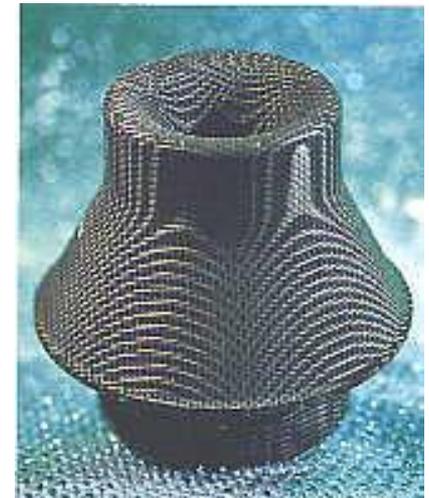
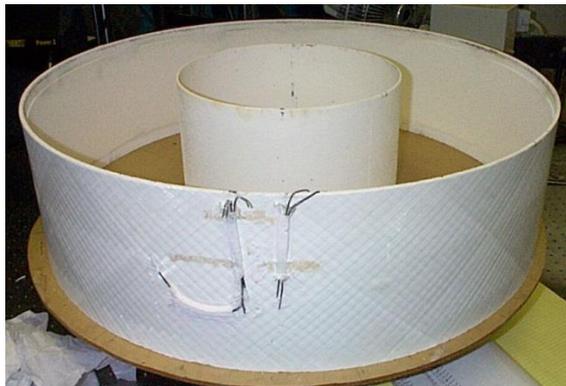
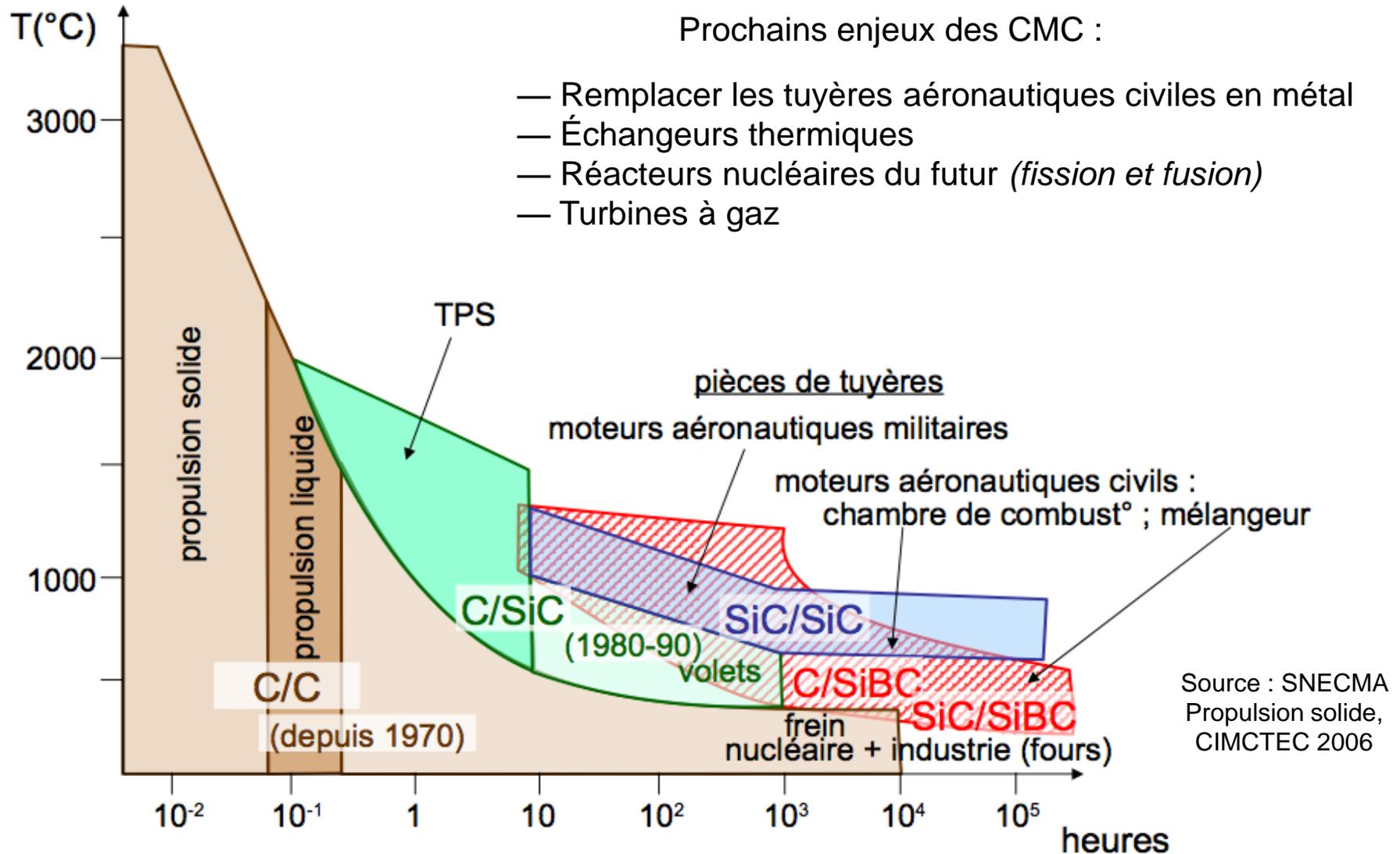


III Ceramic Matrix Composites

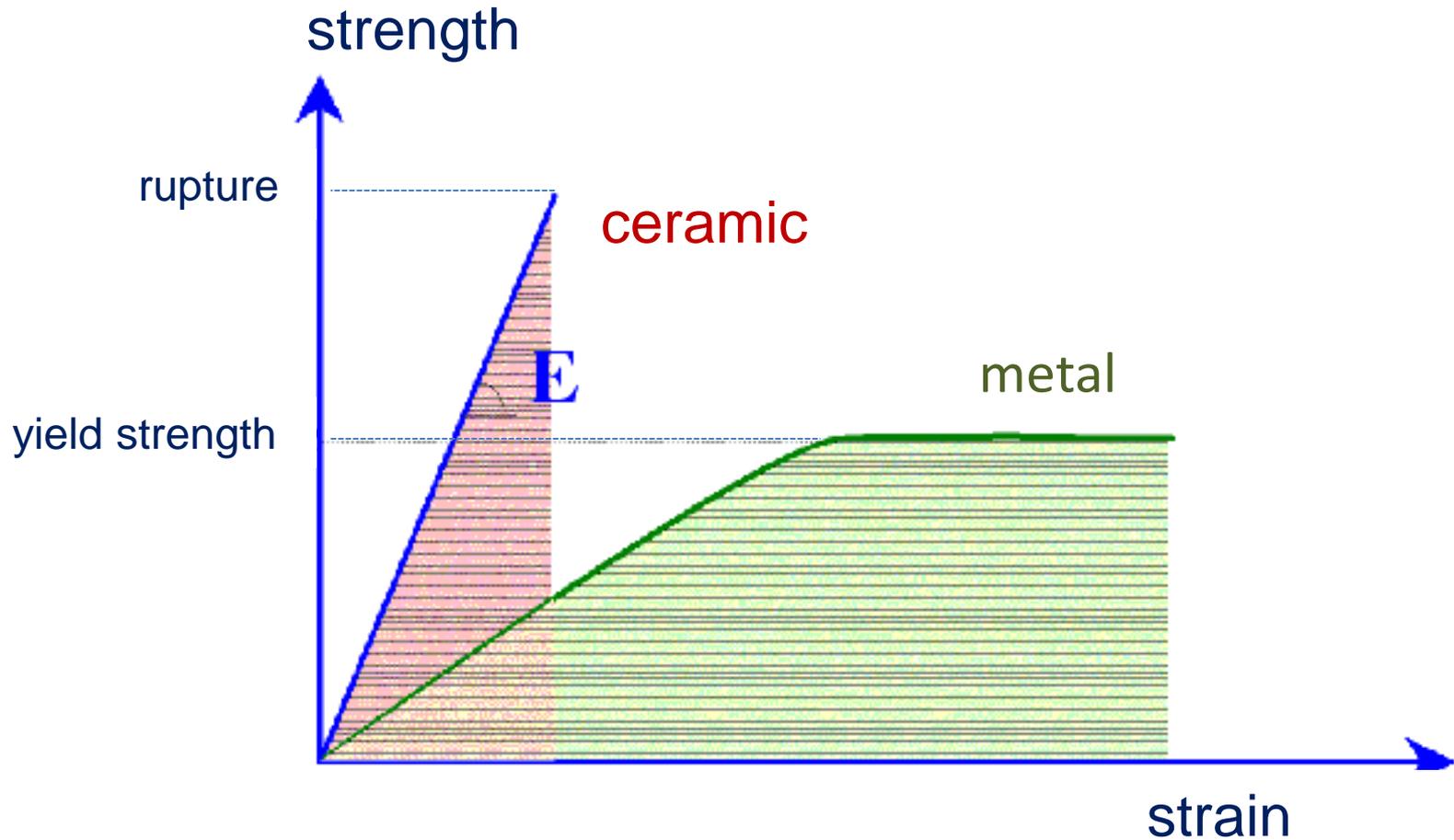


Applications des composites céramiques

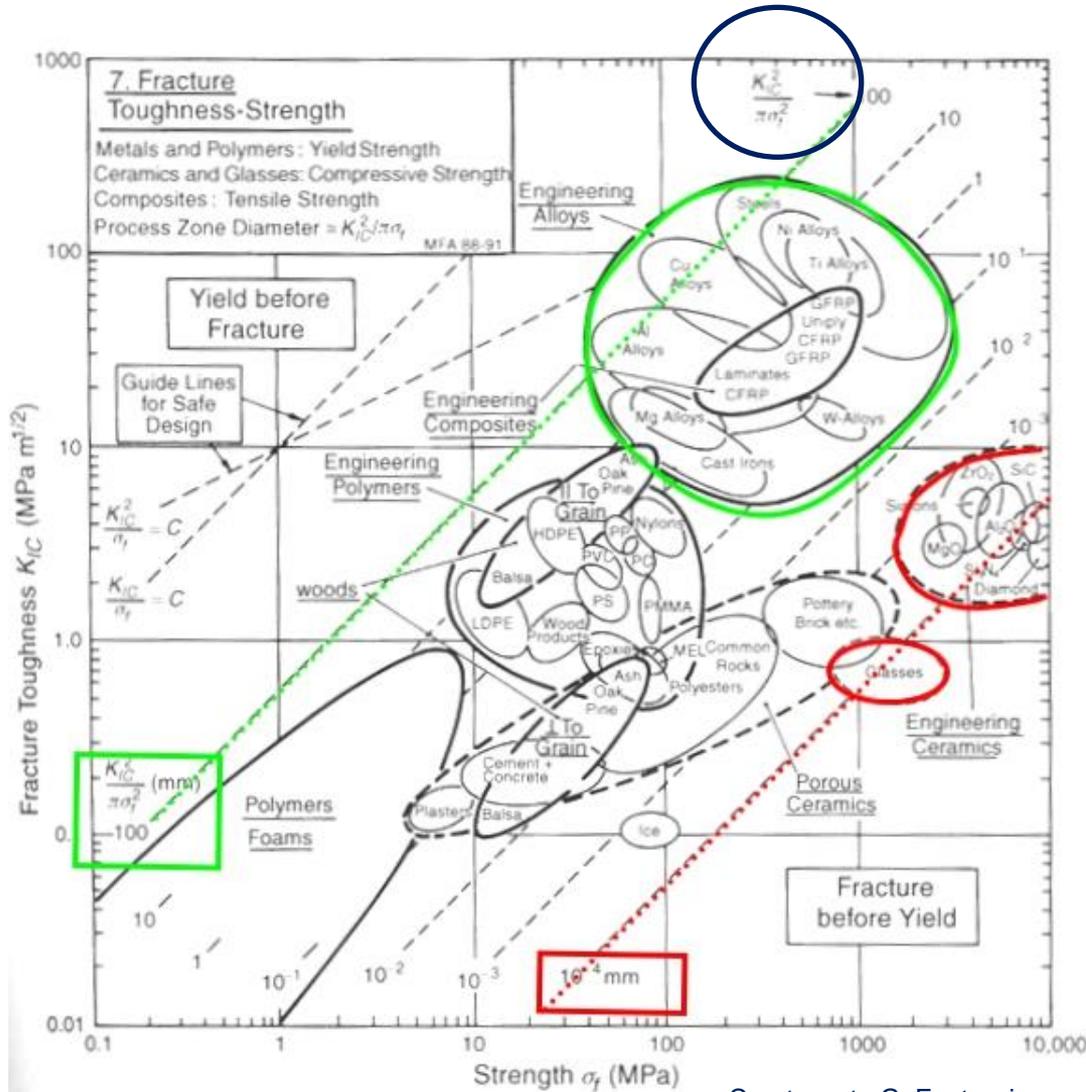
Les CMC sont actuellement majoritairement utilisés dans les **secteurs spatial et militaire** ainsi que dans le **civil pour le freinage ou les outils de coupe**



III.2 Ceramic Matrix Composites: introduction



III.2 Ceramic Matrix Composites



Courtesy to G. Fantozzi

$$\sigma_F = \frac{K_{IC}}{\sqrt{Y\pi a_C}}$$



$$a_C \propto \frac{K_{IC}^2}{\pi \sigma_F}$$

- a flaw of a few μm can provoke the rupture
- the rupture occurs within the elastic deformation zone

III.2 Ceramic Matrix Composites

Moreover :

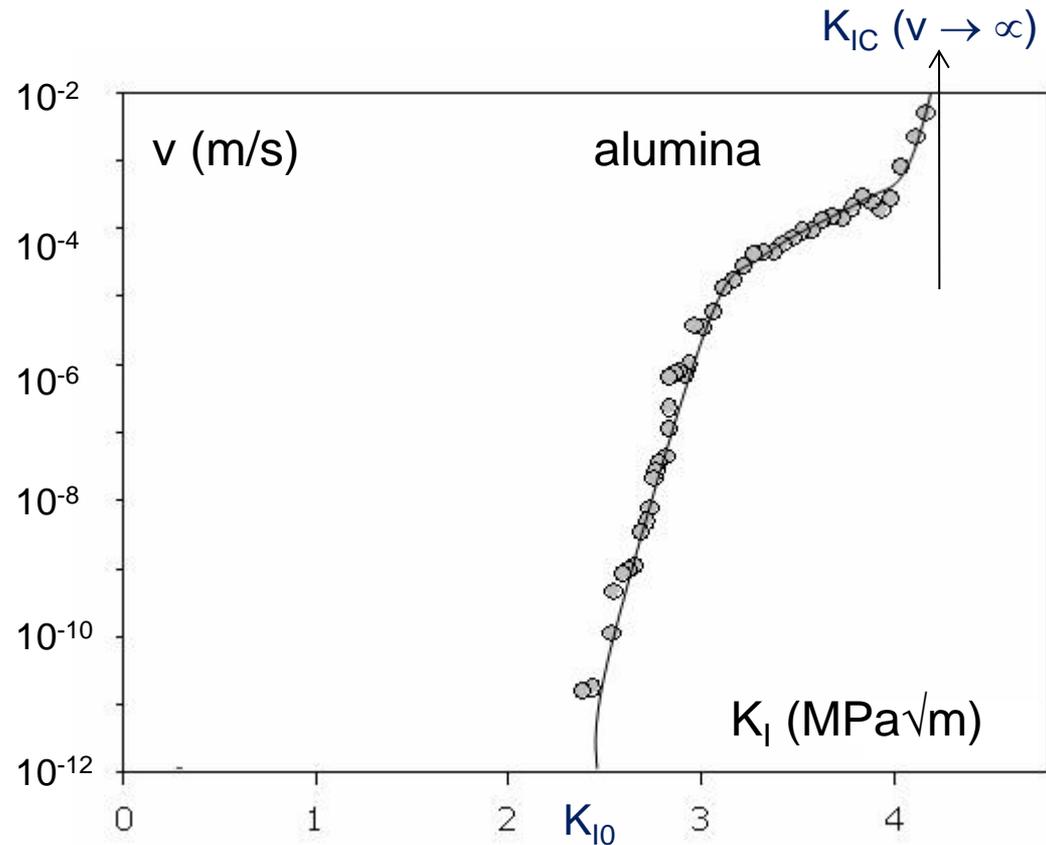
$v \neq 0$ for low σ



how to increase flaw
growth resistance
while **keeping high
temperature and
wear resistances** :



composites ?



III.2 Ceramic Matrix Composites

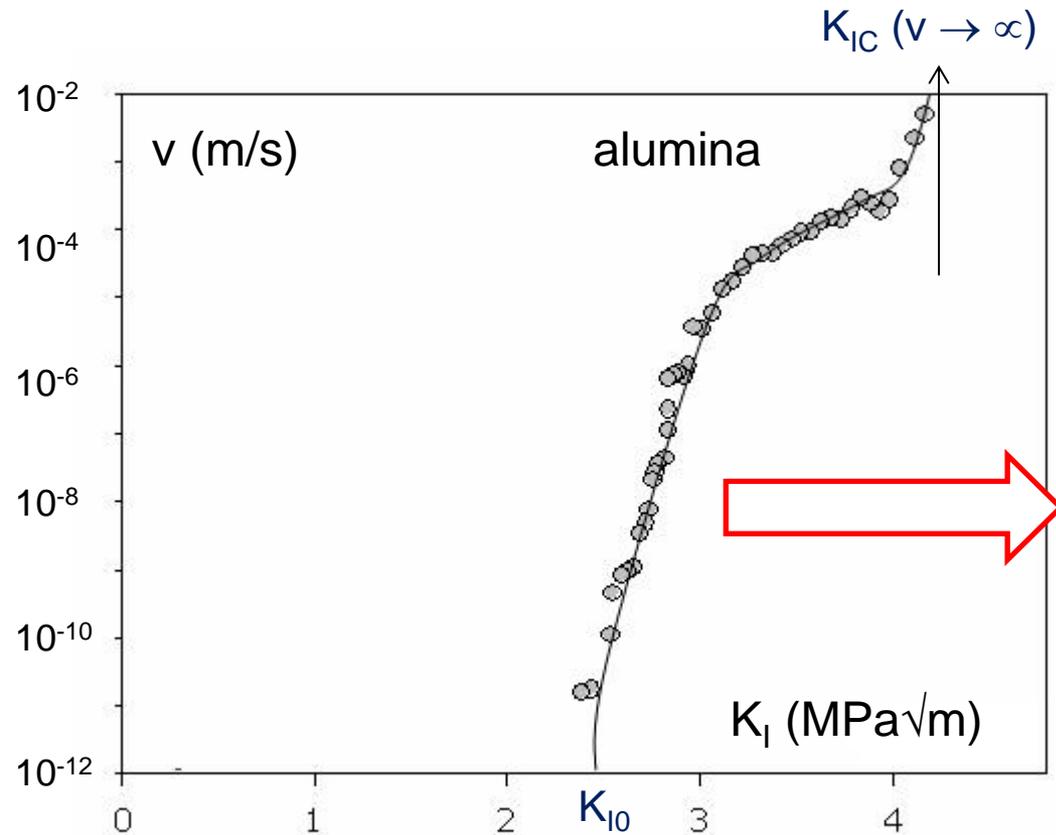
shift the K_I - v curve
to higher stresses



composites



Increase K_{I0} and K_{IC}



III.2 Ceramic Matrix Composites

knowing that: $K_{IC} \propto \sqrt{G E}$

strengthening \leftarrow $\sigma_F^2 \propto \frac{G E}{a_c}$ \rightarrow toughening stiffness increase

improved processing

toughening

? \rightarrow $G = 2\gamma + G_1 + G_2 + G_3 + \dots$

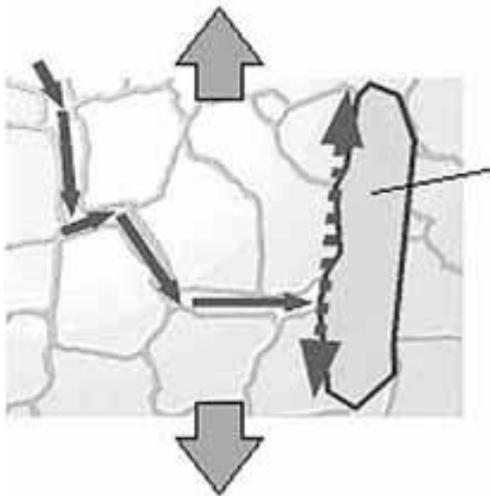
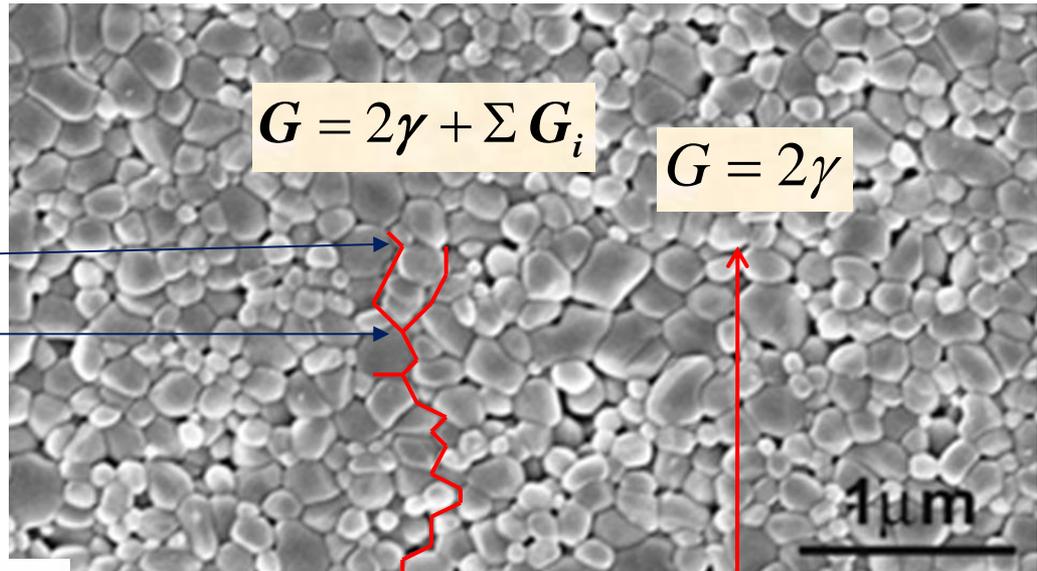
composites

move from brittle to ductile behaviour ?

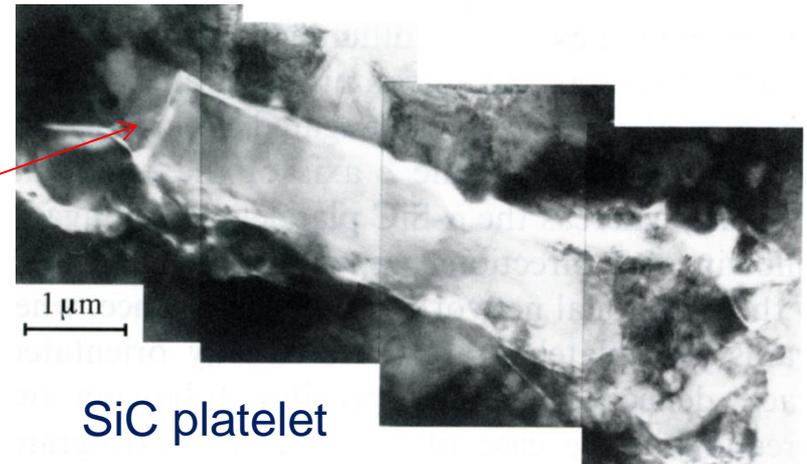
III.2 Ceramic Matrix Composites

classical toughening mechanisms :

- crack deflection
- crack branching
- crack bridging / pull out (mainly fibers – but also other anisotropic particles – whiskers, platelets, ...)

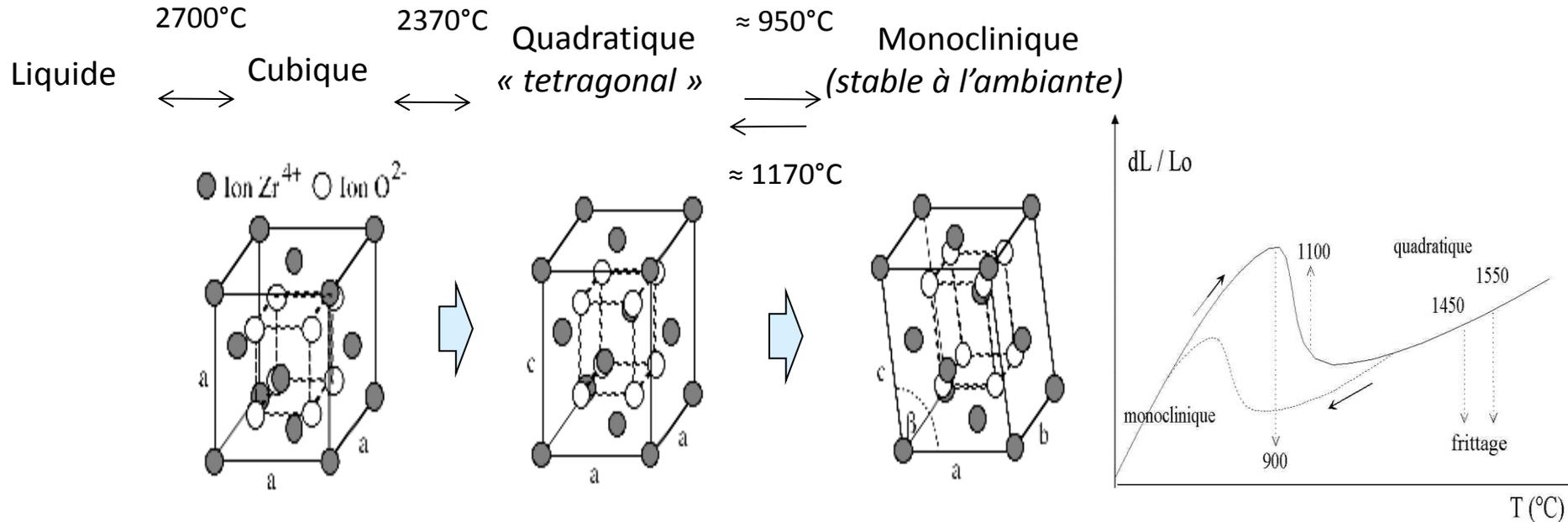


flaw can be stopped by a crystal (owing to its peculiar shape) or simply deflected!



III.2. CMC à dispersion de particules

1) Pouvant changer de phase au refroidissement



Transformation Q → M de type **martensitique** (sans diffusion, par cisaillement du réseau)

Importante **inflation volumique : 4 à 5 vol %**

III.2.1. CMC à dispersion de particules: ZrO_2

$$\Delta G_{q \rightarrow m} = G_m - G_q = \Delta G_c + \Delta U_d + \Delta U_s$$

$$|\Delta G_c| > \Delta U_d + \Delta U_s$$

$$\Delta U_s = 6 (\gamma_m - \gamma_q A_q/A_m) / D$$

$$D_c = 6(\gamma_m - \gamma_q \frac{A_q}{A_m}) / (|\Delta G_c| - \Delta U_d)$$

D_c est minimum pour un état non contraint ($\Delta U_d = 0$)

→ Il existe une taille critique même pour les particules libres (D_{c0}) en-dessous de laquelle elles ne se transforment pas:

$D_{c0} = +/- 200 \text{ \AA}$ et $D_c = 0,1 \text{ à } 0,5 \text{ \mu m}$ (sans stabilisant)

III.2.1. CMC à dispersion de particules: ZrO_2

$$\Delta G_{q \rightarrow m} = G_m - G_q = \Delta G_c + \Delta U_d + \Delta U_s$$

$$|\Delta G_c| > \Delta U_d + \Delta U_s$$

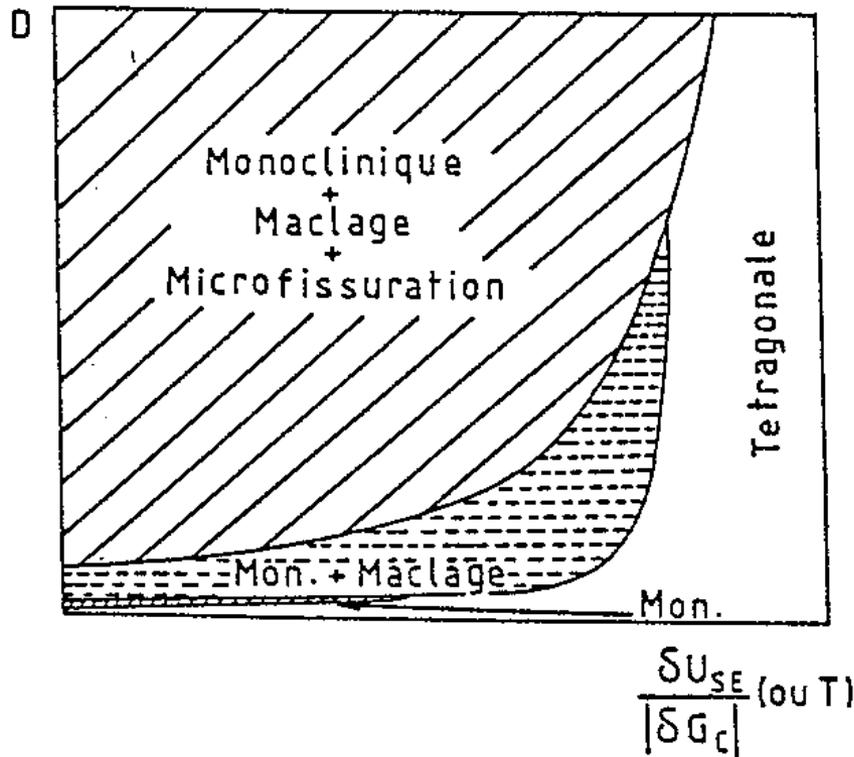
$$\Delta U_s = 6 (\gamma_m - \gamma_q A_q/A_m) / D$$

$$D_c = 6(\gamma_m - \gamma_q \frac{A_q}{A_m}) / |\Delta G_c| - \Delta U_d$$

Lorsque la taille des particules est $> D_c \rightarrow$ transformation

Or D_c croît quand U_d augmente \rightarrow intérêt d'avoir un état contraint pour maintenir le plus possible de particules à l'état quadratique lors du refroidissement ce qui peut être obtenu par les $\Delta\alpha$ entre matrice et zircone et la mise sous contrainte des particules

III.2.1 CMC à dispersion de particules: zircon



Lorsque D augmente: transformation en monoclinique avec maillage ou maillage+fissuration
 D_c augmente avec la contrainte de la matrice U_d (U_{SE})

La température de la transformation dépend de

- ◆ la taille des grains de zircon (notion de taille critique)
- ◆ du taux de stabilisant (Ca, Mg, Y ou Ce) dans la zircon (ΔG_c)

III.2.1. CMC à dispersion de particules: ZrO_2

$$|\Delta G_c| > \Delta U_d + \Delta U_s$$

$$\Delta U_s = 6 (\gamma_m - \gamma_q A_q/A_m) / D$$

$$D_c = 6(\gamma_m - \gamma_q \frac{A_q}{A_m}) / |\Delta G_c| - \Delta U_d$$

Introduction de grains de **zircone quadratique** (donc *métastable*) dans une matrice céramique

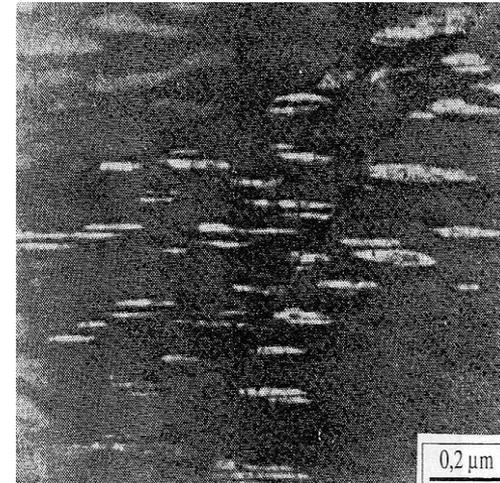
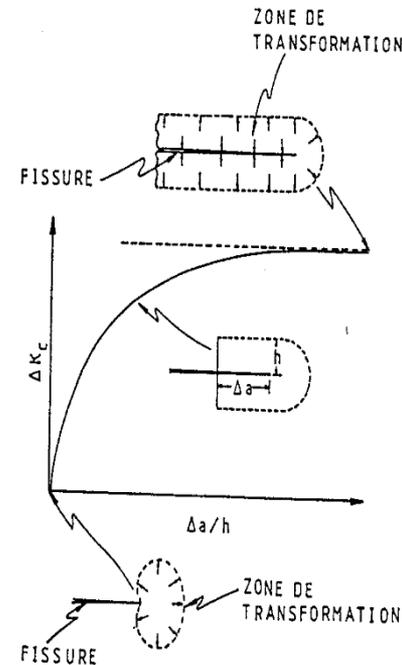
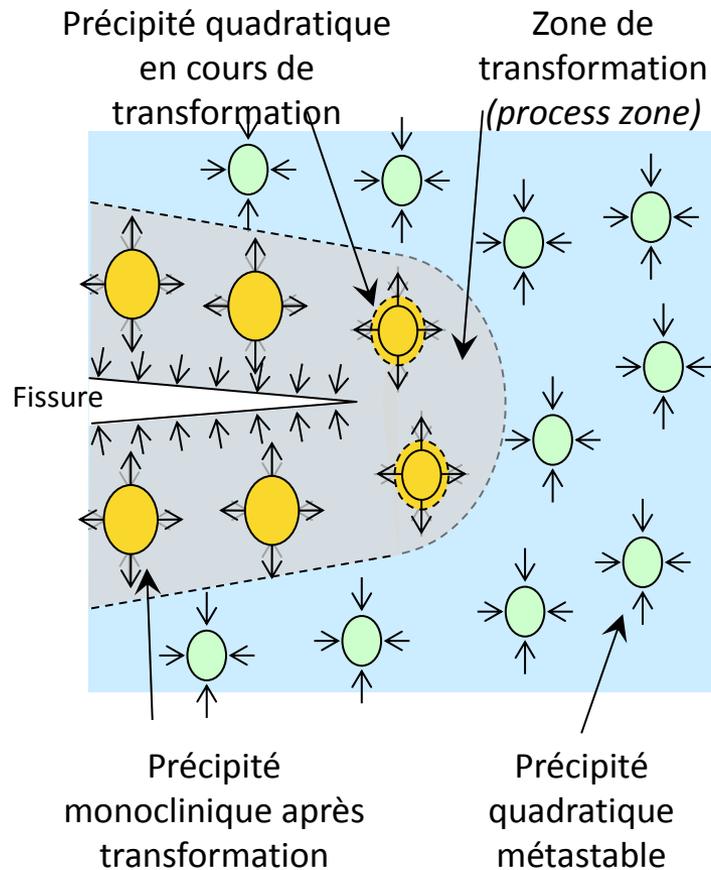


Mécanismes de renforcement qui augmentent la ténacité

- ◆ Transformation de phase induite sous contrainte
- ◆ Microfissuration

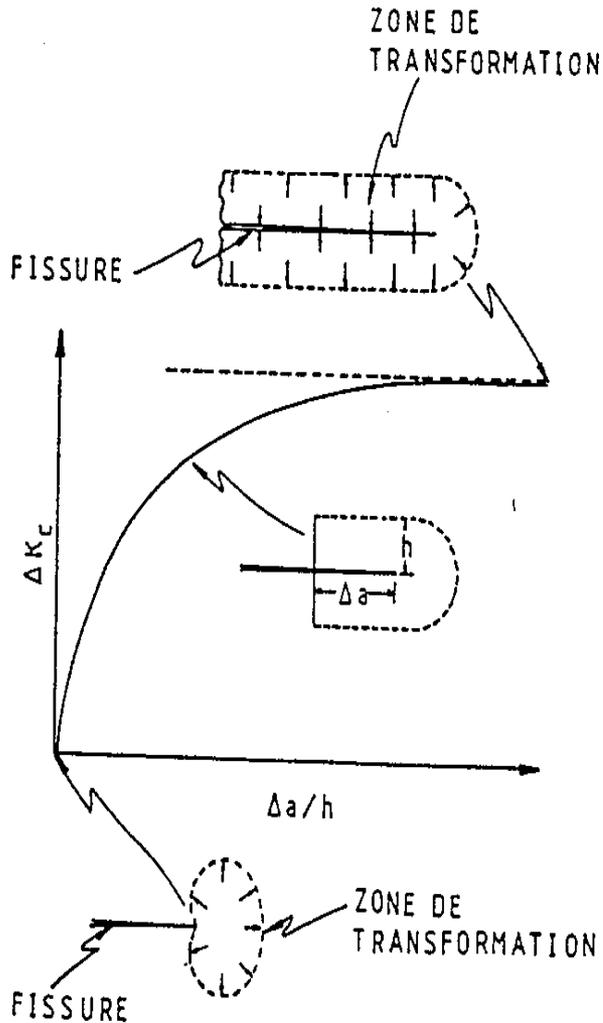
Renforcement par transformation de phase induite sous contrainte

Transformation quadratique Q \rightarrow M monoclinique au passage d'une fissure si $D_p < D_c$



- Relaxation des contraintes en front de fissure (*présence d'une surface libre*)
- Déstabilisation locale des précipités : transformation Q \rightarrow M
- Inflation volumique des précipités M (*maclage et microfissuration éventuelle*)
- Mise en compression du front de fissure : ralentissement ou blocage de la fissure et augmentation du K_{IC} .

Renforcement par transformation de phase induite sous contrainte



$$K_c = \left(K_0^2 + \frac{2r E_c V_p f(|\Delta G_c| - \Delta U_d)}{1 - \nu^2} \right)^{1/2}$$

K_0 = ténacité de la matrice

V_p = fraction en volume des particules quadratiques

E_c = module d'élasticité du composite

ν = coefficient de Poisson

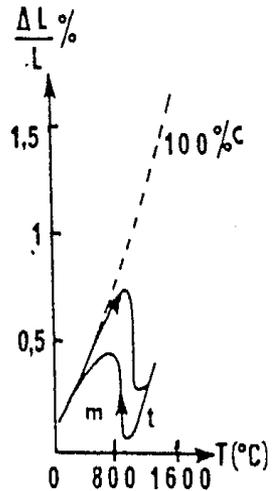
r = taille de la zone de transformation associée à la propagation de la fissure et généralement associée à la dimension de la particule $r = D$.

$f(|\Delta G_c| - \Delta U_d)$ est une fonction de la variation d'énergie libre de transformation et de la variation d'énergie de déformation.

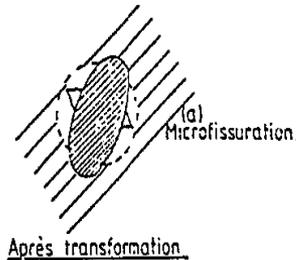
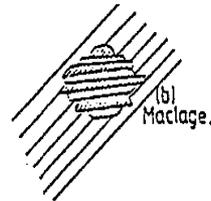
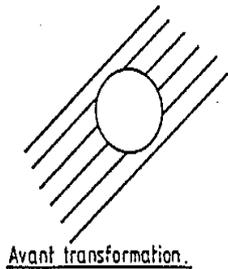
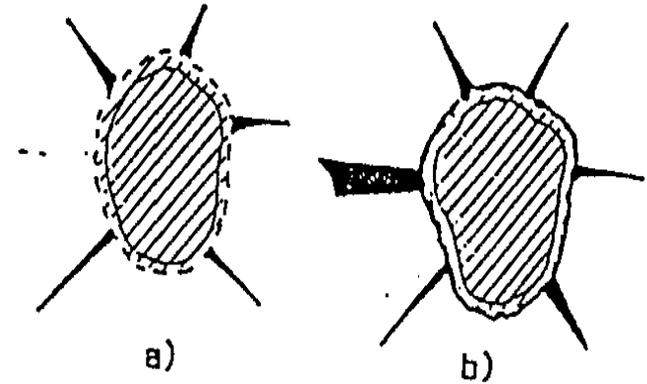
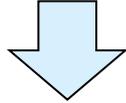
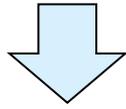
$K_{IC} \uparrow$ et $\sigma_r \uparrow$ car $D \ll \ll a_c$

Renforcement par microfissuration

Transformation quadratique Q \rightarrow M monoclinique lors du refroidissement si $D_{\text{particules}} > D_c$



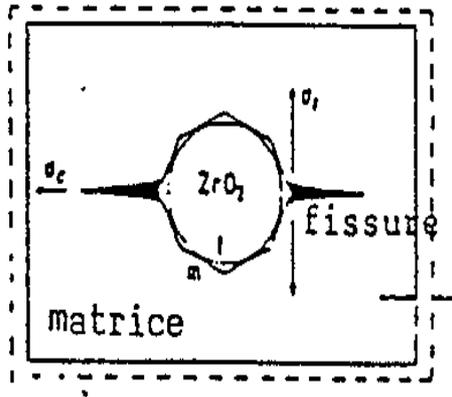
augmentation de volume



Après transformation

Ce réseau de microfissures entourant chaque particule de zircone monoclinique provoquera une dispersion d'énergie lorsqu'une fissure plus importante se propagera dans le matériau.

Renforcement par microfissuration



$$G_c \approx \frac{1}{1-x}$$

$$\text{avec } G_c = \frac{K_c^2}{E}$$

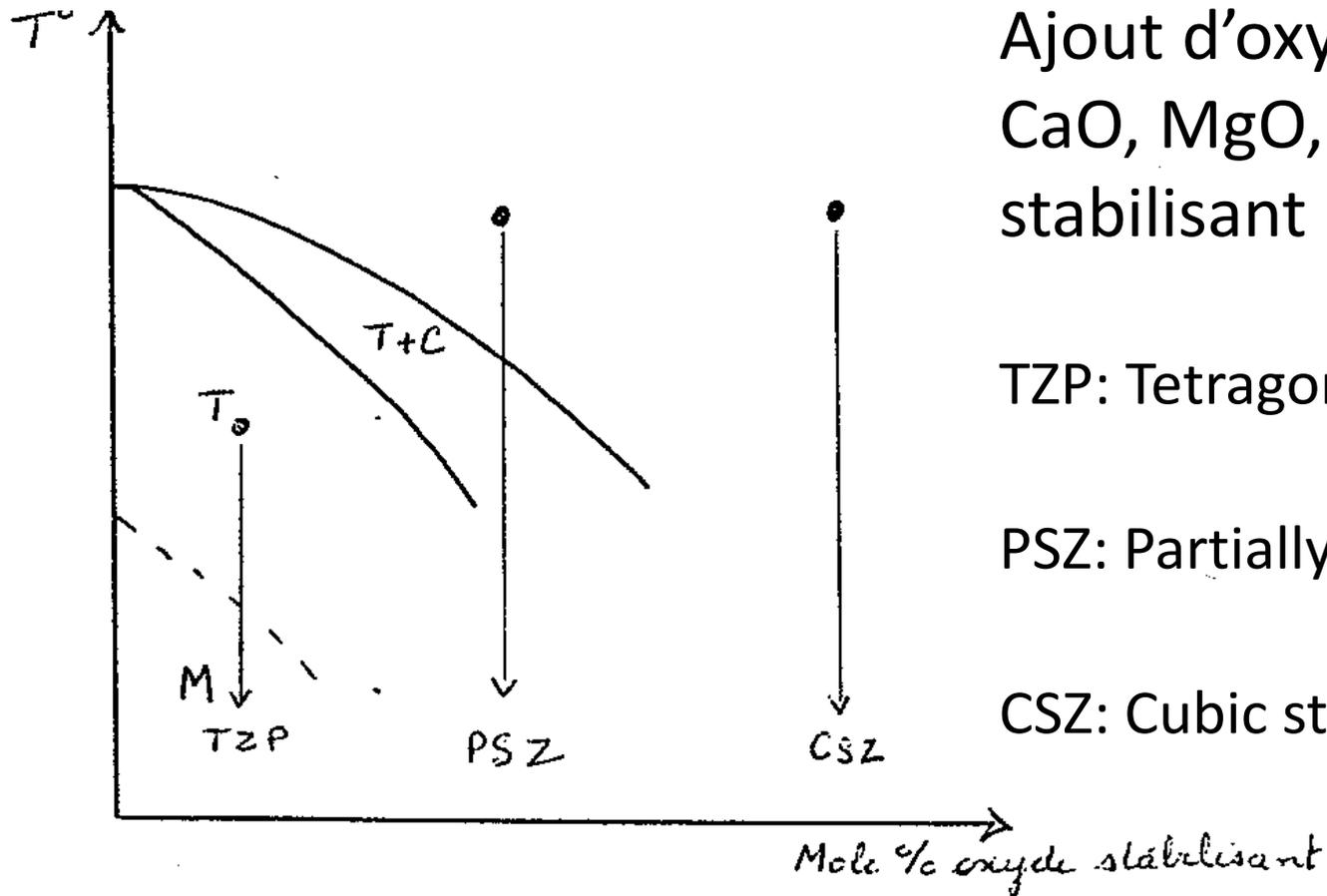
$$x = \frac{4V_p}{(D'_c/D) - 1}$$

où D'_c est le diamètre critique de fissuration en-dessous duquel il n'y a pas fissuration.

$K_{Ic} \uparrow$ et σ_r peut \downarrow car microfissures $> a_c$

III.2.1 CMC à dispersion de particules: ZrO₂

$$\Delta G_{q \rightarrow m} = G_m - G_q = \Delta G_c + \Delta U_d + \Delta U_s$$



Ajout d'oxyde cubique:
CaO, MgO, Y₂O₃, CeO₂
stabilisant la phase haute T

TZP: Tetragonal ZrO₂ Polycrystals

PSZ: Partially stabilized ZrO₂

CSZ: Cubic stabilized ZrO₂

III.2.1.a) CMC à dispersion de particules : ZrO_2

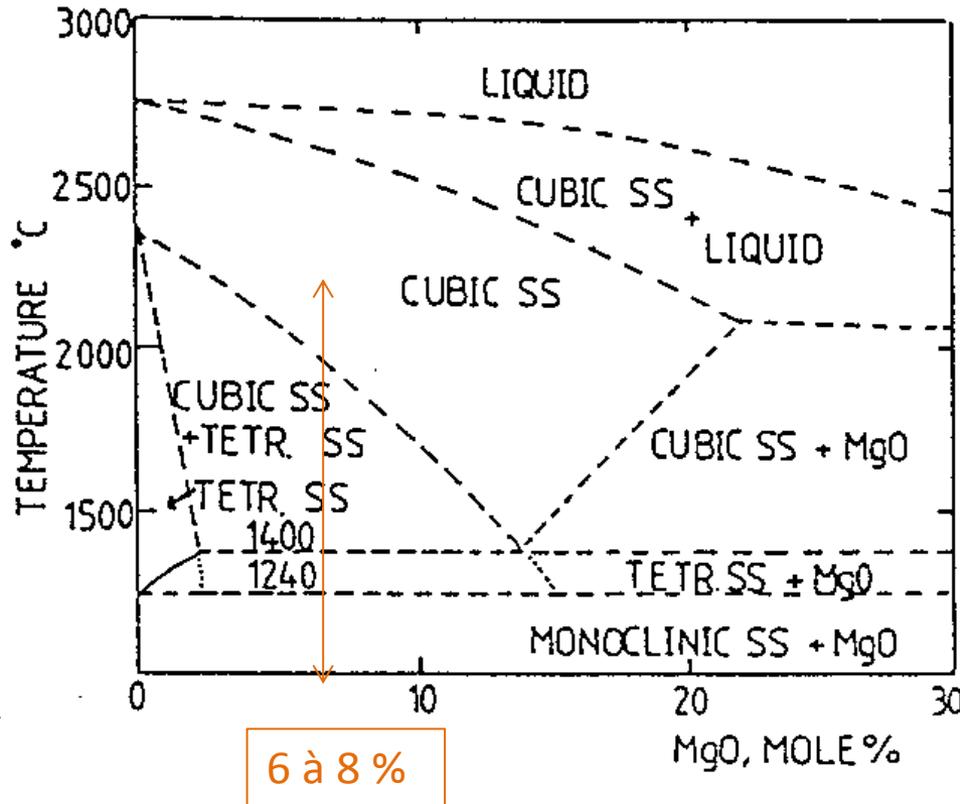


Figure 3.11 : Diagramme de phase ZrO_2 - MgO .

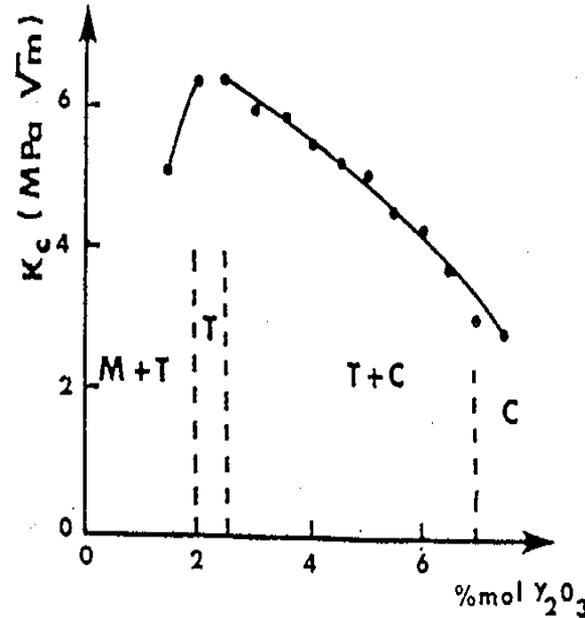
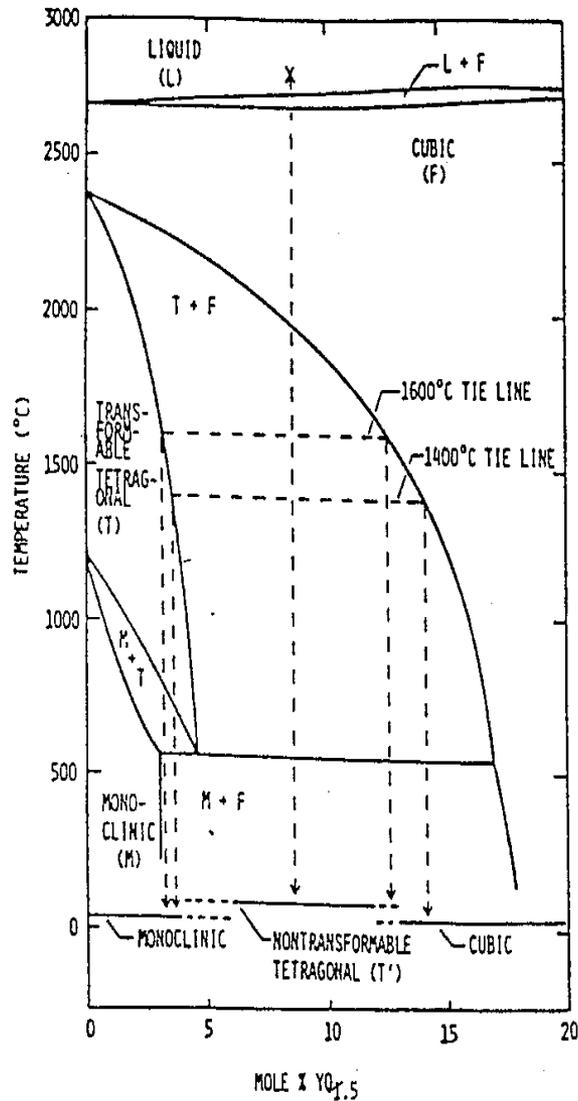
$T \downarrow$, les grains cubiques \rightarrow quad et monocl.

Mg-PSZ:

$\sigma_r = 600$ MPa, $K_{IC} = 5$ MPa \sqrt{m}
 $H_v = 12$ GPa, $k = 0,005$ cal/cm.s. $^{\circ}C$

Appl: réfractaires et techniques

III.2.1.a. CMC à dispersion de particules : ZrO2



3% mole 100% de quad transformable

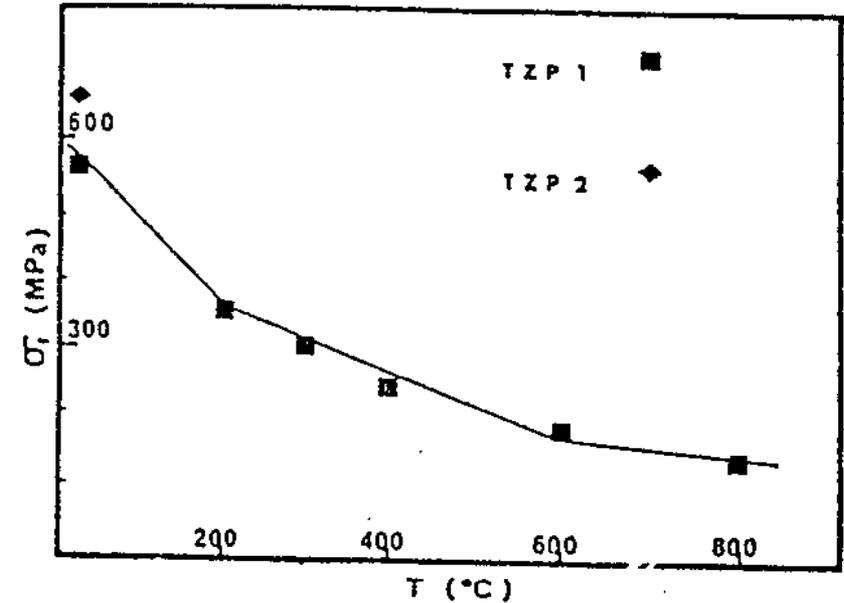
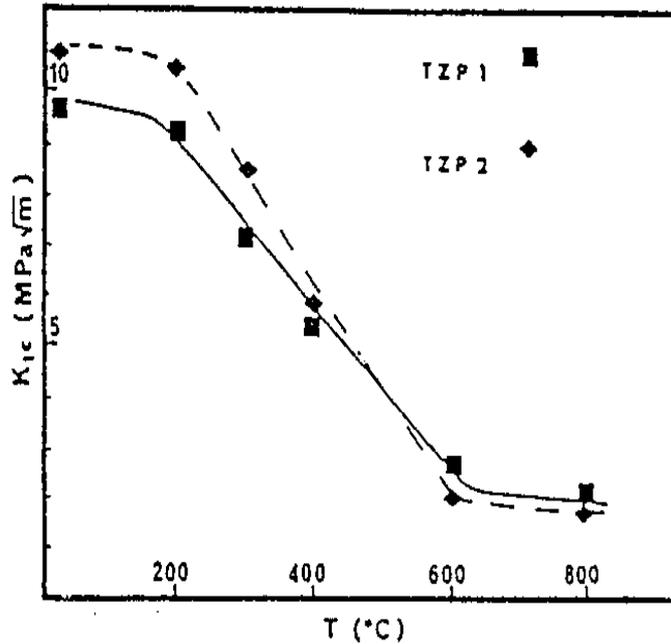
Y-TZP:

$\sigma_f = 1200$ MPa, $K_{IC} = 8$ MPa \sqrt{m}

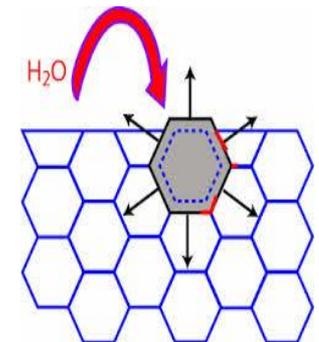
Hv = 14 GPa, k = faible

Appl: pièces mécaniques faible T

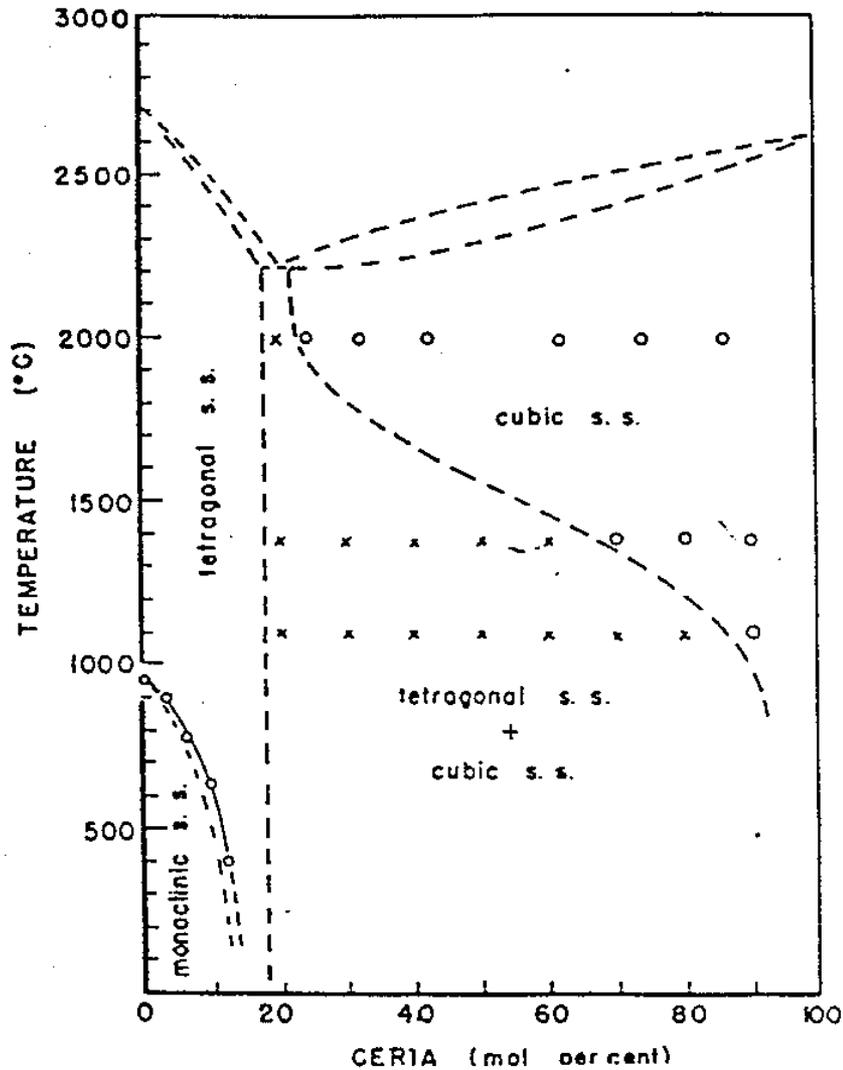
III.2.1.a CMC à dispersion de particules : ZrO₂



Si une déstabilisation intervient en cours d'usage, cela conduit à une perte des propriétés mécaniques comme sous vapeur d'eau.



III.2.1.a CMC à dispersion de particules : ZrO₂

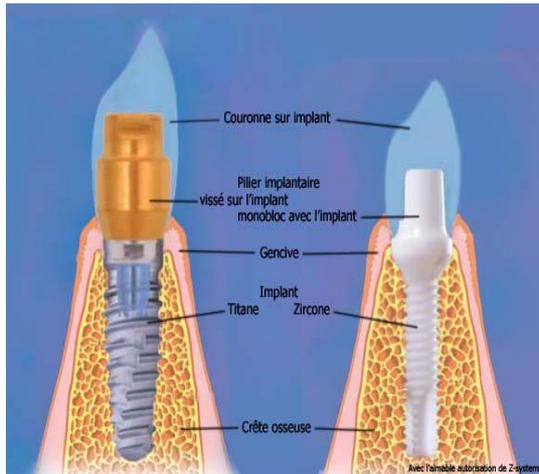


Ce-TZP

K_{IC} pouvant atteindre
20MPa \sqrt{m}

III.2 .A. CMC à dispersion de particules : ZrO₂

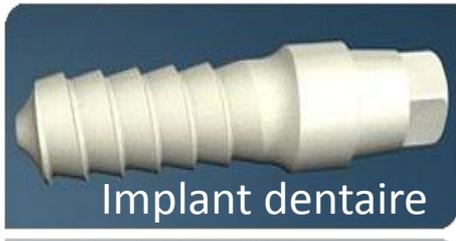
Exemples d'application: pièces sujettes à des contraintes élevées ou en fatigue statique ou en fatigue cyclique telles que des **implants dentaires**, de filières d'extrusion, des joints d'étanchéité....



Propriétés requises pour la céramique: résistance en flexion, ténacité
...à la corrosion, **non colorée**

Propriétés requises pour la forme de la pièce: simple à complexe, très bon état de surface .

Coût: le plus bas possible



Implant dentaire

CHOIX DU PROCEDE



Etape 1

Poudre zircone
"stabilisée" Y_2O_3

Mise en suspension eau
avec dispersant et liant

Etape 2

Granulation (spray-drying)

Etape 3

Pressage isostatique dry bag

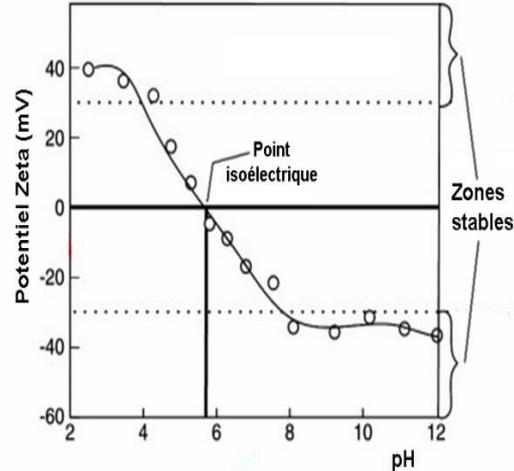
Etape 4

Pré-usinage sur cru ou partiellement densifié

Etape 5

Frittage naturel à l'état solide

Température : 1450 à 1500°C



pH 8 - 9

Etape 1

Poudre zircone
"stabilisée" Y_2O_3

Mise en suspension eau
avec dispersant, liant,
plastifiant...

Etape 2

Granulation

Etape 3

Moulage par injection

Etape 4

Déliantage

Etape 5

Frittage naturel à
l'état solide

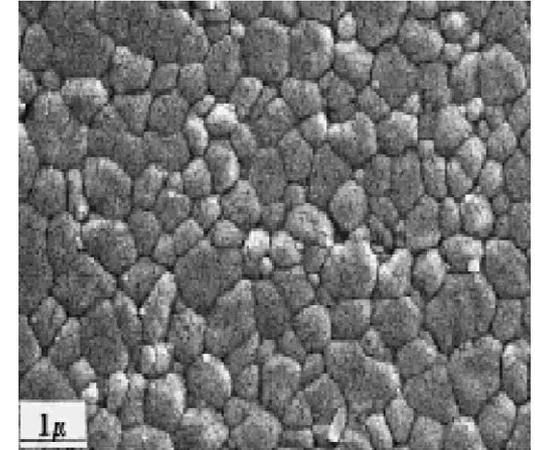
Température : 1450 à
1500°C

Etape 6 : Rectification et polissage

TRAITEMENT THERMIQUE

Déliantage : élimination des espèces organiques (liants, dispersants, lubrifiants) par un cycle thermique sous air de **150 à 650°C** pouvant durer plusieurs dizaines d'heures dans le cas des pièces injectées contenant des matières organiques en grande quantité.

Frittage (densification de la pièce): Les conditions de frittage doivent être contrôlées de façon à éviter la croissance des grains entraînant une diminution de la teneur en grains quadratiques responsables des valeurs de ténacité élevées dans le matériau fritté. Le frittage des pièces s'effectue à des températures de l'ordre de **1450 à 1550°C** selon la réactivité de la poudre.



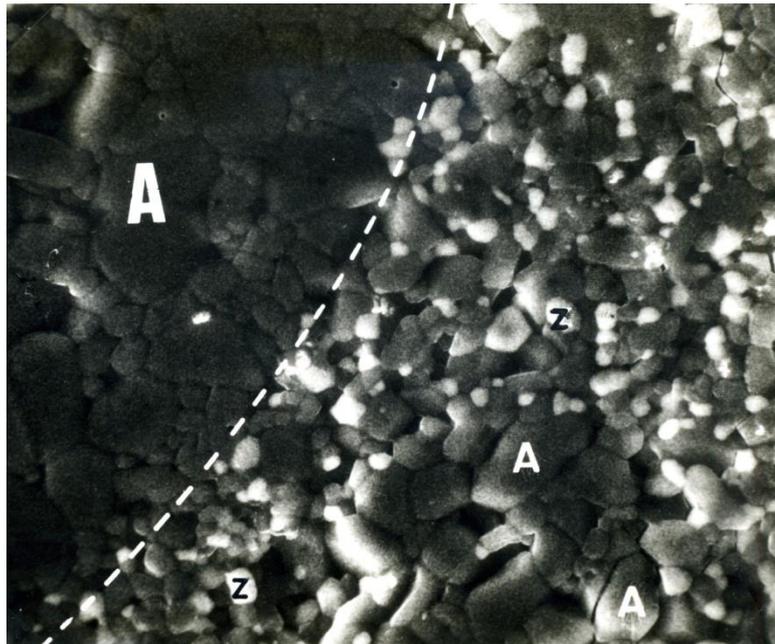
$$K_{IC} = 14 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}, \sigma_F = 1000 \text{ MPa}$$



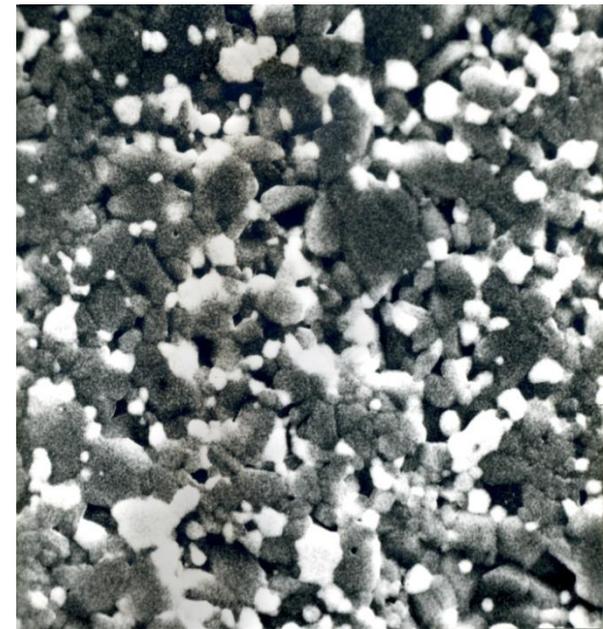
III.2.1.b) CMC à dispersion de particules : ZTA

Toughening of various matrices (example): **ZTA**

dispersion of zirconia in alumina matrix



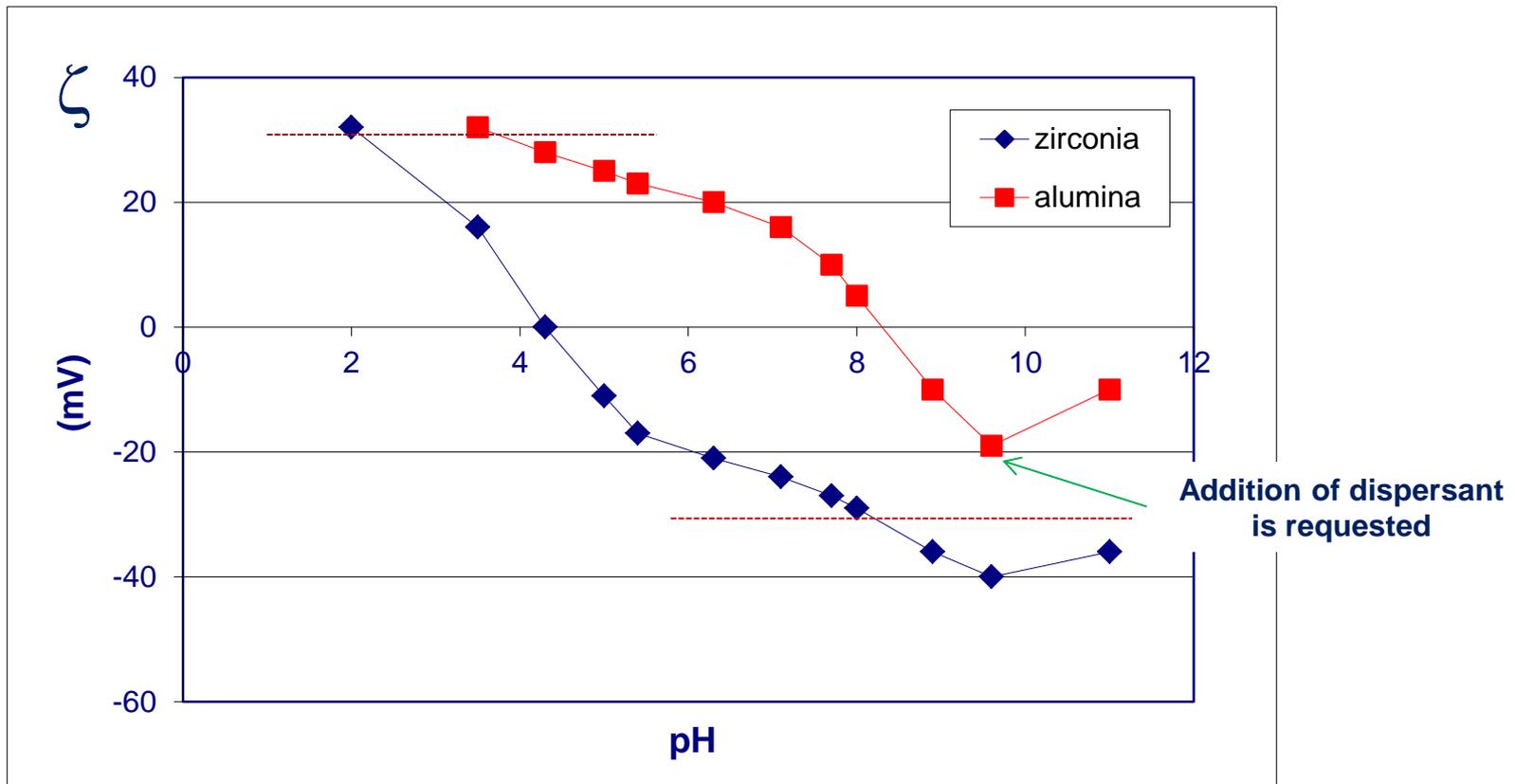
dry dispersion



dispersion in water with
pH control

III.2.1.b) CMC à dispersion de particules : ZTA

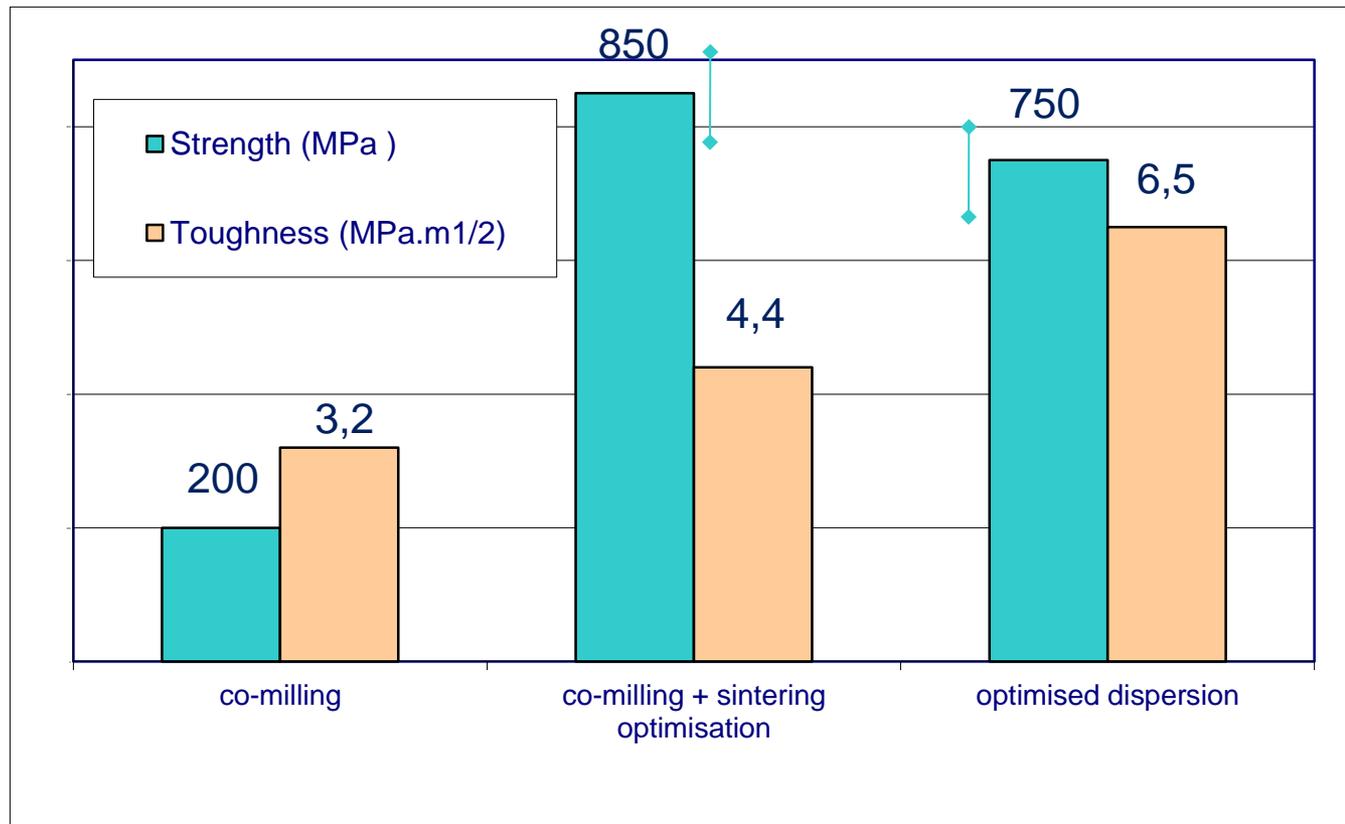
Zeta potential of alumina and zirconia: $\zeta \geq 30$ mV for $\sim 1 \mu\text{m}$

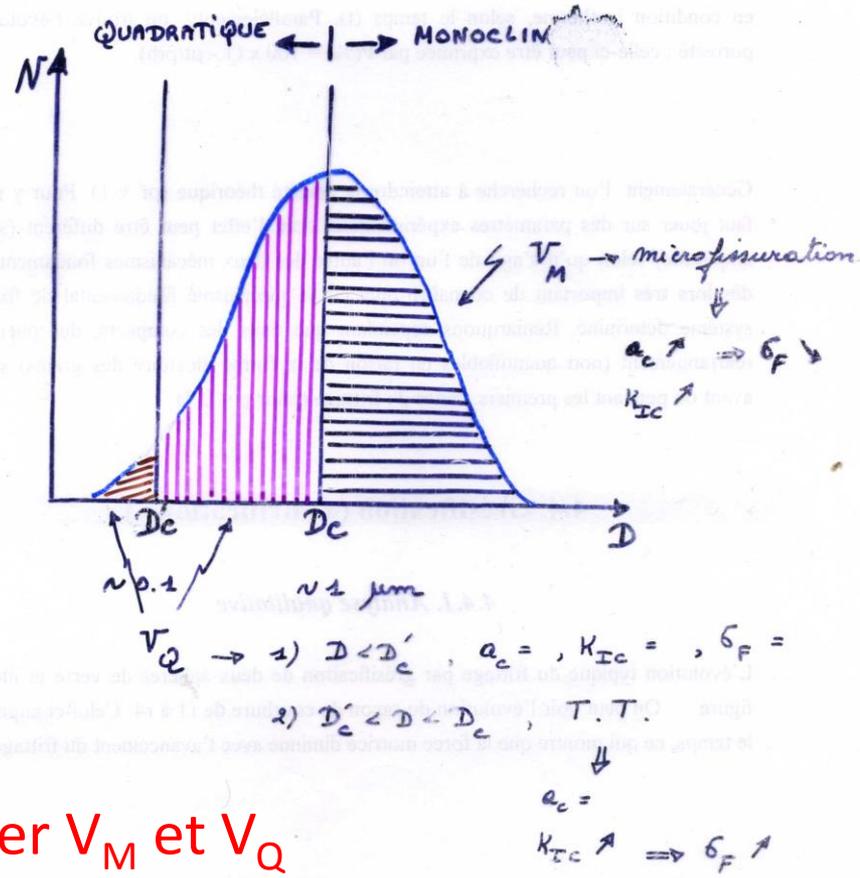
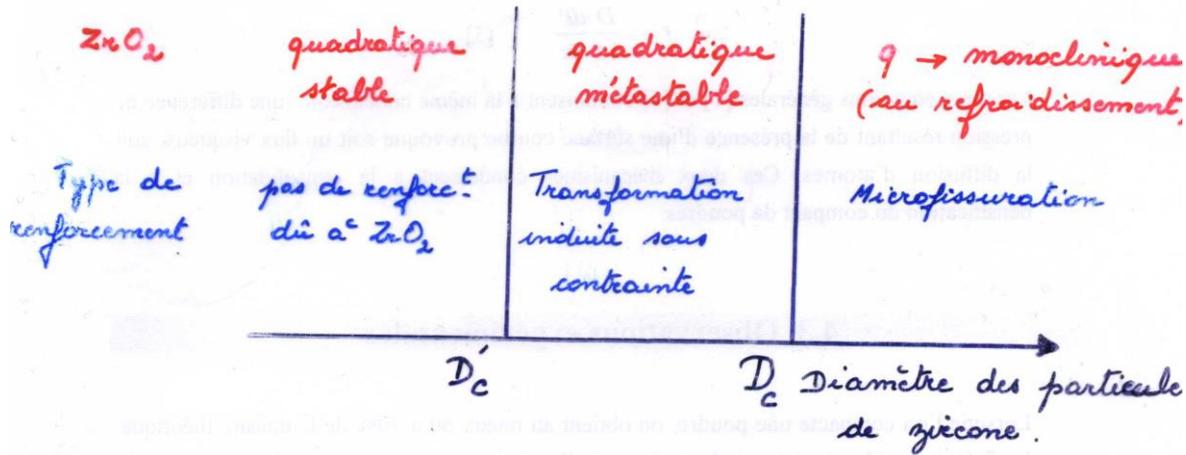


III.2 .A. CMC à dispersion de particules : ZTA

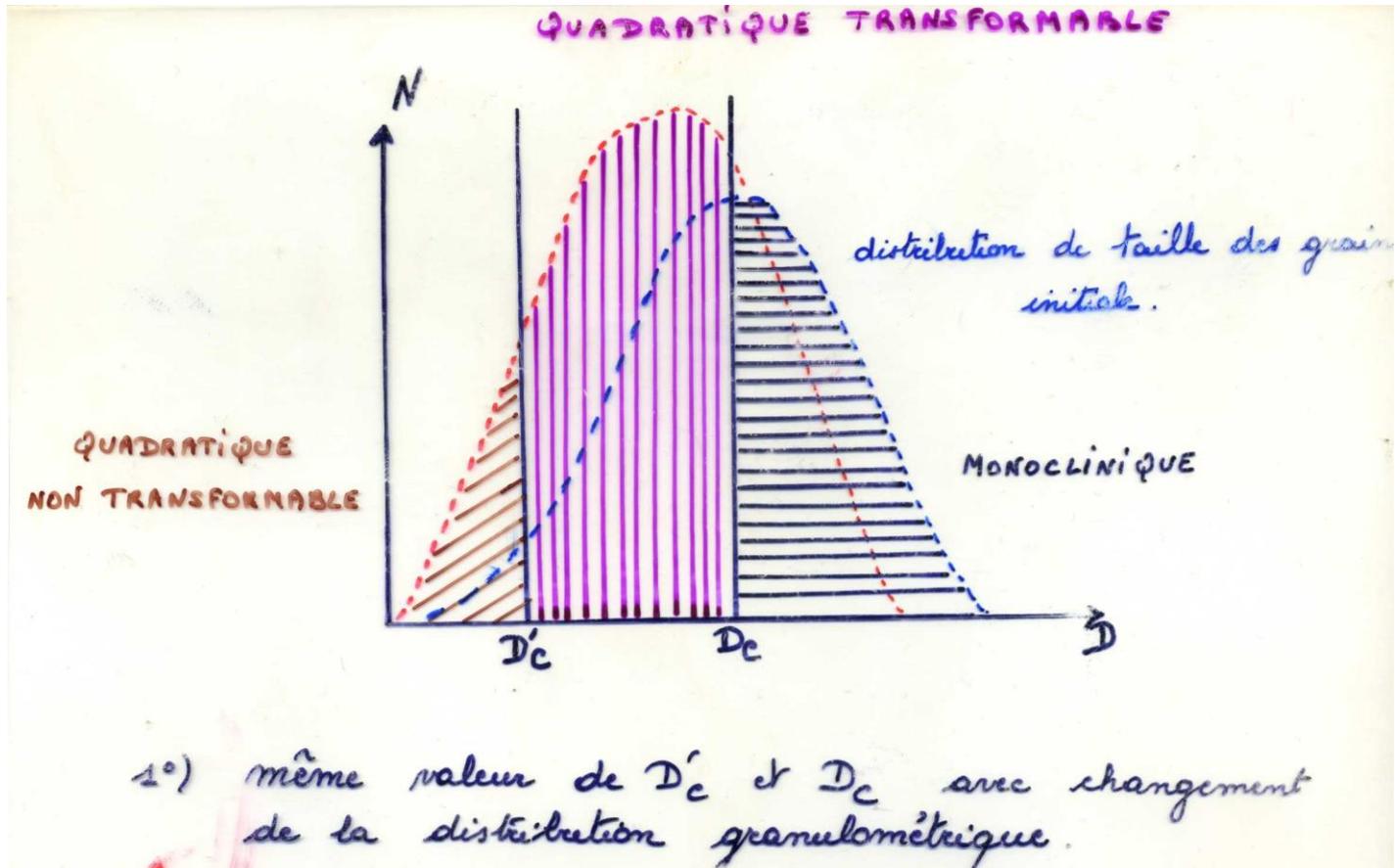
Toughening of various matrices (examples): ZTA

alumina, 15 wt% monoclinic zirconia, no stabilizer



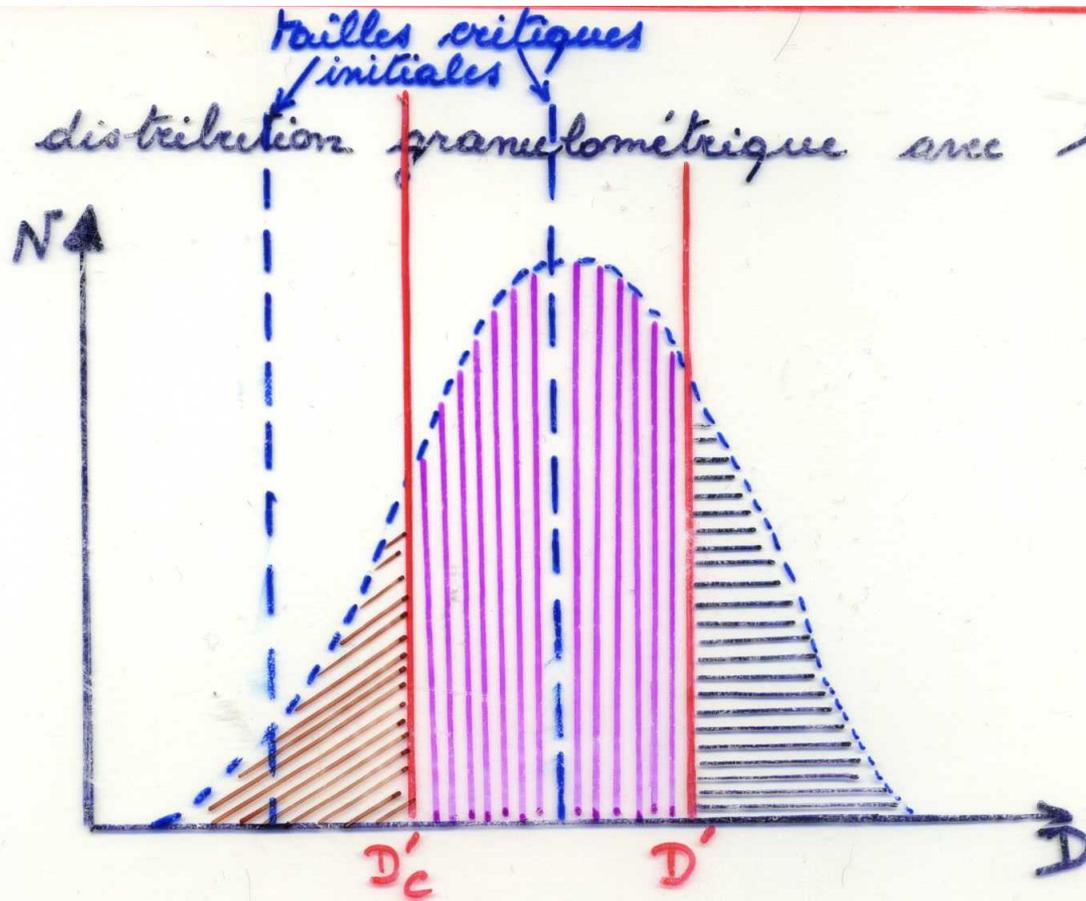


2 façons de modifier V_M et V_Q



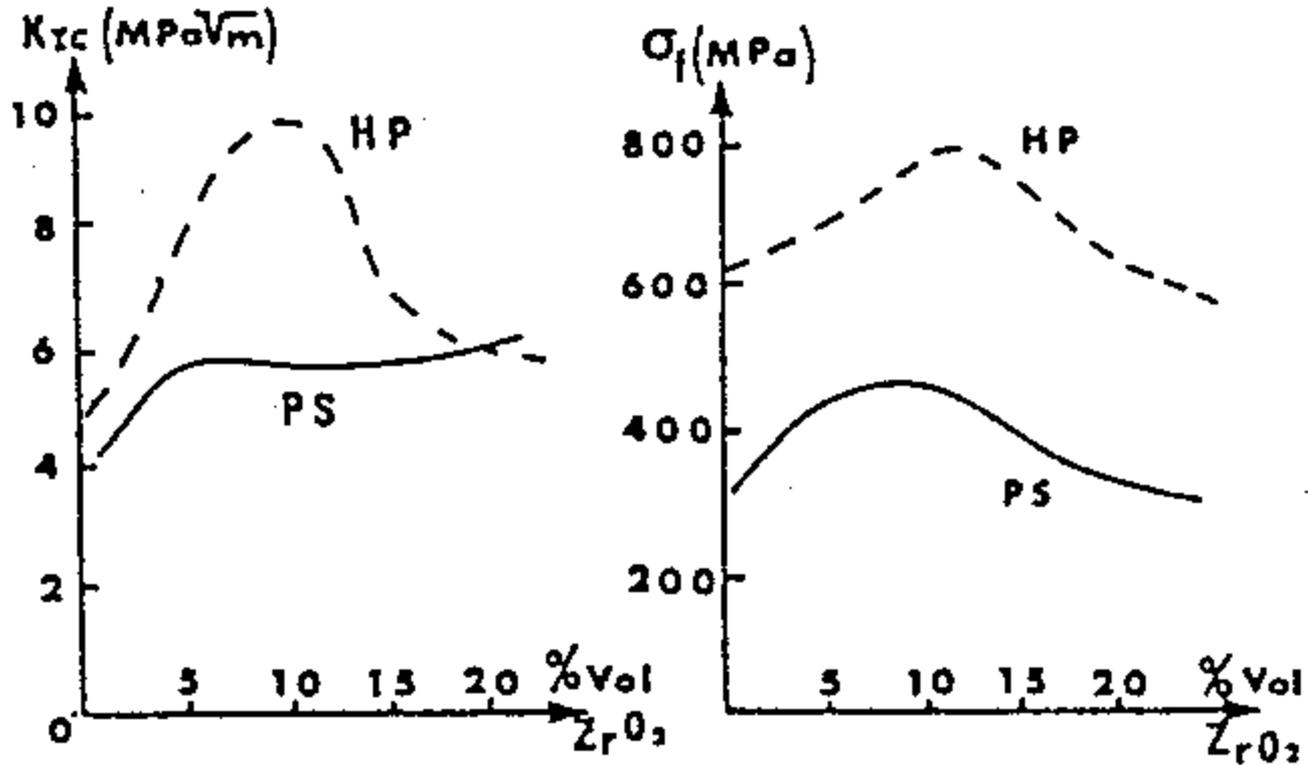
Moyens: broyage, dispersion chimique, frittage (T,t,P)

2°) même distribution granulométrique avec \nearrow de D'_c & D_c



Moyens: stabilisation de la zircone avec Y_2O_3 , ...

III.2.1.b) CMC à dispersion de particules : ZTA

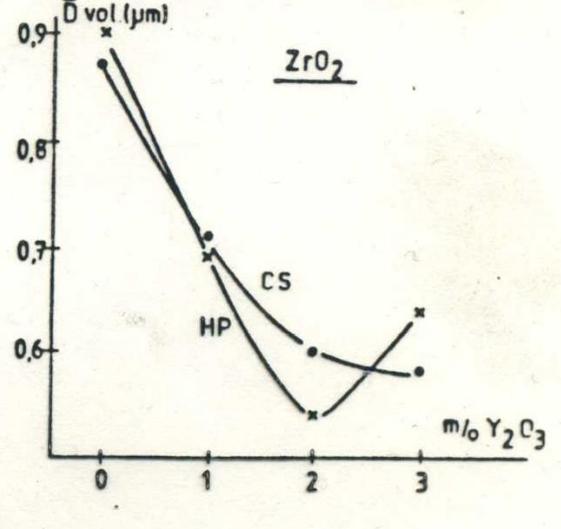
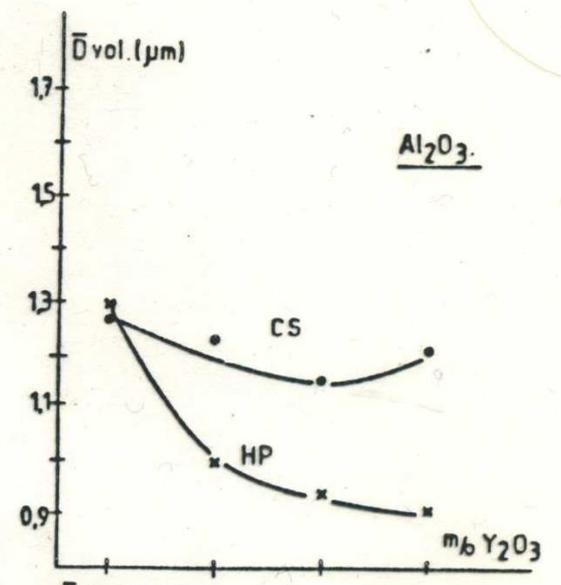
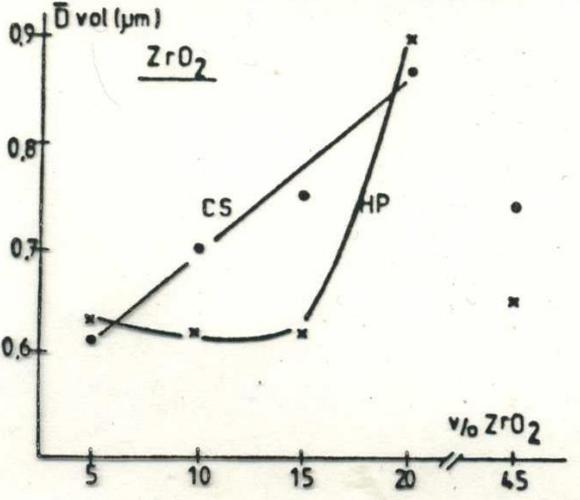
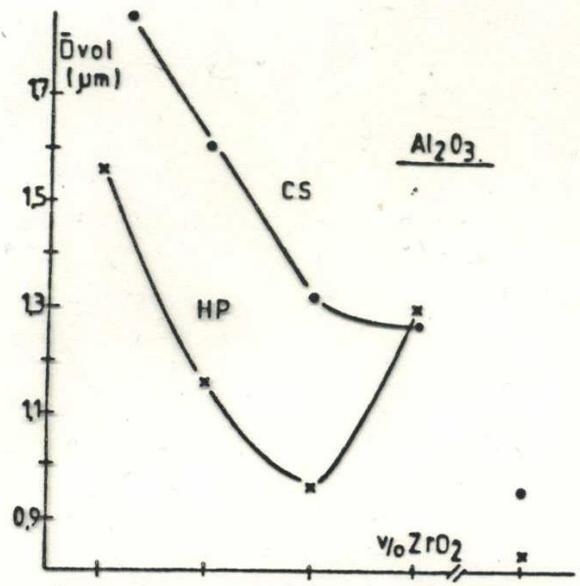


III.2.1.b) CMC à dispersion de particules : ZTA

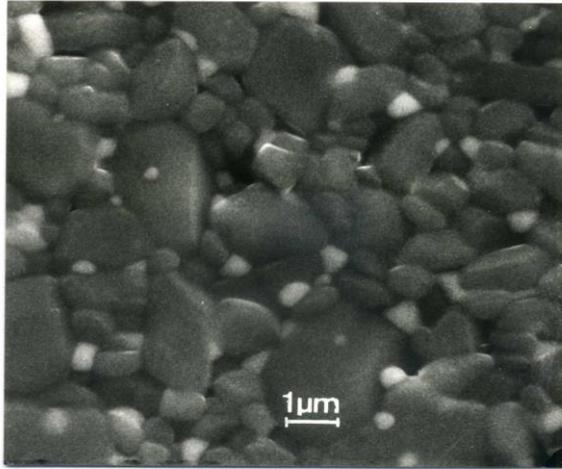
% vol ZrO ₂	5	10	15	20	20
	A5Z	A10Z	A15Z	A20Z	A20Z2Y
PS G _{IC} (J m ⁻²)	86	80	95	98	120
% quad	98	48	20	15	95
HP G _{IC} (J m ⁻²)	160	250	115	102	270
% quad	96	82	23	7	97

Diminution du % quad lorsque % ZrO₂ augmente. Pq?

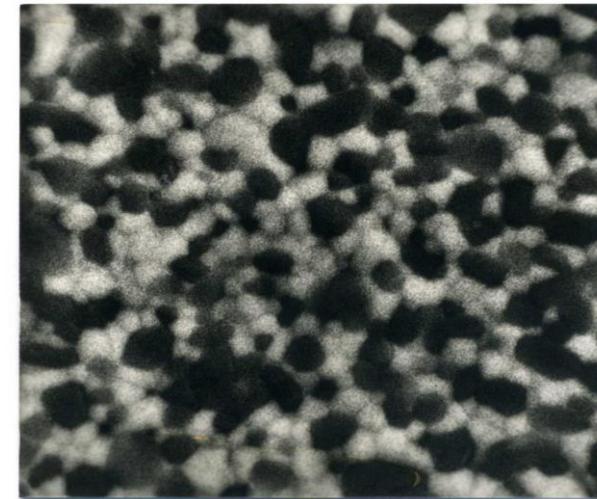
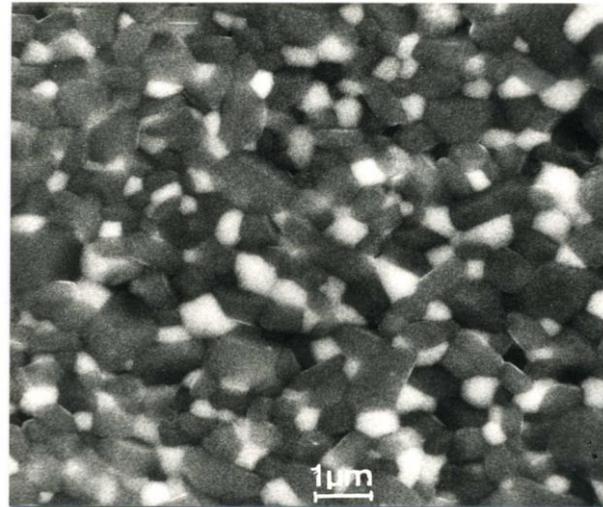
III.2.1.b) CMC à dispersion de particules : ZTA



III.2.1.b) CMC à dispersion de particules : ZTA

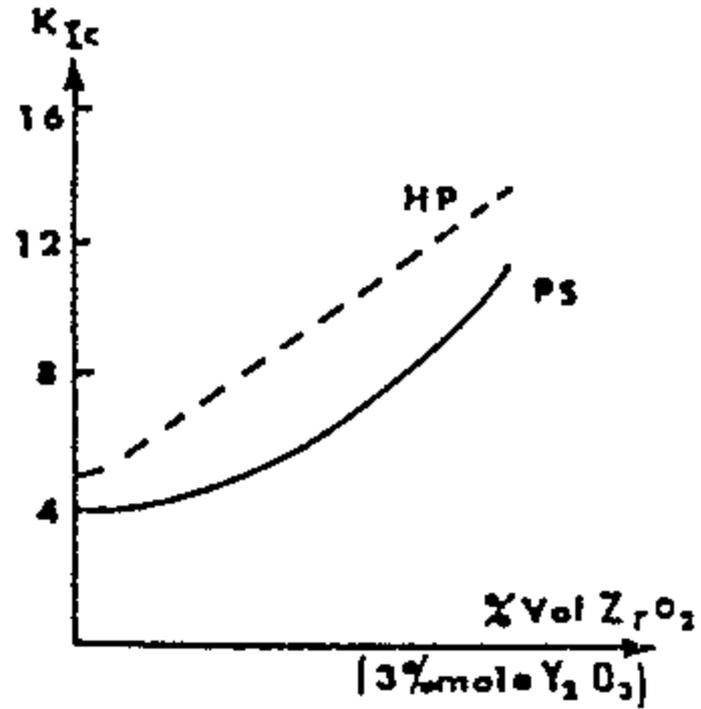
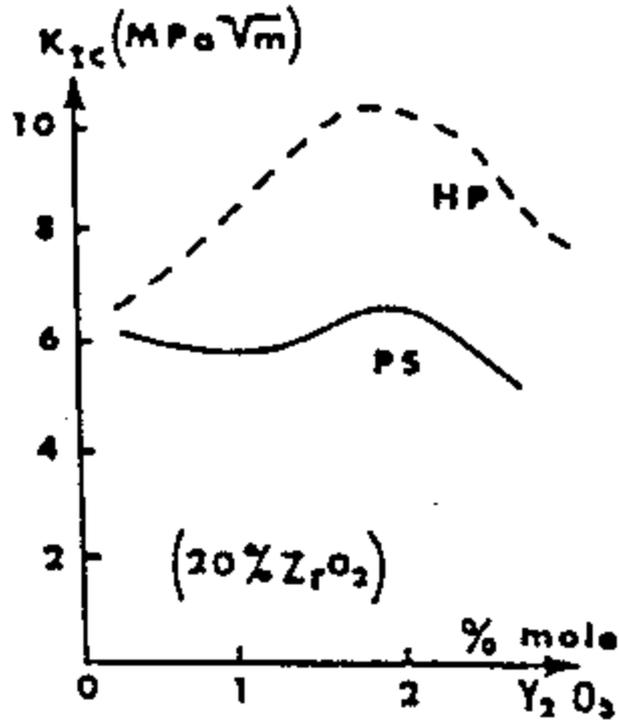


A5Z

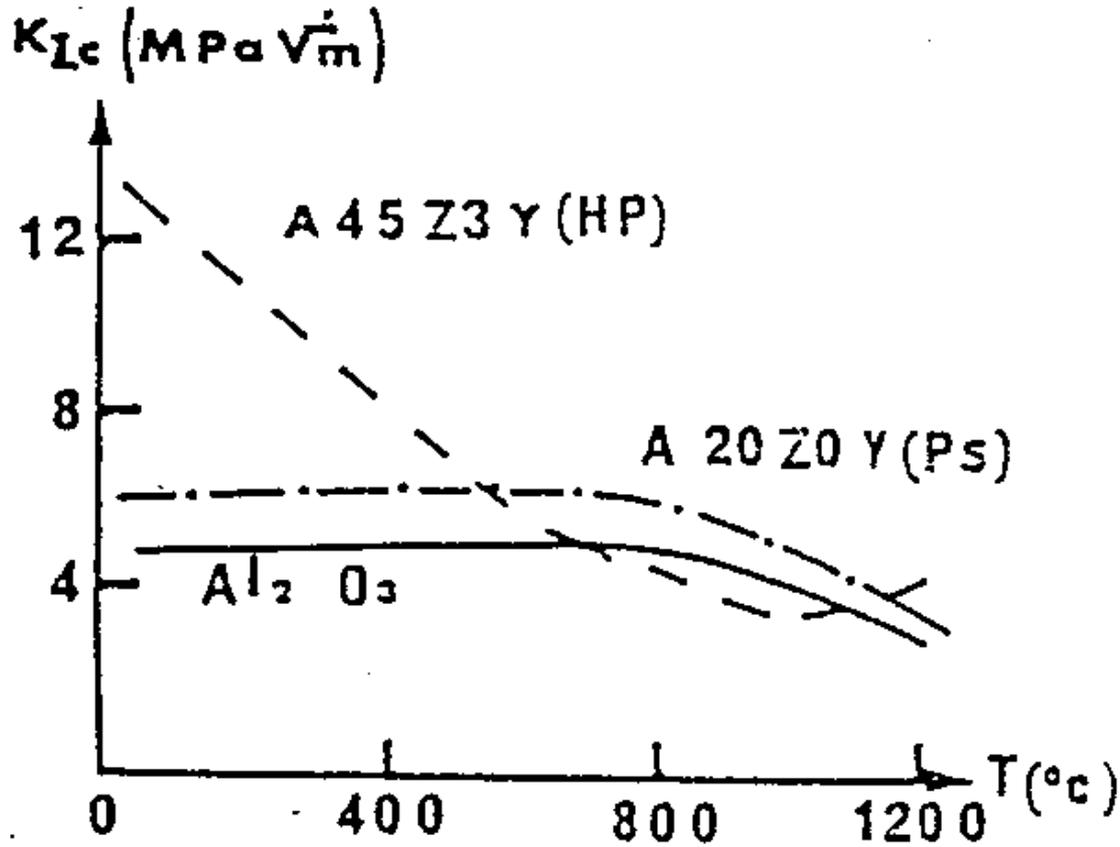


A45Z

III.2.1.b) CMC à dispersion de particules : ZTA

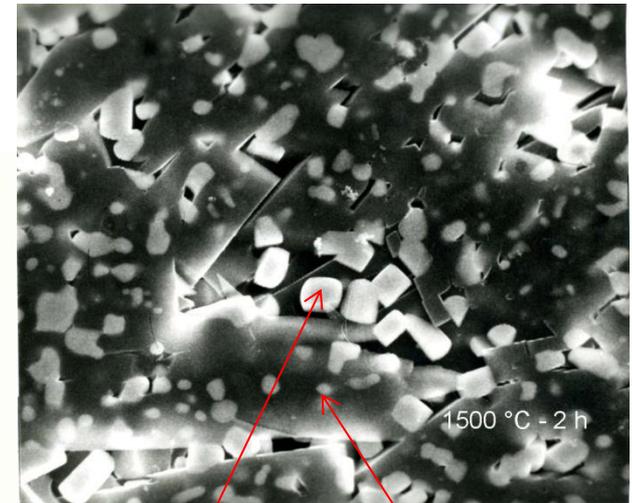
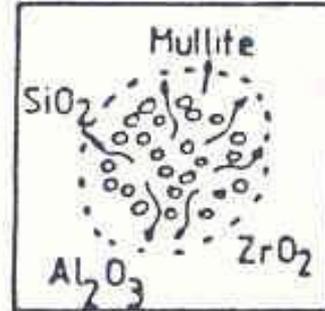
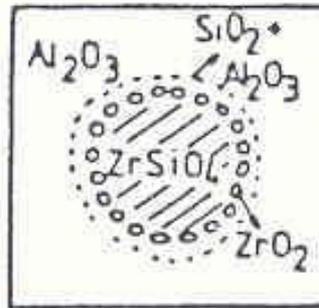
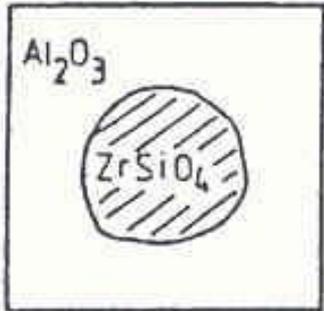
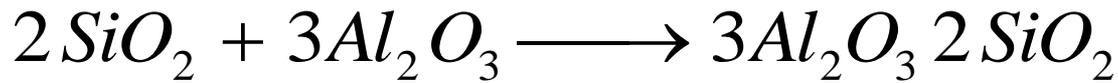
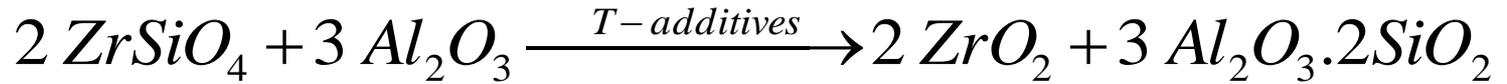


III.2.1.b) CMC à dispersion de particules : ZTA



III.2.1.c) CMC à dispersion de particules : mullite- ZrO_2

Frittage réactif

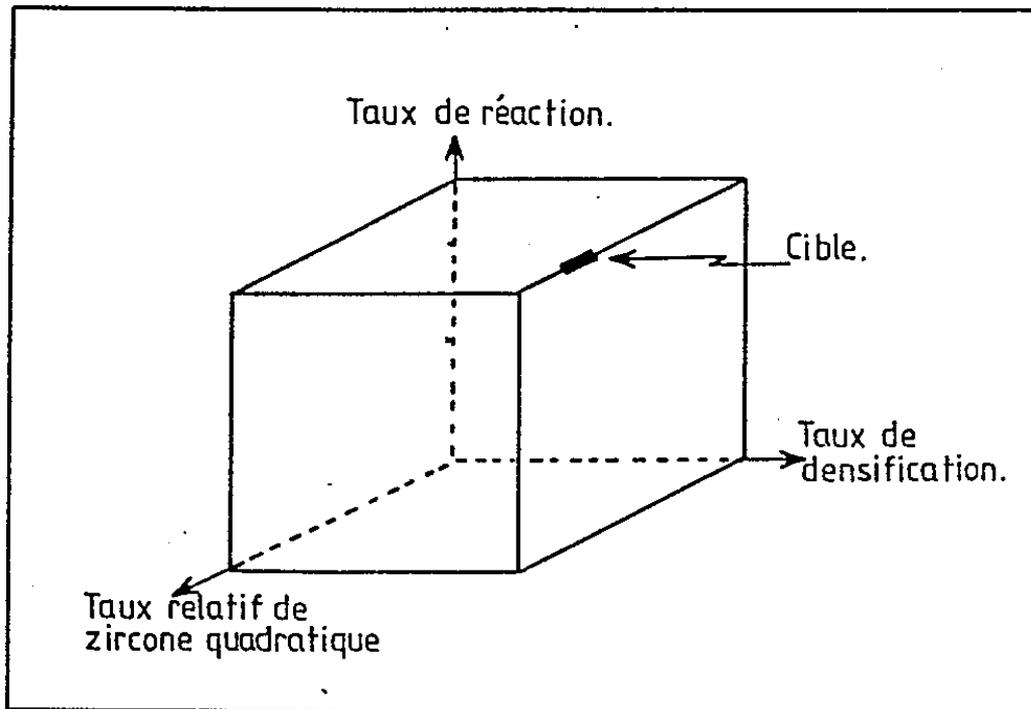


inter

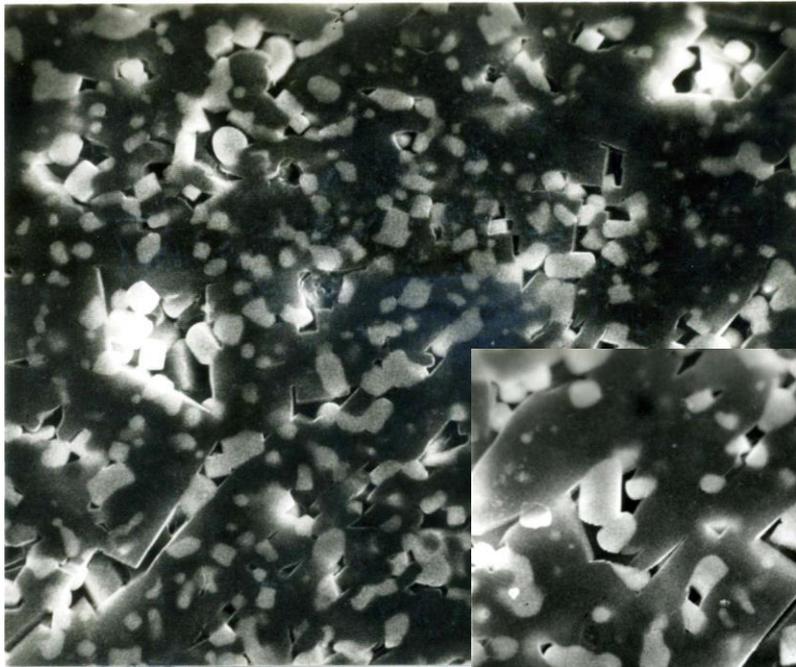
intra

III.2.1.c) CMC à dispersion de particules : mullite- ZrO_2

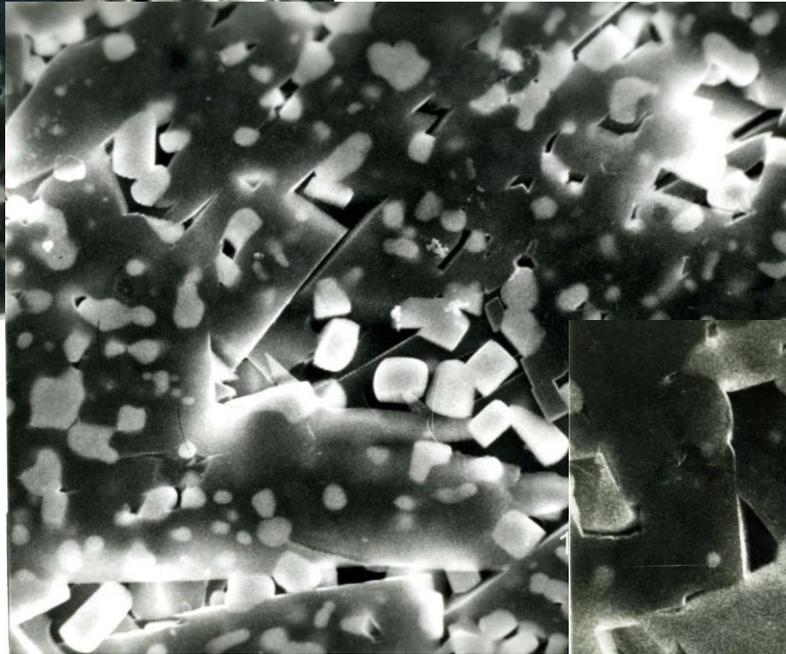
Frittage réactif



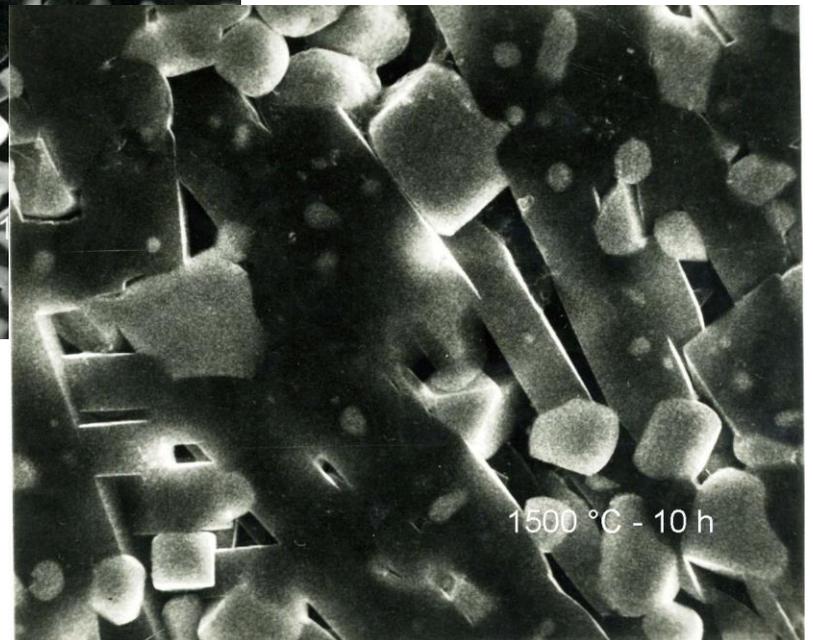
Temperature: 1500°C



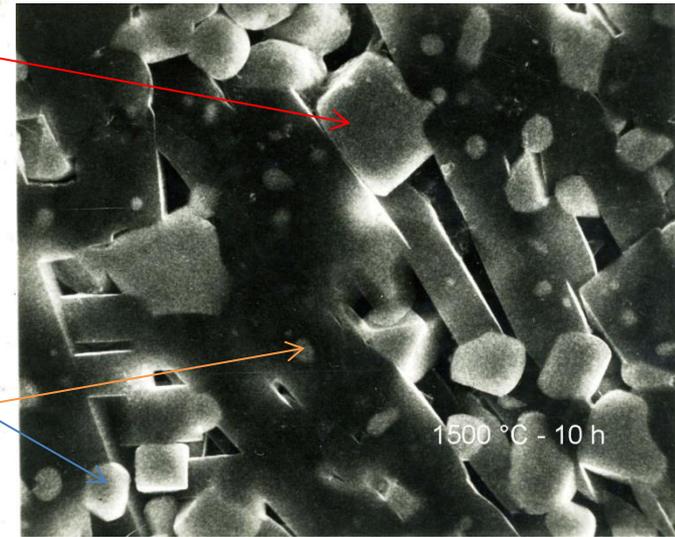
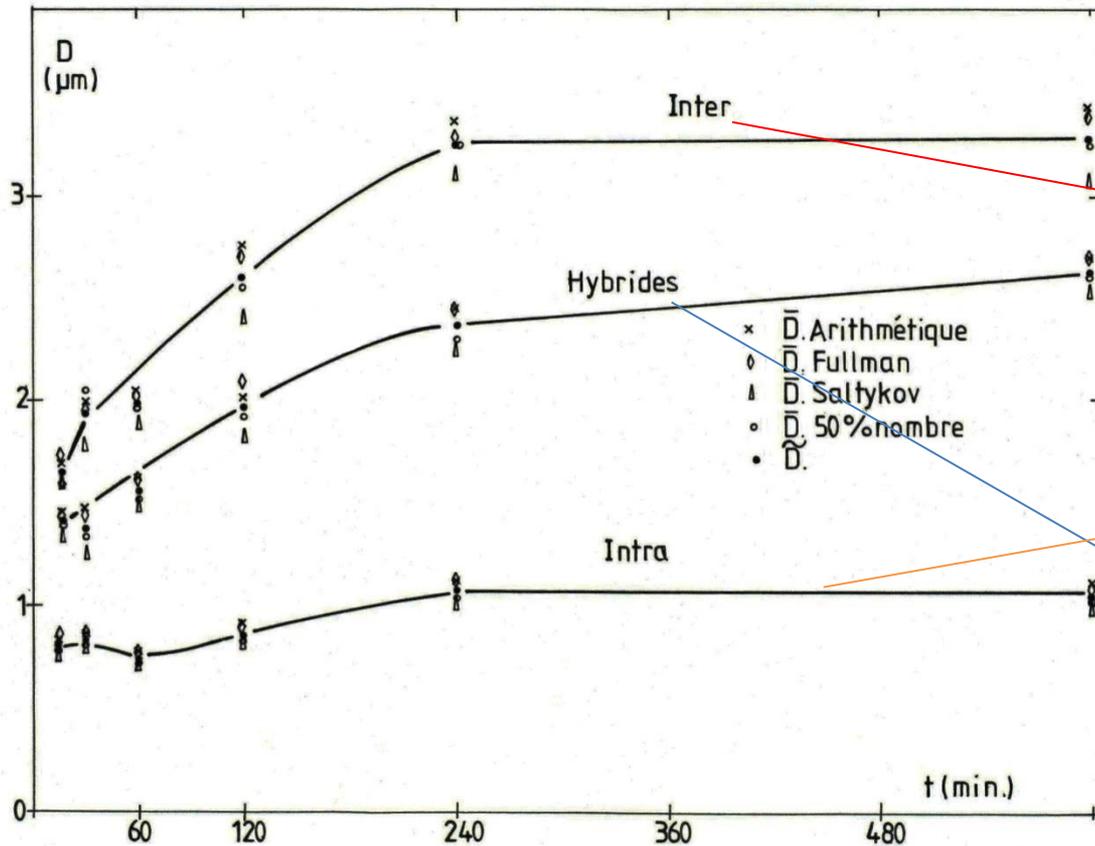
15 minutes



2 hours



10 hours

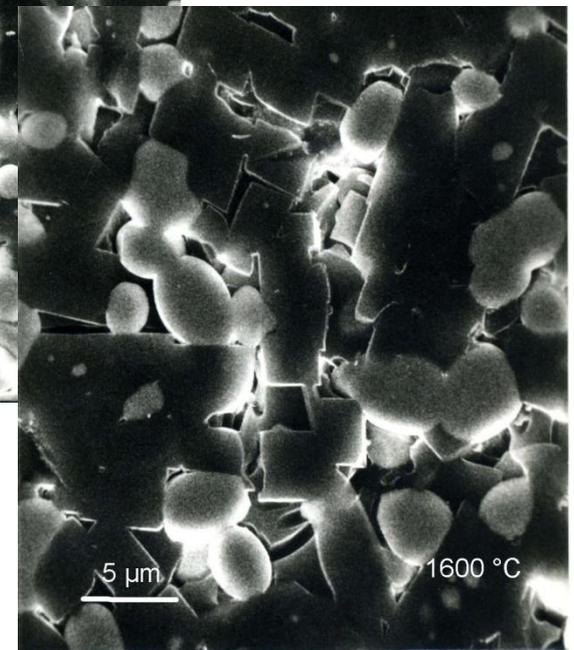
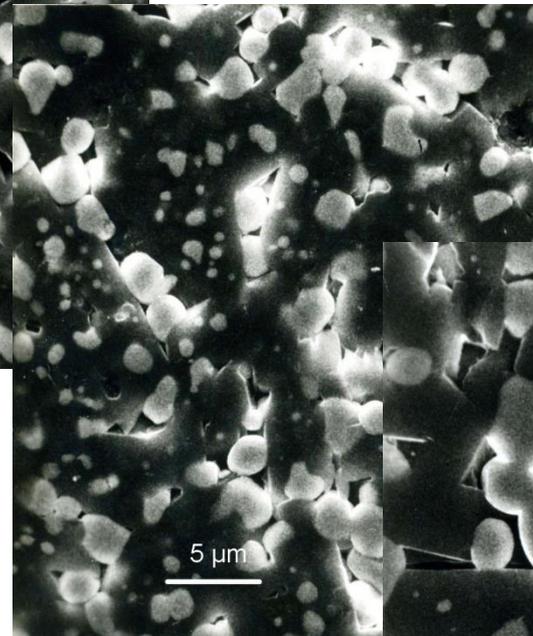
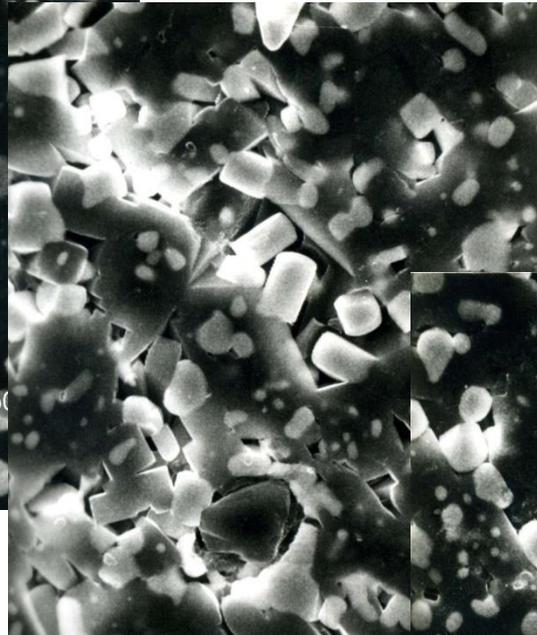
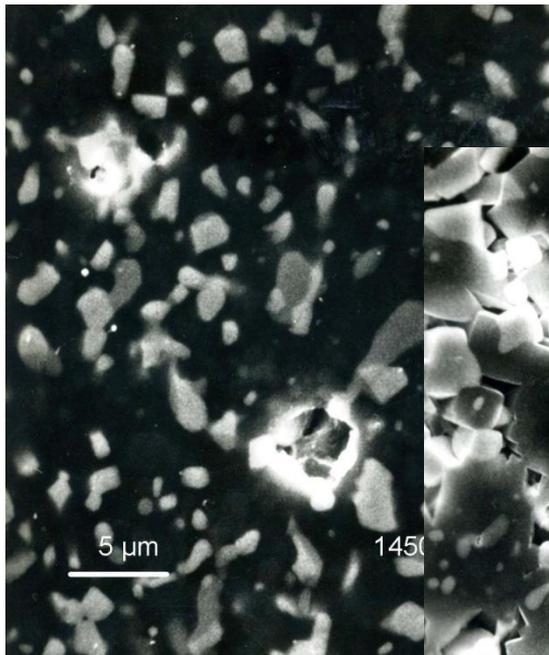


Rapid grain-growth of zirconia grains in contact with liquid phase: « Oswald ripening mechanism ».

Which is the predominant step for Grain-Growth ?
Interface reaction or matter diffusion?

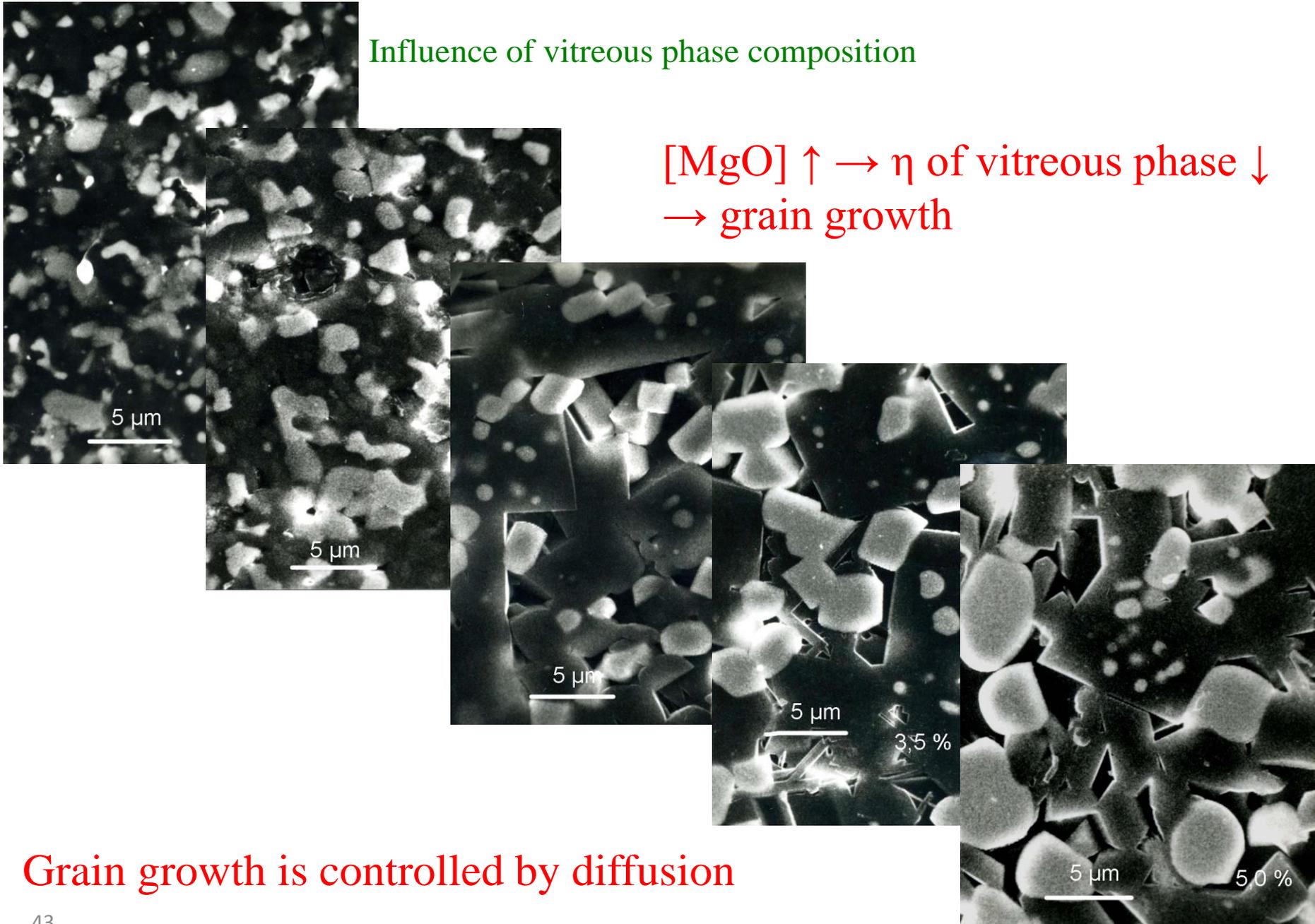
Influence of sintering temperature 1450 to 1600°C

η of vitreous phase \downarrow
 \rightarrow grain growth



Influence of vitreous phase composition

$[MgO] \uparrow \rightarrow \eta \text{ of vitreous phase } \downarrow$
 $\rightarrow \text{grain growth}$

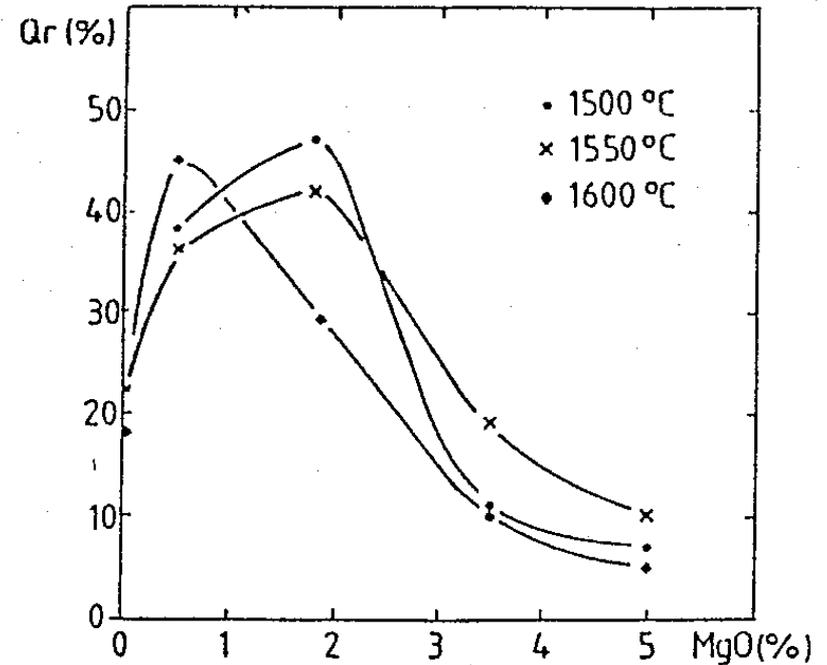
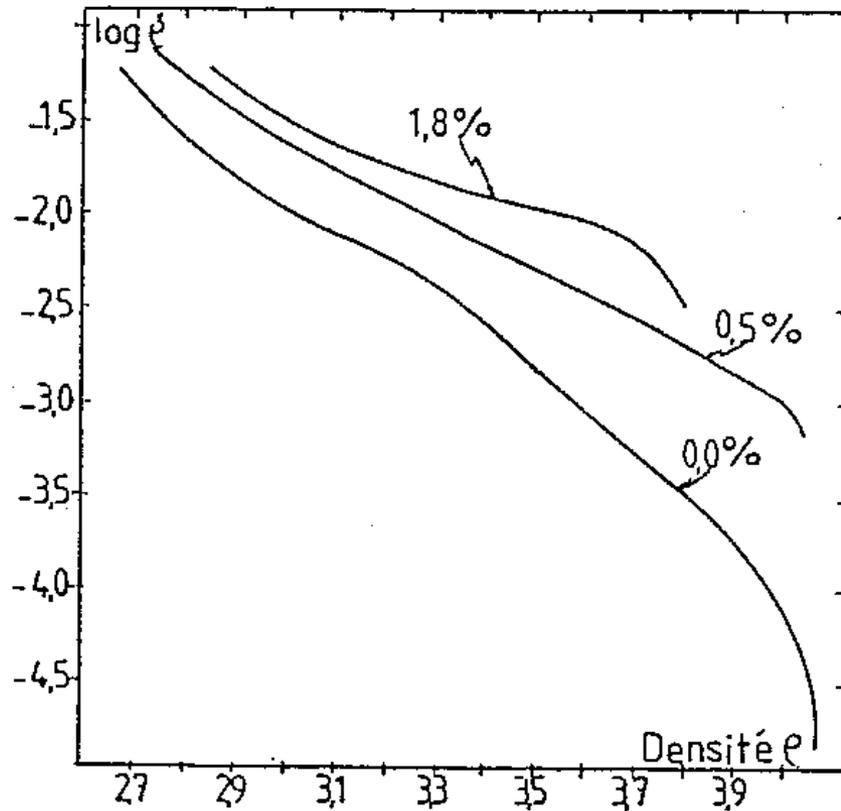


Grain growth is controlled by diffusion

III.2.1.c) CMC à dispersion de particules : mullite- ZrO_2

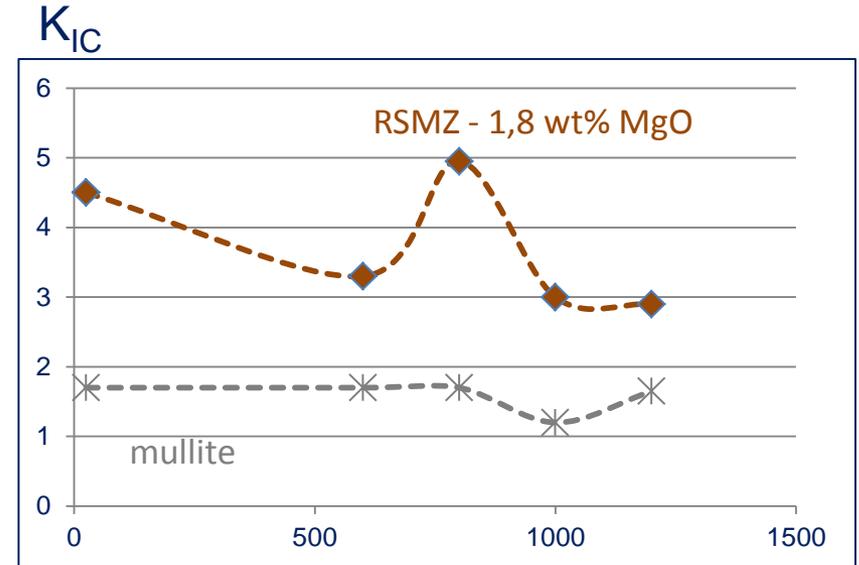
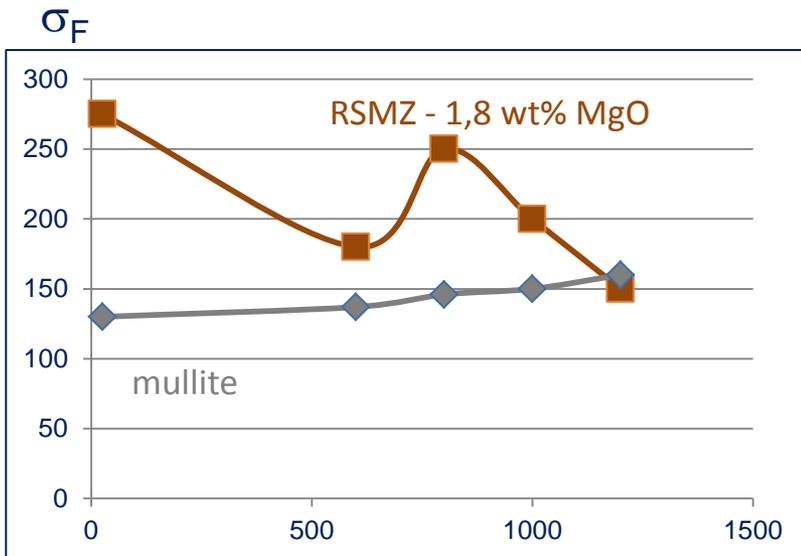


Ajout de MgO

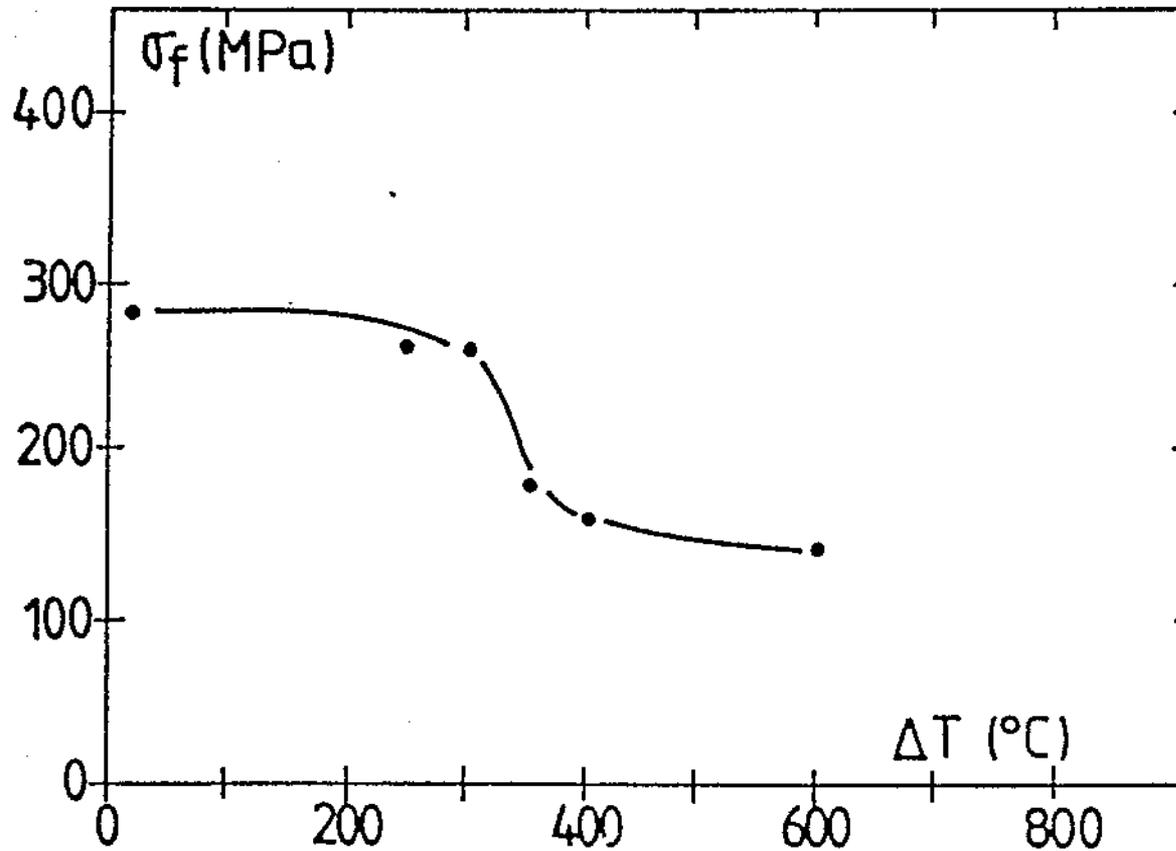


III.2.1.c) CMC à dispersion de particules : mullite- ZrO_2

RSMZ show much better room temperature strength and toughness than mullite matrix,
the temperature behaviour depends on the type and content of additive (CaO, MgO, TiO_2 , etc.)



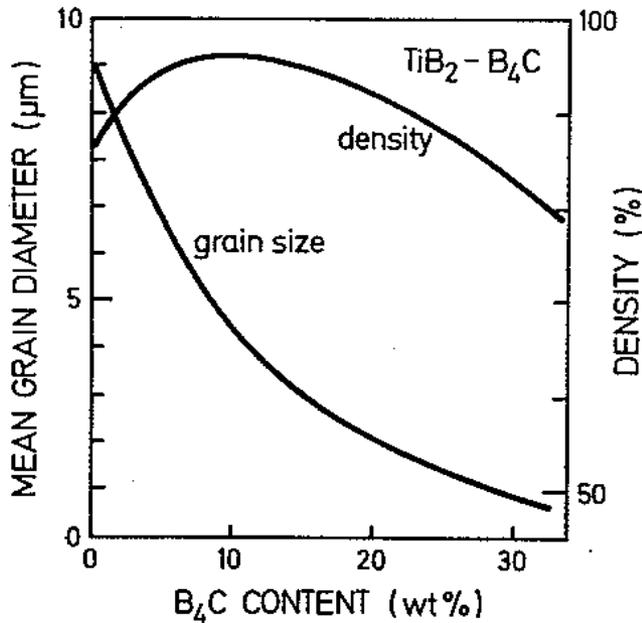
III.2 .A. CMC à dispersion de particules : mullite- ZrO_2



III.2.2. CMC à dispersion d'autres particules

Matériau (composition en vol%)	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	$\Delta\alpha$ ($\alpha_m - \alpha_p$)	K _{IC} (MPa√m)
Al ₂ O ₃	3.99	390	-	3-5
Al ₂ O ₃ - 30TiC	4.26	400	-0.5	4.0
Al ₂ O ₃ - 50B ₄ C	3.28	380	+2.5	4.5
Al ₂ O ₃ - 24Ti(N _{0.75} C _{0.25})	4.3	400	-0.5	3.5
Al ₂ O ₃ - 3ZrO ₂	4.0	380	-	4.2
Al ₂ O ₃ -15ZrO ₂	4.2	370	-	6-10
SiC	3.2	440	-	3.4
SiC - 16TiB ₂	3.3	430	-0.5	4.5
SiC - 25TiC	3.63	450	-4.0	6.0
β -Si ₃ N ₄	3.18	300	-	3.5-6
Si ₃ N ₄ - 30TiC	3.70	350	-5.5	4.5
mullite - 10SiC	2.84	240	-1	2.3
mullite - 10ZrO ₂	3.1	160	-	4.0

III.2.2. CMC à dispersion d'autres particules



Ajout de particules gêne la densification

Mais limite aussi la croissance des grains: Effet Zener

III.2.2. CMC à dispersion d'autres particules

Alumine-ALON

Résistance à la rupture comparable à l'alumine mais elle se maintient jusque 1400°C.

K_{IC} et ΔT_c pas améliorés mais excellente résistance à l'usure

Alumine-TiC

Renforcement pas très important mais suffisant pour applications d'outils de coupe: K_{IC} de 4 à 6 MPa \sqrt{m} .

Par contre, bonne tenue mécanique à chaud

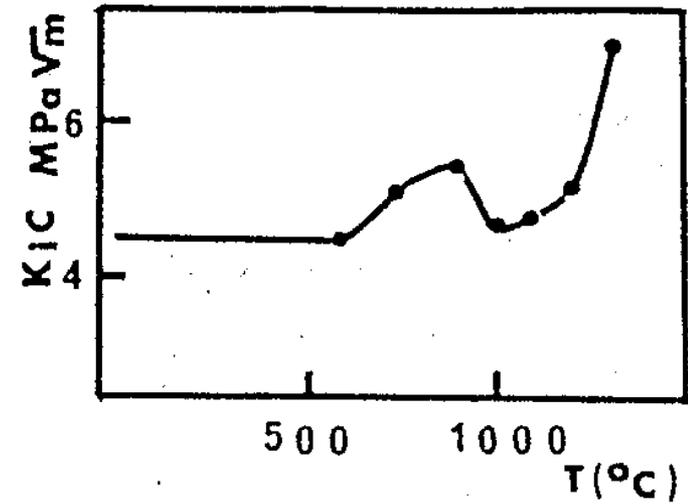
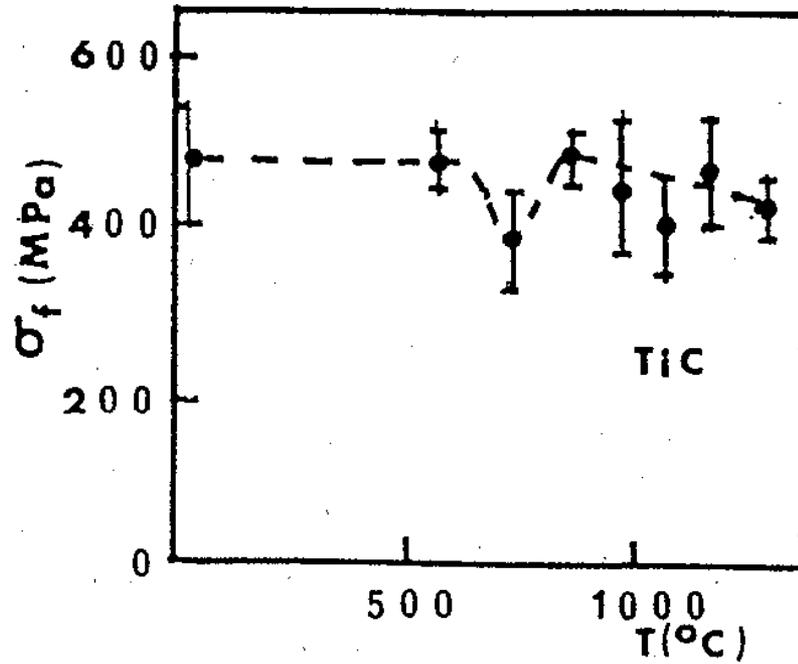
III.2.2. CMC à dispersion d'autres particules

Tableau 3.3. : Composites Al_2O_3 - TiC²

Fraction volumique TiC	Résistance à la rupture (MPa)	Tenacité (MPa√m)	Module élastique E (GPa)
0	305	4.5	393
35	670	6.3	415
40	480	5.5	
50	480	4.4	410

III.2.2. CMC à dispersion d'autres particules

Alumine-TiC



III.2.2. CMC à dispersion d'autres particules

Alumine-SiC

L'ajout de SiC permet d'augmenter le ΔT_c grâce à l'augmentation de la conductivité thermique et la diminution du coefficient de dilatation thermique

Alumine-TiN

Meilleure résistance aux chocs thermiques et meilleure tenue en température
→ Outils de coupe

Alumine-BN

Meilleure résistance aux chocs thermiques pour applications aux radomes.

$\Delta\alpha > 0$ qui conduit à une microfissuration de la matrice

III.2.2. CMC à dispersion d'autres particules

Afin d'obtenir un meilleur renforcement

→ Combiner le renforcement par la transformation de la zircone avec d'autres particules TiC, TiN, SiC, B₄C...

Ténacité élevée tout en gardant une dureté élevée

L'ajout de particules stables en température permet de prendre le relais de la zircone à hautes températures lorsque le renforcement à la zircone n'est plus opérant.

III.2.2. CMC à dispersion d'autres particules

Zircone – Alumine

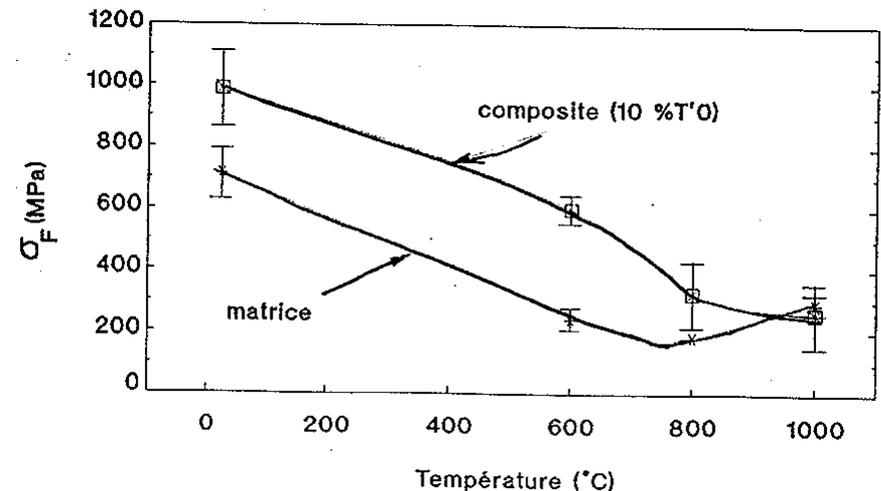
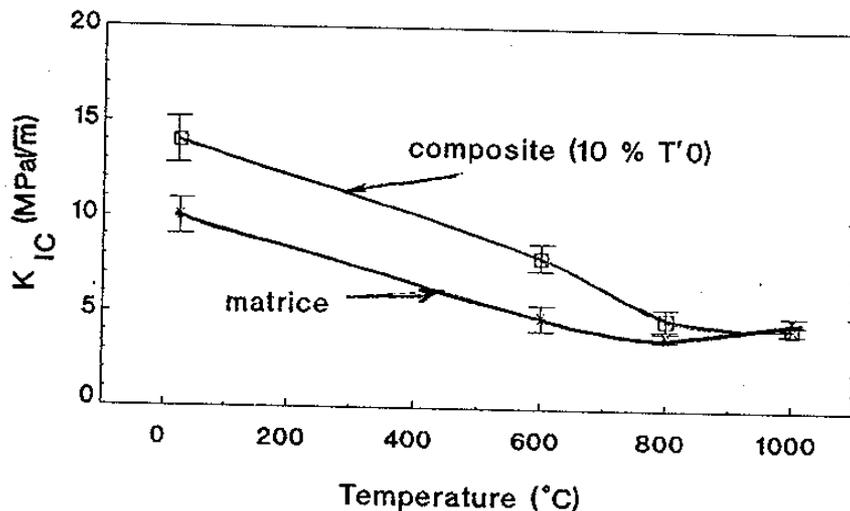
Résistance et ténacité de la zircone diminuent avec la T
Vers 600°C, il n'y a plus de renforcement.

→ La zircone n'est pas utilisée à haute température

Par contre, si on ajoute 10 à 40 vol % d'alumine, les propriétés de la zircone sont maintenues jusque 1000°C.

III.2.3. CMC à dispersion de plaquettes

L'utilisation de plaquettes (Al_2O_3 , TiB_2 ou SiC) comme renfort offre les mêmes avantages que les trichites (pontage et extraction, déviation de fissures) sans les inconvénients (mauvaise dispersion des trichites et inhibition de la densification).



Zircone + 10 vol% plaquettes d'alumine

III.2.3. CMC à dispersion de plaquettes

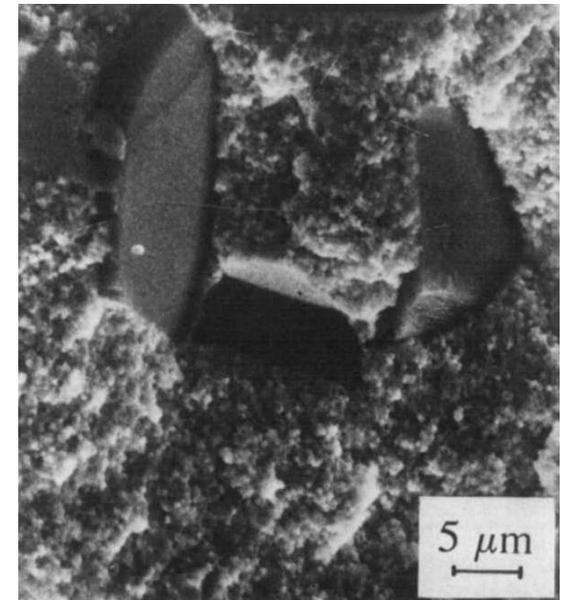
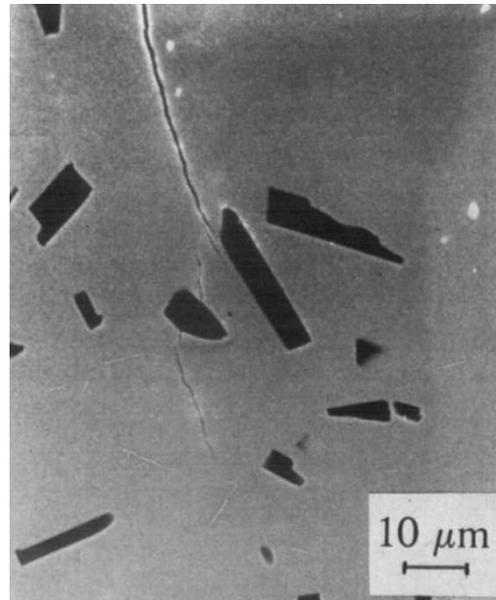
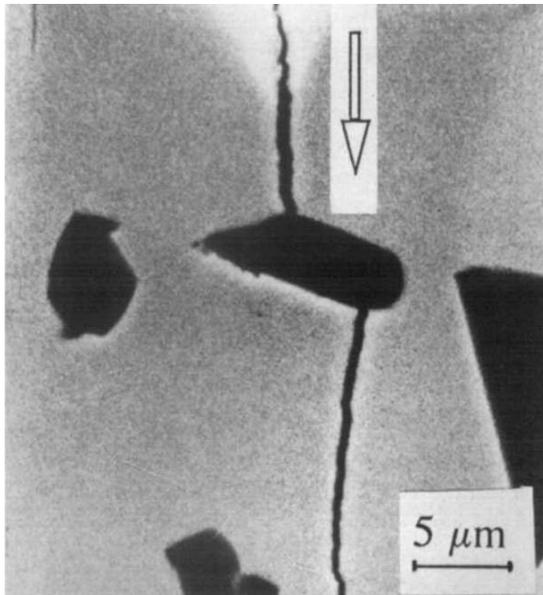
Example : SiC platelets dispersed in zirconia matrix (post-hipped)

1550/4h → 1400/200 MPa	E (GPa)	σ_F (MPa)	K_{IC} (MPa \sqrt{m})	H_V (GPa)
matrix	220	952 ± 82	9.0 ± 0.6	12
5 % vol platelets	231	730 ± 58	10.8 ± 0.6	13

crack deflection

crack branching

crack bridging / pull out



III.2.3. CMC à dispersion de plaquettes

Example : SiC platelets dispersed in zirconia matrix (post-hipped)

1550/4h → 1400/200 MPa	E (GPa)	σ_F (MPa)	K_{IC} (MPa \sqrt{m})	H_V (GPa)
matrix	220	952 ± 82	9.0 ± 0.6	12
5 % vol platelets	231	730 ± 58	10.8 ± 0.6	13

- imperfect dispersion of platelets (or whiskers, or large particles, ...)
→ increase of a_C
→ decrease of σ_F (even if K_{IC} increases)

example:

Attention à bien disperser les plaquettes. Si non,....

