la densification de matériaux pulvérulents*, Université des Sciences et Technologies de Lille (2011).
- 167 Suárez, M., Fernández, A., Menéndez, J. L., Torrecillas, R., Kessel, H. U., Hennicke, J., Kirchner, R. & Kessel, T. *Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials*. (2013).
- 168 Shima, A., Takayama, K., Tomita, Y. & Ohsawa, N. Mechanism of impact pressure generation from spark-generated bubble collapse near a wall. *AIAA Journal* **21**, 55-59 (1983).
- 169 Groza, J. R. & Zavaliangos, A. Sintering activation by external electrical field. *Materials Science and Engineering: A* **287**, 171-177 (2000).
- 170 Hulbert, D. M., Anders, A., Dudina, D. V., Andersson, J., Jiang, D., Unuvar, C., Anselmi-Tamburini, U., Lavernia, E. J. & Mukherjee, A. K. The Absence of Plasma in “Spark Plasma Sintering”. *Journal of Applied Physics* **104** (2008).
- 171 Munir, Z. A., Anselmi-Tamburini, U. & Ohyanagi, M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J Mater Sci* **41**, 763-777 (2006).
- 172 Garay, J. E., Anselmi-Tamburini, U. & Munir, Z. A. Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni-Ti system by current effects. *Acta Materialia* **51**, 4487-4495 (2003).
- 173 Friedman, J. R., Garay, J. E., Anselmi-Tamburini, U. & Munir, Z. A. Modified interfacial reactions in Ag-Zn multilayers under the influence of high DC currents. *Intermetallics* **12**, 589-597 (2004).
- 174 Olevsky, E. & Froyen, L. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials. *Scripta Materialia* **55**, 1175-1178 (2006).
- 175 Conrad, H. Thermally activated plastic flow of metals and ceramics with an electric field or current. *Materials Science and Engineering: A* **322**, 100-107 (2002).
- 176 Eriksson, M., Shen, Z. & Nygren, M. Fast densification and deformation of titanium powder. *Powder Metallurgy* **48**, 231-236 (2005).
- 177 Langer, J., Hoffmann, M. J. & Guillon, O. Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina. *Acta Materialia* **57**, 5454-5465 (2009).
- 178 Collet, R. *Etude des mécanismes de densification et de consolidation lors d'un frittage SPS*, Université de Bourgogne (2015).
- 179 Gao, L., Shen, Z., Miyamoto, H. & Nygren, M. Superfast Densification of Oxide/Oxide Ceramic Composites. *Journal of the American Ceramic Society* **82**, 1061-1063 (1999).
- 180 Chaim, R., Shen, Z. & Nygren, M. Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering. *Journal of Materials Research* **19**, 2527-2531 (2004).
- 181 Munir, Z. A., Quach, D. V. & Ohyanagi, M. Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process. *Journal of the American Ceramic Society* **94**, 1-19 (2011).
- 182 Zavaliangos, A., Zhang, J., Krammer, M. & Groza, J. R. Temperature evolution during field activated sintering. *Materials Science and Engineering: A* **379**, 218-228 (2004).
- 183 Matsugi, K., Kuramoto, H., Hatayama, T. & Yanagisawa, O. Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark sintering process of Ti and Al₂O₃ powders. *Journal of Materials Processing Technology* **134**, 225-232 (2003).
- 184 Anselmi-Tamburini, U., Gennari, S., Garay, J. E. & Munir, Z. A. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions. *Materials Science and Engineering: A* **394**, 139-148 (2005).
- 185 Vanmeensel, K., Laptev, A., Hennicke, J., Vleugels, J. & Van der Biest, O. Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. *Acta Materialia* **53**, 4379-4388 (2005).
- 186 Tressler, R. E. *An assessment of low cost manufacturing technology for advanced structural ceramics and its impact on ceramic armor*. Vol. 134 American Ceramic Society (2002).
- 187 Gooch, W. A. *Potential Applications of Titanium Alloys in Armor Systems* ((2011).
- 188 Louvigné, P.-F. Le marché du titane métal : veille et enjeux. Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du développement durable et de la mer (2010).
- 189 Gooch, W. A. in *Advances in Ceramic Armor VII* 193-213 John Wiley & Sons, Inc., (2011).

- 190 Montgomery, J. S., Wells, M. G. H., Roopchand Brij & W., O. J. Low-Cost Titanium Armors for Combat Vehicles. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* **49**, 45-47 (1997).
- 191 Gooch, W., Burkins, M., Ernst, H.-J. & Wolf, T. Ballistic Performance of Titanium against Laboratory Penetrators with Aspect-Ratios of 10 or Greater in *15th International Ballistics Symposium*. Proceedings (1995).
- 192 Jones, T. L. *Ballistic Performance of Titanium Alloys: Ti-6Al-4V Versus Russian Titanium* ((2003).
- 193 Madhu, V. & Balakrishna Bhat, T. Armour Protection and Affordable Protection for Futuristic Combat Vehicles. *Defence Science Journal* **61**, 394-402 (2011).
- 194 Zhou, X. B. & De Hosson, J. T. M. Reactive wetting of liquid metals on ceramic substrates. *Acta Materialia* **44**, 421-426 (1996).
- 195 Chaudron, G. *Monographies sur les métaux de haute pureté*. Vol. 2 (1977).
- 196 Lide, R. D. *Handbooks of Chemistry and physics*. 72^{ème} edn, CRC press (1992).
- 197 De Podesta, M. *Understanding the Properties of Matter*. 2nd edn, CRC Press (2002).
- 198 Munro, M. Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina. *Journal of the American Ceramic Society* **80**, 1919-1928 (1997).
- 199 Touloukian, Y. S., Kirby, R. K., Taylor, R. E. & Desai, P. D. *Thermophysical Properties of Matter - Thermal Expansion Metallic Elements and Alloys*. Vol. 12 IFI/Plenum (1975).
- 200 Shen, Z., Johnsson, M., Zhao, Z. & Nygren, M. Spark Plasma Sintering of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society* **85**, 1921-1927 (2002).
- 201 Lampman, S. in *Handbook of Metals* Vol. 2 592-633 Materials Park, (1990).
- 202 Donachie, M. J. *Titanium: a Technical Guide*. 2nd edn, 381 ASM International (2000).
- 203 Long, M. & Rack, H. J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials* **19**, 1621-1639 (1998).
- 204 Braichotte, G. & Cizeron, G. Sintering of (alumina + titanium) powder mixtures and elaboration of the corresponding cermets. *J Mater Sci* **24**, 3123-3136 (1989).
- 205 Okamoto, H. & Massalski, T. B. *Phase Diagrams for Binary Alloys* ASM International (2010).
- 206 Lu, H., Bao, C. L., Shen, D. H., Zhang, X. J., Cui, Y. D. & Lin, Z. D. Study of the Ti/Al₂O₃ interface. *J Mater Sci* **30**, 339-346 (1995).
- 207 Li, X. L., Hillel, R., Teyssandier, F., Choi, S. K. & Van Loo, F. J. J. Reactions and phase relations in the Ti-Al-O system. *Acta Metallurgica et Materialia* **40**, 3149-3157 (1992).
- 208 Kliuga, A. M., Travessa, D. & Ferrante, M. Al₂O₃/Ti interlayer/AISI 304 diffusion bonded joint: Microstructural characterization of the two interfaces. *Materials Characterization* **46**, 65-74 (2001).
- 209 Dehm, G., Scheu, C., Rühle, M. & Raj, R. Growth and structure of internal Cu/Al₂O₃ and Cu/Ti/Al₂O₃ interfaces. *Acta Materialia* **46**, 759-772 (1998).
- 210 Rocha-Rangel, E., Rodríguez-García, J. A., Mundo-Solís, S., Gutiérrez-Paredes, J. G. & Refugio-García, E. in *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites IV* 165-173 John Wiley & Sons, Inc., (2012).
- 211 Gutiérrez-Gonzalez, C. F., Fernandez-Garcia, E., Fernandez, A., Torrecillas, R. & Lopez-Esteban, S. Processing, spark plasma sintering, and mechanical behavior of alumina/titanium composites. *J Mater Sci* **49**, 3823-3830 (2014).
- 212 Rice, R. W., Freiman, S. W. & Becher, P. F. Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: I, Experiment. *Journal of the American Ceramic Society* **64**, 345-350 (1981).
- 213 Wen, H.-L., Chen, Y.-Y., Yen, F.-S. & Huang, C.-Y. Size characterization of θ - and α -Al₂O₃ crystallites during phase transformation. *Nanostructured Materials* **11**, 89-101 (1999).
- 214 Azar, M. *Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructures : cas d'une alumine de transition* PhD thesis (2009).
- 215 Mishra, R. S., Leshner, C. E. & Mukherjee, A. K. High-Pressure Sintering of Nanocrystalline γ -Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society* **79**, 2989-2992 (1996).
- 216 Kuskonmaz, N. *High Pressure Sintering of Nano-Size γ -Al₂O₃*. 3 (2013).
- 217 Yang, X., Liu, X., Huang, Z., Yao, X. & Liu, G. Vickers indentation crack analysis of solid-phase-sintered silicon carbide ceramics. *Ceramics International* **39**, 841-845 (2013).
- 218 Gatto, A. Critical evaluation of indentation fracture toughness measurements with Vickers indenter on ceramic matrix composite tools. *Journal of Materials Processing Technology* **174**, 67-73 (2006).
- 219 Liang, K. M., Orange, G. & Fantozzi, G. Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials. *J Mater Sci* **25**, 207-214 (1990).
- 220 Anya, C. C. & Roberts, S. G. Indentation fracture toughness and surface flaw analysis of sintered alumina/SiC nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society* **16**, 1107-1114 (1996).
- 221 Rocha, S. S. d., Adabo, G. L., Henriques, G. E. P. & Nóbilo, M. A. d. A. Vickers hardness of cast commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy submitted to heat treatments. *Brazilian Dental Journal* **17**, 126-129 (2006).

- 222 Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E. M., Neubauer, E. & Gordo, E. Inductive hot-pressing of titanium and titanium alloy powders. *Materials Chemistry and Physics* **131**, 672-679 (2012).
- 223 Upadhyaya, G. S. *Sintered Metallic and Ceramic Materials: Preparation, Properties and Applications*. (1999).
- 224 *Metals Handbook*. 10th edn, Vol. 2 621 ASM International (1990).
- 225 Desplanques, B. *Assemblage de multimatériaux en bicouches massives: Etude expérimentale, modélisation et simulation du cofrittage* (2014).
- 226 Tholey, M. J., Swain, M. V. & Thiel, N. Thermal gradients and residual stresses in veneered Y-TZP frameworks. *Dental Materials* **27**, 1102-1110 (2011).
- 227 Lallemant, L., Fantozzi, G., Garnier, V. & Bonnefont, G. Transparent polycrystalline alumina obtained by SPS: Green bodies processing effect. *Journal of the European Ceramic Society* **32**, 2909-2915 (2012).
- 228 Kim, B.-N., Hiraga, K., Morita, K. & Yoshida, H. Spark plasma sintering of transparent alumina. *Scripta Materialia* **57**, 607-610 (2007).
- 229 Geschwind, G. A Study of Interfacial Reactions in Titanium/Sapphire (Al₂O₃) Composites. U.S National Technical Information Service, (1972).
- 230 Tressler, R. E., Moore, T. L. & Crane, R. L. Reactivity and interface characteristics of titanium-alumina composites. *J Mater Sci* **8**, 151-161 (1973).
- 231 Chamberlain, M. B. Solid-state reaction of Ti and sapphire. *Journal of Vacuum Science & Technology* **15**, 240-242 (1978).
- 232 Hatakeyama, F., Suganuma, K. & Okamoto, T. Solid-state bonding of alumina to austenitic stainless steel. *J Mater Sci* **21**, 2455-2461 (1986).
- 233 Kivilahti, J. & Heikinheimo, E., Société allemande de la métallurgie, Bad Nauheim (1989).
- 234 Gao, W. & Li, W. *Developments in High Temperature Corrosion and Protection of Materials*. 1st Edition edn, Woodhead Publishing (2008).
- 235 Wu, H., Jin, B. C., Geng, L., Fan, G., Cui, X., Huang, M., Hicks, R. M. & Nutt, S. Ductile-Phase Toughening in TiBw/Ti-Ti₃Al Metallic-Intermetallic Laminate Composites. *Metall and Mat Trans A* **46**, 3803-3807 (2015).
- 236 Fu'An, G. *L'influence de la microstructure sur des propriétés mécaniques et des contraintes internes d'un alliage intermétallique biphasé à partir de TiAl*, Arts et Métiers ParisTech (2001).
- 237 Tressler, R. E. & Moore, T. L. Mechanical property and interface reaction studies of titanium-alumina composites. *Acta Crystallographica*, Medium: X (1971).
- 238 Meir, S., Kalabukhov, S., Frage, N. & Hayun, S. Mechanical Properties of Al₂O₃/Ti Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering. *Ceramics International* (2015).
- 239 Jiménez, C., Garcia-Moreno, F., Pfretzschner, B., Klaus, M., Wollgarten, M., Zizak, I., Schumacher, G., Tovar, M. & Banhart, J. Decomposition of TiH₂ studied in situ by synchrotron X-ray and neutron diffraction. *Acta Materialia* **59**, 6318-6330 (2011).
- 240 Müeller, W. M. in *Metal Hydrides* 336-383 Academic Press, (1968).
- 241 Xu, J. J., Cheung, H. Y. & Shi, S. Q. Mechanical properties of titanium hydride. *Journal of Alloys and Compounds* **436**, 82-85 (2007).
- 242 Cho, J. R. & Oden, J. T. Functionally graded material: a parametric study on thermal-stress characteristics using the Crank–Nicolson–Galerkin scheme. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* **188**, 17-38 (2000).
- 243 *Handbook of Engineering Materials*. 5th Edition edn, (1997).
- 244 Zhao, Y., Topping, T., Bingert, J. F., Thornton, J. J., Dangelewicz, A. M., Li, Y., Liu, W., Zhu, Y., Zhou, Y. & Lavernia, E. J. High Tensile Ductility and Strength in Bulk Nanostructured Nickel. *Advanced Materials* **20**, 3028-3033 (2008).
- 245 Kuo, C.-G., Jehng, W. D., Hsieh, S.-J. & Chen, C.-C. Phase equilibria on Ni–Al interface under low oxygen pressure. *Journal of Alloys and Compounds* **480**, 299-305 (2009).
- 246 Calow, C. A., Bayer, P. D. & Porter, I. T. The solid state bonding of nickel, chromium and nichrome sheets to α -Al₂O₃. *J Mater Sci* **6**, 150-155 (1971).
- 247 Trumble, K. P. The role of oxygen in spinel interphase formation during Ni/Al₂O₃ diffusion bonding (ed Materials Research Society Symposium Proceedings) 551-555 (1989).
- 248 Tang, S. & Zehnder, A. T. Nickel–alumina interfacial fracture toughness using the thick foil technique. *Engineering Fracture Mechanics* **69**, 701-715 (2002).
- 249 Nakajima, H. & Koiwa, M. Diffusion in Titanium. *ISIJ International* **31**, 757-766 (1991).
- 250 Bastin, G. F. & Rieck, G. D. Diffusion in the titanium-nickel system: II. calculations of chemical and intrinsic diffusion coefficients. *MT* **5**, 1827-1831 (1974).

ANNEXES

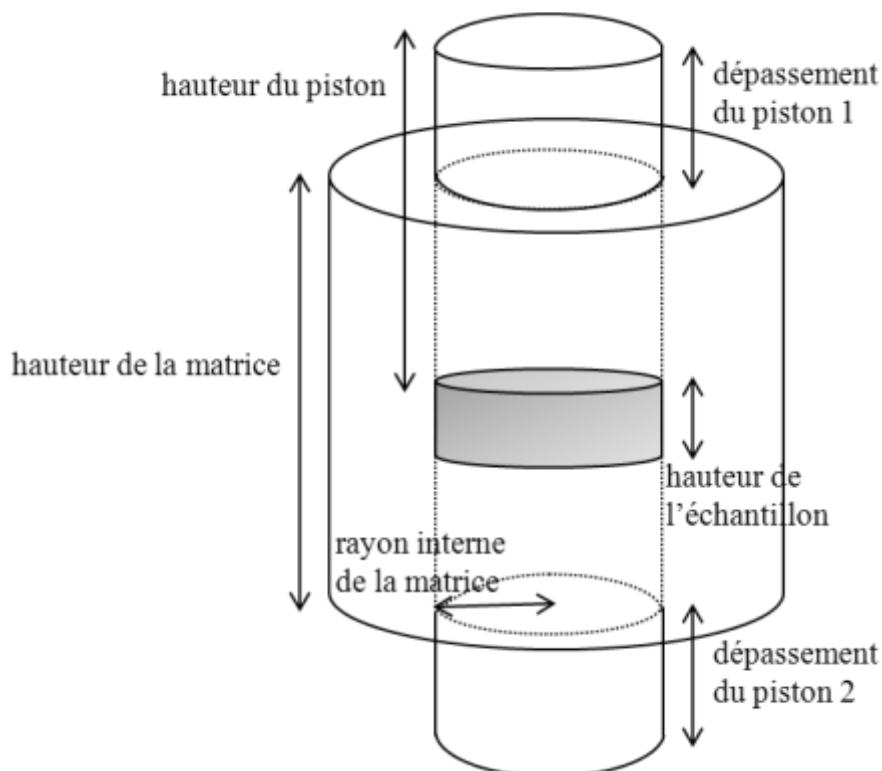
Annexe 1 : Etude de compressibilité

La densité à cru des alumines est mesurée dans la machine de frittage SPS. Le protocole de préparation de la matrice est le même que pour la préparation d'un échantillon. Une pression de 50 kN (70 MPa) est appliquée pendant 3 min. La tenue mécanique de l'échantillon n'est pas suffisante pour pouvoir mesurer directement la densité du cru obtenu. A partir de la hauteur de l'échantillon mesurée et la masse de poudre introduite, la compacité à cru est calculée comme suit:

hauteur échantillon = dépassement piston 1 + dépassement piston 2 – hauteur matrice

masse volumique échantillon à cru =
$$\frac{\text{masse de poudre}}{\text{hauteur échantillon} \times \pi \times (\text{rayon interne de la matrice})^2}$$

compacité à cru =
$$100 \times \frac{\text{masse volumique échantillon à cru}}{\text{masse volumique alumine}}$$



Annexe 2 : Protocole de mesure des densités

La poussée d'Archimède est basée sur la différence de masse de l'échantillon dans l'air et dans un liquide ayant une masse volumique connue.

- Protocole pour des échantillons de diamètre 30 mm :

L'échantillon est placé dans une cloche à vide, dans laquelle un vide primaire va permettre son imprégnation avec de l'eau distillée. L'échantillon est mis sous vide pendant 15 minutes, de l'eau est introduite dans le récipient jusqu'à recouvrir l'échantillon.

Le vide est de nouveau maintenu pendant 10 min, suivi d'une mise à l'air de 5 min. Cette étape est réalisée 3 fois.

La cloche à vide est ouverte et l'échantillon est pesé, immergé dans le liquide, donnant la masse immergée M_i . Il est épongé rapidement pour enlever les principales traces d'eau à sa surface, avant d'être pesé dans l'air, donnant la masse humide M_h . Chaque pesée est réalisée trois fois et l'expérience trois fois. L'échantillon est séché à 120°C, refroidi et pesé, donnant la masse sèche M_s .

La masse volumique apparente de l'échantillon P_v est calculée comme suit :

$$P_v = \frac{M_s \times d}{M_h - M_i} \quad (\text{g.cm}^{-3})$$

avec M_s : masse de l'échantillon sec (g)

M_h : masse de l'échantillon humide (g)

M_i : masse de l'échantillon immergé (g)

d : masse volumique de l'eau distillée (g.cm^{-3})

- Protocole pour des échantillons de diamètre supérieur à 30 mm :

Pour les échantillons de plus de 30 mm, la taille du dispositif ne permet pas de contenir les échantillons, ou un seul à la fois (contrairement aux échantillons de diamètre 30 mm). L'imprégnation sous vide n'est donc pas réalisée. La masse volumique est calculée comme suit :

$$P_v = \frac{M_s \times d}{M_s - M_i} \quad (\text{g.cm}^{-3})$$

Annexe 3 : Protocole de polissage

Le tableau suivant récapitule l'ensemble des étapes de polissage pour l'alumine pure:

Granulométrie du disque	54 μm	18 μm	15 μm	9 μm	3 μm	1 μm
Type de support	disques diamantés Presi I-MAX		tissus de polissage Presi PAD-MAG (suspension diamantée)			

Il a été fait le choix d'un polissage progressif, la granulométrie la plus élevée du disque ne dépasse pas 54 μm car allonger le temps de polissage ne permet pas visiblement de rattraper les dégâts créés à l'étape précédente lorsque la granulométrie est plus élevée. L'alumine étant une céramique très dure, l'usage des disques I-MAX (54 et 18 μm) semble la seule solution pour obtenir un bon état de surface. Pour caractériser les échantillons en termes de microstructure, dureté, ténacité..., il est préférable de limiter les arrachements de grains (problème récurrent des céramiques dures). Le temps de prépolissage est variable selon la dureté des échantillons mais ne dépasse pas 5 minutes par disque pour limiter ce phénomène. Une force de 50 N (soit 0,07 MPa pour un échantillon de diamètre 30 mm) est appliquée. Comme les grains d'alumine ont une taille de l'ordre de 0,5 à 2 μm , un polissage sur des disques tissés de 15 μm jusqu'à la suspension diamantée 1 μm sera appliqué, 5 min par disque. Pour cette étape de finition, la force est de 15 N (soit 0,02 MPa).

Pour l'ensemble des étapes, les vitesses de rotation du plateau et de la tête sont fixées respectivement à 150 rpm et 130 rpm. Les échantillons sont nettoyés aux ultrasons dans l'éthanol entre chaque étape.

Annexe 4 : Tableau de conversion des pourcentages massiques en pourcentages volumiques

Les tableaux suivants présentent la conversion des pourcentages massiques en pourcentages volumiques, pour le titane et pour le nickel.

% mass. Ti	% mass. Al ₂ O ₃	% vol. Ti	% vol. Al ₂ O ₃
5,0	95,0	4,4	95,6
10,0	90,0	8,9	91,1
20,0	80,0	18,0	82,0
30,0	70,0	27,3	72,7
40,0	60,0	36,9	63,1
50,0	50,0	46,8	53,2
60,0	40,0	56,8	43,2
70,0	30,0	67,2	32,8
80,0	20,0	77,8	22,2
90,0	10,0	88,8	11,2
95,0	5,0	94,3	5,7

% mass. Ni	% mass. Al ₂ O ₃	% vol. Ni	% vol. Al ₂ O ₃
5,0	95,0	2,3	97,7
10,0	90,0	4,7	95,3
20,0	80,0	10,0	90,0
30,0	70,0	16,0	84,0
40,0	60,0	22,8	77,2
50,0	50,0	30,7	69,3
60,0	40,0	40,0	60,0
70,0	30,0	50,9	49,1
80,0	20,0	64,0	36,0
90,0	10,0	80,0	20,0
95,0	5,0	89,4	10,6

Annexe 5 : Glossaire

- ALE : formulation Arbitraire Lagrange Euler
- AP (Armor Piercing): munition antiblindage
- CID : corrélation d'image digitale
- DRX : diffractions des rayons X
- $E_{-bal/backing}$: efficacité différentielle ou intrinsèque
- $E_{-m/backing}$: efficacité totale ou globale
- EPIC (Elastic-Plastic Impact Computations): calcul de l'impact en mode élasto-plastique
- FIC : facteur d'intensité de contraintes
- HP (Hot Pressing) : pressage à chaud
- Intercalaire : couche d'accommodation sous forme de poudre. La poudre peut être un métal pur ou un composite obtenu par mélange des poudres de céramique et de métal
- MEB : microscope électronique à balayage
- MEF : modélisation par éléments finis
- MGF : matériau à gradient de fonction
- PC : polycarbonate
- PS (pressureless sintering) : frittage naturel
- SPH (Smoothed particle hydrodynamics) : hydrodynamique des particules fluides
- SPS (Spark Plasma Sintering) : frittage flash
- WC : carbure de tungstène

Nomenclature

- Nomenclature des dimensions de l'outillage : $D \times H$, D le diamètre de x mm et H la hauteur de y mm
- Nomenclature d'un mélange ou d'un composite : xAl_2O_3-Ti ou xAl_2O_3-Ni , x étant le pourcentage massique d'alumine
exemple : Le mélange ou composite $70Al_2O_3-Ti$ contient 70% en masse d'alumine et 30% en masse de titane

Annexe 6

Certificate of Analysis

Alfa Aesar
A Johnson Matthey Company

Product No.: 42624
Product: Titanium powder, -325 mesh, 99.5% (metals basis)
Lot No.: W17A045

Ti 99.8 %

Al	< 0.005	C	0.086
Cl	< 0.025	Cr	0.0065
Fe	0.028	H	0.0343
Mg	< 0.01	Mn	< 0.005
Mo	< 0.005	N	0.30
Na	0.016	Ni	0.01
O	0.694	P	< 0.01
Pb & Cd	< 0.0002	S	0.0065
Si	0.01	Sn	< 0.005 %
V	< 0.005 %	Zr	< 0.005 %

This document has been electronically generated and does not require a signature.

www.alfa.com

NORTH AMERICA
Tel: +1-800-343-6660 or
+1-978-521-6300
Fax: +1-950-322-4757
Email: info@alfa.com

GERMANY
Tel: 00800 4566 4566 or
+49 721 84007 200
Fax: 00800 4577 4577 or
+49 721 84007 300
Email: Eurosales@alfa.com

UNITED KINGDOM
Tel: 0800 801812 or
+44 (0)1524-850505
Fax: +44 (0)1524-850698
Email: UKsales@alfa.com

FRANCE
Tel: 0800 03 51 47 or
+33 (0)3 8862 2690
Fax: 0800 10 20 67 or
+33 (0)3 8862 6864
Email: frventes@alfa.com

INDIA
Tel: +91 8008 812424 or
+91 8008 812525 or
+91 8008 812626
Fax: +91 8418 260060
Email: India@alfa.com

CHINA
Tel: +86 (0)10 8567-8600
Fax: +86 (0)10 8567-8601
Email: chinesesales@alfa.com

KOREA
Tel: +82-2-3140-6900
Fax: +82-2-3140-5002
Email: seokkwan@alfa.com

Résumé : Les propriétés idéales d'un matériau de blindage sont la combinaison d'une extrême dureté pour casser les noyaux des projectiles et d'une grande ductilité pour résister à l'impact et arrêter les fragments du projectile. Or cette combinaison de propriétés est incompatible avec un matériau unique. Pour pallier ce problème, les concepteurs de blindage associent un matériau dur (céramique) à un matériau ductile (métal). Une autre solution serait de réaliser un matériau présentant un gradient de propriétés mécaniques : dans le cas présent, d'une très grande dureté de la face avant à une grande ductilité de la face arrière. Les technologies non conventionnelles de frittage telles que le Spark Plasma Sintering (SPS) permettent d'assembler ou de fritter/assembler des matériaux aux caractéristiques aussi différentes et complémentaires. Il s'agit donc d'étudier les conditions d'assemblage ou de cofrittage de tels matériaux (dans le cas présent, Al_2O_3 et Ti) ainsi que l'influence de la microstructure résultante de l'ensemble sur sa performance balistique.

La première partie de ce travail a porté sur la caractérisation de l'alumine et du titane. Cinq poudres d'alumines ont été étudiées d'un point de vue comportement au frittage. Trois d'entre elles sont retenues en raison de leurs microstructures intéressantes, proches en termes de densité et de taille de grains. Ces alumines ont été caractérisées mécaniquement (dureté, ténacité, résistance à la rupture) et balistiquement pour n'en garder qu'une dans la deuxième partie du travail. Le titane, fritté dans les mêmes conditions que l'alumine, a montré qu'il n'avait malheureusement pas les propriétés attendues (absence de ductilité).

La seconde partie du travail a montré que l'obtention de MGFs sains à partir de Al_2O_3 et Ti uniquement est délicate, que ce soit avec un intercalaire sous forme de monocouche ou de multicouche. La forte affinité du titane avec l'oxygène (formation d'oxyde ou en insertion) et le carbone (formant des carbures), ainsi que sa réactivité avec l'alumine (produisant des intermétalliques) rend le MGF fragile et incapable d'accommoder les contraintes résiduelles d'élaboration. L'insertion d'une faible proportion de nickel (plus ductile et moins réactif vis-à-vis de l'oxygène que le titane) dans les composites a permis d'obtenir des MGFs sains, dont le comportement balistique a pu être évalué.

Mots clés : matériau à gradient de fonction, céramique/métal, Spark Plasma Sintering

Abstract : The objective is to improve ballistic performance of armors. A perfect armor combines ductility to resist to the impact and high hardness to stop projectile's fragments. However, such an association of properties is inconsistent with a single material. The solution is to perform a functionally graded material (FGM) with a ductile metal at the back side of the sample and a hard ceramic on the top side. Non-conventional technologies like Spark Plasma Sintering allow joining or sintering all types of materials with different and additional properties. Furthermore, with this technique, high heating rates can be achieved, limiting grain growth and resulting in a fine microstructure. The goal is to study joining conditions or co-sintering of such materials (in this case, Al_2O_3 and Ti), as well as the resulting microstructure on the ballistic efficiency.

The first part of the study focused on the characterization of alumina and titanium. Five powders of alumina were studied from a sintering point of view. Three of which were selected because of their interesting microstructures, close in densities and grain sizes. These ceramics have been characterized mechanically (hardness, toughness and strength) and ballistically. One of them is adopted to realize FGM. Titanium, sintered with the same conditions, unfortunately, doesn't have expected properties (absence of ductility).

The second part of the work showed that the preparation of FGM without cracks from Al_2O_3 and Ti only is challenging, with an interlayer with one or more layers. The strong affinity of Ti with oxygen (formation of oxides or insertion) with C (forming carbides) and its reactivity with alumina (forming intermetallics) make the FGM brittle and enable the release of residual stresses during the process. By adding a low amount of nickel (more ductile and less reactive with oxygen and titanium) in composites, FGMs almost without cracks were obtained. The latter were evaluated ballistically.

Keywords : functionally graded material, ceramic/metal, Spark Plasma Sintering