

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 645 529**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **86 10761**

⑤1 Int Cl⁵ : C 04 B 35/58; F 16 C 33/12.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 24 juillet 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP « Brevets » n° 41 du 12 octobre 1990.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : NORTON COMPANY.* —
US.

⑦2 Inventeur(s) : John W. Lucek.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Lavoix.

⑤4 Matériau céramique pour paliers, procédé de fabrication de ce matériau et paliers obtenus à partir de ce matériau.

⑤7 L'invention a pour objet un matériau céramique compre-
nant un volume prédominant de grains de nitrure de silicium
ou d'oxynitrure de silicium liés ensemble par une phase inter-
granulaire, ledit matériau céramique ayant une valeur L_{10} d'au
moins quatre millions de cycles dans le test ASPM STP 771
sous une contrainte par contact appliquée de 6,9 GPa.

Ce matériau peut être utilisé pour la fabrication de paliers.

FR 2 645 529 - A1

D

La présente invention concerne des matériaux destinés à la fabrication de paliers mécaniques et plus particulièrement de paliers à contact de roulements tels que des roulements à billes, des roulements à rouleaux et différents types de roulements à aiguilles. Elle concerne plus particulièrement des matériaux céramiques utilisés à cet effet, composés de grains de nitrure ou d'oxynitrure de silicium, liés en un ensemble cohérent par une phase intergranulaire qui est composée essentiellement d'oxydes métalliques.

Les matériaux céramiques ont été largement recommandés mais moins largement utilisés pour les applications comme paliers. En particulier, les céramiques polycristallines à base de nitrure et d'oxynitrure de silicium, qui possèdent une résistance élevée à l'usure, un faible coefficient de dilatation thermique, un point de fusion élevée et une aptitude à la finition fine sur machine ont été largement recommandés pour des paliers à contact de roulements. Un rapport de J. J. McLaughlin, "Alternate Ceramic Materials for Roller Bearings", Final Report on NASC Contract N00019-81-C-0284, publié en novembre 1983, a conclu que le matériau à base de nitrure de silicium densifié sous pression de la société Norton Company, décrit dans le brevet américain 3 836 374 et vendu sous la désignation NC-132 était le meilleur matériau disponible pour des paliers à contact de roulements. Néanmoins, des utilisations effectives de ce matériau pour des paliers ont été relativement peu nombreuses. En particulier, ceci est dû au coût relativement élevé du matériau céramique et en partie à la tendance de même les meilleurs matériaux céramiques précédemment connus, à présenter de façon importante rapidement des défauts mécaniques lorsqu'ils sont utilisés dans des

2

paliers.

La longue durée de vie des surfaces des paliers réellement utilisés rend le test de durée de vie dans des conditions de service réelles non économiques. C'est par conséquent une pratique courante dans la technique de se fonder sur des méthodes d'essais accélérées, en particulier celles prévues pour les matériaux céramiques décrites par D. Glover dans ASTM STP 771. Ces méthodes d'essais font appel à des pressions de contact supérieures à celles normalement rencontrées en fonctionnement, afin d'accélérer la rupture par fatigue des matériaux d'essais. Ces tests utilisent l'analyse statistique des données à partir des tests relatifs à de nombreux échantillons, et les résultats sont généralement donnés sous forme d'une variable L_x qui indique le nombre de cycles de contraintes qui provoquent la rupture de $X\%$ des échantillons testés à un niveau de contrainte donnée. Les valeurs L_{10} et L_{50} sont fréquemment données et la différence entre elles indique la tendance du matériau testé à une rupture précoce, aléatoire lorsqu'il est utilisé comme surface de palier.

Si la valeur L_{10} pour un matériau est beaucoup plus faible que la valeur L_{50} la durée de vie moyenne des paliers réalisés à partir du matériau peut être appropriée mais l'incidence d'une rupture précoce représentée par une faible valeur de L_{10} peut exclure du point de vue économique la plupart des utilisations du matériau étant donné le danger important de rupture prématurée dans de trop nombreux cas.

Les résultats d'essais accélérés de ce type sont utilisés de manière routinière pour prédire la durée de vie des paliers dans des applications effectives et sont en bon accord avec les durées de vie de

service observées, comme démontré par la fiabilité élevée de la plupart des paliers à contact de roulements métalliques d'usage classique.

5 Pour le matériau NC-132 auquel il est fait
référence ci-dessus, la valeur L_{10} dans les tests avec
une contrainte de contact de 6,9 GPa est d'environ six
cent mille cycles, alors que la valeur L_{50} est prati-
quement de huit millions de cycles. Ce rapport relati-
vement important entre les deux nombres est bien en
10 accord avec le fait que l'on observe une rupture pré-
coce faible mais persistante avec des paliers en ni-
trure de silicium comme cela a déjà été indiqué.

Les recherches menées sous l'égide de H.R.
Baumgartner sur plus de dix ans, dont il est fait état
15 dans une série de rapports à diverses agences gouver-
nementales, et d'autres recherches antérieures réali-
sées par le demandeur ont visé à améliorer les pro-
priétés du nitrure de silicium pour paliers mais pour
autant que cela soit connu du demandeur aucune amé-
20 lioration substantielle dans la fiabilité des paliers
par rapport à celle de NC-132 n'a été précédemment ob-
tenue.

Baumgartner a très récemment conclu que les
valeurs de L_{50} pour les matériaux céramiques ne peu-
25 vent pas être prévues à partir de la résistance méca-
nique des matériaux ("Ceramic Materials in Roller
Contact Bearings", Final Report on NASC Contract
N00019-C-0197, Octobre 1976). Egaleme nt dans ce rap-
port, Baumgartner a fait état des hétérogénéités mi-
30 crostructurelles dans les matériaux céramiques testés
mais il n'a trouvé aucune corrélation statistiquement
significative entre les hétérogénéités et soit L_{50} ou
 L_{10} .

Dans une autre partie de ce travail, la

quantité et la distribution du matériau de phase intergranulaire ont été étudiées comme source possible de rupture précoce mais il n'a pas été possible de trouver une corrélation. Dans le cadre de cette étude, des matériaux céramiques à base de nitrure de silicium avec jusqu'à trois fois la quantité normale d'oxyde de magnésium, un constituant majeur de la phase intergranulaire ont été préparés. Ils ont été décrits comme ayant des valeurs L_{10} inférieures à un million de cycles de contrainte même à la contrainte réduite de 5,25 GPa.

Baumgartner a conclu que la cause des ruptures précoces dans les paliers céramiques était inconnue mais paraissait être distincte de la cause de la durée de vie moyenne des paliers avec les mêmes matériaux.

Le brevet américain 4,216,021 décrit des matériaux composites à base de nitrure de silicium fritté à haute résistance qui sont présentés comme "convenant bien pour des corps dans lesquels la contrainte dynamique telle que choc, fatigue, etc., est un facteur important". Cependant ce document ne fait pas référence à l'utilisation des matériaux dans les paliers et il n'y a aucune indication de valeurs L_x ou de mesure optique de fissures. L'oxyde d'yttrium et le nitrure de titane ont été décrits comme constituants nécessaires des matériaux céramiques inventés.

Le brevet U.S. 4,119,475 décrit le frittage de nitrure de silicium mélangé avec un additif à base de magnésium et un additif à base de béryllium. Ce brevet n'a qu'un rapport très lointain avec la présente demande, entre autre étant donné qu'il incite à ne pas utiliser un adjuvant de frittage de type oxyde (colonne 1, lignes 54-58) et utilise un frittage clas-

sique au lieu d'une densification sous pression élevée. De même que le brevet précédent ce brevet ne fait pas référence à l'utilisation dans des paliers ou à des valeurs de L_x .

5 Différentes techniques conventionnelles d'étude optique des corps en matériaux céramiques à base de nitrure de silicium ont été appliquées et rapportées par d'autres chercheurs mais aucun d'entre eux ne fait état d'une corrélation connue entre un type particulier de caractéristique optique des matériaux céramiques polycristallins à base de nitrure de silicium et leur durée de vie dans des essais de fatigue accélérée pour des applications comme paliers ou dans l'utilisation effective dans des paliers.

15 La Demanderesse a trouvé que des matériaux pour paliers avec des durées de fonctionnement plus fiablement longues que jamais précédemment obtenues, en particulier avec une valeur L_{10} de plus de cinq millions de cycles de contrainte à une contrainte de 6,9 GPa, peuvent être obtenues avec des corps en matériau céramique à base de nitrure ou d'oxynitrure de silicium, en contrôlant l'incidence à l'intérieur des corps de fissures optiques d'un type déterminé non considérées comme significatives jusqu'à présent. (Ces fissures ont probablement peu attiré l'attention des chercheurs précédents étant donné qu'elles n'avaient aucun effet évident sur les propriétés communément mesurées telles que la résistance moyenne à la courbure, la dispersion de la résistance à la courbure, l'énergie de fracture pour la résistance à la détérioration par usinage). Les fissures qui ont été trouvées être déterminantes pour le contrôle de la rupture précoce par fatigue peuvent être détectées par l'examen au microscope sous lumière incidente à angle faible, lu-

mière réfléchi à fond noir ou lumière polarisée réfléchi examinée à travers un analyseur à polariseur croisé. Si ces fissures sont suffisamment larges elles peuvent également être visibles sans grossissement.

5 Des fissures du type déterminant pour les valeurs L_{10} sont montrées sur les dessins. La Figure 1 est une microphotographie avec un grossissement 52 d'une surface finement rectifiée d'un corps en nitrure de silicium classique à travers un polariseur croisé
10 tout en éclairant avec une lumière polarisée réfléchi. Les caractéristiques étendues ramifiées et extrêmement légère, rappelant un peu le veinage du marbre, représenté sur la microphotographie sont les indices des fissures qui sont caractéristiques des corps
15 en nitrure de silicium ordinaire ayant de faibles valeurs de L_{10} . La Figure 2 montre la surface du NC-132 avec le même grossissement et les mêmes conditions d'éclairage que pour la Figure 1. Alors qu'il y a beaucoup moins globalement de réflexions que dans la
20 Figure 1, il y a encore de nombreuses réflexions de lumière contrastantes largement dispersées à travers la plus grande partie de la surface. La Figure 3a montre des réflexions dans les mêmes conditions d'éclairage de la surface d'un nitrure de silicium de type
25 à haute énergie de fracture et à haute résistance comportant 8% d'oxyde d'yttrium ajouté comme adjuvant de frittage. Des motifs très étendus d'anomalies lumineuses sont présents. La Figure 3b montre en lumière réfléchi la même zone du même échantillon après une
30 très courte exposition à un test d'usure de palier. Il apparaît une érosion significative de la surface selon un motif étroitement lié à celui de la Figure 3a.

Les Figures 4, 5 et 6 sont des microphotographies réalisées dans des conditions semblables à

celles de la Figure 1 de surfaces de corps améliorés préparés selon l'invention. Il apparaît que le nombre total et la taille des anomalies de réflexion est inférieur à ceux des précédentes Figures. La Figure 7
5 montre la fonction L_x précédemment définie pour plusieurs matériaux céramiques et métalliques à des taux de contraintes de contact différentes.

Les Tableaux 1 et 2 résument les comportements en fatigue à contact de roulements et la comparaison avec des propriétés optiques et d'autres propriétés mécaniques pour différents matériaux composites à base de nitrure de silicium.
10

Le contrôle de l'incidence des fissures d'un type contraire à des valeurs L_{10} élevées peut être obtenu par plusieurs techniques, y compris l'utilisation de quantités modérément élevées d'additifs formant une phase intergranulaire avant le frittage, des temps de broyage plus longs et l'élimination des agrégats de grande dimension avant la densification sous pression.
15

En utilisant les matériaux supérieurs décrits dans la présente demande pour leurs surfaces de contact à contrainte, il est possible d'obtenir des paliers qui sont par ailleurs d'une conception conventionnelle mais qui ont de façon sûre une durée de vie plus grande que ceux précédemment connus.
20 25

La préparation de surface des matériaux pour paliers à contact de roulements doit être soigneusement contrôlée pour obtenir des résultats reproductibles dans les essais décrits ci-dessous ou dans l'utilisation effective comme palier. Des rayures, des finissages grossiers et des détériorations sur la surface peuvent tous avoir des conséquences négatives sur les performances ou les résultats d'essais. Une procédure de finissage optimisée a été développée et décrite
30

te par J. Lucek and Cowley, " Ceramic Materials in Aircraft Engine Bearings", Final Report on Contract NASC N00019-76-C-0251, Juin 1979. Voir la référence McLaughlin, appendice A. Des procédures de fabrication des échantillons d'essais comme décrits dans ce document ont été utilisées pour tous les essais rapportés ici. Des procédures similaires avec toute modification nécessaire ou appropriée pour les spécialistes dans le domaine de la conception des paliers, sont préférées pour réaliser pratiquement des paliers utiles à partir des matériaux décrits ici.

Tous les matériaux supérieurs à base de nitrure de silicium selon la présente invention se sont avérés être caractérisés par une incidence réduite, par rapport aux corps en nitrure de silicium classique, de réflexions spéculaires brillantes à partir de surfaces généralement noires des corps, lorsque ceux-ci sont éclairés par une lumière ordinaire incidente d'angle faible, une lumière réfléchie à fond noir ou une lumière polarisée réfléchie avec un analyseur croisé. Ces réflexions sont distinctes de celles provenant des pores ou des défauts de polissage. Les matériaux supérieurs contiennent de plus petites fissures optiquement réfléchissantes que les meilleurs matériaux pour paliers à base de nitrure de silicium disponible dans le commerce. Les petites inclusions qui sont présentes dans les matériaux supérieurs sont plus étroitement uniformément distribuées que dans le cas des céramiques normales à base de nitrure de silicium. Selon la distribution et la taille de ces anomalies optiques, le grossissement peut ou ne pas être nécessaire pour les détecter. Un exemple de réflexions est représenté sur la Figure 1.

La microanalyse par soude électronique, le

décapage chimique sélectif et l'érosion physique préférentielle pendant la préparation d'un échantillon métallographique standard indiquent que ces régions optiquement réfléchissantes appelées ici anomalies, diffèrent de la matrice de nitrure de silicium disposée autour. L'analyse microchimique par balayage électronique suggère que ces anomalies qui ne sont pas du type des grosses fissures communément associées à une faiblesse mécanique générale contiennent des concentrations plus élevées que la normale, en constituants de phase intergranulaire ajoutés intentionnellement (telles que magnésie et silice) et moins de faibles impuretés réfractaires. Néanmoins, ces anomalies ne peuvent pas être considérées comme équivalentes à la phase intergranulaire étant donné que ces anomalies occupent une plus large fraction du domaine total des échantillons que la quantité de phase intergranulaire possible au vu des quantités de constituants de cette phase présente dans les matériaux céramiques.

Les propriétés optiques des anomalies suggèrent qu'ils ont une porosité plus élevée, des niveaux accrus de microcraquelures ou une transparence accrue par rapport à la masse du matériau qui les entoure. Indépendamment de la raison ou des raisons qui peuvent donner naissance aux anomalies optiques, le contrôle du niveau de ces anomalies s'est avéré être la meilleure technique fiable pour obtenir des matériaux avec des valeurs élevées de L_{10} .

L'analyse quantitative micrométrique de ROSIWAL typiquement utilisée pour l'analyse de composition minéralogique a été utilisée pour chiffrer le volume des constituants réfléchissants dans les matériaux composites décrits ici. Cette technique classique décrite dans la plupart des textes de microscopie opti-

que et suppose un matériau isotrope. Voir par exemple, E.W. Heinrich, Microscopic Petrography, 1956, E.E. Wahlstrom, Igneous Minerals and Rocks, 1950. On a utilisé un microscope Leitz Ortholux équipé avec un micromètre d'enregistrement Hunt-Wentworth dans un mode de lumière polarisée réfléchie avec un analyseur croisé pour déterminer la fraction en volume du constituant microstructural réflecteur à un grossissement de 150.

10 Le comportement mécanique des matériaux sous contrainte peut être prédit par la théorie dite du chaînon le plus faible selon laquelle un matériau présente une défaillance en son point le plus faible ; c'est à dire où la plus grande fissure se produit. Les plus grandes fissures visibles dans le matériau ont été caractérisées en choisissant visuellement, parmi 8 à 10 champs avec un grossissement 150, la fissure la plus grande et en déterminant la taille moyenne de ces 8 à 10 fissures ainsi que la plus grande anomalie décelée. Environ 5 000 à 10 000 fissures ont été échantillonnées par cette analyse, voir par exemple le Tableau 2. Trois balayages séparés de 12mm de long échantillonnant un total de plus de 500 fissures réflectrices, ont été réalisés avec le microscope pour chaque détermination volumique rapportée.

25 La poudre de nitrure de silicium utilisée pour réaliser les produits selon l'invention est de préférence préparée comme décrit dans le brevet américain 3,836,374. Un seul lot de poudre de nitrure de silicium était préparé et utilisé pour tous les exemples rapportés ci-après pour éliminer les variations de la source.

30 La poudre de nitrure de silicium a été mélangée avec des quantités appropriées de constituants

de phase intergranulaire et densifiée comme décrit dans le brevet U.S. 3,836,374 et les échantillons pour les essais de fatigue à contact de roulement ont été découpés à partir de billettes résultantes et ont subi
5 un finissage par des techniques classiques avec un finissage final pour tous les échantillons réalisés sauf indication contraire comme décrit dans l'appendice A du rapport final déjà cité du contrat NACS N00019-81-C-0284. Ce procédé a donné une rugosité de surface
10 entre 0,052 et 0,077 microns en moyenne arithmétique.

Des microphotographies ont été obtenues sur un métallographe dans des conditions d'éclairage Koehler réfléchi, polarisé avec un analyseur croisé inséré à un grossissement de 52 sauf indication contraire. La résistance à la flexion et la résistance à la fracture avec indentation (valeur K1C) ont été mesurées avec des méthodes classiques. La pression de contact Hertzian nominale appliquée a été calculée de manière classique en ignorant la redistribution hydrodynamique de la contrainte par la pellicule lubrifiant. Les pourcentages en volume de phase intergranulaire ont été calculés en combinant le bioxyde de silicium stoechiométriquement équivalent à la teneur en oxygène de la poudre de nitrure de silicium avec les
15 oxydes intergranulaires ajoutés (magnésie et oxyde d'yttrium) et en calculant le volume résultant à partir des densités de phase déterminées par analyse par rayons X.

La durée en fatigue et d'autres données ont
30 été obtenues pour des corps à base de nitrure de silicium NC-132 du commerce de façon à obtenir des données de base pour une comparaison avec des exemples ci-après. Les résultats sont donnés dans le Tableau 1 et les Figures 7 et 8 pour la microstructure de NC-132

12

représentée sur la Figure 2 est caractérisée par une population bien dispersée d'anomalies optiques inférieures à 20 microns en diamètre. L'anomalie de réflexion optique contigüe, unique, la plus large, détectée dans cet échantillon a été de 73 microns de diamètre. La fissure en moyenne la plus large détectée comme décrit ci-dessus a été de 41 microns de diamètre. Le volume de phase intergranulaire dans ce matériau est d'environ 5,5% en volume tandis que les anomalies réfléchtrices occupent 21 à 24% du volume de l'échantillon. Sous une contrainte de contact appliquée de 6,9 GPa, le matériau NC-132 a des valeurs L_{10} et L_{50} de 0,6 et 7,7 millions de cycles respectivement. Cette différence importante est accentuée par la procédure d'essai accélérée mais ceci est un indice des problèmes observés partiquement lorsqu'on utilise le matériau dans des paliers.

Pour fournir une comparaison complémentaire pour les matériaux améliorés de l'invention, un matériau en céramique à base de nitrure de silicium à haute résistance, ayant une résistance améliorée vis-à-vis des détériorations lors de l'usinage et une énergie de fracture plus élevée a été préparée. Des arguments dont on a fait précédemment état de Baumgartner, de la Demanderesse et d'autres, suggèrent que les améliorations de ces caractéristiques mécaniques doivent également améliorer la durée de vie en fatigue à contact de roulement. En réalité, cependant les valeurs L_{10} et L_{50} pour ce nitrure de silicium à haute résistance sont seulement de 0,01 et 0,22 millions de cycles, pas même un dixième des valeurs pour NC-132. Les Figures 3a et 3b illustrent la relation entre la microstructure et le comportement dans un environnement de paliers pour ce matériau. La concentration élevée

aux fissures optiques visibles dans 3a et leur coïncidence avec les éclats de surface visibles en 3b après l'essai sont apparents.

5 Le matériau à haute résistance contient des anomalies optiques avec un diamètre à fissure continue, unique très importante de 233 microns et une moyenne de diamètres de la fissure la plus grande de 147 microns, les deux étant beaucoup plus grands que les valeurs correspondantes pour NC-132. La fraction
10 en volume des fissures réfléchissantes est de 28 à 31%, correspondant à une légère augmentation par rapport à NC-132. Les régions réfléchissantes dans ce matériau sont très prononcées suggérant une large différence dans les compositions, la densité et/ou le module entre la plupart du matériau des fissures et le matériau environnant.
15

L'usure par refoulement dans les régions optiquement réfléchissantes détermine la durée de vie en fatigue de ce matériau à haute résistance. L'analyse
20 des ruptures en fatigue précoces de NC-132 montre que ces anomalies paraissent contrôler la rupture en fatigue précoce dans le nitrure de silicium et le NC-132. Le comportement amélioré de NC-132 par rapport au matériau représenté sur les Figures 3a et 3b est considéré comme étant lié à la fois à l'incidence plus faible et à la qualité moins gênante des fissures de ce type.
25

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

EXEMPLE 1

Pour la présente invention, la préparation de NC-132 comme décrit dans le brevet U.S. 3,836,374 a été modifiée en utilisant 3% au lieu de 1% d'addition

5 d'oxyde de magnésium à la poudre de nitrure de silicium. Ceci a entraîné un volume de phase intergranulaire de 7,5% calculé par rapport à la composition chimique du corps. On a supposé que l'une des causes
10 des anomalies optiques trouvées dans le NC-132 standard était le mélange suboptimal des constituants de la phase intergranulaire et que trois fois la quantité normale d'additif de magnésie serait distribuée plus uniformément que la quantité normale dans des conditions de mélange constant. Que ce soit ou non la cause exacte, le résultat a été satisfaisant. Les caractéristiques des produits préparés à partir de ce mélange sont représentés sur la Figure 4. Les fissures réfléchissantes constituent de 14 à 16% du volume du matériau
15 et comme représenté sur la Figure 4 sont très diffuses, suggérant un gradient de composition plus graduelle près des fissures. Une telle variation graduelle de la composition est susceptible de réduire les contraintes près du matériau réfléchissant.

20 La fissure contigue, unique et la plus grande détectée dans ce matériau avait un diamètre de 48 microns, alors que le diamètre moyen le plus grand était de 35 microns. La durée de vie en fatigue L_{10} à 6,9 GPa de contrainte était de 10,5 millions de cycles, pratiquement dix fois supérieure à celle pour
25 NC-132. Des valeurs additionnelles ont été données sur la Figure 7. La valeur L_{50} , 13,2 millions de cycles, est comparativement proche de celle de NC-132 comme le sont la résistance et la ténacité.

30 Lorsque le perfectionnement dans les propriétés finales est obtenu comme dans cet Exemple, par accroissement de la quantité de matériau de la phase intergranulaire par rapport à celle présente dans NC-132, il est préférable de limiter le volume de pha-

se intergranulaire à pas plus de 10% du volume total du produit final. Des quantités plus élevées de phase intergranulaire peuvent se séparer de façon indésirable pendant le traitement en température et conduire à des matériaux finals moins fiables.

EXEMPLE 2

Dans cet exemple, on a utilisé 1,5% de magnésie pour obtenir un volume calculé de phase intergranulaire de 6%. La poudre a été broyée pendant vingt-quatre heures, soit deux fois plus longtemps qu'il est normal pour NC-132, avant d'effectuer un pressage à chaud. Ce temps de broyage supplémentaire a accru la concentration en particules fines de carbure de tungstène dans la poudre plus de trois fois par rapport à la valeur normale pour NC-132. Etant donné que les inclusions de carbure de tungstène sont connues pour avoir un effet nuisible sur la résistance en volume, un contraste entre l'effet des fissures en volume et des anomalies optiques particulières notées ici a été possible. La résistance critique à la fracture et la sensibilité à l'entaille n'ont pas été réduites pour les produits de cet exemple par rapport à du nitrure de silicium normal mais la résistance a été légèrement réduite comme cela était attendu. Les propriétés optiques sont représentées sur la Figure 5. Les fissures dans ce matériau sont grossièrement égales en contraste à celles de NC-132 mais sont plus petites et plus éparpillées, intermédiaires entre les valeurs pour NC-132 et le produit de l'Exemple 1, comme indiqué dans le Tableau 2. De façon correspondante, la valeur L_{10} a été trouvée être de 4,53 millions de cycles comme représenté sur la Figure 7. Ce matériau contient approximativement 20% de matériau réfléchis-

sant avec un diamètre maximum de 38 μm et un maximum moyen de 20 μm .

EXEMPLE 3

5 Dans cet exemple on a suivi la pratique pour
la préparation de NC-132 conventionnel, excepté pour
l'introduction d'étapes de classification par l'air
après le broyage sous forme de poudre et le séchage.
Ceci élimine tous les agglomérats supérieurs à 5 mi-
10 crons de diamètre avant la densification. Les produits
résultant avaient une résistance en volume, une résis-
tance à la détérioration par usinage inférieure à cel-
les du NC-132 standard mais une durée de vie en fati-
gue L_{10} sous une contrainte de 6,9 GPa de 6,07 mil-
15 lions de cycles, plus de dix fois meilleure que celle
pour le NC-132. Les caractéristiques optiques réflec-
trices sont données à la Figure 6. Les fissures ne
sont pas définies de façon aussi nette que pour NC-132
mais de façon plus nette que pour l'Exemple 1. La
20 quantification des réflexions optiques est donnée dans
le Tableau 2. Parmi les trois Exemples, celui-ci est
le plus proche des résultats obtenus pour NC-132 mais
toujours clairement inférieur. La similarité de ce ré-
sultat avec celui obtenu pour le matériau NC-132 sug-
25 gère que la procédure de classification par air amé-
liore la performance RCF par un mécanisme séparé, dif-
férent de la population des fissures optiques.

A partir des données du Tableau 2 et d'au-
tres données similaires non fournies en détail, la
30 Demanderesse a conclu que les propriétés améliorées de
résistance en fatigue précoce des corps en nitrure de
silicium selon la présente invention peuvent être re-
liées à la taille et au volume des anomalies optiques.
Un procédé pour distinguer les produits selon l'inven-

tion des matériaux de l'art antérieur consiste à mesurer la taille et le volume des anomalies optiques par les méthodes décrites. L'examen des fissures est réalisé sur une surface polie métallographiquement d'un échantillon du matériau sous l'une des conditions d'éclairage déjà indiquées. Le diamètre choisi au hasard de la plus grande anomalie réfléchissante pour 8 à 10 champs est mesuré et l'on calcule la valeur moyenne. La moyenne ainsi déterminée constitue la fissure la plus large en moyenne et si cette moyenne est inférieure à 40 microns, le corps en nitrure de silicium tombe dans le cadre de la présente invention.

Un autre critère choisi au hasard met en oeuvre la mesure de la fente la plus large dans 8 à 10 champs et l'extraction de la valeur la plus grande obtenue pour la classification des résultats. Si cela est 70 microns ou moins le corps en nitrure de silicium tombe également dans le cadre de la présente invention. De préférence la valeur maximum absolue doit être non supérieure à 50 microns. Le volume des fissures peut être également déterminé comme décrit. Des matériaux avec moins de 20% en volume tombent dans le cadre de la présente invention, des matériaux préférés satisfont à la fois aux exigences de taille et de volume.

La Figure 7 montre les performances de durée de vie en fatigue obtenues statistiquement des matériaux à base de nitrure de silicium les plus importants décrits ici. Les valeurs L_{10} sont à l'intersection de la ligne représentant chaque matériau avec la ligne horizontale en pointillé sur la Figure. Une description détaillée de la méthode d'analyse statistique de la fatigue utilisé pour préparer cette Figure peut être trouvée dans W. Johnson, The Statistical Treat-

ment of Fatigue Experiments, 1964.

A titre de comparaison une courbe similaire mais à un niveau de contrainte inférieure, pour de l'acier pour palier CVM-50, matériau de première qualité couramment utilisé industriellement pour les paliers, est représenté sur la Figure en traits pointillés. La pente de la ligne pour cet acier est beaucoup plus grande celle pour les matériaux pour paliers à base de nitrure de silicium de l'art antérieur mais proche de celle des matériaux produits dans les trois exemples de la réalisation de la présente invention. Ainsi, les matériaux fournis par l'invention combinent la haute fiabilité des aciers pour paliers classiques avec le plus grand avantage de durée de vie des matériaux à base de nitrure de silicium précédemment connus qui sont tous susceptibles d'une rupture précoce pour une fraction importante de leurs applications totales. La durée de vie moyenne plus grande des matériaux à base de nitrure de silicium est indiquée par le fait que l'acier représenté sur la Figure ne peut pas même dépasser quelques cycles à un niveau de contrainte de 6,9 GPa, niveau auquel les durées de vie moyenne (L_{50}) de tous les matériaux à base de nitrure de silicium sont supérieurs à un demi million de cycles.

La présente invention a ainsi également pour objet un procédé de fabrication d'un matériau céramique comprenant le mélange d'une quantité prédominante de poudre fine de nitrure ou d'oxynitrure de silicium avec une faible quantité d'un matériau liant finement broyé, ledit matériau liant comprenant une quantité prédominante d'oxyde ou de carbonate de métaux alcalino-terreux ou leurs mélanges, le broyage du mélange du matériau céramique et du matériau liant pendant au

5 moins six heures dans un dispersant liquide, le séchage de la poudre mélangée, broyée sous une pression et à une température suffisante pour la densifier en un corps cohérent, caractérisé en ce que la poudre mélangée, broyée, séchée est classifiée en taille avant la compression de façon à éliminer de la poudre compressée tout agrégat ayant un diamètre supérieur à 5 micromètres.

10 La présente invention a aussi également pour objet un procédé de fabrication d'un matériau céramique comprenant le mélange d'une quantité prédominante de poudre fine de nitrure ou d'oxynitrure de silicium avec une faible quantité d'un matériau liant finement
15 broyé, ledit matériau liant comprenant une quantité prédominante d'oxyde ou de carbonate de métaux alcalino-terreux ou leurs mélanges, le broyage du mélange du matériau céramique et du matériau liant pendant au moins six heures dans un milieu dispersant liquide, le séchage de la poudre mélangée, broyée et la compression
20 de la poudre mélangée, broyée, séchée sous une pression et à une température suffisante pour la densifier en un corps cohérent, caractérisé en ce que ledit broyage du mélange de matériau céramique et de matériau liant est poursuivi pendant au moins vingt-
25 quatre heures.

TABLEAU 1

PROPRIETES MECANQUES ET FATIGUECOMPOTEMENT DES MATERIAUX A BASE DE NITRURE DE SILICIUM

MATERIAU	RESISTANCE EN FLEXION (10^3 Pa 4 point)	RESISTANCE A LA FRACTURE K _{1C} (MPa $\sqrt{m}$)	SENSIBILITE A L'ENTAILLE %	CONTRAINTES DE CONTACT EN FATIGUE 10^6 Pa	MILLIONS DE CYCLES	
					L ₁₀	L ₅₀
CVM-50				5,2	2,8	5,6
Meilleur Si ₃ N ₄ du commerce	807	5,5	0,67	5,9	11,8	93,4
Pour palier				6,9	0,58	7,70
Si ₃ N ₄ Haute résistance	889	7,6	0,93	6,9	0,01	0,22
Exemple A	855	6,5	0,74	6,9	5,42	14,25
Exemple B	717	5,8	0,67	6,9	4,53	9,74
Exemple C	634	5,5	0,62	6,9	6,07	9,78

21

TABLEAU 2COMPOTEMENT EN FATIGUE A CONTACT DE ROULEMENTCONTRAINTES DE CONTACT HERTZIAN 6.9 GPa

MATERIAU	L ₁₀ DUREE DE VIE EN FATIGUE	FISSURES % VOL.	DIAMETRE MOYEN MAXIMAL DES FISSURES	DIAMETRE MAXIMAL DES FISSURES
-----	-----	-----	-----	-----
Meilleur nitrure de silicium du com- merce	5,80E+05	21-24	73	41
Haute résis- tance	1,00E+04	28-31	233	147
Exemple 1	5,42E+06	14-16	48	35
Exemple 2	4,53E+06	16-22	38	20
Exemple 3	6,07E+06	22-27	56	36

NOTE ; Diamètres des fissures contigües en micromètres
E = exposant base 10

22

REVENDICATIONS

1. Matériau céramique comprenant un volume prédominant de grains de nitrure de silicium ou d'oxynitrure de silicium liés ensemble par une phase intergranulaire, ledit matériau céramique ayant une valeur L_{10} d'au moins quatre millions de cycles dans le test ASPM STP 771 sous une contrainte par contact appliquée de 6,9 GPa.

2. Matériau selon la revendication 1 dans laquelle ladite phase intergranulaire occupe moins d'un dixième du volume total du matériau.

3. Matériau céramique comprenant un volume prédominant de granules de nitrure de silicium ou d'oxynitrure de silicium liés ensembles par une phase intergranulaire, ledit matériau céramique ayant une plus grande fissure moyenne de moins de 40 micromètres.

4. Matériau céramique comprenant un volume prédominant de granules de nitrure de silicium ou d'oxynitrure de silicium liés entre eux par une phase intergranulaire, ledit matériau céramique ayant des hétérogénéités optiques les plus larges ne dépassant pas 70 micromètres en diamètre.

5. Matériau selon la revendication 4 dans lequel ladite valeur maximale n'est pas plus de 50 micromètres.

6. Matériau selon la revendication 2 ne comprenant pas plus de 1,5% en poids d'oxyde de magnésium.

7. Palier à contact de roulement incorporant une surface de palier consistant de façon prépondérante en un matériau selon la revendication 6.

8. Palier à contact de roulement comprenant une surface de palier consistant de façon prédominante en un matériau selon la revendication 5.

9. Palier à contact de roulement comprenant

une surface de palier consistant de façon prédominante en un matériau selon la revendication 4.

5 10. Palier à contact de roulement comprenant une surface de palier consistant de façon prédominante en un matériau selon la revendication 3.

11. Palier à contact de roulement comprenant une surface de palier consistant de façon prédominante en un matériau selon la revendication 2.

10 12. Palier à contact de roulement comprenant une surface de palier consistant de façon prédominante en un matériau selon la revendication 1.

15 13. Procédé de fabrication d'un matériau céramique comprenant le mélange d'une quantité prédominante de poudre fine de nitrure ou d'oxynitrure de silicium avec une faible quantité d'un matériau liant finement broyé, ledit matériau liant comprenant une quantité prédominante d'oxyde ou de carbonate de métaux alcalino-terreux ou leurs mélanges, le broyage du mélange du matériau céramique et du matériau liant pendant au moins six heures dans un dispersant liquide, le séchage de la poudre mélangée, broyée sous une pression et à une température suffisante pour la densifier en un corps cohérent, caractérisé en ce que la poudre mélangée, broyée, séchée est classifiée en 20 taille avant la compression de façon à éliminer de la poudre compressée tout agrégat ayant un diamètre supérieur à 5 micromètres.

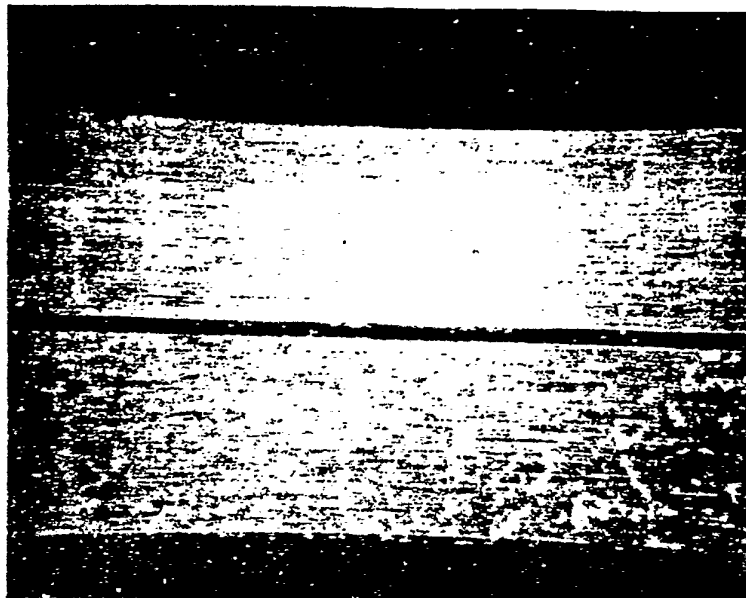
25 14. Procédé de fabrication d'un matériau céramique comprenant le mélange d'une quantité prédominante de poudre fine de nitrure ou d'oxynitrure de silicium avec une faible quantité d'un matériau liant finement broyé, ledit matériau liant comprenant une quantité prédominante d'oxyde ou de carbonate de métaux alcalino-terreux ou leurs mélanges, le broyage du 30 mélange du matériau céramique et du matériau liant pendant au moins six heures dans un milieu dispersant 35

liquide, le séchage de la poudre mélangée, broyée et la compression de la poudre mélangée, broyée, séchée sous une pression et à une température suffisante pour la densifier en un corps cohérent, caractérisé en ce que ledit broyage du mélange de matériau céramique et de matériau liant est poursuivi pendant au moins vingt-quatre heures.

15. Matériau selon la revendication 1 dans lequel le volume d'anomalies optiques est inférieur à 20% du matériau total.

1/5

FIG. 1



Nitrure de silicium

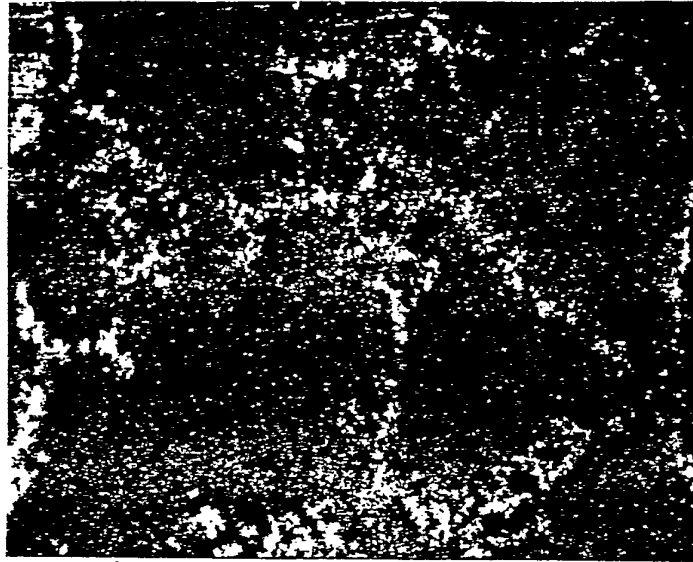
FIG. 2



Nitrure de silicium NC 132

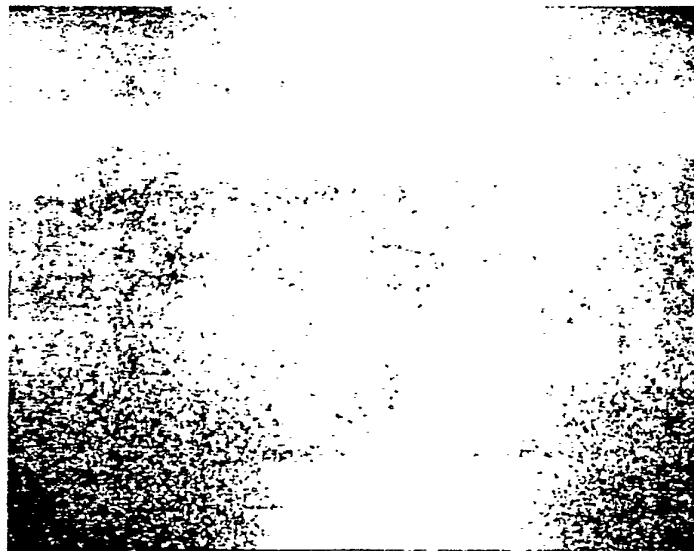
2/5

FIG. 3a



Polarisateurs croisés

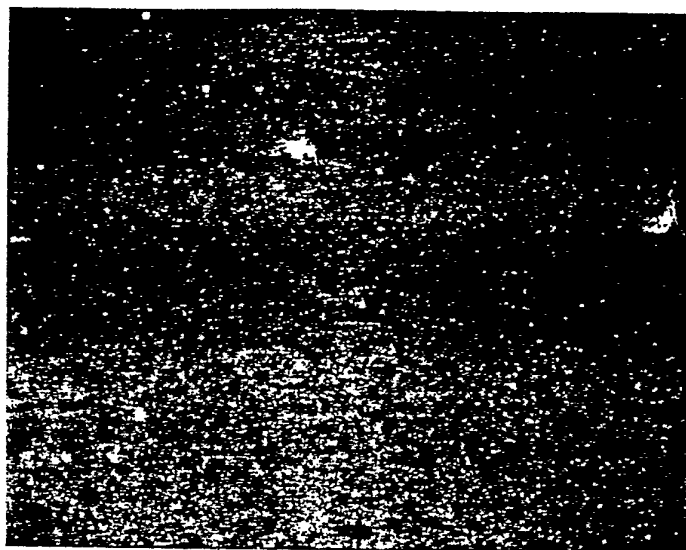
FIG. 3b



Lumière réfléchie

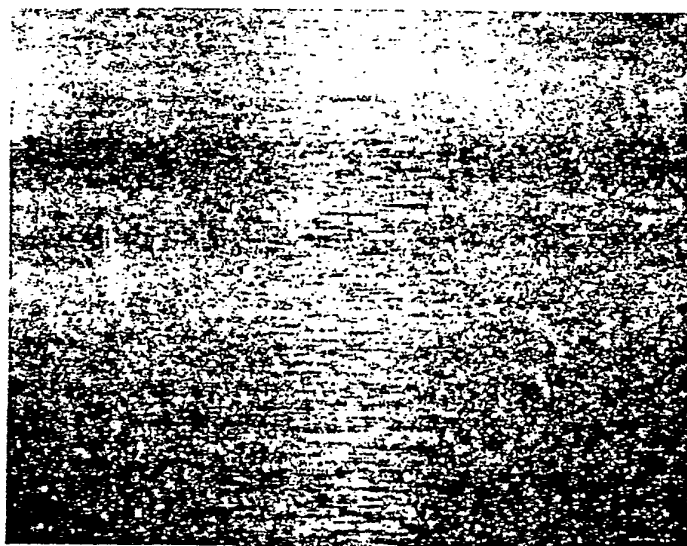
3/5

FIG. 4



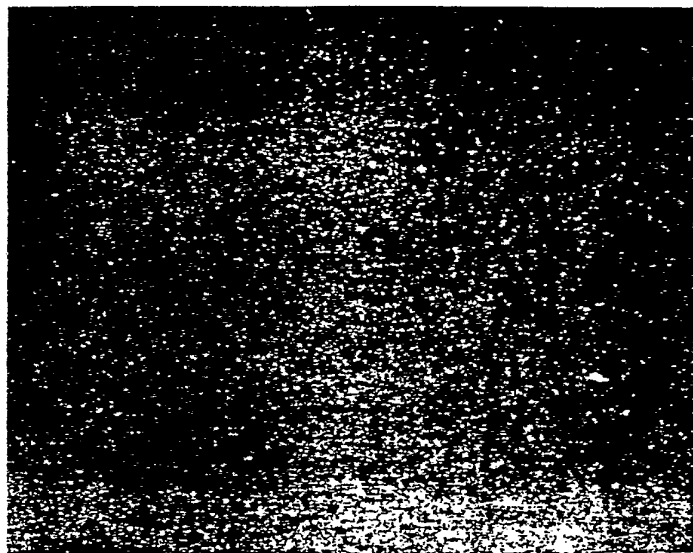
Exemple A

FIG. 5



Exemple B

4/5



Exemple C

FIG. 6

5/5

Comparaison de matériaux à base de
nitrure de silicium

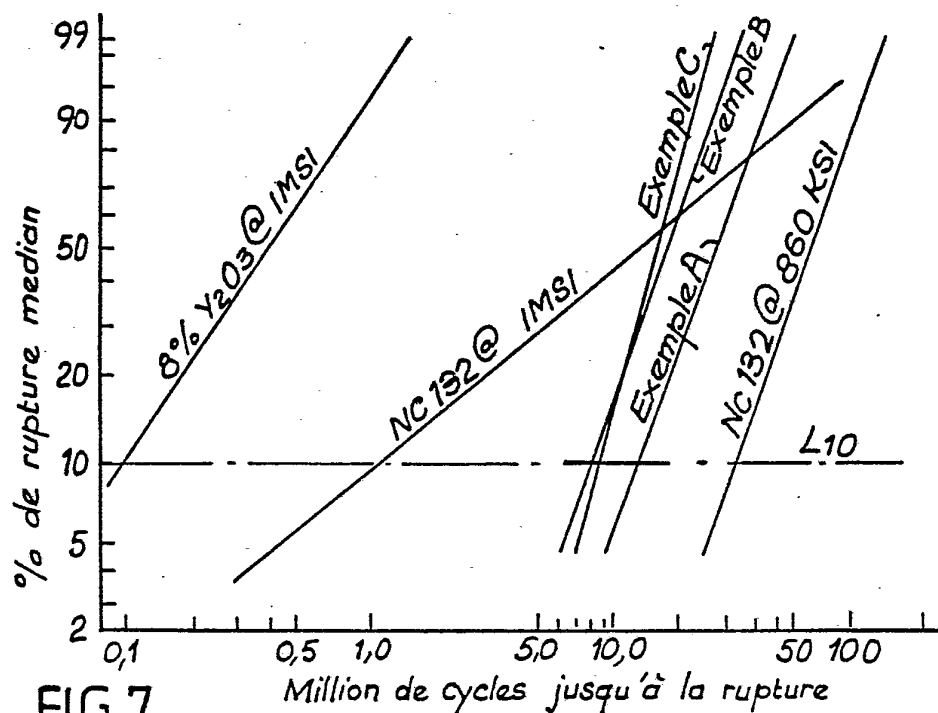


FIG.7

Comparaison de l'acier CVM-50 avec
des matériaux céramiques disponibles

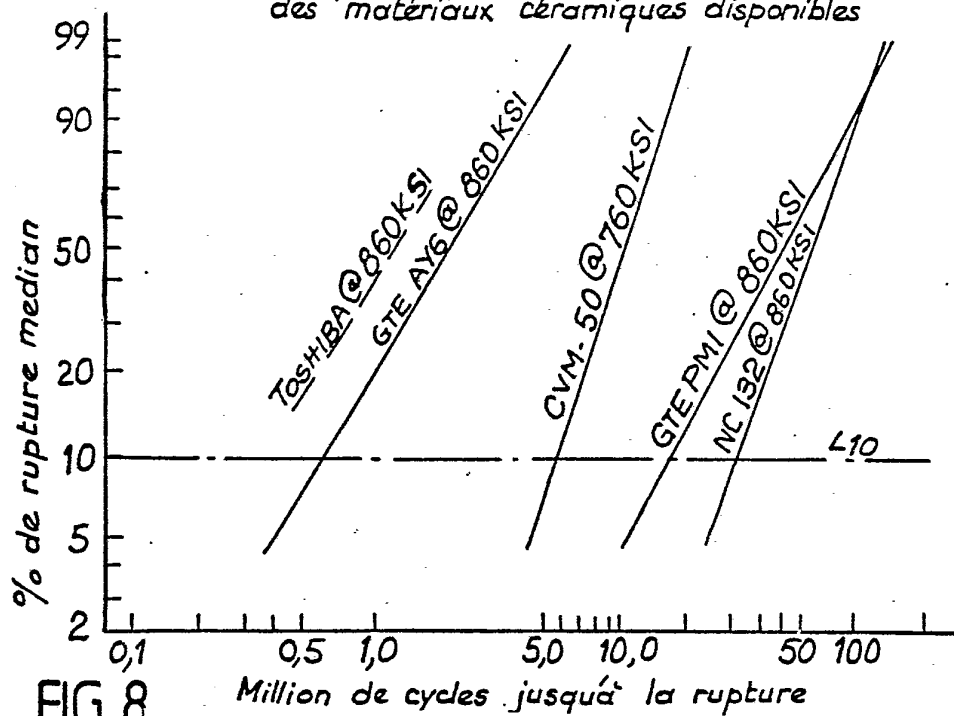


FIG.8