



HAL
open science

Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde

M. Descemond

► **To cite this version:**

M. Descemond. Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1991. Français. NNT : . tel-01774116

HAL Id: tel-01774116

<https://hal.science/tel-01774116>

Submitted on 23 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT ETIENNE

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° d'ordre : 58 MD

THESE

présentée par

Maryse DESCEMOND

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne
(spécialité : SCIENCES et GENIE des MATERIAUX)

*Frittage et évolution microstructurale de céramiques
de type oxyde.
Application à l'alumine et à la zircone yttrée.*

Soutenu à SAINT-ETIENNE le 17 Septembre 1991

Composition du jury :

Monsieur	M. KLEITZ	Président
Messieurs	D. BERNACHE-ASSOLANT B. DURAND	Rapporteurs-Examineurs
Messieurs	C. BRODHAG C. MONTY G. PHILIPPONNEAU F. THEVENOT	Examineurs

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT ETIENNE

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° d'ordre : 58 MD

THESE

présentée par

Maryse DESCEMOND

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

ECOLE NATIONALE
SUPERIEURE DES MINES
SCIDEM

SERVICE COMMUN D'INFORMATION
ET DE DOCUMENTATION

158 Cours Fauriel
42023 SAINT-ETIENNE CEDEX 2 (FRANCE)
Tél. 04 77 42 00 65 - Fax 04 77 42 00 00

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne
(spécialité : SCIENCES et GENIE des MATERIAUX)

*Frittage et évolution microstructurale de céramiques
de type oxyde.
Application à l'alumine et à la zircone yttrée.*

Soutenu à SAINT-ETIENNE le 17 Septembre 1991

Composition du jury :

Monsieur	M. KLEITZ	Président
Messieurs	D. BERNACHE-ASSOLANT B. DURAND	Rapporteurs-Examineurs
Messieurs	C. BRODHAG C. MONTY G. PHILIPPONNEAU F. THEVENOT	Examineurs



BO
10
10

10
10
10

10

LES A ENCADRER DES THESES

(pour les écoles des mines Als.)
L'Institut National de la Recherche Scientifique (I.N.R.S.)
10 rue de la Harpe, 75005 Paris
L'Institut National de la Recherche Scientifique (I.N.R.S.)
L'Institut National de la Recherche Scientifique (I.N.R.S.)

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	HIRTZMAN
Directeur de la recherche	:	M. Michel	DARRIEULAT
Directeur de l'enseignement et de la formation	:	M. Jean-Pierre	LOWYS
Secrétaire général	:	M. Jean.Claude	PIATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COINDE	Alexandre	Economie
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux
	VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

M.	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle
----	----------	---------	-----------------------

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	LESBATS	Pierre	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Chimie
	DRIVER	Julian	Matériaux
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel-Biotechnologie
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Industriel-Biotechnologie

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Industriel-Biotechnologie
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMET	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

MM.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales)
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	MAGNIN	Thierry	Matériaux (Univ Lille)
	VERGNAUD	Jean-Marie	Génie des procédés (Univ St Etienne)

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE GRENOBLE

46 avenue F. Viallet - 38031 GRENOBLE Cedex -

Tél : 76.57.45.00

ANNEE UNIVERSITAIRE 1990

Président de l'Institut
Monsieur Georges LESPINARD

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ENSERG	BARIBAUD	Michel	ENSPG	JOST	Rémy
ENSIEG	BARRAUD	Alain	ENSPG	JOUBERT	Jean-Claude
ENSPG	BAUDELET	Bernard	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève
INPG	BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis
ENSERG	BLIMAN	Samuel	ENSIEG	LADET	Pierre
ENSHMG	BOIS	Philippe	ENSHMG	LESIEUR	Marcel
ENSEEG	BONNETAIN	Lucien	ENSHMG	LESPINARD	Georges
ENSPG	BONNET	Guy	ENSPG	LONGEQUEUE	Jean-Pierre
ENSIEG	BRISSONNEAU	Pierre	ENSHMG	LORET	Benjamin
IUFA	BRUNET	Yves	ENSEEG	LOUCHET	François
ENSHMG	CAILLERIE	Denis	ENSEEG	LUCAZEAU	Guy
ENSPG	CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	MASSE	Philippe
ENSPG	CHARTIER	Germain	ENSIEG	MASSELOT	Christian
ENSERG	CHENEVIER	Pierre	ENSIMAG	MAZARE	Guy
UFR PGP	CHERADAME	Hervé	ENSIMAG	MOHR	Roger
ENSIEG	CHERUY	Arlette	ENSHMG	MOREAU	René
ENSERG	CHOVET	Alain	ENSIEG	MORET	Roger
ENSERG	COHEN	Joseph	ENSIMAG	MOSSIERE	Jacques
ENSEEG	COLINET	Catherine	ENSHMG	OBLED	Charles
ENSIEG	CORNUT	Bruno	ENSEEG	OZIL	Patrick
ENSIEG	COULOMB	Jean-Louis	ENSEEG	PAULEAU	Yves
ENSERG	COUMES	André	ENSIEG	PERRET	Robert
ENSIMAG	CROWLEY	James	ENSHMG	PIAU	Jean-Michel
ENSHMG	DARVE	Félix	ENSERG	PIC	Etienne
ENSIMAG	DELLA DORA	Jean-François	ENSIMAG	PLATEAU	Brigitte
ENSERG	DEPEY	Maurice	ENSERG	POUPOT	Christian
ENSPG	DEPORTES	Jacques	ENSEEG	RAMEAU	Jean-Jacques
ENSEEG	DEROO	Daniel	ENSPG	REINISCH	Raymond
ENSEEG	DESRE	Pierre	UFR PGP	RENAUD	Maurice
ENSERG	DOLMAZON	Jean-Marc	UFR PGP	ROBERT	André
ENSEEG	DURAND	Francis	ENSIMAG	ROBERT	François
ENSPG	DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIÈRE	Jean-Claude
ENSHMG	FAUTRELLE	Yves	ENSIMAG	SAUCIER	Gabriele
ENSIEG	FOGGIA	Albert	ENSPG	SCHLENKER	Claire
ENSIMAG	FONLUPT	Jean	ENSPG	SCHLENKER	Michel
ENSIEG	FOULARD	Claude	ENSERG	SERMET	Pierre
UFR PGP	GANDINI	Alessandro	UFR PGP	SILVY	Jacques
ENSPG	GAUBERT	Claude	ENSHMG	SIRIEYS	Pierre
ENSERG	GENTIL	Pierre	ENSEEG	SOHM	Jean-Claude
ENSIEG	GENTIL	Sylviane	ENSIMAG	SOLER	Jean-Louis
IUFA	GREVEN	Hélène	ENSEEG	SOUQUET	Jean-louis
ENSIEG	GUEGUEN	Claude	ENSHMG	TROMPETTE	Philippe
ENSERG	GUERIN	Bernard	ENSPG	VINCENT	Henri
ENSEEG	GUYO T	Pierre	ENSERG	ZADWORN Y	François
ENSIEG	IVANES	Marcel			
ENSIEG	JAUSSAUD	Pierre			

.../...

**PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME
d'habilitation à diriger des recherches**

BECKER	M.	DANES	F.	GHIBAUDO	G.	MULLER	J.
BINDER	Z.	DEROO	D.	HAMAR	S.	NGUYEN TRONG	B.
CHASSERY	J.M.	DIARD	J.P.	HAMAR	R.	NIEZ	J.J.
CHOLLET	J.P.	DION	J.M.	LACHENAL	D.	PASTUREL	A.
COEY	J.	DUGARD	L.	LADET	P.	PLA	F.
COLINET	C.	DURAND	M.	LATOMBE	C.	ROGNON	J.P.
COMMAULT	C.	DURAND	R.	LE HUY	H.	ROUGER	J.
CORNUEJOLS	G.	GALERIE	A.	LE GORREC	B.	TCHUENTE	M.
COULOMB	J.L.	GAUTHIER	J.P.	MADAR	R.	VINCENT	H.
COURNIL	M.	GEN TIL	S.	MEUNIER	G.	YAVARI	A.R.
DALARD	F.						

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

DIRECTEURS DE RECHERCHE CLASSE 0

LANDAU	Ioan
NAYROLLES	Bernard

DIRECTEURS DE RECHERCHE 1ère CLASSE

ANSARA	Ibrahim	KRAKOWIAK	Sacha
CARRE	René	LEPROVOST	Christian
FRUCHARD	Robert	VACHAUD	Georges
HOPFINGER	Emile	VERJUS	Jean-Pierre
JORRAND	Philippe		

DIRECTEURS DE RECHERCHE 2ème CLASSE

ALEMANY	Antoine	JOUD	Jean-Charles
ALLIBERT	Colette	KAMARINOS	Georges
ALLIBERT	Michel	KLEITZ	Michel
ARMAND	Michel	KOFMAN	Walter
AUDIER	Marc	LEJEUNE	Gérard
BERNARD	Claude	MADAR	Roland
BINDER	Gilbert	MERMET	Jean
BONNET	Roland	MICHEL	Jean-Marie
BORNARD	Guy	MEUNIER	Jacques
CAILLER	Marcel	PEUZIN	Jean-Claude
CALMET	Jacques	PIAU	Monique
CHATILLON	Christian	RENOUARD	Dominique
CLERMONT	Jean-Robert	SENATEUR	Jean-Pierre
COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph
DAVID	René	SIMON	Jean-Paul
DION	Jean-Michel	SUERY	Michel
DRIOLE	Jean	TEODOSIU	Christian
DURAND	Robert	VAUCLIN	Michel
ESCUDIER	Pierre	VENNEREAU	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas	WACK	Bernard
GARNIER	Marcel	YONNET	Jean-Paul
GUELIN	Pierre		

.../...

PERSONNALITES AGREEES A TITRE PERMANENT A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE
(DECISION DU CONSEIL SCIENTIFIQUE)

<u>ENSEEG</u>	HAMMOU MARTIN-GARIN SARRAZIN SIMON	Abdelkader Régina Pierre Jean-Paul
---------------	---	---

<u>ENSERG</u>	BOREL	Joseph
---------------	-------	--------

<u>ENSIEG</u>	DESCHIZEAUX GLANGEAUD PÉRARD REINISCH	Pierre François Jacques Raymond
---------------	--	--

<u>ENSHMG</u>	ROWE	Alain
---------------	------	-------

<u>ENSIMAG</u>	COURTIN	Jacques
----------------	---------	---------

<u>C.E.N.G</u>	CADET COEURE DELHAYE DUPUY JOUVE NICOLAU NIFENECKER PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON	Jean Philippe Jean-Marc Michel Hubert Yvan Hervé Paul Jean-Claude Maurice Marc
----------------	--	--

Laboratoire extérieurs :

<u>C.N.E.T.</u>	DEVINE GERBER MERCKEL PAULEAU	Rodericq Roland Gérard Yves
-----------------	--	--------------------------------------



Ce travail a été réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne au sein du Laboratoire Céramiques Spéciales dirigé par Monsieur F. THEVENOT. Qu'il soit ici remercié de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Monsieur C. BRODHAG a suivi ces travaux. Je lui exprime ma reconnaissance pour l'autonomie dont j'ai bénéficiée et pour son aide en informatique.

Je remercie Messieurs D. BERNACHE-ASSOLANT et B. DURAND d'avoir examiné ce travail et assuré le rôle de rapporteurs. Je ne saurais trop remercier Messieurs M. KLEITZ, C. MONTY et G. PHILIPPONNEAU pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer au jury de ma thèse.

Mes remerciements vont également à Madame D. GOEURIOT et Monsieur P. GOEURIOT pour leur disponibilité et leur soutien. Je ne saurais pas oublier Messieurs G. BRAYET et R. GOUTTE et Madame M.C. MATHAIS pour leur collaboration amicale, leur aide technique efficace et la réalisation matérielle de ce mémoire.

Que mes collègues chercheurs et plus particulièrement Françoise, Arielle, François, Eric B., Eric E., Christophe et Jean-François trouvent ici l'expression de mon amitié.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde. Application à l'alumine et à la zircone yttrée.

INTRODUCTION	1
I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I-1 - Le frittage	5
I-1-1 - <i>Quelques rappels</i>	5
I-1-2 - <i>Etude des mécanismes de frittage à partir des modèles de frittage et des courbes dilatométriques</i>	9
I-1-2-1 - <i>Etude du stade initial du frittage : exploitation du modèle de JOHNSON</i>	13
I-1-2-2 - <i>Etude du stade intermédiaire du frittage : exploitation du modèle de COBLE</i>	19
I-1-3 - <i>Porosité et frittage</i>	21
I-2 - L'alumine	31
I-2-1 - <i>Elaboration des alumines commerciales</i>	31
I-2-2 - <i>Structure cristallographique des alumines</i>	33
I-2-2-1 - <i>Les alumines de transition</i>	33
I-2-2-2 - <i>L'alumine α</i>	37
I-2-3 - <i>La diffusion dans l'alumine</i>	37
I-2-4 - <i>Le frittage et le grossissement de grain</i>	39
I-2-4-1 - <i>Etude des différents stades du frittage</i>	39
I-2-4-2 - <i>Le rôle de l'oxyde de magnésium sur la densification et le grossissement de grain</i>	43
I-2-5 - <i>La transformation de phase alumine $\gamma \rightarrow$ alumine α au cours du frittage</i>	53
I-3 - La zircone	55
I-3-1 - <i>Rappels généraux sur la zircone</i>	55
I-3-2 - <i>Méthodes d'élaboration</i>	59

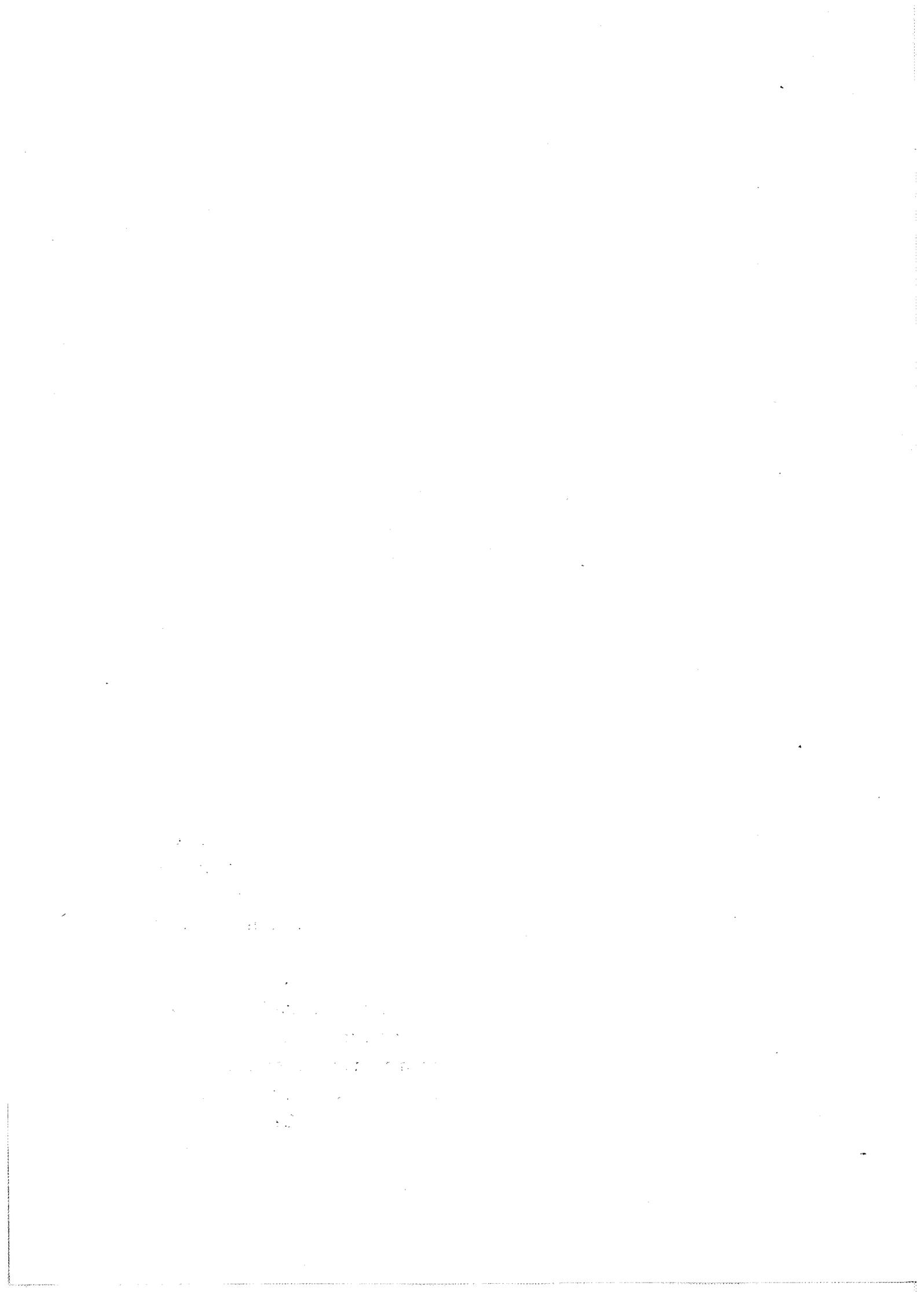
I-3-3 - Frittabilité	61
II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	65
II-1 - Caractérisation des poudres	65
II-1-1 - Etude cristallographique par diffraction des rayons X	65
II-1-2 - Caractérisation granulométrique	67
II-1-2-1 - La granulométrie laser	67
II-1-2-2 - La sédimentation	69
II-1-3 - Caractérisation morphologique	69
II-1-3-1 - Microscopie électronique à balayage (MEB).....	69
II-1-3-2 - Microscopie électronique en transmission (MET)	69
II-2 - Mise en forme des échantillons.....	71
II-3 - Caractérisation des compacts avant frittage	71
II-3-1 - Densité à vert	71
II-3-2 - Porosimétrie au mercure	73
II-4 - Dilatométrie	75
II-5 - Frittage	77
II-6 - Analyses thermiques	77
II-7 - Caractérisation des matériaux frittés	77
II-7-1 - Densité	77
II-7-2 - Caractérisation cristallographique	79
II-7-3 - Caractérisation microstructurale	79
II-7-3-1 - Caractérisation qualitative	79
II-7-3-2 - Caractérisation quantitative	81

IV-1-2 - Caractérisation des poudres	125
IV-1-2-1 - Caractérisation granulométrique et morphologique	125
IV-1-2-2 - Teneur en yttrium et stabilisation	129
IV-1-3 - Etude du comportement dilatométrique	129
IV-1-3-1 - Etude de la frittabilité des poudres ZrY1 et ZrY2	129
IV-1-3-2 - Etude de la frittabilité des poudres Z1, Z2, Z3, Z4, Z5 et Z6	137
IV-1-3-3 - Influence des conditions de pyrolyse sur la morphologie et l'agglomération des poudres	143
IV-1-4 - Solutions proposées pour améliorer l'aptitude au frittage des poudres	145
IV-1-5 - Conclusions	151
IV-2 - Zircones élaborées par réaction dans les sels fondus	151
IV-2-1 - Méthode d'élaboration	151
IV-2-2 - Caractérisation des poudres	153
IV-2-2-1 - Caractérisation granulométrique	153
IV-2-2-2 - Caractérisation cristallographique	153
IV-2-2-3 - Etude de la structure poreuse des poudres et des compacts	153
IV-2-3 - Etude des phénomènes se produisant au-dessous de 800°C	157
IV-2-4 - Etude de l'aptitude au frittage des poudres	169
IV-2-5 - Etude de la stabilité de la zircone	169
IV-2-6 - Interprétation du rôle du liquide de lavage sur l'agglomération des poudres	171
IV-2-7 - Conclusions	173
IV-3 - Conclusions	173

V - COMPORTEMENT DILATOMETRIQUE, DENSIFICATION ET EVOLUTION MICROSTRUCTURALE D'ALUMINES COMMERCIALES.....	179
V-1 - Présentation et caractérisation des poudres	179
V-1-1 - Granulométrie et morphologie.....	179
V-1-1-1 - Les alumines Ex-Alun.....	179
V-1-1-2 - Les alumines Bayer	181
V-1-2 - Caractérisation cristallographique	187
V-1-3 - Caractérisation chimique.....	189
V-1-4 - Compressibilité	191
V-2 - Etude du comportement dilatométrique des alumines	197
V-2-1 - Influence de la phase γ.....	197
V-2-1-1 - Etude de la transformation alumine γ \rightarrow alumine α au cours du frittage	197
V-2-1-1-1 - Transformation de phase au cours du frittage d'une alumine γ	197
V-2-1-1-2 - Transformation de phase au cours du frittage d'un mélange d'alumines α et γ	201
V-2-1-2 - Influence de la teneur en phase γ	207
V-2-2 - Influence de la densité à vert.....	207
V-2-3 - Influence de la vitesse de chauffage.....	213
V-2-4 - Influence de l'oxyde de magnésium	215
V-2-5 - Application des modèles théoriques de frittage.....	219
V-2-6 - Conclusions	219
V-3 - Densification et évolution microstructurale des alumines.....	221
V-3-1 - Influence de la teneur en phase γ et de la densité à vert sur la densification et l'évolution microstructurale des alumines A6Z, A8Z, A15Z et A25Z	221
V-3-1-1 - Densification des alumines	221
V-3-1-2 - Evolution microstructurale des alumines A6Z et A25Z	225
V-3-1-2-1 - Etude qualitative	225
V-3-1-2-2 - Evolution de la taille moyenne des grains	229

V-3-1-2-3 - Evolution de la distribution en taille des grains	229
V-3-1-2-4 - Evolution morphologique des grains	233
V-3-1-3 - Conclusions	239
V-3-2 - Développement microstructural au cours du stade final du frittage de l'alumine HR8	241
V-3-3 - Influence de la granulométrie des alumines Ex-Alun	253
V-3-4- Influence de l'ajout d'oxyde de magnésium	257
V-3-5 - Grossissement de grains et densification de l'alumine P172SB	263
V-3-6 - Comparaison des différentes alumines Bayer	267
V-4 - Conclusions	275
CONCLUSION	281
ANNEXES : Comportement dilatométrique des alumines.....	289
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	313





INTRODUCTION

Dans le domaine des matériaux, les propriétés remarquables des céramiques techniques permettent d'envisager leur utilisation dans de nombreuses applications.

Ces matériaux sont élaborés suivant un procédé comprenant classiquement quatre étapes : la fabrication de la poudre, la préparation de la poudre (broyage, mélange, mise en suspension, addition d'aides au frittage ou à la mise en forme, ...), la consolidation de la poudre en un compact et enfin le frittage. Les caractéristiques microstructurales du matériau céramique élaboré sont déterminées par l'ensemble du procédé. Dans de nombreux cas, l'optimisation de ses propriétés d'usage repose sur le contrôle de sa microstructure.

La maîtrise du développement microstructural est associée à la compréhension des phénomènes de densification et de grossissement de grain se déroulant simultanément lors de l'opération de frittage. L'étude de ces phénomènes nécessite l'intégration de nombreux paramètres relatifs à l'histoire antérieure du matériau : caractéristiques initiales de la poudre (granulométrie, agglomération, nature des phases cristallographiques, impuretés, ...), conditions de préparation et de mise en forme (densité à vert, taille et distribution spatiale de la porosité, présence de liant, de plastifiant, ...).

Notre travail avait pour objectif l'étude de la frittabilité et de l'évolution microstructurale de céramiques de type oxyde. Nous nous sommes intéressés au cas de l'alumine, constituant la part la plus importante du marché européen des céramiques, et de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium très prisée pour ses performances mécaniques.

Dans le premier chapitre, nous essayons de dégager de la bibliographie les modèles de frittage exploitables en conditions expérimentales proches de la réalité et le rôle de la porosité initiale du matériau sur sa frittabilité. Après quelques rappels généraux sur l'alumine, les études sur le frittage et le grossissement de grain de cette céramique sont présentées. Les travaux traitant de la transformation de phase alumine $\gamma \rightarrow$ alumine α se produisant au cours du

frittage sont également mentionnés. Les techniques d'élaboration de la zircone et de la zircone yttrée ainsi que les travaux portant sur leur frittabilité sont cités.

Les techniques expérimentales sont décrites dans le deuxième chapitre.

L'influence de la granulométrie des poudres de zircone yttrée, élaborées industriellement, sur leur frittabilité et leur stabilisation en phase quadratique après frittage fait l'objet du troisième chapitre.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéressons à des zircons yttrés synthétisés par deux voies expérimentales : la pyrolyse d'acétate et les réactions en milieu sels fondus. Des corrélations entre la frittabilité des poudres et certains paramètres d'élaboration conditionnant leur structure poreuse et leur état d'agglomération sont dégagées.

Le cinquième chapitre est consacré au comportement dilatométrique, à la densification et à l'évolution microstructurale d'alumines commerciales produites par les procédés Bayer ou Ex-Alun. L'influence de phases de transition, de la densité à vert, de la vitesse de chauffage sur le comportement dilatométrique de ces poudres est traité. L'accent est mis sur leur densification et leur évolution microstructurale en fin de frittage. Les rôles de la densité à vert, de la présence de phases de transition, de la granulométrie et de l'oxyde de magnésium sont traités. L'interaction entre les phénomènes de grossissement de grain et de densification des alumines Bayer est également abordée.

CHAPITRE I

Etude bibliographique



I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 - Le frittage

I-1-1 - Quelques rappels

Le frittage, défini de façon complète par CIZERON [CIZ68], est classiquement décrit comme la consolidation, par action de la chaleur, d'un agglomérat plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants. En d'autres termes, on peut également dire que le processus de frittage naturel est le transport de matière provoqué par une force motrice, la tension superficielle, qui oriente l'évolution du système vers une diminution de son énergie libre par réduction de sa surface.

Le frittage peut être décomposé en quatre stades (fig. I-1). Si des particules de poudre sont mises en contact, des forces interatomiques provoquent la formation de cous entre ces particules et éventuellement un certain réarrangement entre elles. Ce stade d'adhésion conduit instantanément à une certaine taille minimale du cou. Il est suivi du stade initial du frittage pendant lequel les cous se développent. Les particules gardent leur individualité et la densification est faible. Le transport de matière est assuré par différents processus illustrés sur la figure I-2 dans le cas de deux sphères reliées par un cou. Les processus faisant intervenir la surface de la sphère comme source de matière conduisent seulement à une consolidation. Pour avoir densification, d'autres sources de matière (joint de grain, volume) doivent agir. Les sources de matière les plus importantes sont la surface et le joint de grain. Le stade intermédiaire correspond à des cous plus larges et à un squelette composé de matière et d'un réseau de porosité cylindrique et interconnectée. Pendant ce stade, la densification est importante. Quand la faible porosité restante devient sphérique et isolée, le stade final du frittage est atteint.

Au cours du frittage, la stabilité des pores est régie par leur courbure de surface déterminée par les tensions superficielles solide-solide γ_{ss} et solide-vapeur γ_{sv} définissant l'angle dièdre ψ :

$$\cos \frac{\psi}{2} = \frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sv}}$$

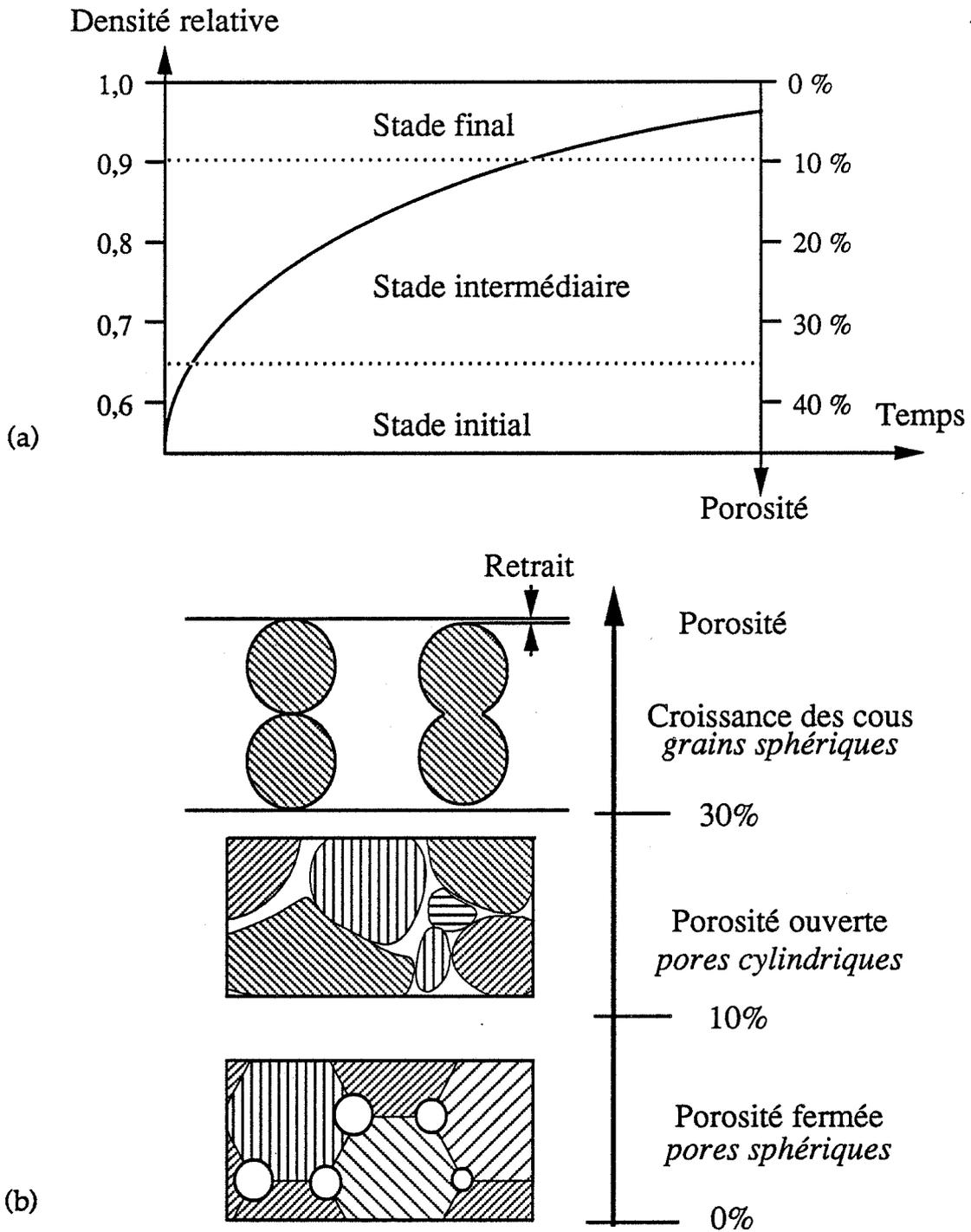
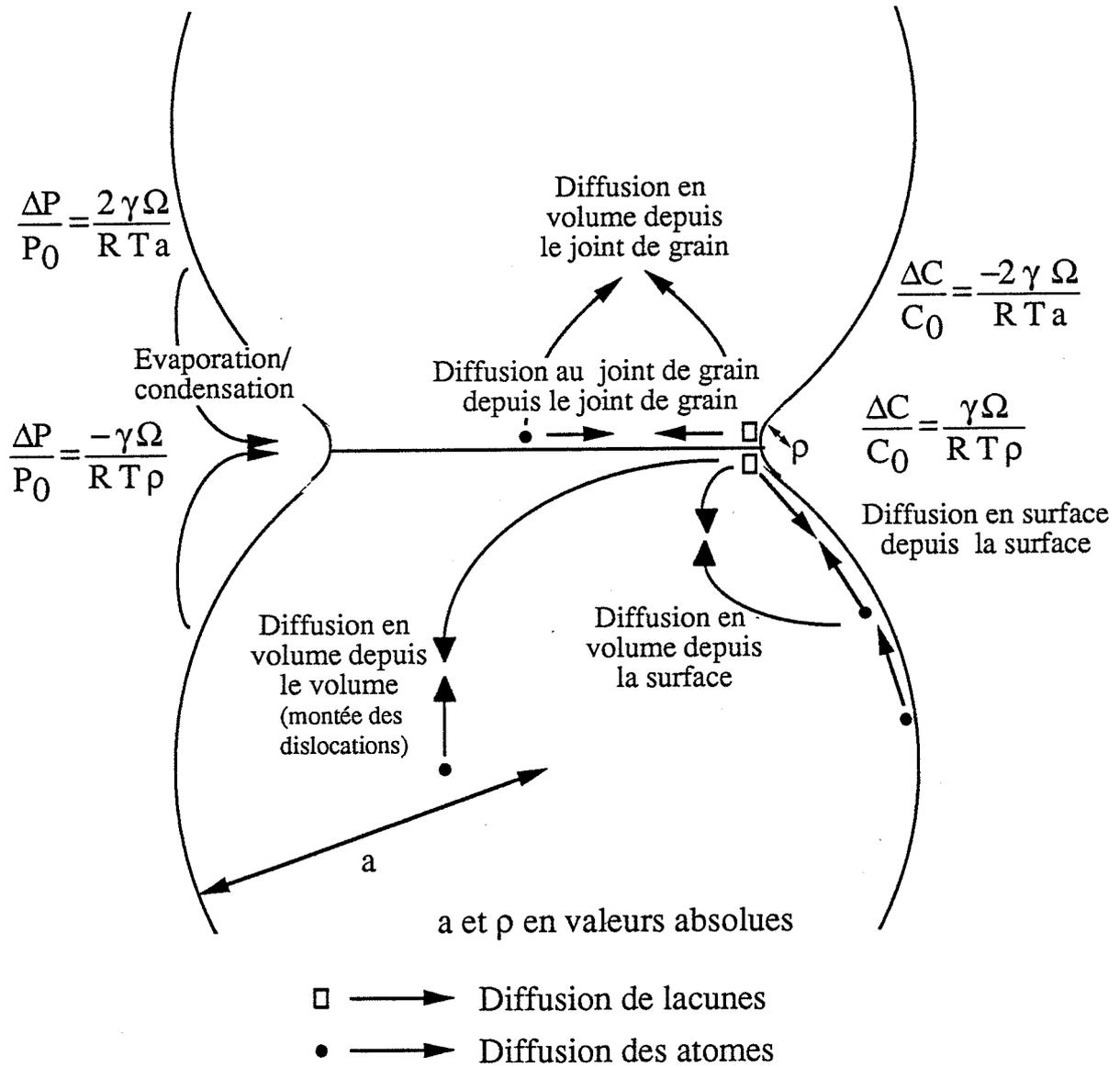


Figure I-1 : Les différents stades du frittage :
(a) évolution du retrait lors d'un frittage isotherme,
(b) évolution de la porosité au cours du frittage.



γ = tension superficielle

Ω = volume molaire

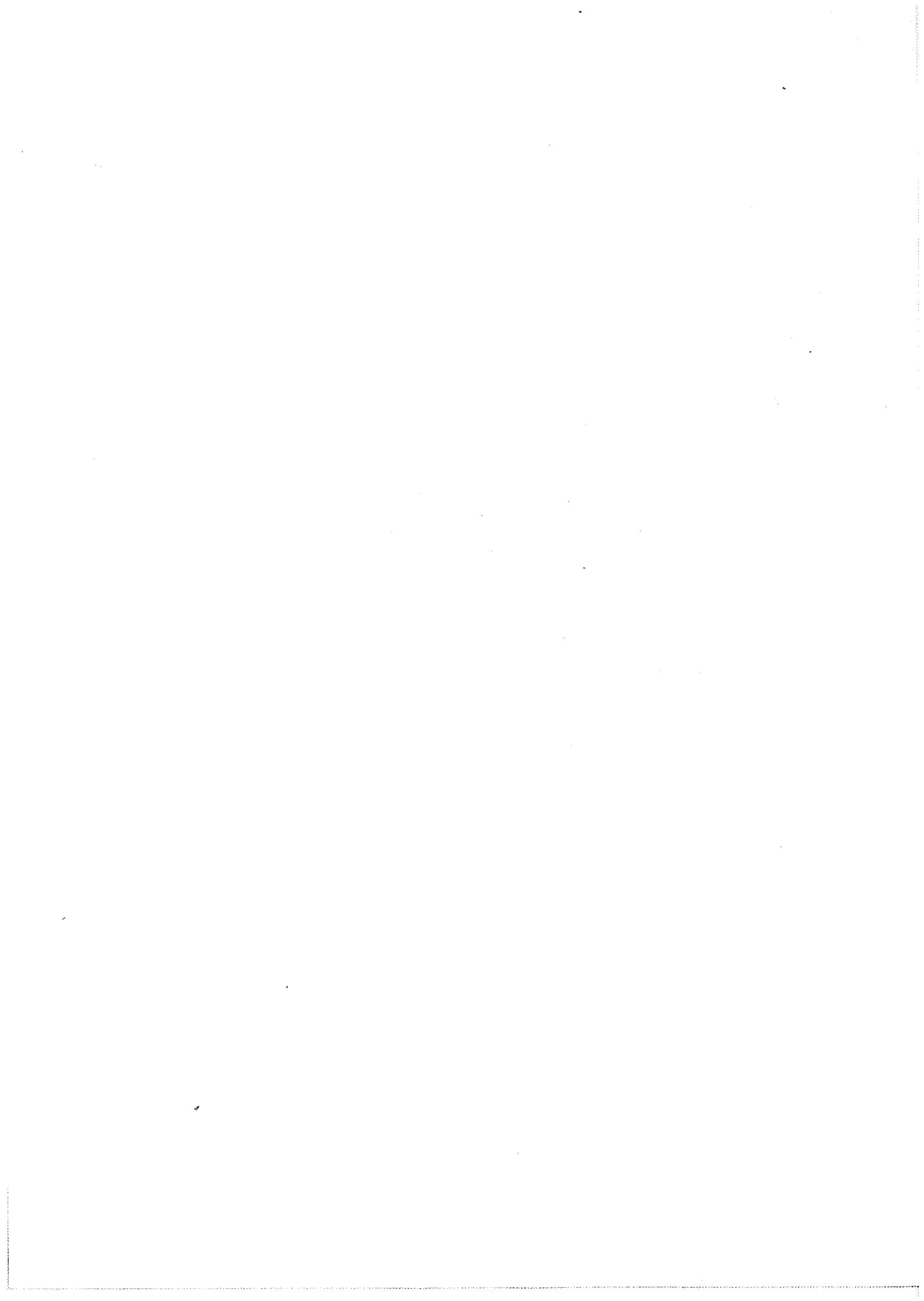
R = constante des gaz parfaits

T = température absolue

P_0 = pression de vapeur au-dessus d'une surface plane

C_0 = concentration de lacunes sous une surface plane

Figure I-2: Les différents mécanismes de transport de matière intervenant au cours du frittage.



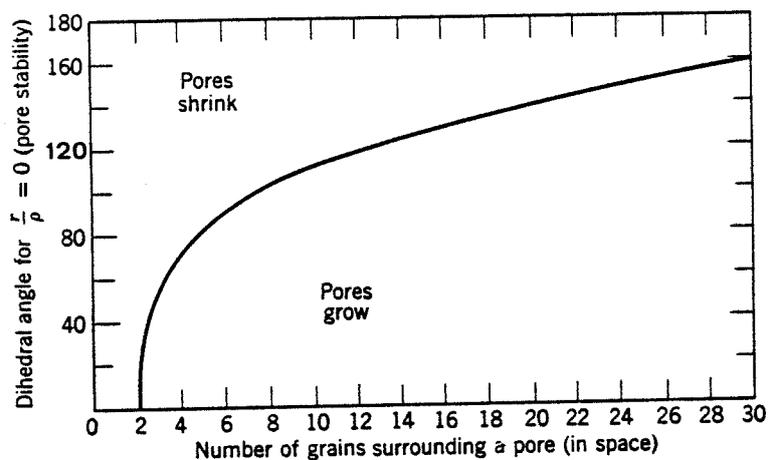
et par le nombre de grains les entourant appelé nombre de coordination. Pour avoir diminution de volume d'un pore, un bilan énergétique favorable implique qu'il présente une courbure de surface concave. La figure I-3-a indique, pour un angle dièdre ψ donné, le nombre de coordination critique N_c pour lequel le pore, présentant des surfaces planes, est stable. Pour N respectivement supérieur ou inférieur à N_c , la courbure du pore est convexe ou concave (fig. I-3-b). Seuls les pores caractérisés par un nombre N inférieur à N_c sont éliminés. Les pores de grande taille par rapport à celle des grains, caractérisés par des nombres de coordination élevés, ne disparaissent pas.

La réduction de l'énergie libre du système est également assurée par la réduction des interfaces solide-solide. C'est le phénomène de grossissement de grain concurrent au frittage. Dans les matériaux faiblement poreux présentant une porosité fermée ou denses, le grossissement de grain est qualifié de normal ou d'anormal. Le grossissement normal (appelé aussi classique) concerne une évolution de la taille moyenne des grains à répartition constante alors que le grossissement anormal (appelé aussi exagéré ou discontinu) conduit au grossissement de quelques gros grains au détriment de grains plus petits et par conséquent, à une modification de la répartition granulométrique (fig. I-4). Le grossissement de grain est associé au déplacement des joints de grain vers leur centre de courbure. Ce déplacement est dicté par la différence de potentiel chimique des atomes de part et d'autre du joint résultant de la courbure de ce joint qui dépend du nombre de proches voisins du grain considéré (nombre de coordination) et de l'énergie du joint. Ainsi, les grains à nombre de coordination élevé grossissent au détriment des grains à plus faible nombre de coordination (fig. I-5).

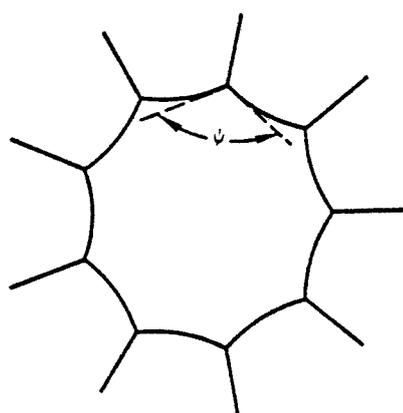
I-1-2 - Etude des mécanismes de frittage à partir des modèles de frittage et des courbes dilatométriques

De nombreux auteurs ont tenté de modéliser les processus se déroulant lors des différents stades de frittage. Citons, par exemple :

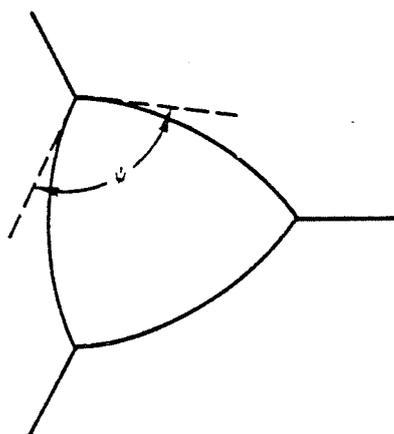
- pour le stade initial : CABRERA [CAB50], SCHWED [SCH51], FRENKEL [FRE45], KUCZINSKI [KUC49], PINES [PIN54], KINGERY et BERG [KIN55], COBLE [COB58], ROCKLAND [ROC67], JOHNSON, CUTLER et CLARKE [JOH63a], [JOH64], [JOH69], IKEGAMI [IKE89],



(a)



$N > N_c$



$N < N_c$

(b)

Figure I-3 : Conditions de stabilité d'un pore [KIN67] :

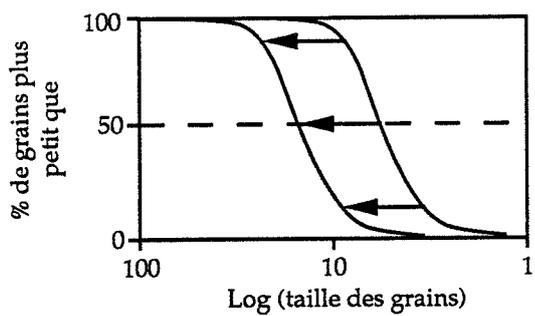
- (a) Angle dièdre ψ respectant le critère de stabilité du pore :

$$\frac{r}{\rho} = \frac{\text{rayon de la sphère circonscrite au pore}}{\text{rayon de courbure de surface du pore}} = 0$$

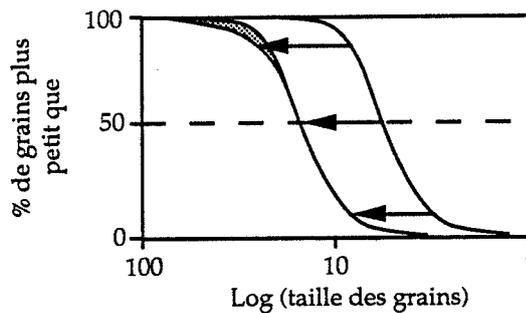
en fonction du nombre de grains entourant le pore (nombre de coordination N).

La courbe indique, pour un angle ψ donné, le nombre de coordination critique N_c .

- (b) Pour un angle dièdre ψ donné, la courbure de surface du pore dépend de son nombre de coordination N.



grossissement normal
distribution constante



grossissement anormal
changement de distribution

Figure I-4 : Les différents types de grossissement de grain.

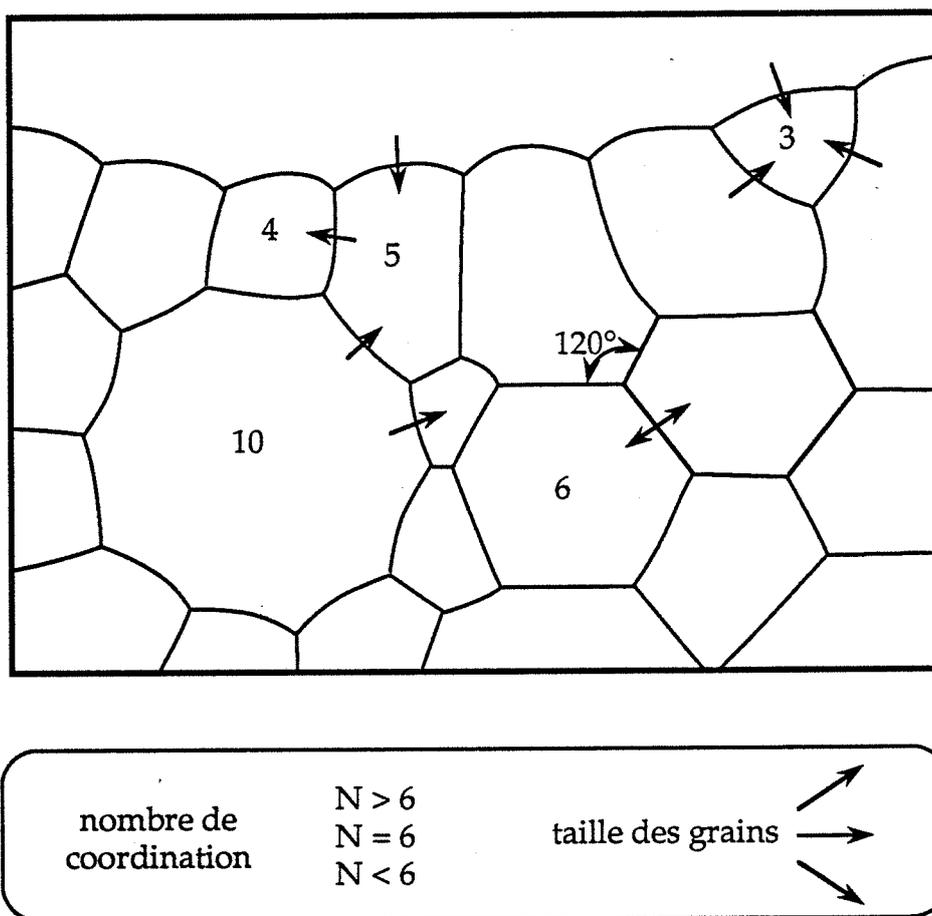


Figure I-5 : Grossissement des grains en fonction de leur nombre de coordination [BUR73].

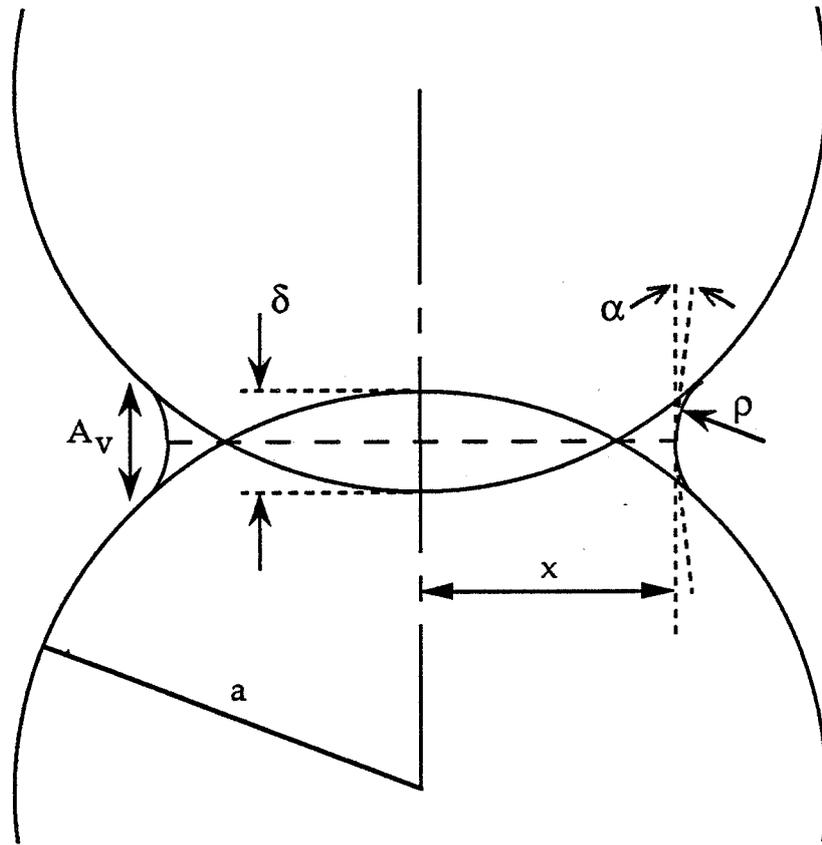


Figure I-6 : Stade initial du frittage : modélisation de JOHNSON [JOH69].

- pour le stade intermédiaire : COBLE [COB61a], JOHNSON [JOH70], KUCZINSKI [KUC73], WONG et PASK [WON79], IKEGAMI [IKE78], [IKE87],
- pour le stade final : COBLE [COB61a], ROSOLOWSKI et GRESKOVICH [ROS73], IKEGAMI [IKE87].

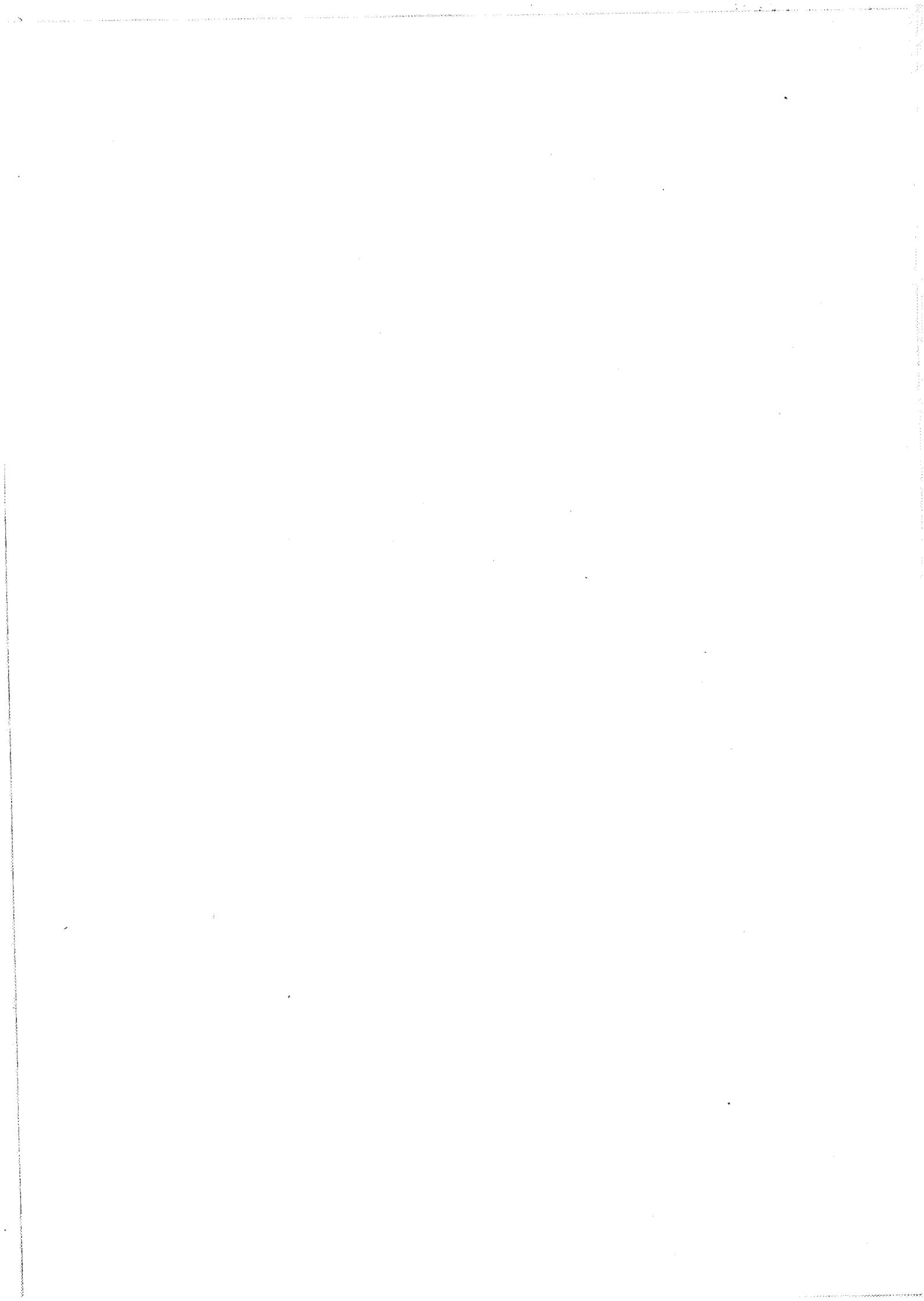
L'exploitation de ces modèles, notamment de ceux relatifs à l'étude du stade initial du frittage, implique, pour la détermination des mécanismes, de réaliser des essais en conditions isothermes. Seuls les modèles de JOHNSON [JOH69] et de COBLE [COB61a] établis pour les stades initial et intermédiaire du frittage autorisent une application en conditions anisothermes. L'utilisation de ces modèles se révèle particulièrement attrayante pour l'étude de frittages suivis par dilatométrie.

I-1-2-1 - Etude du stade initial du frittage : exploitation du modèle de JOHNSON

Dans son analyse reposant sur le modèle géométrique à deux sphères (fig. I-6), JOHNSON [JOH69] prend en compte l'action simultanée de la diffusion intergranulaire et volumique. Il utilise dans ses calculs des valeurs géométriques A_v , X et R instantanées et s'affranchit ainsi des modifications de la géométrie que pourraient provoquer les mécanismes sans retrait. Il obtient l'équation (1) :

$$\left[\frac{X^3 R}{(X + R \cos \alpha)} \right] y' = \left(\frac{2 \gamma \Omega D_v}{\pi k T a^3} \right) \left(\frac{A_v}{a x} \right) + \left(\frac{4 \gamma \Omega b D_b}{k T a^4} \right) \quad (1)$$

- où : $y = \Delta L / L_0 =$ retrait linéaire relatif,
 $y' = d(\Delta L / L_0) / dt =$ dérivée du retrait linéaire par rapport au temps t ,
 $T =$ température absolue,
 $D_v, D_b =$ coefficients de diffusion en volume et aux joints de grain,
 $\gamma =$ tension de surface,
 $\Omega =$ volume atomique,
 $k =$ constante de Boltzmann,
 $a =$ rayon des grains,
 $b =$ largeur de diffusion aux joints de grain,
 $\rho =$ rayon de courbure du cou,
 $A_v =$ section par laquelle arrivent les atomes par diffusion en volume,
 $R = \rho / a$,
 $X = x / a$,



En supposant que les mécanismes de transport sans retrait ne contribuent pas au développement des cous, les valeurs géométriques instantanées peuvent être connues. Dans l'hypothèse qu'aucun mécanisme de frittage sans retrait n'intervient et pour les premiers % de retrait pour lesquels les approximations géométriques restent valables, l'équation (1) devient :

$$y^{2,06} y' = \left(\frac{2,63 \gamma \Omega D_v}{k T a^3} \right) y'^{1,03} + \left(\frac{0,7 \gamma \Omega D_b}{k T a^4} \right) \quad (2)$$

Cette équation établie dans le cas d'un frittage isotherme est applicable dans des conditions anisothermes. Dans l'hypothèse d'un mécanisme unique, cette équation se généralise sous la forme :

$$y' y^n = \left(\frac{A}{T} \right) \exp \left(- \frac{Q}{R T} \right) \quad (3)$$

avec Q = énergie d'activation du mécanisme de diffusion,

A = constante = f (D₀, γ, Ω, k, a),

R = constante des gaz parfaits,

n = constante dont la valeur dépend du mécanisme et de la géométrie du contact entre les particules [BAN68a] :

= 0,99 - 2,02 pour la diffusion en volume,

= 1,96 - 3,08 pour la diffusion aux joints de grain.

L'intégration de l'équation différentielle (3) proposée par YOUNG et coll. [YOU70] en conditions anisothermes, avec T = vt, v étant la vitesse de chauffage, conduit à :

$$y^{n+1} = A T (n+1) \left(\frac{R}{vQ} \right) \exp \left(- \frac{Q}{R T} \right) \quad (4)$$

L'expression du retrait ainsi obtenue se dérive sous la forme :

$$T^{\frac{2n+1}{n+1}} y' = \frac{1}{(n+1)} \frac{Q}{R} \exp \left(- \frac{Q}{R T} \right) \quad (5)$$

Un tracé de :

$$\ln (T y') = f (1/T)$$

ou de $\ln (y/T) = f (1/T)$



conduit à un segment de droite de pente $- Q/(R(n+1))$. $Q/(R(n+1))$ est l'énergie d'activation effective.

Un changement de pente ou des effets non linéaires peuvent être causés par une distribution en taille des particules, un changement du mécanisme de diffusion ou un changement de l'importance relative de mécanismes concurrents.

A partir des équations (3) et (4), WOOLFREY et BANNISTER [WOO72] obtiennent :

$$T^2 y' = \frac{v Q}{R(n+1)} y \quad (6)$$

Un tracé de $y'/v = f(y/T^2)$ se présente sous la forme d'une droite de pente $Q/(R(n+1))$.

La détermination de n se fait par le tracé de $\ln y = f(\ln v)$ pour une température T donnée qui conduit à une droite de pente $- 1/(n+1)$.

HAUSSONNE et SCHAEPELYNCK [HAU83] proposent de déterminer n à partir d'un cycle de calculs permettant, après avoir choisi arbitrairement une valeur de n , de déterminer les constantes :

- Q par le tracé de WOOLFREY et BANNISTER,
- et A par le tracé de :

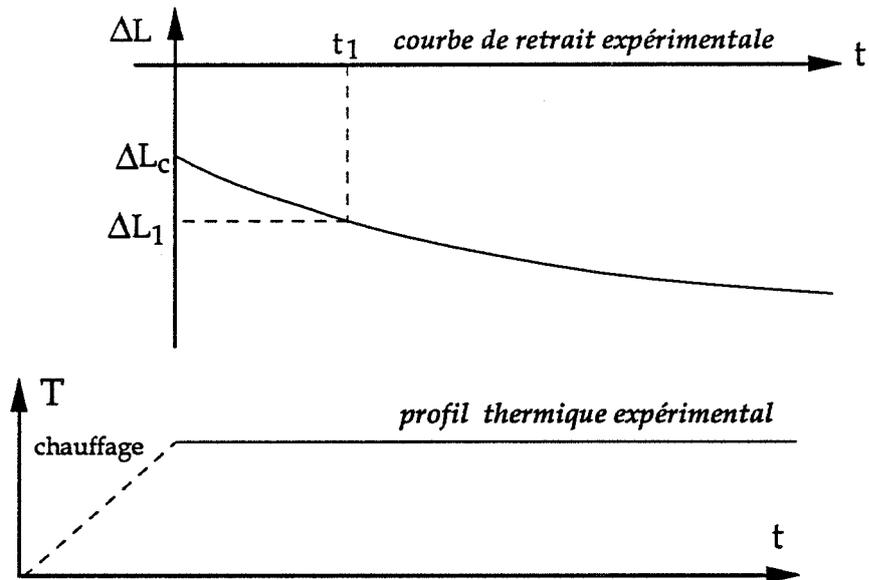
$$\frac{y' y^n}{\exp(-\frac{Q}{RT})} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

puis de résoudre numériquement l'équation différentielle (3) et enfin de comparer le résultat de ce calcul à la courbe expérimentale. Par une démarche itérative, en balayant le domaine plausible des valeurs de n , on peut espérer ajuster la fonction calculée à la fonction mesurée.

En conditions isothermes, l'équation (4) devient :

$$y = \left[\frac{A}{T} \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right) (n+1) \right]^{1/(n+1)} t^{1/(n+1)} \quad (7)$$

le tracé $\ln y = f(\ln t)$ pour une température T donne une droite de pente $1/(n+1)$. Cette méthode de détermination de n exige de définir correctement l'origine de la courbe de retrait isotherme (vitesse de



t_c est calculé en choisissant une valeur de n telle que cette valeur coïncide avec celle de la pente de la droite $\ln \Delta L = f(\ln t)$ établie avec les valeurs corrigées

$$t_c = \frac{t_1}{\left(\frac{\Delta L_1}{\Delta L_c} + 1\right)^{1/n} - 1}$$

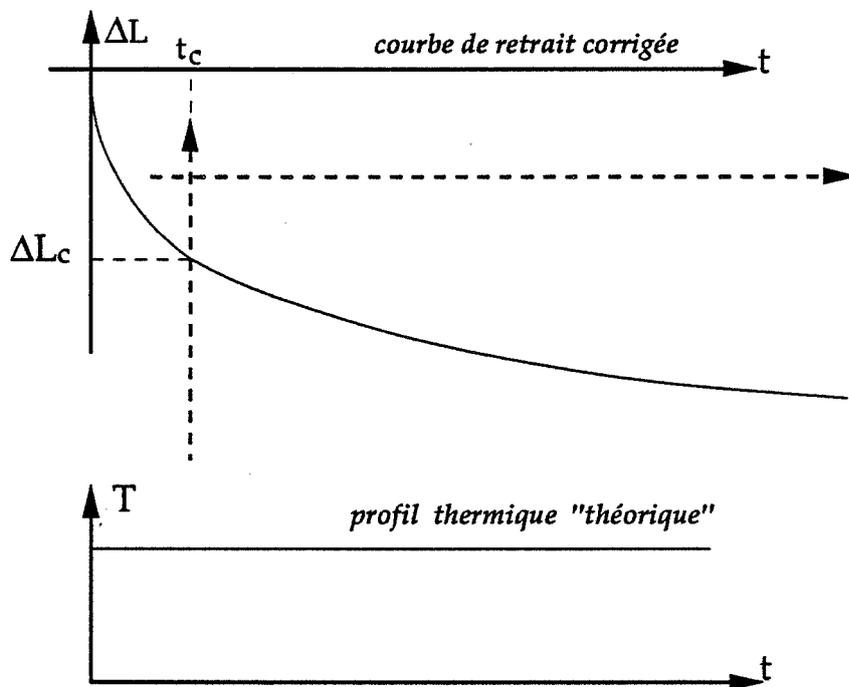


Figure I-7 : Méthode de correction proposée par CIZERON [CIZ74] permettant de déterminer l'origine fictive d'une courbe de retrait isotherme à partir d'un essai réalisé avec une mise en chauffe progressive de l'échantillon.

chauffage de l'échantillon non infinie, temps de stabilisation de la température à la valeur T, ...). CIZERON [CIZ74] propose une méthode de correction permettant, avec un essai réalisé avec une mise en chauffe progressive de l'échantillon, de déterminer l'origine fictive de la courbe retrait isotherme (fig. I-7). ΔL_c est le retrait anisotherme cumulé avant d'atteindre la température T. Il correspond au retrait qui se développerait pendant le temps t_c si l'échantillon était instantanément porté à T.

I-1-2-2 - Etude du stade intermédiaire du frittage : exploitation du modèle de COBLE

La première approche théorique du stade intermédiaire du frittage a été développée par COBLE [COB61a]. Pour décrire la morphologie complexe du système au cours de ce stade, il suppose que les grains sont tous de forme et de taille identique. Il les assimile à des polyèdres de Kelvin : le cube-octaèdre (fig. I-8). La porosité, de type intergranulaire, se présente sous forme de cylindres de rayon r constant distribués le long des arêtes du polyèdre. Il considère que le transport de matière s'effectue par diffusion des atomes dans le réseau cristallin avec diffusion en sens inverse des lacunes depuis le pore, source de lacunes, vers le joint de grain, puits de lacunes. A partir de ce modèle, COBLE envisage les lois d'élimination de la porosité P en fonction du temps t soit par un mécanisme de diffusion en volume (8) soit par un mécanisme de diffusion intergranulaire (9) :

$$P = K t \quad (8)$$

$$P = K t^{2/3} \quad (9)$$

Les mécanismes de diffusion en surface et d'évaporation et condensation ne sont pas considérés. Ils contribuent à modifier la forme et/ou la taille moyenne des pores mais ils ne conduisent pas à une densification. COBLE prend en compte le grossissement de grain dans son modèle en considérant que le volume du grain varie linéairement avec le temps. Il obtient alors une loi logarithmique de variation de la porosité en fonction du temps :

$$P = K \ln t \quad (10)$$

Une utilisation pratique de ce modèle, en conditions anisothermes, est proposée par GENUIST et coll. [GEN87], [GEN88]. Ils adaptent les

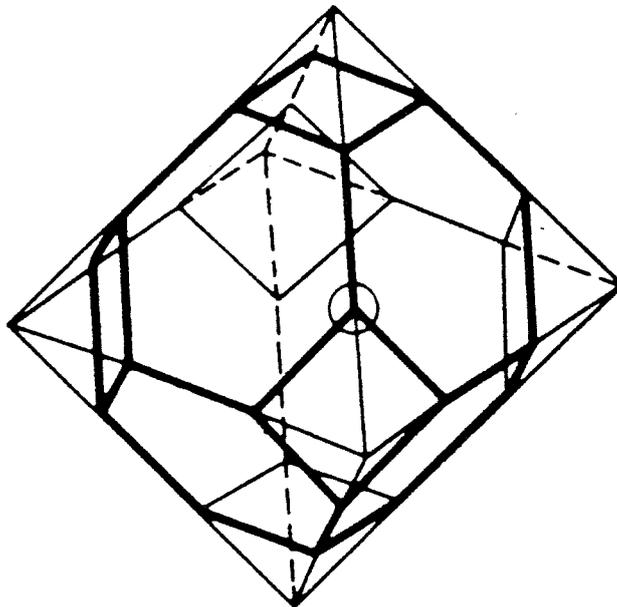


Figure I-8 : Stade intermédiaire du frittage : modélisation de COBLE [COB61a].
Le polyèdre de Kelvin : le cube-octaèdre.

équations exprimant la variation de volume des pores par unité de temps dV/dt obtenues par COBLE :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{56 \Pi \gamma \Omega D_v}{k T} \quad (11)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{28 \Pi \gamma \Omega b D_b}{r k T} \quad (12)$$

Après transformation mathématique et simplification, ils établissent les expressions suivantes pour la diffusion en volume (13) et intergranulaire (14) :

$$\text{Ln} \left[-\frac{dP}{dt} T \right] = -\frac{Q}{R T} + \text{Ln} K \quad (13)$$

$$\text{Ln} \left[-\frac{dP}{dt} P^{1/2} T \right] = -\frac{Q}{R T} + \text{Ln} K \quad (14)$$

dont le premier terme peut s'exprimer en fonction du retrait, de la vitesse de retrait, et des longueurs initiale L_0 et finale L_f de l'échantillon :

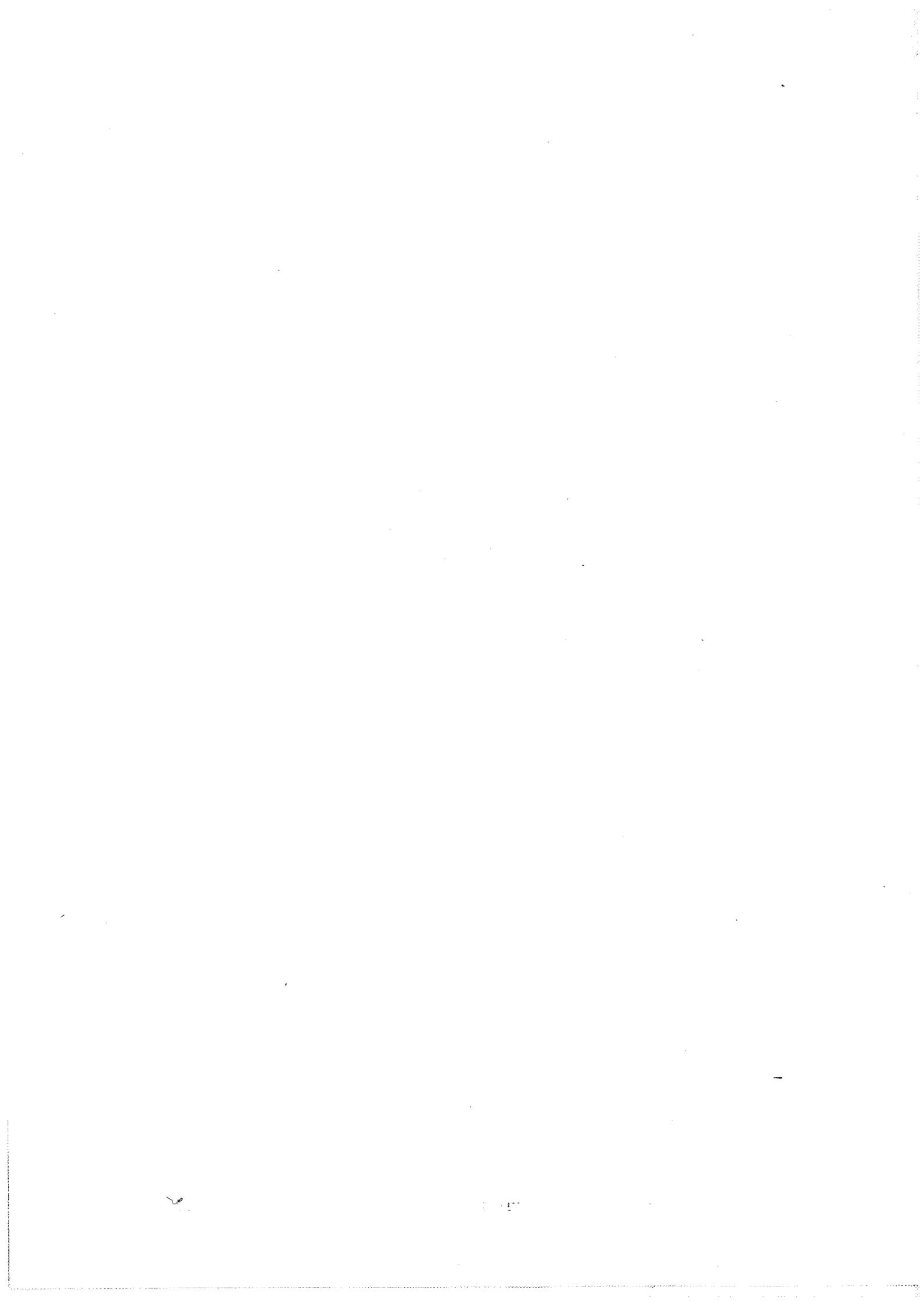
$$\text{Ln} (y, y', T) = \text{Ln} \left[-\frac{T}{(1+y)^4} \frac{dy}{dt} \right] = -\frac{Q}{R T} + \text{Ln} K' \quad (15)$$

$$\text{Ln} (y, y', T) = \text{Ln} \left[-\frac{T}{(1+y)^4} \left(1 - \left(\frac{L_f}{L_0(1+y)} \right)^{3/2} \right) \frac{dy}{dt} \right] = -\frac{Q}{R T} + \text{Ln} K' \quad (16)$$

Une représentation graphique de la fonction $\text{Ln} (y, y', T) = f(1/T)$ calculée à partir des mesures expérimentales conduit dans le cas où le modèle de COBLE est vérifié à des droites pour lesquelles le calcul de la pente $-Q/R$ permet d'accéder à l'énergie d'activation du mécanisme agissant.

I-1-3 - Porosité et frittage

Au-delà de la compréhension des phénomènes complexes se déroulant au cours du frittage, de nombreux efforts ont été déployés au cours de ces dernières années pour définir les caractéristiques essentielles d'une poudre céramique permettant une maîtrise parfaite du procédé d'élaboration conduisant à un matériau ayant des propriétés optimales.



La poudre céramique idéale peut être décrite comme une poudre ayant des particules de petite taille, de forme équiaxe, non agglomérées et dont la distribution en taille est étroite. Elle présente également des critères de haute pureté et des teneurs éventuelles en dopants (aides au frittage) parfaitement contrôlées [YAN81]. Cette définition, au caractère très général, a le mérite de mettre l'accent sur tous les problèmes rencontrés au cours des procédés d'élaboration des céramiques.

Dans ce paragraphe, les aspects abordés, liés à la granulométrie et à la morphologie des poudres, sont illustrés essentiellement par des travaux concernant l'alumine.

Dans le souci d'améliorer leur réactivité, les poudres céramiques présentent des granulométries de plus en plus fines qui leur confèrent des vitesses de densification importantes même à basse température. Mais de cette finesse résultent des forces d'attraction importantes entre particules conduisant à des phénomènes d'agglomération. La poudre agglomérée peut être décrite en termes de cristallite, d'agrégat, d'agglomérat ou de granulat [ONO78], [PAM83]. Un cristallite est une région cohérente d'arrangement cristallographique. L'agrégat est un regroupement non poreux de cristallites dont la cohésion chimique est assurée par des joints de grain (dûs à un frittage, une fusion ou une réaction chimique). Leur cohésion forte peut être détruite par un broyage poussé. Dans les agglomérats, regroupement plus ou moins poreux de cristallites et/ou d'agrégats, une cohésion physique faible est assurée par des liaisons de surface (attraction de Van Der Waals, forces électrostatiques ou capillaires). Ils peuvent être détruits par dispersion en milieu liquide, traitement aux ultra-sons, broyage léger Dans le cas où l'agglomérat est formé intentionnellement par addition d'un liant (lors d'une opération d'atomisation, par exemple), on emploie le terme de granulat.

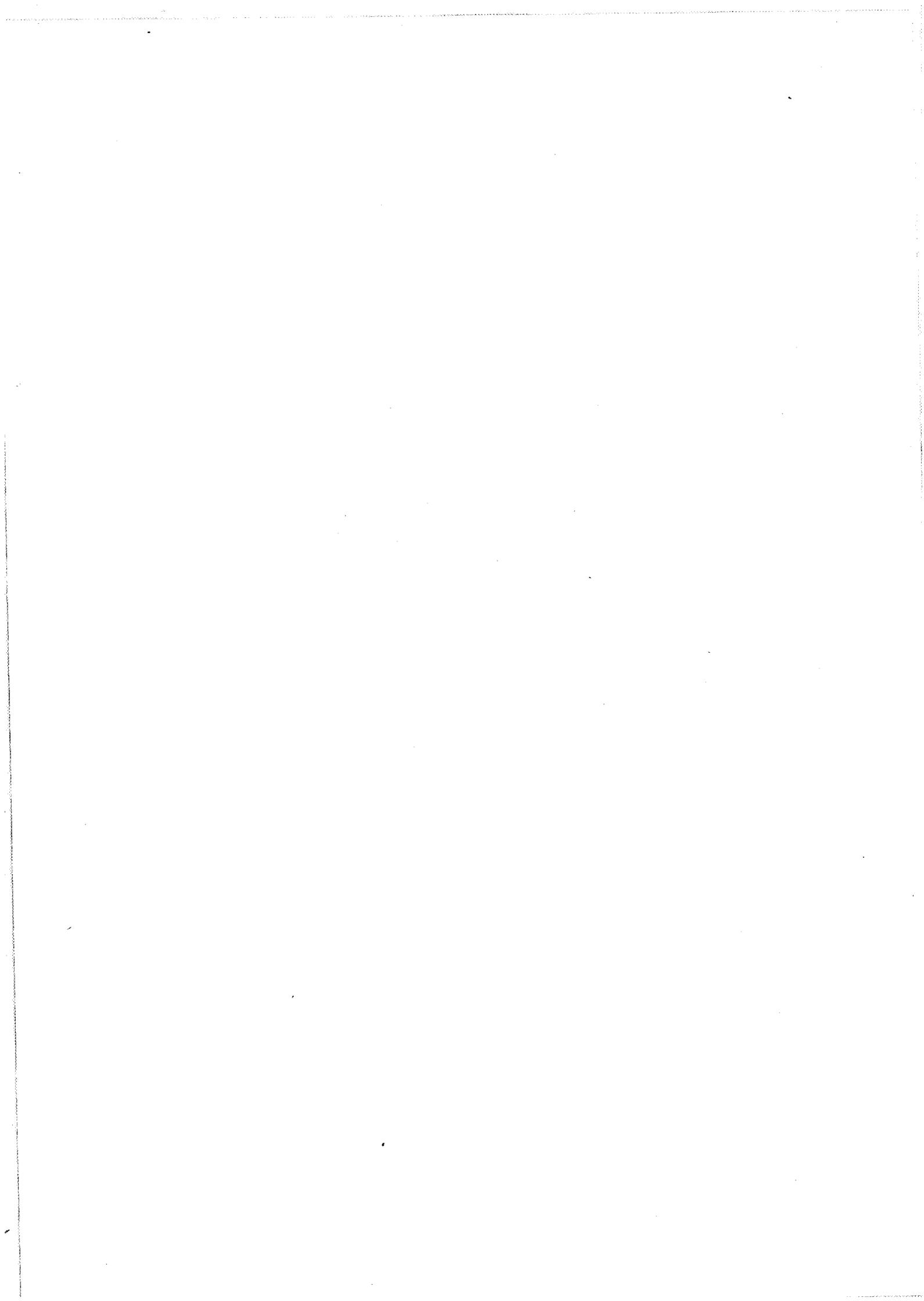
Les agglomérats ou agrégats présents dans un compact limitent sa densification aussi bien par leur taille [RHO81] que par leur quantité [DYN84a]. Les microstructures obtenues après frittage de poudres agglomérées se révèlent souvent inhomogènes et peuvent présenter différents types de défauts : pores résiduels, grossissement de grain, fissures

La porosité dans le compact avant frittage est conditionnée par l'état d'agglomération de la poudre [DOG86]. Elle peut être composée de pores inter-agglomérats et de pores intra-agglomérats. Les pores intra-agglomérats de faible taille sont facilement éliminés. Le frittage intra-agglomérats est reflété sur la courbe de vitesse de retrait du compact par un pic de densification à basse température. Les pores inter-agglomérats de taille plus élevée sont éliminés à plus haute température. Le pic de frittage inter-agglomérats apparaît à température plus haute. Il existe une corrélation entre les maxima observés sur les courbes de vitesses de retrait tracées en fonction de la température et les maxima de la distribution en taille de la porosité dans le compact [ROO84], [ROO88]. En appliquant le modèle du stade intermédiaire de frittage établi par COBLE en conditions anisothermes au cas d'un frittage par diffusion volumique et en effectuant quelques approximations dans leurs calculs, DUBOIS et coll. [DUB89] ont obtenu une relation entre la température T_M caractérisant un pic de densification et la taille r_p des pores éliminés :

$$\frac{1}{T_M} = -3 \frac{R}{Q} \ln r_p + K$$

Il faut noter que la température T_M n'est pas une valeur intrinsèque au matériau [BRO88]. En effet, un pic de maximum de vitesse de retrait est le résultat de deux effets antagonistes : (1) l'activation de la densification du matériau avec l'augmentation de la température et/ou un changement de phase et/ou une réaction, contrecarrée par (2) le degré d'avancement du frittage qui fait tendre la vitesse de densification vers zéro lorsque la densité tend vers sa valeur théorique. Le pic de maximum de vitesse de retrait n'est donc représentatif du niveau d'activation du frittage qu'à degré d'avancement similaire.

Les pores inter-agglomérats de taille très élevée et/ou présentant une morphologie assurant leur stabilité (nombre de coordination supérieur au nombre de coordination critique N_c , courbure de surface convexe) disparaissent plus difficilement. [KCL89] Leur élimination implique la modification de leur morphologie par un grossissement de grain dans les zones intra-agglomérats denses [LAN84], [LAN89] et de ce fait, elle peut conduire à des microstructures grossières présentant éventuellement du grossissement exagéré. A l'issue du frittage, des pores inter-agglomérats peuvent persister [RHO81], [DYN84a], [ZHE89]. En effet, même si le grossissement de grain est suffisant pour que ces pores deviennent thermodynamiquement instables, dans de nombreux cas, ils persistent



pour des raisons d'ordre cinétique [ZHA88b]. De ce fait, la quantité des pores à nombre de coordination élevé contrôle la densité finale du matériau [ZHA88b], [ZHE89] alors que la quantité des pores à faible nombre de coordination ($< N_c$) contrôle le retrait observé après frittage [ZHE89].

Une inhomogénéité de densité à vert ou en taille de cristallites résultant de la présence d'agglomérats dans un compact peut entraîner localement des différences de vitesse de frittage entre les différentes zones et conduire ainsi à l'apparition de contraintes à l'origine de fissures, de cavités [EVA82] ou du déplacement des agglomérats [LAN83a] ou encore, dans le cas d'agglomérats ne frittant pas, à une diminution de la vitesse de frittage [HSU86].

A l'issue de nombreuses études reliant la frittabilité d'une poudre à la finesse de sa granulométrie et/ou à son état d'agglomération, on peut conclure que l'obtention d'un matériau dense ayant une microstructure fine et homogène est possible si [SAC82], [VAN80], [VAN83], [BAR82], [LAN83b], [ZHA88a], [ROO88] :

- le compact est homogène,
- les particules et les pores sont uniformément répartis,
- les pores sont de petite taille et thermodynamiquement instables,
- la distribution en taille des pores est étroite,
- les particules présentent entre elles de nombreux contacts.

Il existe différentes techniques de mise en forme des poudres. On distingue celles opérant par voie sèche, le pressage uniaxial ou isostatique de poudres "brutes" ou atomisées en présence de liants et/ou de plastifiants, et celles opérant par voie liquide, le coulage et ses différents variantes (le coulage en barbotine, le coulage en ruban, le coulage sous pression, le coulage sous vide, le coulage sous centrifugation). Pour ces dernières, la microstructure dans le compact avant frittage est étroitement liée aux conditions de dispersion de la poudre dans le milieu liquide [INA90].

Les techniques de mise en forme par voie liquide appliquées à des poudres présentant une distribution granulométrique affinée par des techniques de centrifugation ou de sédimentation s'avèrent particulièrement performantes pour produire des compacts ayant une porosité fine et distribuée de façon homogène [HAR88], [ROO88], [ZHE89],

<i>Dispersion</i>	<i>Classification</i>	<i>Mise en forme</i>	<i>Caract. compact</i>	<i>Frittage</i>	<i>Caract. fritté</i>	<i>Réf.</i>
eau pH = 3 acide polyacrylique ultra-sons	sédimentation centrifugation	filtration sous pression	part. < 1µm pores : 30 nm dens. : 66%	1500°C 30 min	dens. : 99%	[HAR89]
			part. : 0,4-0,6 µm pores : 43 nm dens. : 64%	1500°C 30 min	dens. : 99,5%	
alcool isopropylique acide parahydroxybenzoïque broyage	centrifugation	coulage sous centrifugation	dens. : 49%	< 1500°C	dens. > 99%	[GAT85]
			pores : 55-62 nm dens. : 64%	1500°C 30 min	dens. : 98,5% 1 µm	[ROO88]
eau pH = 3	centrifugation	coulage sous centrifugation	pores : 55 nm dens. : 67%	1500°C 30 min	dens. : 100%	
			pores : 50 nm dens. : 66%	1500°C 30 min	dens. : 100% 1 µm	
eau pH = 4		coulage en barbotine	part. : 0,1 µm pores : 10 nm dens. : 70%	1150°C 2 h	dens. : 99,2% 0,25 µm	[YEH88a]
			part. : 0,7 - 0,2 µm pores : 50 nm dens. : 65%	1150°C - 6 h	dens. : 99,7%	
eau pH = 4 51% vol.	sédimentation	coulage en barbotine	part. : 1,5 - <0,1 µm pores : 29 nm dens. : 73%	1340°C 6 h	dens. > 98% 1 µm	[YEH88b]
				1340°C 6 h	dens. > 98% 1 µm	

Tableau I-1 : Techniques de classification et de mise en forme des poudres permettant d'obtenir des compacts présentant une bonne frittabilité.

[YEH88a], [YEH88b]. Ceci est illustré dans le tableau I-1. Soulignons la frittabilité exceptionnelle des compacts préparés par YEH et coll. [YEH88a] à partir d'alumine de granulométrie fine et non agglomérée qui atteint la densité théorique après seulement deux heures de frittage à 1150°C. Remarquons également que bien qu'une distribution granulométrique étroite des poudres soit généralement préconisée, d'une part pour favoriser une distribution de porosité fine et homogène et d'autre part pour limiter, en fin de frittage, la séparation pores-joints de grain condition nécessaire pour atteindre une densité finale élevée [YAN83], YEH et coll. [YEH88b] obtiennent des compacts et des matériaux frittés avec des caractéristiques intéressantes, même en partant de poudres à distribution granulométrique large.

Au cours du frittage, le grossissement de grain débute par des valeurs de densité croissant avec la densité à vert [OCC84]. Dans le cas de compacts présentant une bonne homogénéité d'empilement et, par conséquent, une forte densité à vert, le grossissement de grain peut même être évité jusqu'au stade final du frittage [CAM88].

Alors que le frittage conduit généralement à une diminution en taille des pores, on peut observer au cours du stade initial une augmentation en taille. Ce grossissement des pores peut être justifié par [WHI74] :

- une diffusion de matière (en surface ou par évaporation-condensation) depuis la surface convexe des particules vers les surfaces concaves des cous,
- une large distribution en taille des particules, la présence d'agglomérats ou d'agrégats,
- une transformation de phase,
- une coalescence de particules.

Dans un compact obtenu par compression, la distribution de porosité dépend de la compressibilité de la poudre liée à sa granulométrie et/ou à son état d'agglomération.

Les courbes de compressibilité des poudres présentées sous la forme :

- $\rho = f(\ln P)$ [NIE72], [DYN83], [VAN83], [DIM83], [LUK78],
- ou $1/\rho = f(\ln P)$ [DER 91],

P étant la pression de compression et ρ la densité à vert, sont généralement décrites par une ou plusieurs portions linéaires caractérisées chacune par un mécanisme contrôlant la compression. En présence

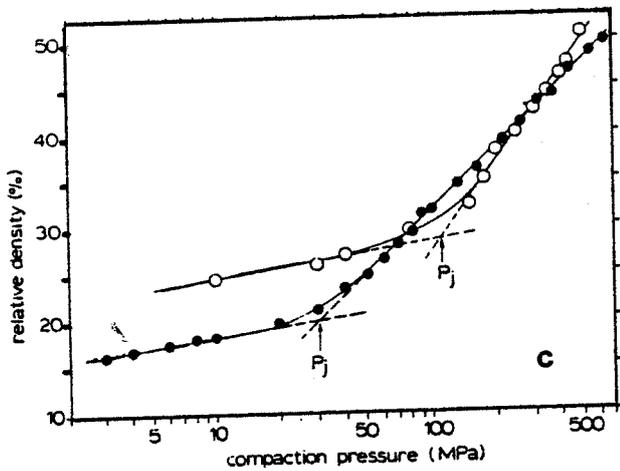
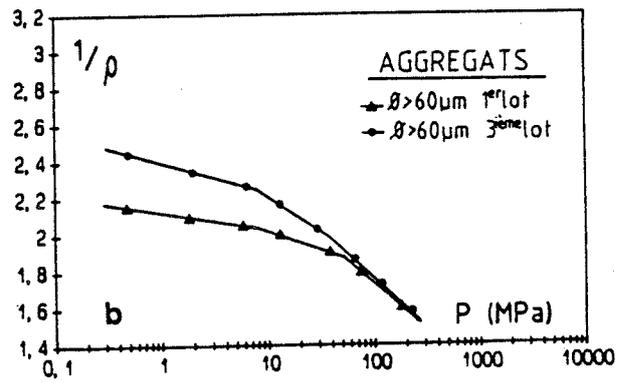
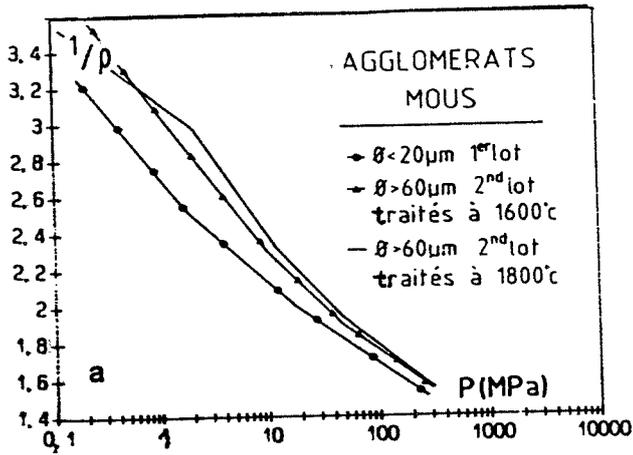


Figure I-9 : Courbes de compressibilité :
 (a) d'agglomérats mous de AlN [DER91],
 (b) d'agrégats de AlN [DER91],
 (c) d'agglomérats mous de ZrO₂ (densité des agglomérats : • 23%, ◦ 60%) [VAN83].

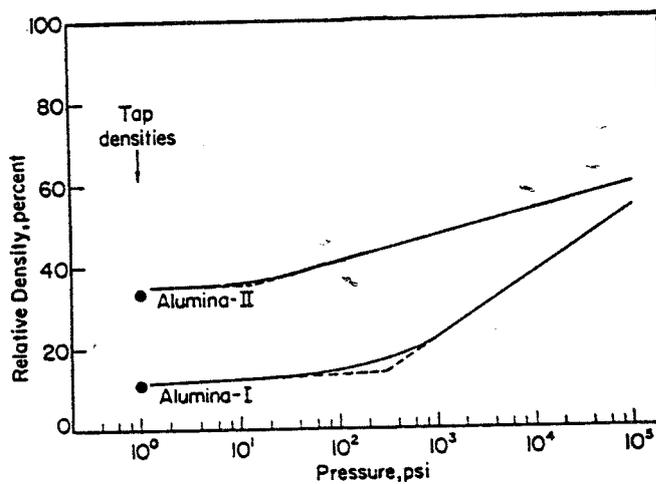


Figure I-10 : Courbes de compressibilité I d'une alumine calcinée et non broyée et II d'une alumine broyée.

d'agglomérats et/ou d'agrégats, les mécanismes suivants peuvent intervenir dans la compression [BER89] :

- la réorganisation des agglomérats : ils se déplacent en conservant leur forme,
- la déformation des agglomérats leur permettant de se mouvoir,
- et la densification des agglomérats.

La cohésion des agglomérats et/ou des agrégats dicte l'intervention de ces mécanismes au cours de la compression. Les agglomérats "mous" (agglomérats poreux et peu cohérents) se réorganisent, se déforment puis se densifient (fig. I-9-a) [DER91]. La densification des agglomérats peut également intervenir directement après l'étape de réorganisation (fig. I-9-c) [VAN83]. La pression P_j est caractéristique de la résistance à la compression des agglomérats. Elle augmente avec la densité des agglomérats. Lors des étapes de réorganisation et de déformation, la distribution de porosité bimodale devient monomodale (par la disparition des pores inter-agglomérats). A plus haute pression, l'étape de densification contribue à diminuer le volume et la taille des pores intra-agglomérats [VAN83], [DER91]. La compression d'une poudre atomisée se caractérise par la réorganisation, puis la déformation et enfin la densification des granulats [DIM83], [LUK78]. Après un tassement des agrégats (denses et cohérents), leur fracture aux arêtes puis dans la masse permet leur réorganisation (fig. I-9-b) [DER91]. Pour des agglomérats poreux et cohérents ne se déformant pas, la réorganisation est d'abord contrôlée par la friction entre particules puis par leur fracture (fig. I-10, courbe I) [NIE72].

Pour les poudres non agglomérées, la compaction est essentiellement assurée par la réorganisation des particules (fig. I-10, courbe II) [NIE72].

I-2 - L'alumine

I-2-1 - Elaboration des alumines commerciales

Dans la plupart des cas, l'alumine est élaborée à partir de la bauxite qui contient essentiellement de l'alumine mais également de l'oxyde de fer (Fe_2O_3), de titane (TiO_2), de la silice (SiO_2) et de l'eau. Ce minerai peut être transformé en alumine suivant les procédés Bayer ou Ex-Alun qui se résument à trois étapes principales :

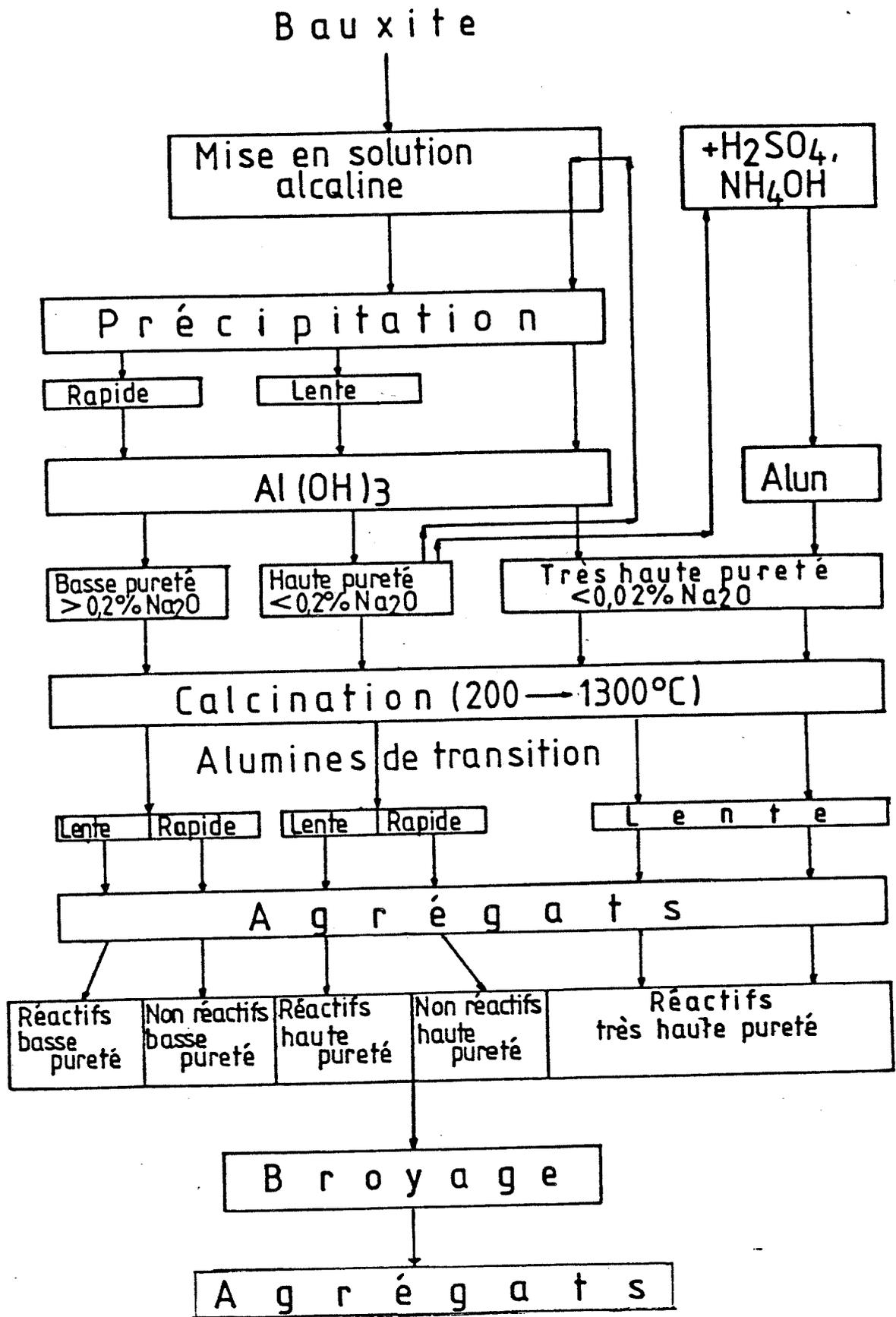


Figure I-11 : Procédés industriels de synthèse de l'alumine.

- la précipitation d'un précurseur (trihydroxyde d'aluminium ou alun d'ammonium),
- la calcination du précurseur,
- et le broyage de la poudre.

Dans le procédé Bayer (fig. I-11), la bauxite est attaquée par de la soude; l'alumine se dissout alors que les impuretés restent insolubles. Par refroidissement et dilution de la solution d'aluminate on précipite partiellement l'hydroxyde d'aluminium.

Dans le procédé Exal (fig. I-11), l'hydroxyde d'aluminium produit par le procédé Bayer est attaqué par de l'acide sulfurique et additionné à une quantité définie d'ammoniaque pour obtenir un sulfate double d'ammonium et d'aluminium hydraté : $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - 24\text{H}_2\text{O}$ appelé alun d'ammonium. Ce procédé, par la cristallisation de l'alun d'ammonium, entraîne une purification élevée de l'hydrate d'alumine et permet d'obtenir des alumines plus pures que les alumines de type Bayer.

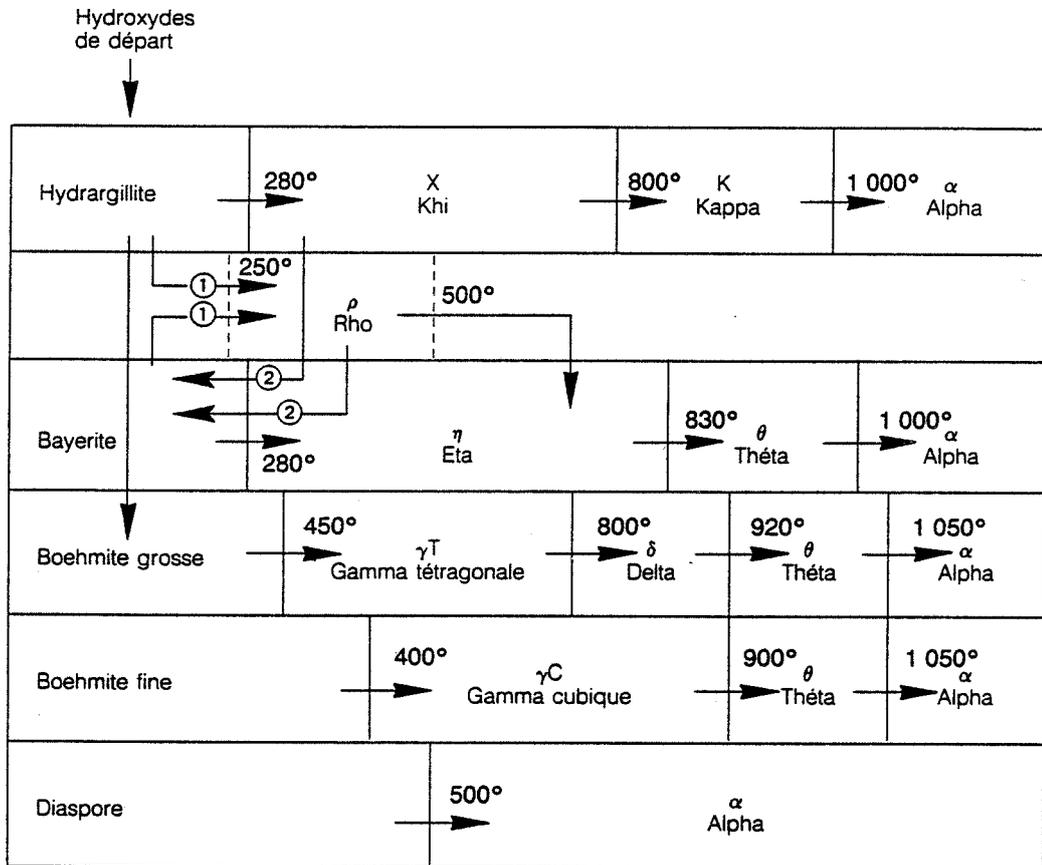
La calcination qui a lieu jusqu'à 1200°C permet la transformation des précurseurs en oxyde d'aluminium. Après l'apparition d'une série de phases cristallographiques (les alumines de transition), la phase α , stable à haute température, apparaît.

I-2-2 - Structure cristallographique des alumines

I-2-2-1 - Les alumines de transition

Les séquences de décomposition thermique des différents oxydes d'aluminium hydratés (fig. I-12) font apparaître différentes phases d'alumine de transition : χ , K, γ , δ , θ , η . La structure de ces phases n'est pas clairement établie. Elles se distinguent entre elles par une répartition différente des cations Al^{3+} et des lacunes cationiques, par le nombre d'hydroxyles qu'elles comportent, par le système et les dimensions de leur maille unitaire et finalement par une cristallisation plus ou moins parfaite (tab. I-2).

Des études sur l'évolution thermique de certaines de ces alumines de transition (γ , δ et θ) issues de la décomposition de la boehmite [DAU89], [BUR85], il ressort que ces alumines peuvent être décrites comme une



- ① Décomposition sous vide ou décomposition « flash »
- ② Les aluminés Khi et Rho se réhydratent en bayerite

Figure I-12 : Filiation des aluminés de transition en fonction de l'hydroxyde de départ et de la température. Les températures de transition sont données à titre indicatif et peuvent varier avec les conditions opératoires [CAS90].

Forme d'alumine de transition	Groupe cristallographique	Précurseur	Forme	Volume microporeux texture	Surface spécifique maximum	Densité	Acidité
KHI	Monoclinique pseudo hexagonal très désordonné	Hydrargillite	Basse température	0,2 à 0,3 cm ³ /g micropores lamellaires fins	300 m ² /g	3	très peu acide
KAPPA	Cubique ou hexagonal plus ordonné que KHI	Khi ou Rho	Haute température	macropores lamellaires larges	50 m ² /g	3,11 à 3,3	
RHO	Amorphe	Hydrargillite ou boehmite	Basse température	0,2 à 0,3 cm ³ /g	350 m ² /g		très peu acide
ÉTA	Spinelle	Bayérite	Basse température	0,2 à 0,3 cm ³ /g micropores lamellaires fins	400 m ² /g	2,5 à 3,6	acide
THÉTA	Monoclinique	Éta Gamma ou Rho	Haute température	macropores lamellaires larges		3,56	
GAMMA TÉTRAGONALE	Tétragonal	Boehmite grosse	Basse température	0,05 à 0,1 cm ³ /g micropores lamellaires fins	150 m ² /g		neutre
DELTA	Orthorhombique ou tétragonal plus ordonné que Gamma tétragonale	Gamma tétragonale	Haute température		20 m ² /g	3,2	
GAMMA CUBIQUE	Tétragonal spectre diffus	Boehmite fine	Basse température	non poreuses micropores interparticulaires	350 m ² /g	3,2	acide

Tableau I-2 : Caractéristiques physiques des aluminés de transition [CAS90].

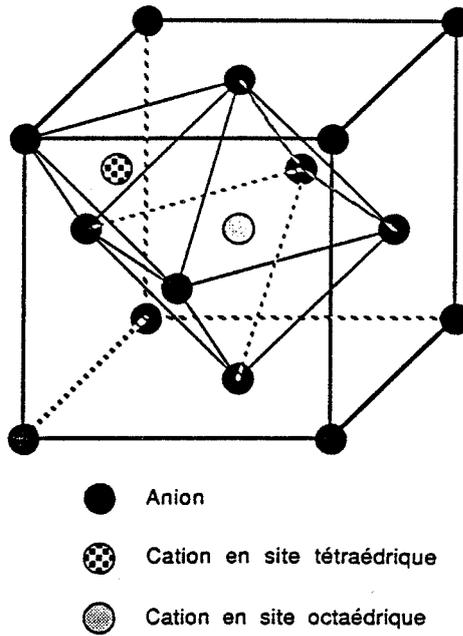


Figure I-13 : Représentation d'un huitième de maille spinelle.

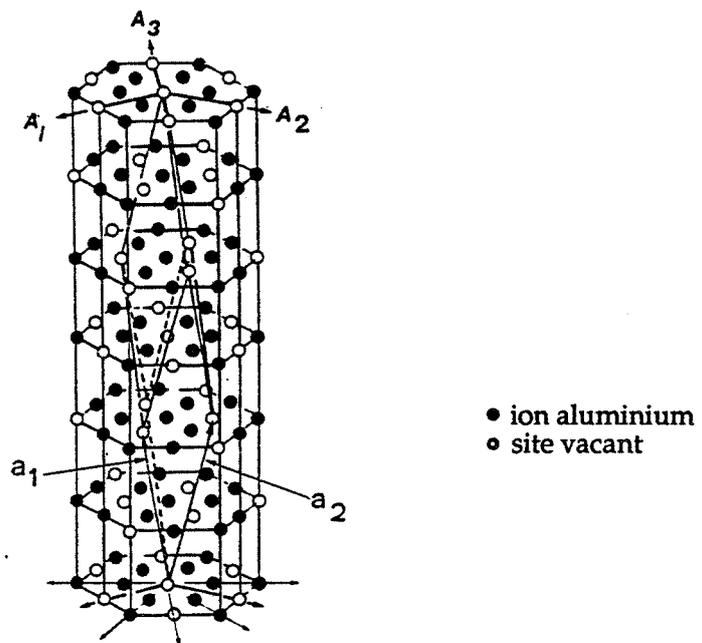


Figure I-14 : Structure de l'alumine α .

seule phase de structure spinelle (fig. I-13) plus ou moins désordonnée et de composition variable (lacunes cationiques et anioniques, répartition des ions aluminium dans les sites octaédriques et tétraédriques, groupement hydroxyles substitués aux ions oxygène). A l'alumine γ correspond une structure spinelle inverse dans laquelle les ions Al^{3+} sont également répartis dans les deux sites cationiques et à l'alumine θ , une structure spinelle directe dans laquelle les ions Al^{3+} occupent les sites octaédriques. L'évolution de l'alumine γ est expliquée par la migration des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques, l'élimination des groupements hydroxyles et la formation de l'alumine α par l'annihilation des lacunes cationiques et anioniques.

L'évolution des alumines de transition est affectée par l'addition dans celles-ci d'un élément cationique étranger qui modifie la quantité de défauts ponctuels dans leur réseau cristallin [BOS89], [DAU88], [BUR87], [PIJ87], [KAT89]. La vapeur d'eau influence aussi la transformation des alumines de transition en alumine α [PIJ87].

I-2-2-2- L'alumine α

L'alumine α , ou corindon, cristallise dans le système rhomboédrique. Il est de coutume de représenter une structure rhomboédrique dans un repère hexagonal dont le rapport c/a dépend des paramètres 1 et α de la maille rhomboédrique.

La structure de l'alumine α est faite d'un assemblage hexagonal compact d'atomes d'oxygène (suivant une périodicité ABAB). Dans cet édifice, les atomes d'aluminium occupent deux sites octaédriques sur trois, le tiers restant étant pris par les sites vacants. Ainsi, il existe entre deux couches d'atomes d'aluminium, une couche d'oxygène de sorte qu'il faut sept couches d'atomes d'oxygène pour représenter la maille structurale du corindon (fig. I-14).

I-2-3 - La diffusion dans l'alumine

Dans l'alumine, les défauts ponctuels, les plus couramment observés, sont les lacunes et les interstitiels cationiques ou anioniques. Les concentrations en défauts intrinsèques étant très faibles dans l'alumine,

(a) Diffusion en volume : $D^l = (D^l)_o \exp(- Q/RT)$

Ion	Echantillon *	$(D^l)_o$ (cm ² /s)	Q (kJ/mole)	Réf.
O	m	1,9 10 ³	636 ± 105	[OIS60]
O	m	6,3 10 ⁻⁸	238	[OIS60]
O	m	6,4 10 ⁵	787 ± 29	[REE80]
Al	p	28	477 ± 63	[PAL62]
Al	p	/	544	[FOL61]
Al	p	/	544	[WAR62]
Al	p	1,36 10 ⁵	577	[CAN80]
Al	p	/	585 ± 71	[ENG70]
Al	p	/	763	[COB58]
Al	p	/	627	[COB61a]

(b) Diffusion intergranulaire : $D^b = (D^b)_o \exp(- Q/RT)$

Ion	Echantillon *	$(D^b)_o$ (cm ³ /s)	Q (kJ/mole)	Réf.
O	p	1,6 10 ⁻³	460 ± 63	[OIS60]
Al	p	8,6 10 ⁻⁴	418	[CAN80]
Al	p	/	515	[HEU70]

(c) Diffusion en surface : $D = D_o \exp(- Q/RT)$

Echantillon *	D_o (cm ² /s)	Q (kJ/mole)	Réf.
p	7,0 10 ²	314	[ROB66]
m	5,0 10 ⁵	460	[SHA68]
p	1,0 10 ⁸	535	[ROB69]
p	8,0 10 ⁸	556	[ROB69]
p	9,0 10 ²	314	[ROB69]
p	4,8 10 ⁻²	234	[PRO70]
p	1,15 10 ¹	280	[PRO70]
m	2,38 10 ⁵	397	[YEN72]
/	$D(1200^\circ\text{C}) \approx 10^{-15} - 10^{-16}$		[RAJ72]
p	1,06 10 ²	267	[MOR73]
m	1,5 10 ¹⁰	544	[MAR75]
p	4,2 10 ⁶	493	[GUP78]

* : m = monocristallin, p = polycristallin

Tableau I-3 : Coefficients de diffusion (a) en volume, (b) intergranulaire et (c) en surface dans l'alumine [DOR84].

les processus de diffusion sont fortement influencés par la présence d'impuretés ou par l'ajout de dopants. Leur incorporation dans le réseau de l'alumine, même en très faible quantité, modifie la concentration en défauts ponctuels et l'énergie d'activation des phénomènes de diffusion.

Les coefficients de diffusion en volume, aux joints de grain et en surface de l'aluminium et de l'oxygène dans l'alumine pure ou dopée, monocristalline ou polycristalline sont donnés dans le tableau I-3.

La diffusion en volume est le mécanisme qui présente la plus forte énergie d'activation. Dans le domaine de température 1100-1800°C, l'aluminium diffuse beaucoup plus rapidement que l'oxygène ($D_{Al} \gg D_{O}$). Il n'est pas encore précisé si la diffusion de l'aluminium est de type lacunaire ou interstitiel.

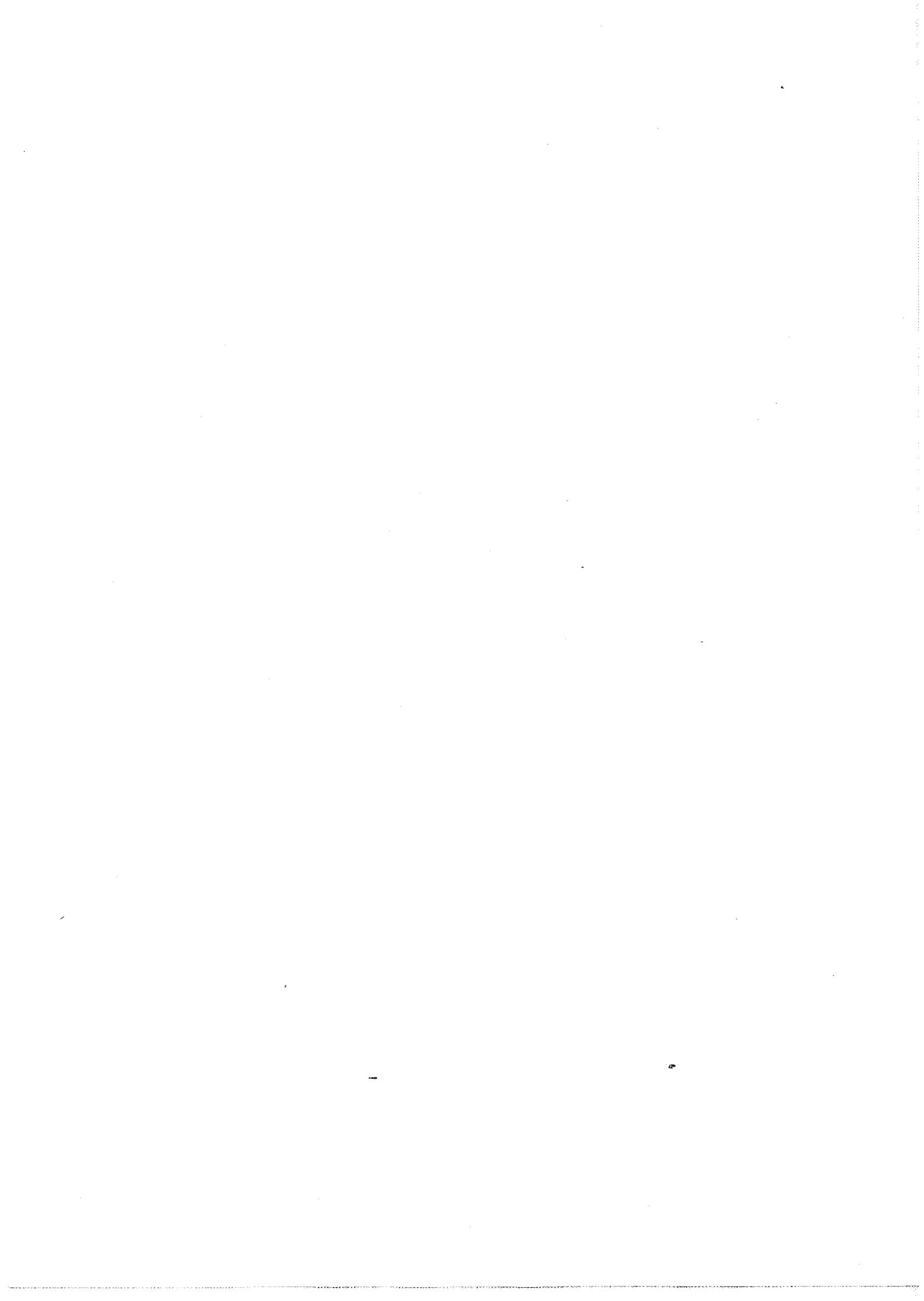
Il est généralement admis que la diffusion de l'oxygène aux joints de grain de l'alumine est très rapide (pour des conditions de température et de taille de grains "normales" : 1 à 10 μm , 1100-1800°C [HAR80]) Mais pour des granulométries plus grossières, la diffusion de l'oxygène aux joints de grain peut devenir limitante [GOR73]. Il est supposé que cette diffusion se produit par déplacement d'oxygène neutre placé en position interstitielle. Dans l'alumine polycristalline, la diffusion de l'oxygène aux joints de grain se révèle plus rapide que celle de l'aluminium en volume ou aux joints de grain; par conséquent, elle ne contrôle pas les mécanismes de transport.

La diffusion en surface présente la plus faible énergie d'activation. Mais les techniques utilisées pour la détermination des coefficients (basées sur le lissage superficiel, les sillons intergranulaires et les modèles de frittage initial) ne permettent pas d'identifier les espèces contrôlant la diffusion.

I-2-4 - Le frittage et le grossissement de grain

I-2-4-1 - Etude des différents stades du frittage

Depuis plus de 50 ans, le stade initial du frittage de l'alumine est largement étudié. Les premières études ont consisté à suivre l'évolution du rayon du cou formé entre deux sphères ou entre une sphère et un plan



[COB58], [KUC59]. Les modèles de frittage à deux sphères ont ensuite été appliqués à des comprimés de poudre dont l'évolution du retrait global est suivie [JOH63b], [BAG70], [IKE89], [HWA87], [WIL66], [RAJ73], [KES65], [KES68]. A côté de ces méthodes classiques, on trouve des méthodes appliquées en conditions anisothermes [RAJ73], [YOU70], ou intégrant l'évolution microstructurale [MOR70] ou encore les traitements subis par la poudre [IKE88].

Alors que certains auteurs proposent une cinétique de frittage contrôlée par la diffusion intergranulaire [JOH63b], [BAG70], [YOU70], [HWA87], [WIL66], [IKE89], d'autres s'accordent plutôt à attribuer au frittage initial de l'alumine une cinétique contrôlée par la diffusion en volume [COB58], [KUC59], [BAG70], [HWA87], [KES65], [KES68], [RAJ73]. Il semble établi que, dans la plupart des cas, l'oxygène diffusant très rapidement aux joints de grain, les espèces contrôlant les phénomènes de diffusion sont les lacunes ou les interstitiels cationiques. L'énergie d'activation apparente varie de 480 à 840 kJ/mole [DOR84], [JOH63b] en fonction des poudres, de leur teneur en éléments étrangers, des conditions opératoires La comparaison des différentes études ne permet pas de préciser clairement les conditions favorisant un mécanisme ou l'évolution de l'énergie d'activation Cette difficulté est liée d'une part, à l'application de modèles théoriques dans des conditions réelles bien souvent éloignées des hypothèses qui ont servi à élaborer les modèles et d'autre part, à la très forte sensibilité des mécanismes de frittage aux éléments étrangers entrant dans la composition de la poudre sous forme d'impuretés ou d'additifs de frittage.

Pour illustrer ce dernier point, on peut évoquer les différents travaux portant sur l'influence d'ajout d'oxyde de titane (TiO_2) sur le frittage de l'alumine [BAG70], [HWA87], [MIR88] dans lesquels il est montré que cet ajout, à des teneurs inférieures à sa limite de solubilité dans l'alumine, favorise la densification. Il peut augmenter l'énergie d'activation apparente et changer le mécanisme contrôlant le frittage (dans le cas de poudres de granulométrie submicronique). Le changement de mécanisme de diffusion intergranulaire en diffusion en volume dépend de la taille des particules et de la teneur en TiO_2 . Il est justifié par une différence de solubilité de cet oxyde entre la surface et le coeur de la particule. Dans le cas de petites particules, la zone intergranulaire "enrichie" en TiO_2 englobe une part importante du volume.



Le rôle de la diffusion en surface dans le frittage initial de l'alumine n'est pas clairement précisé. Alors que certains auteurs tels que PROCHAZKA et coll. [PRO70] lui attribuent la formation des cous, d'autres estiment que cette formation est due à la diffusion en volume [RAJ72], [RAJ73].

L'étude cinétique du frittage de l'alumine au cours des stades intermédiaire et final met en évidence différents mécanismes pouvant contrôler la densification. Dans les travaux les plus anciens [COB61b], [COB62], [VIN74], [PEE75], [JOH78] et [HAR80], les auteurs s'accordent à dire que le mécanisme de diffusion en volume contrôle le frittage et que l'espèce diffusant le plus lentement est l'aluminium. Plus récemment, des travaux ont mis en évidence un mécanisme de diffusion intergranulaire [BER86] pour une poudre pure (99,99 %) et un mécanisme mixte de diffusion en volume et intergranulaire pour une poudre ultra-pure (99,995 %) [ZHA87]. L'ajout de fer ou/et de magnésium favorise la diffusion intergranulaire [ZHA87].

I-2-4-2 - Le rôle de l'oxyde de magnésium sur la densification et le grossissement de grain

Depuis qu'il a été mis en évidence par COBLE [COB61b], le rôle essentiel de l'oxyde de magnésium dans le frittage de l'alumine n'est plus à démontrer. En limitant le grossissement exagéré des grains, l'ajout d'oxyde de magnésium permet de densifier l'alumine jusqu'à des valeurs proches ou égales à la densité théorique.

Pour des ajouts compris dans la gamme de solubilité de l'oxyde de magnésium dans l'alumine (la limite de solubilité de MgO dans Al₂O₃ est de 300 ppm à 1630°C et de 1400 ppm à 1830°C [ROY68]), la quantité d'oxyde ajoutée contrôle la concentration en défauts ponctuels, essentiellement les interstitiels cationiques et les lacunes anioniques, responsables des phénomènes de diffusion. En conséquence, l'oxyde favorise la densification de l'alumine [PEE75], [HAR79], [HAR80], [BER86], [ZHA87], [COB61b]. Mais il peut aussi bien aller en faveur [PEE75], [BER86], [ZHA87] qu'en défaveur [BEN83], [BEN85], [ZHA87] du grossissement de grain normal.

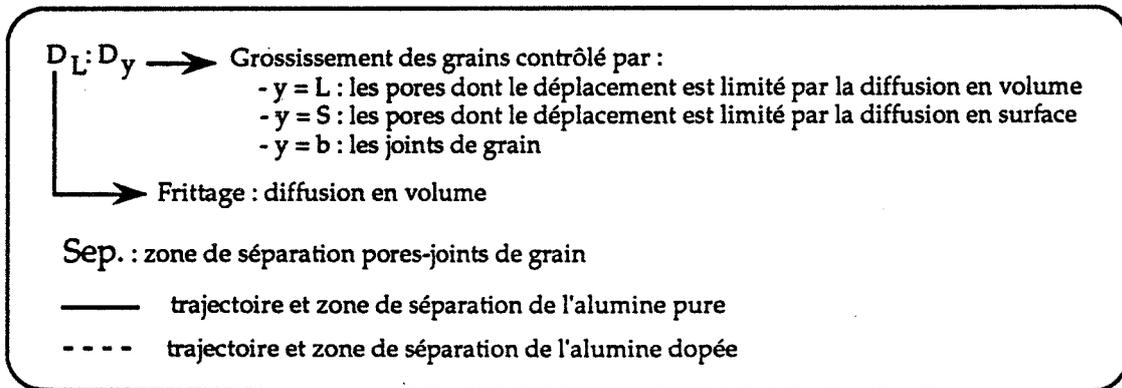
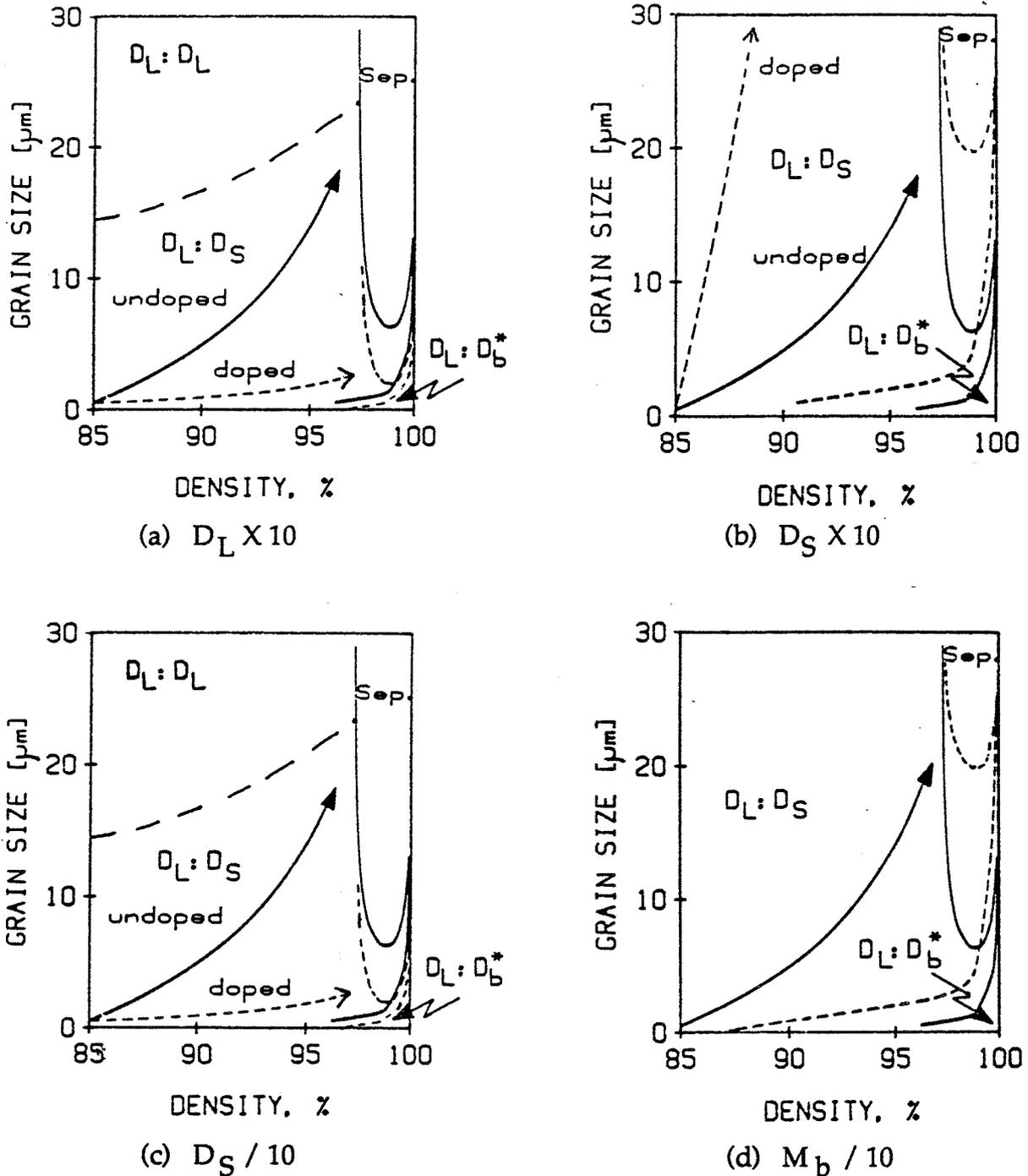


Figure I-15 : Effets de l'ajout de MgO sur le développement microstructural de l'alumine [HAR84] : augmentation des coefficients de diffusion (a) en volume D_L , (b) en surface D_S et de la diminution (c) du coefficient de diffusion en surface D_S et (d) de la mobilité des joints de grain M_b .

A l'origine du rôle de MgO sur la densification et les grossissement normal et anormal de l'alumine, quatre effets ont été proposés :

- MgO augmente les coefficients de diffusion en volume ou aux joints de grain [COB61b], [PEE75], [JOH78], [HAR79], [BER86], [HAR80],
- dans le cas de pores migrant par un mécanisme de diffusion en surface, MgO favorise la mobilité des pores en augmentant le coefficient de diffusion en surface [HEU79], [BAI85], [BER86],
- dans le cas d'une croissance de grains contrôlée par le déplacement des pores diffusant en surface, MgO diminue le coefficient de diffusion de surface [BRO82] et limite la croissance des grains,
- MgO diminue la mobilité des joints de grain et favorise l'attachement pore-joint de grain [JOR64], [HAR70], [PRE72], [BUR80], [BEN83], [BEN85], [BER86], [ZHA87], [MON79].

Dans l'hypothèse d'une densification contrôlée par la diffusion en volume et d'un grossissement de grain contrôlé par le déplacement des pores diffusant en surface, HARMER [HAR84] illustre les effets précédemment cités sur des cartes de développement microstructural. Ces cartes, établies pour une température de 1600°C, visualisent (fig. I-15) :

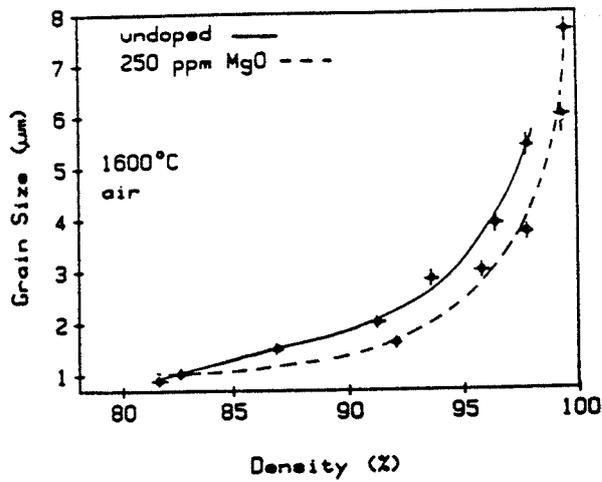
- les domaines de prédominance de paires de mécanismes de densification et de grossissement de grain repérées par une paire de coefficients de diffusion $D_L : D_y$. D_L indique un frittage par diffusion en volume et D_y un grossissement de grains contrôlé par le déplacement des pores limité par la diffusion en volume ($y = L$) ou en surface ($y = s$) ou par le déplacement des joints de grain ($y = b$),

- la zone de séparation pores-joints de grain (Sep.) à l'origine du grossissement anormal,

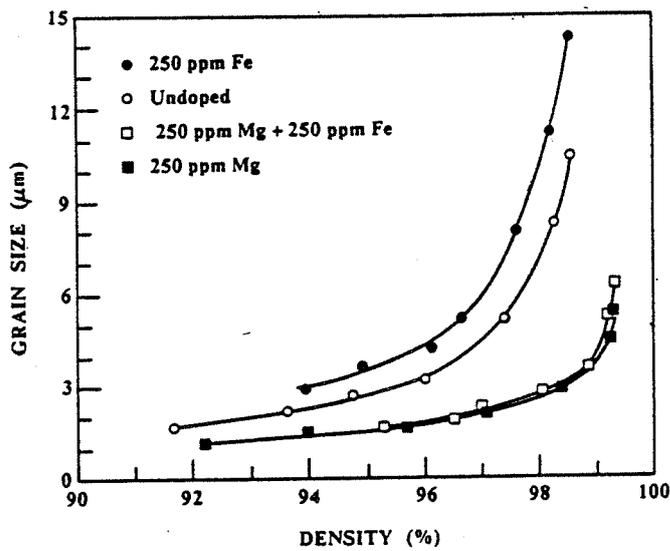
- et la trajectoire de frittage taille de grain-densité (flèche) décrivant l'évolution microstructurale associée à la densification.

L'ajout de MgO se traduit par une modification de la trajectoire de frittage et de la zone de séparation pores-joints de grain.

De nombreuses études quantitatives du grossissement de grain de l'alumine en présence de MgO ont été menées. Mais nous nous limiterons à exposer les travaux récents de l'équipe de HARMER [BEN83], [BEN85], [BER86], [ZHA87] qui apportent d'importantes précisions sur le rôle de l'oxyde de magnésium ajouté à des teneurs inférieures à la limite de solubilité.



(a) Alumine pure à 99,99% frittée à 1600°C sous air [BER86].



(b) Alumine pure à 99,995% frittée à 1620°C sous azote [ZHA87].

Figure I-16 : Influence de l'ajout de MgO et de FeO sur la trajectoire taille de grains = f(densité) caractérisant le développement microstructural au cours du frittage de l'alumine.

Dans le cas d'une alumine dense, les cinétiques de grossissement de grain obéissent à une loi de type cubique :

$$G^3 - G_0^3 = K t$$

G = taille de grains,
G₀ = taille de grains initiale,
t = temps,
K = constante.

Le grossissement de grain est contrôlé par le déplacement des joints de grain freiné par des impuretés en solution solide ségrégeant préférentiellement aux joints de grain. L'ajout de MgO diminue la mobilité du joint de grain, atténue le grossissement normal et inhibe le grossissement anormal. L'effet de MgO est accentué par la pureté de la poudre.

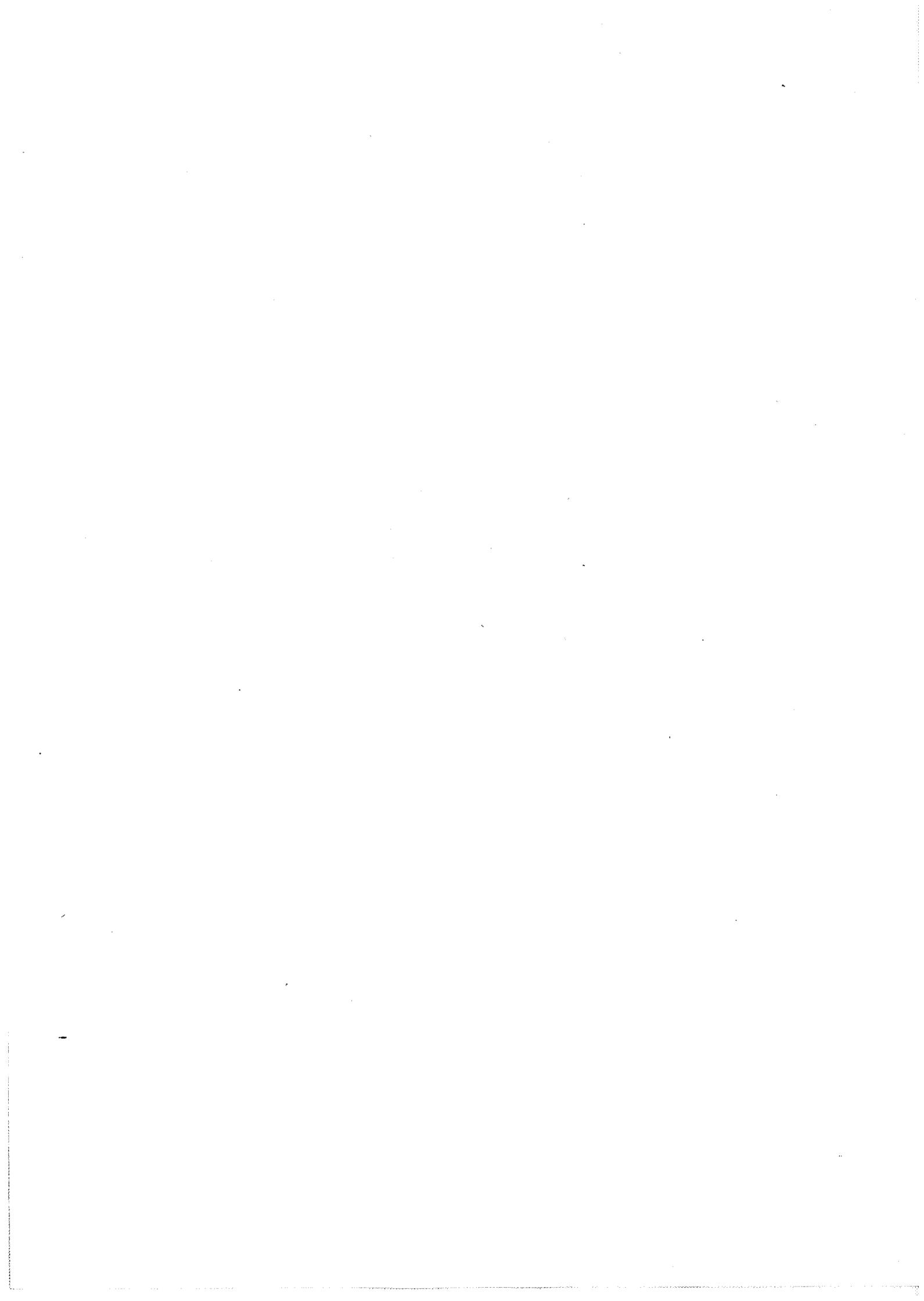
Au cours du frittage de l'alumine (échantillons non denses), la mobilité des joints de grain est contrôlée par le déplacement des pores diffusant en surface. Les lois cinétiques du grossissement sont de la forme :

$$\frac{dG}{dt} = \frac{C D_s}{G^3 (1-\rho)^{4/3}}$$

C = constante,
D_s = coefficient de diffusion en surface,
ρ = densité.

L'effet de l'ajout de MgO dépend de la pureté de la poudre.

Dans le cas de poudres "pures" (99,99 %), MgO modifie les cinétiques du grossissement sans changement du mécanisme. L'augmentation du coefficient de diffusion en surface consécutive à l'ajout de MgO favorise le grossissement normal. PEELLEN [PEE75] avait justifié ceci plus simplement par une diminution du nombre de pores freinant le joint de grain associé à l'ajout de MgO. De même, l'augmentation du coefficient de diffusion en volume permet une meilleure densification en présence de MgO. Les deux effets se "compensent", la trajectoire taille de grain-densité caractérisant le frittage se voit peu affecté par l'ajout de MgO (fig. I-16-a). Ceci avait également été observé par ailleurs [BUR80], [SHA86a]. Dans ce cas, le rôle de MgO est essentiellement attribué à une diminution de la mobilité des joints de grain favorisant l'attachement pores-joints de grain. En 1980,



HARMER [HAR80] avait associé cette inhibition du grossissement anormal de l'alumine en présence de MgO à l'augmentation de la mobilité des pores résultant de leur plus petite taille.

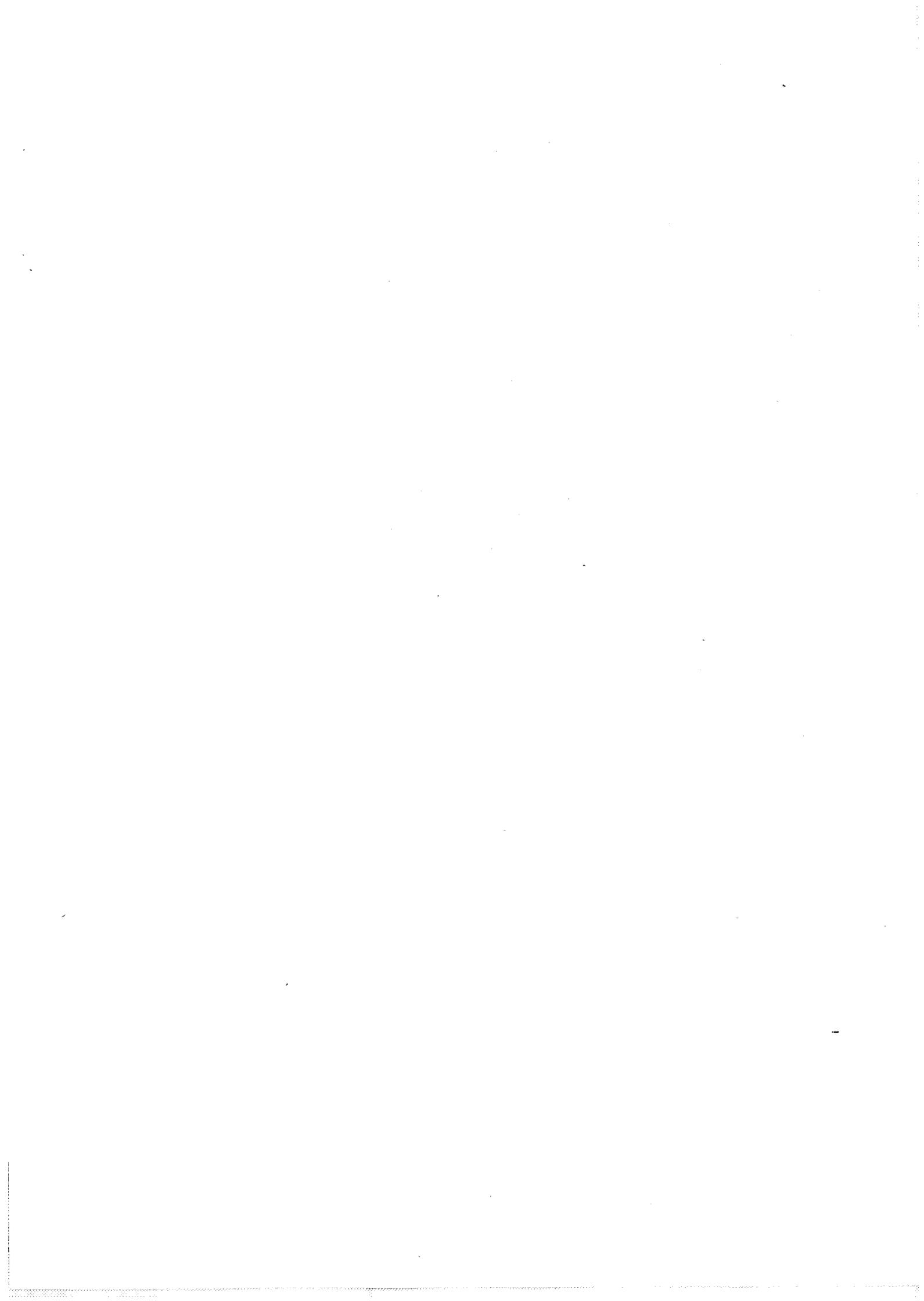
Dans le cas de poudres ultrapures (99,995 %), l'ajout de MgO diminue fortement la mobilité des joints de grain. Le grossissement de grain est contrôlé par le déplacement des joints. Il obéit à une loi cinétique de type cubique. Le mécanisme est identique à celui d'une alumine dense et le grossissement normal est défavorisé. Les effets cumulés d'un faible grossissement et d'une forte densification se traduisent par une modification importante de la trajectoire taille de grain-densité (fig. I-16-b).

Au-delà de la limite de solubilité, le magnésium en excès, présent sous forme de phase spinelle ($MgAl_2O_4$) aux joints de grain et aux points triples, limite la densification et la croissance des grains [PEE75]. Pour une alumine dense, le grossissement de grain est limité par la mobilité des inclusions de phase spinelle riche en magnésium [MOC73].

De nombreux travaux sont encore menés pour préciser les mécanismes de l'intervention de l'oxyde de magnésium notamment dans le développement des grains anormaux.

Le grossissement anormal est caractérisé par la croissance exagérée de certains gros grains au détriment des grains plus fins de la matrice. Dans le cas de l'alumine, ce phénomène se traduit plutôt par l'apparition de grains allongés de forme anisotrope que par celle de gros grains équiaxes. Très souvent, ces grains allongés présentent des joints de grain parallèles à leur axe longitudinal parfaitement plans [BEN83], [HAR88]. Ces joints sont parfois qualifiés de joints de grain "facettés". Pour reprendre la terminologie proposée par SONG et COBLE [SON90a], on peut distinguer, parmi ces grains, ceux qui sont très allongés et que l'on qualifie de "grains à l'aspect de lattes" (lath-like grains ou plate-like grains en anglais) de ceux moins allongés et désignés par le terme de "grains à l'aspect de plaquettes" (platelet grains en anglais).

La morphologie de ces grains à l'aspect de lattes (et également de plaquettes) ainsi que les angles dièdres observés entre les joints de grain égaux ou très proches de 180° [HAN89] suggèrent la présence d'une phase vitreuse et liquide à la température du frittage [BEN85], [KOO62]. Les

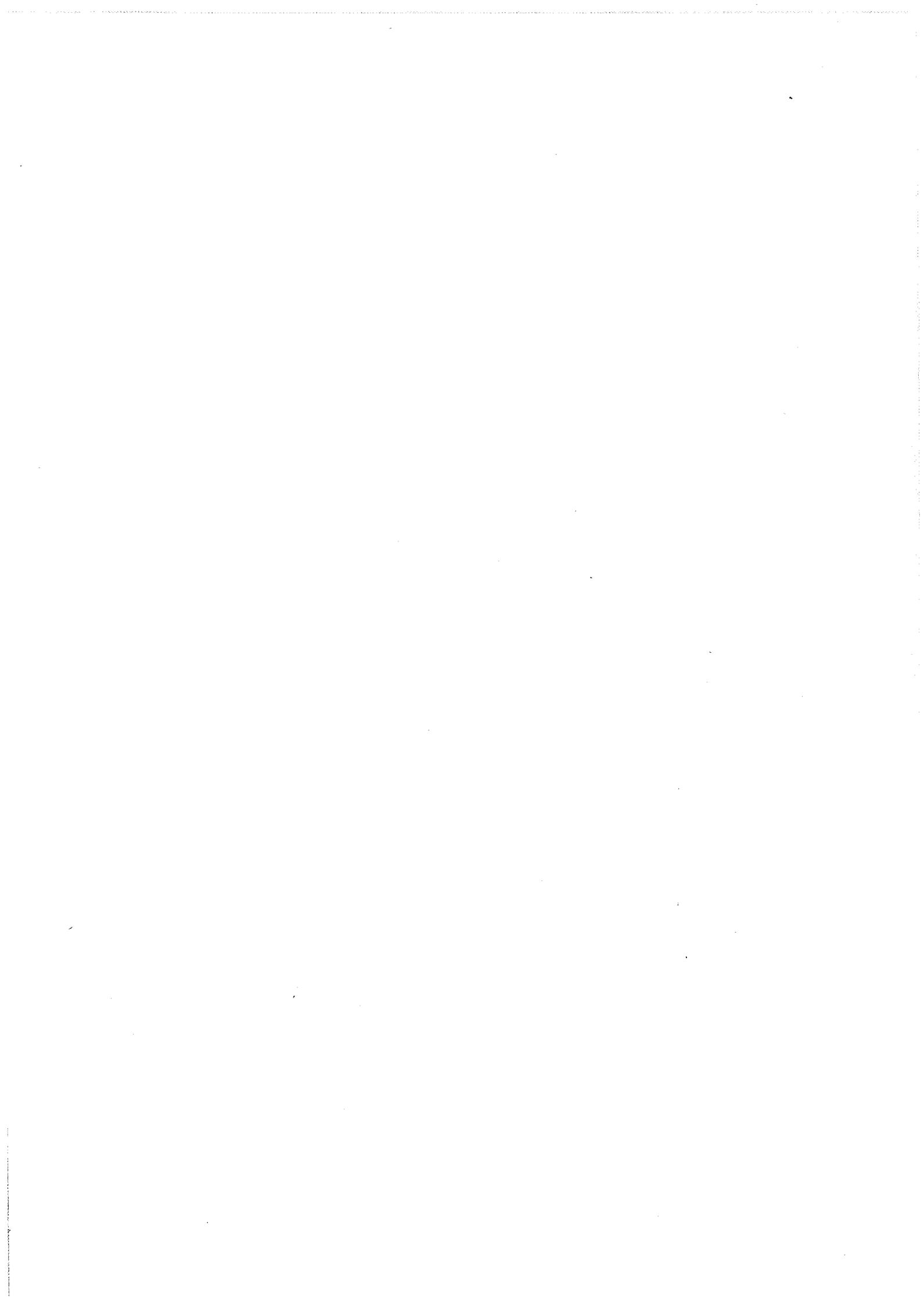


travaux de KAYSER et coll. [KAY87], de HANSEN et coll. [HAN83] et de SONG [SON90b] confirment cette suggestion. Les poudres de bonne pureté (> 99,8 %) contiennent suffisamment d'impuretés pour provoquer l'apparition d'une phase vitreuse formée essentiellement d'alumine, de silice et de chaux [HAN83], [HAN89]. La distribution de la phase liquide dans la microstructure dépend des conditions de mouillage des joints de grain (donc de leur énergie de surface) et de la fraction volumique de liquide [SHA86b].

On justifie généralement l'anisotropie importante des grains sous forme de lattes par un mouillage préférentiel des faces à faible énergie de surface et par un ralentissement de la migration des joints de grain par une phase liquide [KAY87]. Il en résulte que les joints de grain aux extrémités des grains allongés et qui ne sont pas mouillés par une phase liquide migrent rapidement et les grains développent des faces planes de type (0001) avec un film continu de phase vitreuse. Une étude de SONG et coll. a montré que la formation de grains sous forme de lattes impose la présence de couples d'impuretés, tels que $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ ou $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$, dont les cations répondent à des critères de valence et de taille : un cation ayant une valence supérieure à celle de Al^{3+} et l'autre une valence inférieure, un cation ayant un rayon ionique supérieur à celui de Al^{3+} et l'autre un rayon ionique inférieur [SON90a].

Pour justifier le rôle de l'oxyde de magnésium dans le développement des grains anormaux, on trouve plusieurs hypothèses :

- MgO ségrège préférentiellement aux joints de grain pauvres en calcium et de grande mobilité (joints de grain "spéciaux") . Ainsi, il réduit la différence de mobilité entre ces joints "spéciaux" et les joints de grain "généraux" riches en calcium et peu mobiles [BEN83],
- MgO affecte de façon plus importante la mobilité des joints de grain "purs" que celle des joints de grain "impurs" [BEN83], [BEN85]. De ce fait, en piégeant les joints de grain non mouillés par la phase vitreuse, MgO diminue la différence de mobilité entre les différents joints de grain et il stabilise ainsi la microstructure [HAR88], [BAT89],
- MgO limite les effets dûs aux inhomogénéités chimiques en augmentant la solubilité des impuretés telles que Si^{4+} . Il réduit ou même élimine la phase liquide [HAN89],
- MgO modifie le pouvoir mouillant de liquide à base de silicates sur l'alumine [SPR80]. Cette hypothèse semble mise en doute par les travaux de SONG et coll. [SON90b] qui observent des grains anormaux



parfaitement mouillés par une phase liquide aussi bien dans une alumine non dopée que dans une alumine dopée avec MgO.

Bien entendu, la quantité d'oxyde de magnésium ajoutée doit être suffisante pour pouvoir contrebalancer les effets des impuretés et prévenir le grossissement anormal [SON90a]. La dispersion de cet oxyde dans l'alumine doit être optimale. On préférera l'ajout de précurseurs à l'incorporation directe d'oxyde de magnésium [COH84].

I-2-5 - La transformation de phase alumine γ \rightarrow alumine α au cours du frittage

Pour favoriser leur frittabilité, des poudres fines et faiblement agglomérées sont souvent recherchées. Dans la production industrielle d'alumine, ceci peut être atteint en limitant la calcination des poudres. Mais dans ce cas, les poudres obtenues sont souvent constituées d'un mélange de phase stable α et de phase de transition γ .

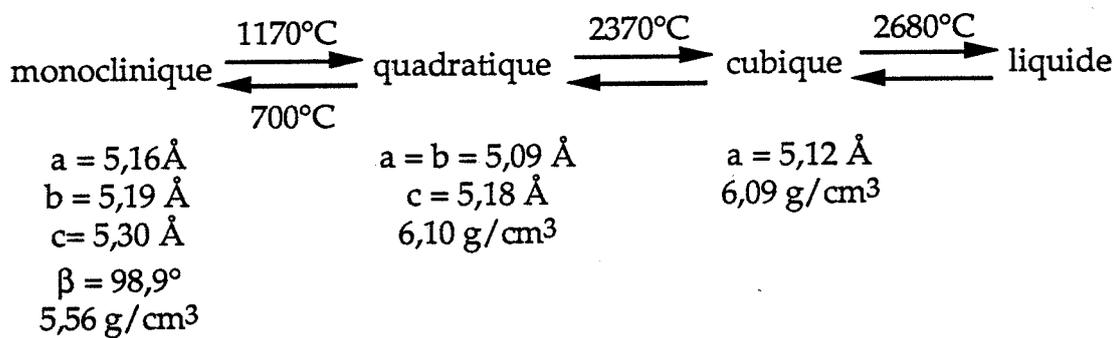
Avec leurs particules très fines, les aluminés de transition présentent des vitesses de frittage élevées à basse température mais leur transformation en phase α s'accompagne d'une forte chute de cette vitesse [BAD76], [RAM84]. La formation de l'alumine α se produit par la nucléation et la croissance de colonies individuelles constituées d'alumine α et de pores intermêlés [BAD76], [DYN82]. Cette porosité piégée dans les grains d'alumine α est difficile à éliminer même à haute température (1600°C) [BAD76], [KUM85]. Sa formation peut être limitée par de faibles vitesses de chauffage pendant la transformation [KRE84]. La transformation de phase est influencée par l'ajout d'oxyde ferrique [DYN84b], de particules d'alumine α [KUM85], [SHE88] ou de particules d'alumine γ [MCA86]. Ces ajouts modifient les cinétiques de transformation [KUM85], [DYN84b], [SHE88] et le frittage à basse température (1200°C) de l'alumine issue de la transformation conduit à un matériau dense et présentant une microstructure fine [KUM85]. Les traitements mécaniques de l'alumine γ favorise sa transformation [DYN82]. Lors du frittage d'un compact d'alumine γ , l'augmentation de la vitesse de chauffage s'accompagne de celle de la température de transformation et d'une meilleure densification [RAM84]. Bien que la phase γ soit bénéfique à la frittabilité d'une poudre d'alumine (définie

comme le rapport : densité frittée/densité à vert), la faible densité à vert associée à une forte teneur de cette phase limite sa densité frittée [KRE84].

I-3 - La zircone

I-3-1 - Rappels généraux sur la zircone

La zircone présente trois variétés polymorphiques : les formes monoclinique, quadratique et cubique qui sont stables dans certains domaines de température :



La transformation monoclinique-quadratique a retenu l'attention de nombreux chercheurs. Cette transformation présente les caractéristiques suivantes :

- elle se déroule dans un domaine assez large de température (1000-1170°C), elle est réversible et elle est toujours associée à une hystérésis,
- elle est de type martensitique, elle s'effectue sans diffusion d'atomes en dehors de la maille élémentaire ; il s'agit seulement d'un réarrangement de la structure atomique et d'une modification des longueurs de liaison,
- elle s'accompagne d'une augmentation de volume au refroidissement (3 à 5 %), cet "accident thermique" est responsable de la non tenue à la cuisson des pièces en zircone pure.

Pour exploiter pleinement les propriétés de la zircone (température de fusion élevée, résistance chimique, conductivité ionique et électrique, résistance mécanique ...), il est nécessaire de stabiliser à température ambiante les formes haute température de la zircone. Ceci est assuré par l'ajout d'oxydes stabilisants (Y_2O_3 , MgO , CaO ...) qui permettent, en fonction de leurs teneurs, d'obtenir une zircone totalement stabilisée sous sa forme cubique ("Cubic Stabilized Zirconia" CSZ), ou une zircone partiellement stabilisée constituée d'une dispersion de particules de phase

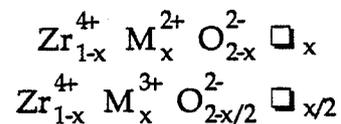


quadratique dans une matrice de phase cubique ou monoclinique ("Partially Stabilized Zirconia" PSZ) ou encore une zircone entièrement formée de particules quadratiques métastables ("Metastable Tetragonal Zirconia" MTZ ou "Tetragonal Zirconia Polycrystals" TZP).

La stabilisation de la zircone quadratique à température ambiante n'est pas encore clairement élucidée. Plusieurs explications sont proposées.

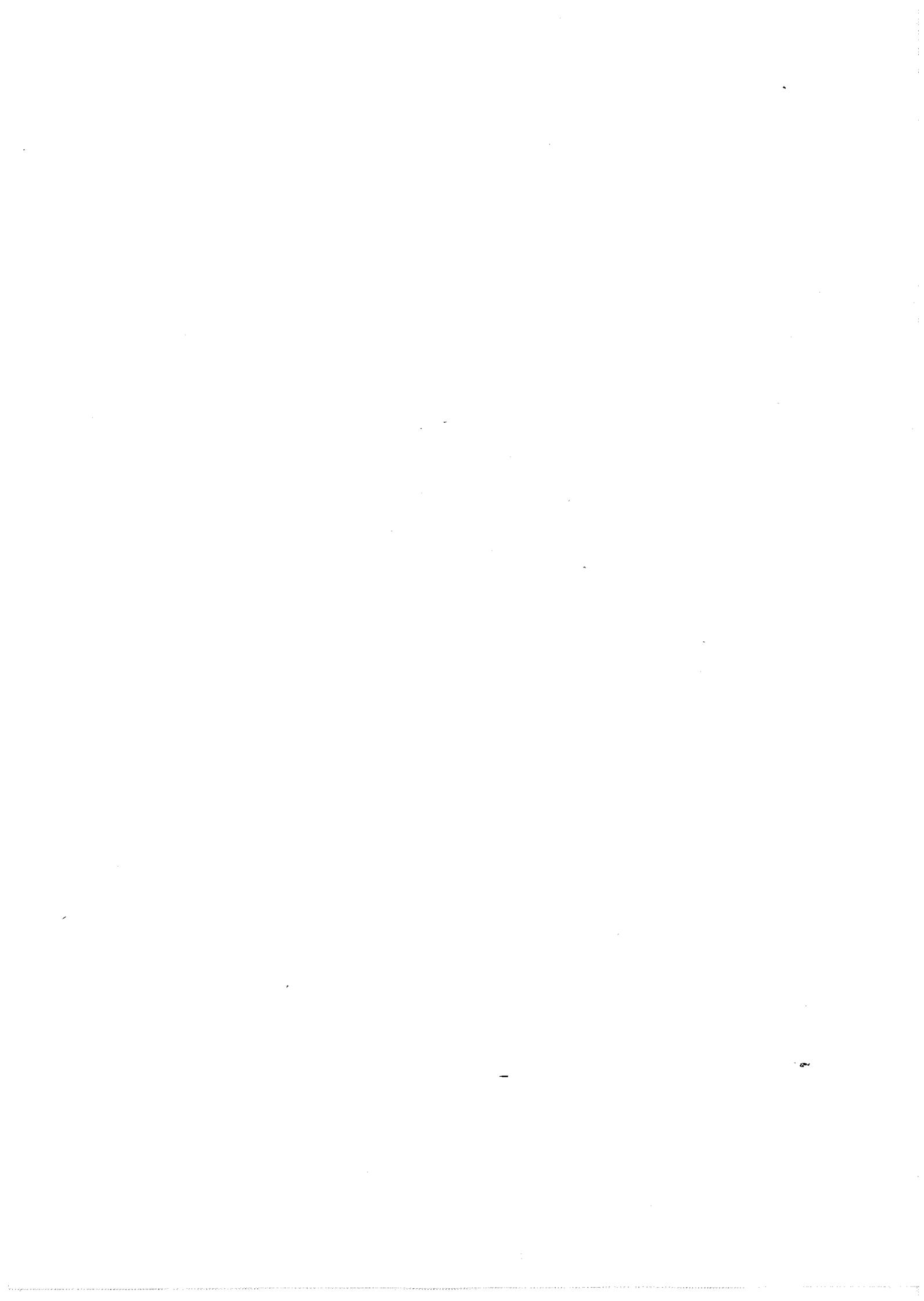
- influence de la taille des particules : pour les cristallites de petite taille, le bilan énergétique de la transformation quadratique monoclinique favorise, à température ambiante, la formation de phase quadratique. Le terme d'énergie de surface, opérant dans le sens opposé au terme d'énergie volumique joue un rôle prépondérant,
- influence de la similitude structurale entre les phases amorphe et quadratique de la zircone,
- influence des contraintes de réseau,
- influence des impuretés anioniques.

Dans le cas de zircone stabilisée par des oxydes de métaux bivalents MO ou trivalents M_2O_3 , les cations M^{2+} et M^{3+} sont localisés en substitution sur des sites zirconium et la compensation de charge est assurée par la formation de lacunes anioniques \square :



Pour ses bonnes performances mécaniques (résistance mécanique, haute ténacité, résistance à l'usure), sa résistance à la corrosion ou aux chocs thermiques, ses propriétés de conduction ionique et électronique, la zircone stabilisée trouve de nombreuses applications :

- céramiques thermomécaniques,
- élément chauffant,
- électrodes (cathode pour torches à plasma, production de courant provoqué par le passage à grande vitesse d'un gaz ionisé à travers un champ magnétique),
- électrolyte (production d'hydrogène), pile à combustible (fuel cell), capteur à oxygène,
- barrière thermique,
- ...



I-3-2 - Méthodes d'élaboration

La zircone pure peut être obtenue directement à partir des minerais : le zircon (ZrO_2-SiO_2) et la baddeleyite (ZrO_2) ou bien à partir de précurseurs.

La purification des minerais fait appel à plusieurs procédés industriels [STE86] :

- décomposition thermique du zircon en présence de carbone ou dans un arc à plasma,
- décomposition chimique du zircon ou de la baddeleyite par carbochloruration,
- décomposition alcaline du zircon ou de la baddeleyite,
- fusion du zircon en présence de chaux .

L'élaboration de zircone à partir de précurseurs minéraux, organiques ou organométalliques fait intervenir des réactions en phase gazeuse :

- hydrolyse en phase vapeur du tétrachlorure de zirconium $ZrCl_4$ (méthode au chalumeau),

ou en phase liquide :

- traitement d'une solution atomisée dans un réacteur de couplage induction-plasma,
- précipitation d'hydroxydes, à l'état de gels amorphes, à partir de sels de zirconium tels que le tétrachlorure ou l'oxychlorure de zirconium suivie d'une pyrolyse,
- hydrolyse d'alcoolates (butoxyde tertiaire de zirconium, isopropoxyde de zirconium) ou d'alkoxydes suivie d'une décomposition thermique ou hydrolytique,
- décomposition thermique de sels d'acides carboxyliques (oxalates, formiates, acétates, tartrates, citrates).

Le plus fréquemment, l'incorporation d'yttrium dans le réseau de la zircone se fait par des réactions en phase solide :

- traitement thermique d'un mélange de zircone et d'oxyde d'yttrium,

ou en phase liquide :

- traitement thermique d'un brouillard formé par nébulisation d'un mélange d'oxychlorure de zirconium et de nitrate d'yttrium,

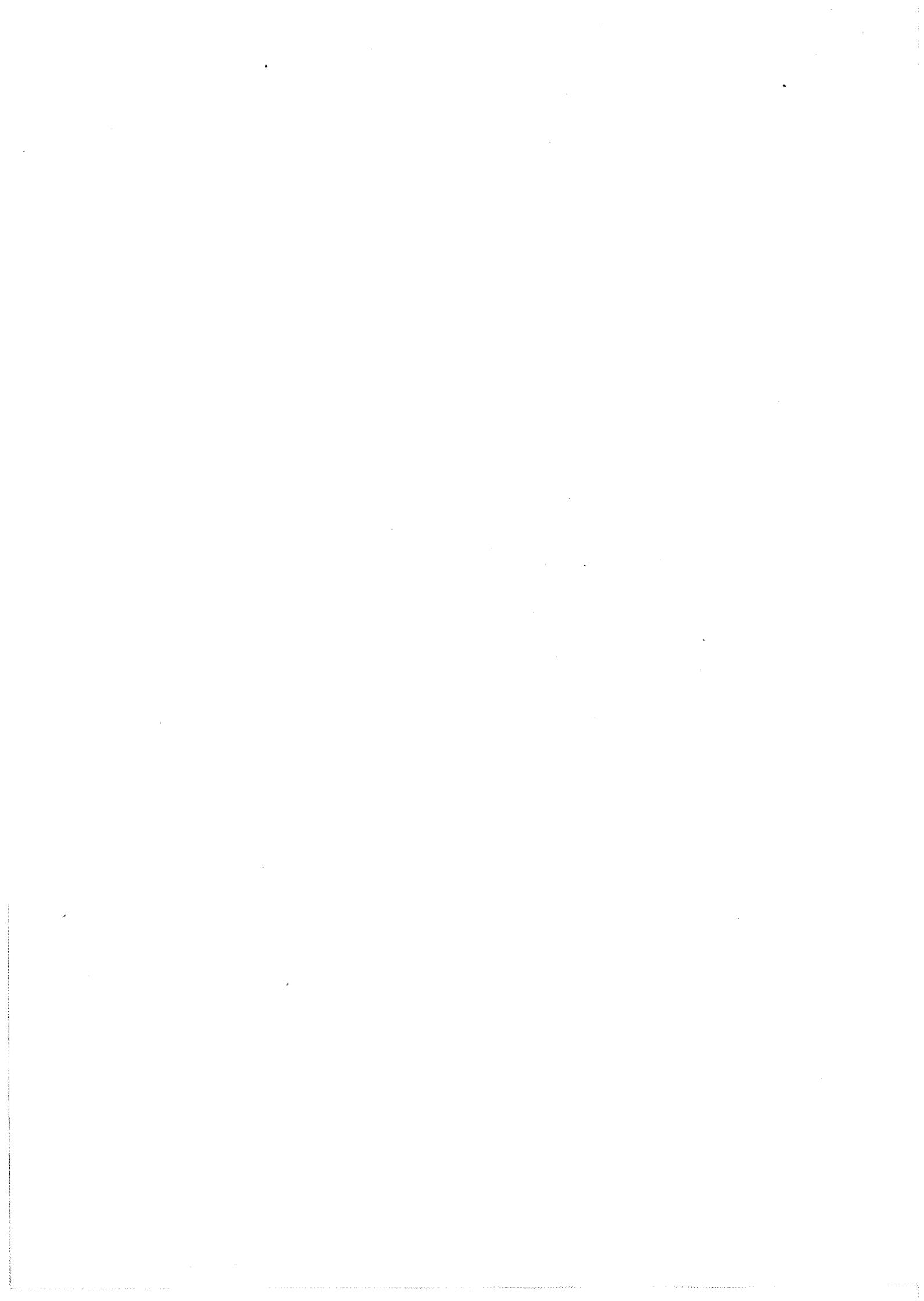


- neutralisation de solutions aqueuses de sels de zirconium et d'yttrium conduisant à la formation gels amorphes d'hydroxydes suivie d'un traitement thermique,
- cohydrolyse d'un alcoxyde de zirconium et d'un alcoxyde d'yttrium en solution dans l'alcool,
- pyrolyse de sels complexes d'acides carboxyliques.

I-3-3 - Frittabilité

La frittabilité des poudres de zircone est étroitement liée :

- à leur procédé d'élaboration [SMI86], [VAN84], [ROO84], [DIS89], [DUR89],
 - aux conditions opératoires mises en oeuvre au cours de l'élaboration telles que :
 - la nature des précurseurs,
 - les conditions de lavage [PAM83], [GUO89], [REA90], [HAB79], de séchage [ROO84], [GUN89] ou de calcination [RIN89], [HAB79] des gels ou des précipités,
 - les conditions d'atomisation (dans le cas de procédés par pyrolyse de spray [DUB89]),
 - les conditions de broyage des poudres [SIM87],
- qui déterminent :
- leurs caractéristiques granulométriques et morphologiques,
 - et de façon indirecte, les caractéristiques des compacts obtenus par leur mise en forme (distribution de porosité, empilement des particules, ...).



CHAPITRE II

Techniques expérimentales

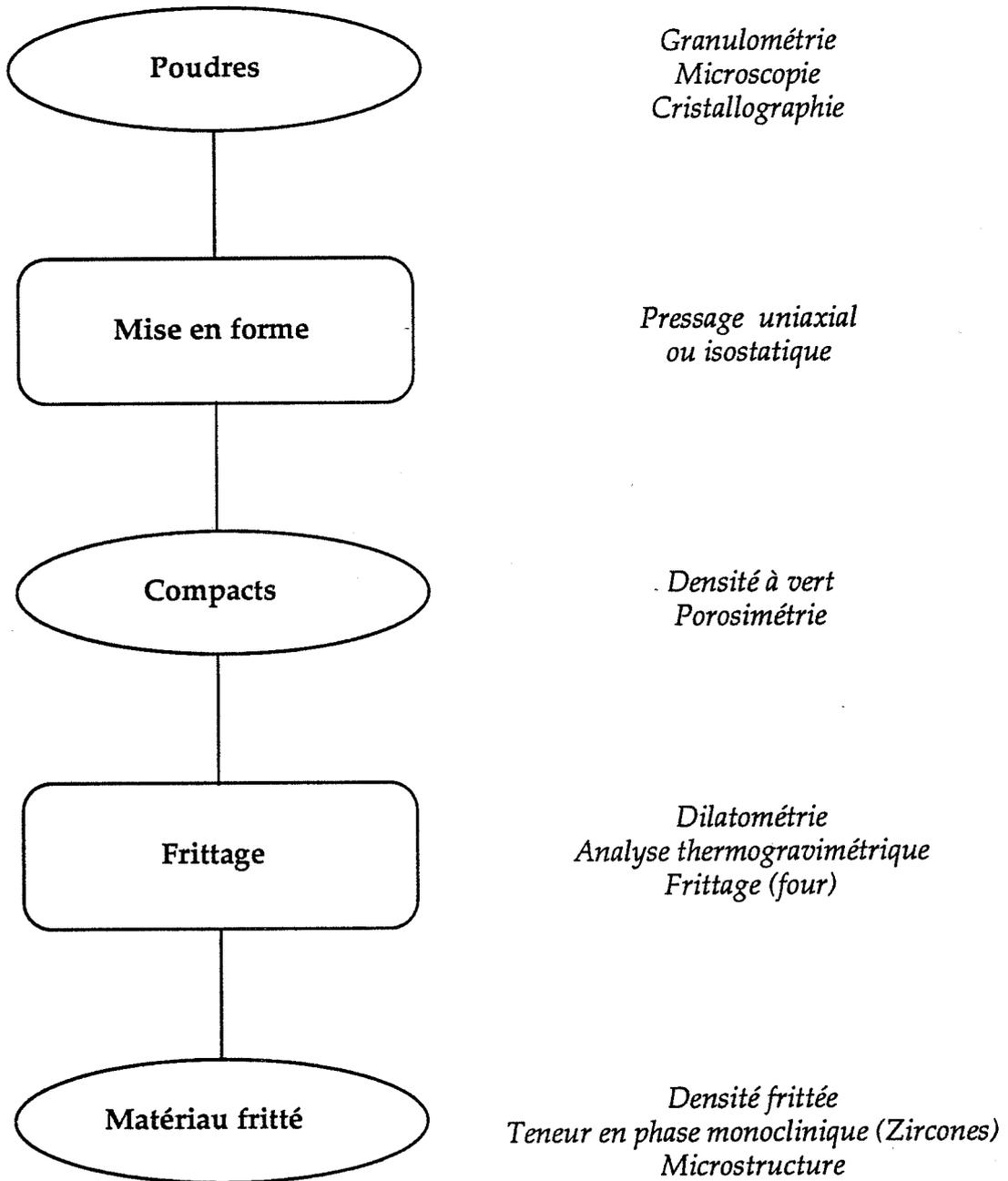


Figure II-1 : Techniques expérimentales utilisées.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La figure II-1 présente les différentes techniques expérimentales utilisées dans ces travaux.

II-1 - Caractérisation des poudres

II-1-1 - Etude cristallographique par diffraction des rayons X

Cette technique permet l'analyse des phases cristallographiques en présence dans la poudre. Les spectres de diffraction des rayons X sont effectués à l'aide d'un diffractomètre à compteur linéaire SIEMENS D500 couplé à un ordinateur (DIGITAL PDP11-23) qui assure la rotation automatique du goniomètre, l'enregistrement et l'exploitation des données (calcul de la position des pics, de la distance interréticulaire correspondante, de leurs intensités surfaciques et de leurs hauteurs). Le générateur de rayons X possède un tube scellé à anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$).

Outre l'identification des phases, cette technique permet de déterminer les pourcentages des phases monoclinique et quadratique présentes dans la zircone. La fraction volumique de la phase monoclinique V_m est évaluée par [FIL87] :

$$V_m = \frac{C [I(11\bar{1})_m + I(111)_m]}{C [I(11\bar{1})_m + I(111)_m] + I(111)_q}$$

$I(hkl)_i$: intensité surfacique du pic (hkl) de la phase i (m = monoclinique, q = quadratique).

C : coefficient dépendant des intensités théoriques des raies considérées et du rayonnement utilisé = 1,381.



II-1-2 - Caractérisation granulométrique

Deux techniques ont permis la caractérisation granulométrique des poudres. Pour les poudres de zircone élaborées par des voies expérimentales, la granulométrie laser a été utilisée. La caractérisation des poudres commerciales d'alumine et de zircone, effectuée par les fournisseurs, est basée sur la sédimentation des particules par gravité (Sédigraph).

II-1-2-1 - La granulométrie laser

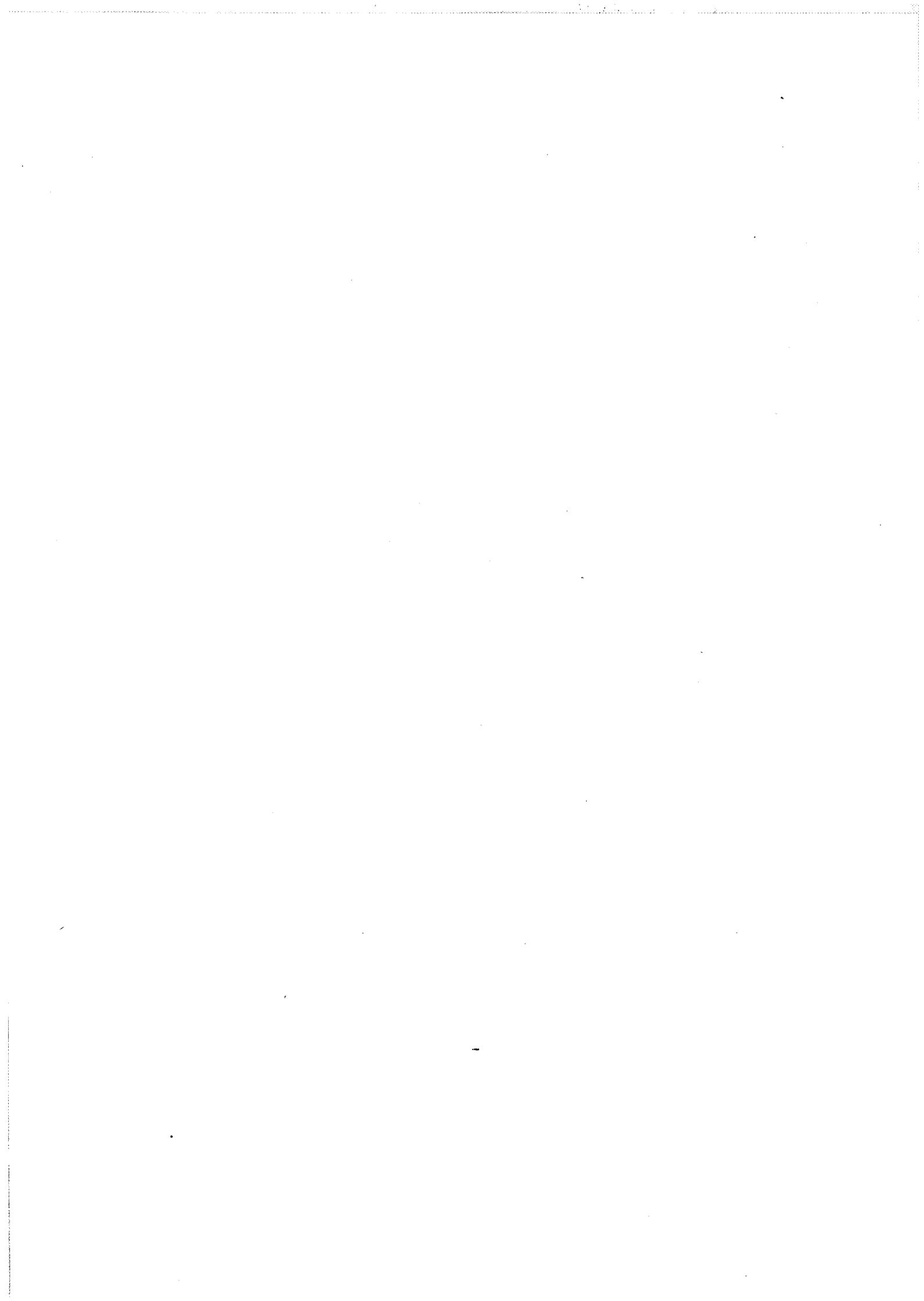
Le granulomètre à laser MALVERN 2200/3300 permet d'accéder à la distribution en taille de particules comprises entre 2 et 200 μm .

La mesure est basée sur le phénomène de diffraction d'une onde électromagnétique cohérente et monochromatique par le contour de particules en suspension dans un liquide.

L'appareil utilisé est composé :

- d'un laser à gaz hélium-néon émettant un faisceau de longueur d'onde $\lambda = 0,63 \mu\text{m}$,
- d'une cellule porte-échantillon à faces parallèles et transparentes contenant la suspension à analyser maintenue sous agitation,
- d'un ensemble de détecteurs photoélectriques recueillant l'intensité de chaque anneau de diffraction,
- d'un microordinateur permettant le traitement des données (calcul à partir d'une méthode analytique de la distribution donnant l'image de diffraction la plus proche de celle obtenue par diffraction du faisceau).

Pour effectuer les mesures, une préparation préalable de la poudre n'est pas nécessaire. Elle est rajoutée dans la cellule contenant le liquide dispersif (solution de phosphate de sodium, alcool ...) quelques secondes avant la mesure qui est très rapide (< 1 min).



II-1-2-2 - La sédimentation

Le Sédigraph utilise le principe de la loi de Stokes qui lie la vitesse de sédimentation d'une particule dans un liquide à la taille de cette particule, tenant compte de la densité du solide, de la viscosité et de la densité du liquide. Les concentrations des particules d'une taille donnée sont obtenues en comparant l'intensité d'un faisceau de rayons X avant et après le passage au travers de la cellule dans laquelle se déroule la sédimentation.

Avant la mesure, la poudre est dispersée dans une solution aqueuse contenant des dispersants (dispergine, phosphate de sodium ...).

II-1-3 - Caractérisation morphologique

II-1-3-1 - Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'examen de la morphologie des poudres est réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM 840. Les échantillons sont préparés :

- par dépôt direct de poudre sur un support,
- ou par dispersion de la poudre dans un milieu liquide, dépôt d'une goutte de suspension sur le support et évaporation du liquide.

Dans les deux cas, les échantillons sont métallisés superficiellement à l'or ou à l'or-palladium.

II-1-3-2 - Microscopie électronique en transmission (MET)

Pour les poudres très fines ou pour un examen plus poussé de la morphologie des particules, une observation des poudres à l'aide d'un microscope électronique en transmission (JEOL 100C - 100 KV ou HITACHI H800 - 200 KV) a été réalisée. La préparation des échantillons s'effectue par dispersion de la poudre dans de l'alcool, dépôt d'une goutte de suspension sur une grille porte-objet revêtue d'un film de carbone et évaporation du liquide.



II-2 - Mise en forme des échantillons

Les échantillons (appelés compacts ou comprimés) sont obtenus par compression. La pression maximale utilisée est 400 MPa.

Deux protocoles de compression ont été mis en oeuvre :

- pour les poudres de zircone élaborées par pyrolyse d'acétates : compression uniaxiale double effet de la poudre dans une matrice (cylindrique ou parallélépipédique),

- pour les autres poudres plus fines et pour éviter les problèmes de grippage : compression uniaxiale double effet de la poudre dans une matrice (cylindrique ou parallélépipédique) à une pression suffisante pour assurer la cohésion du compact suivie d'un pressage isostatique à plus haute pression.

Des compacts parallélépipédiques et cylindriques sont préparés respectivement pour l'analyse dilatométrique et les frittages dans le four Pyrox. Leurs dimensions sont voisines de :

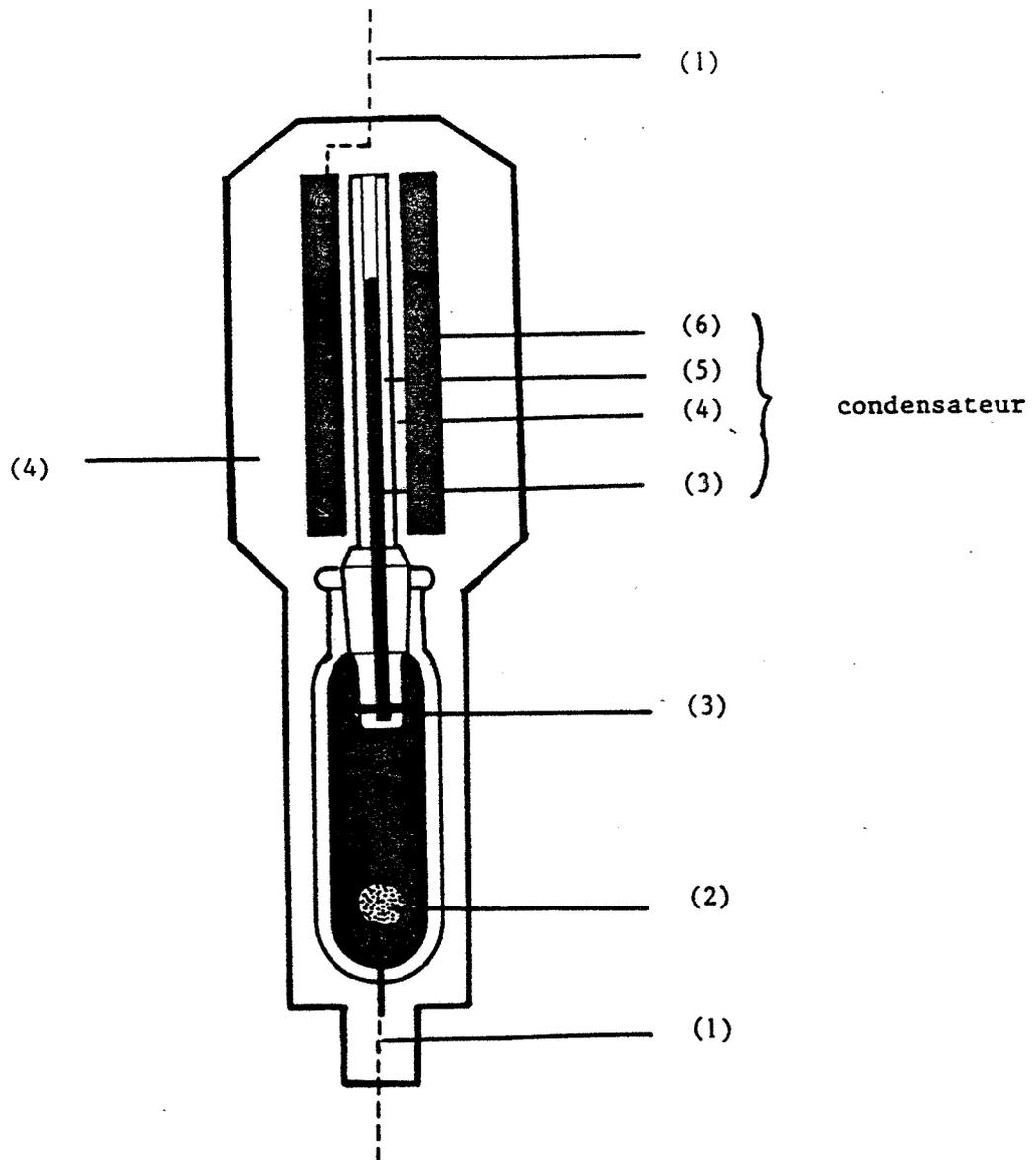
- parallélépipèdes : longueur : 10 mm, largeur : 9 mm, épaisseur : 5 mm
- cylindres : diamètre : 20 mm, épaisseur : 9 mm.

II-3 - Caractérisation des compacts avant frittage

II-3-1 - Densité à vert

La densité à vert d'un compact est estimée à partir de sa masse et de ses dimensions. Elle est exprimée en valeur absolue ou relative par rapport à la densité théorique de l'alumine (3,98) ou de la zircone yttrée à 3 mole% (6,09).

En tenant compte de l'écaillage éventuel du compact et de la légère distorsion possible au cours du pressage isostatique, la précision de cette détermination est évaluée à 1 % et 3 % respectivement pour les compacts cylindriques et parallélépipédiques.



- (1) contact électrique
- (2) échantillon
- (3) mercure

- (4) huile diélectrique
- (5) paroi du capillaire
- (6) cylindre métallique

Figure II-2 : Porosimètre au mercure : Cellule de mesure.

II-3-2 - Porosimétrie au mercure

La distribution en taille des pores dans le compact est déterminée par porosimétrie au mercure dont le principe est basé sur la pénétration d'un liquide (le mercure) dans un capillaire qui est liée d'une part à la forme et aux dimensions du capillaire et d'autre part à la tension superficielle du liquide et de la pression que l'on exerce sur ce dernier. L'équation de WASHBURN donne la relation entre la pression P du mercure et le rayon r des pores (supposés cylindriques) :

$$r = \frac{-2 \sigma \cos \theta}{P}$$

σ : tension de surface du mercure = (0,485 Nm⁻¹)

θ : angle de mouillage du mercure = 141,3°

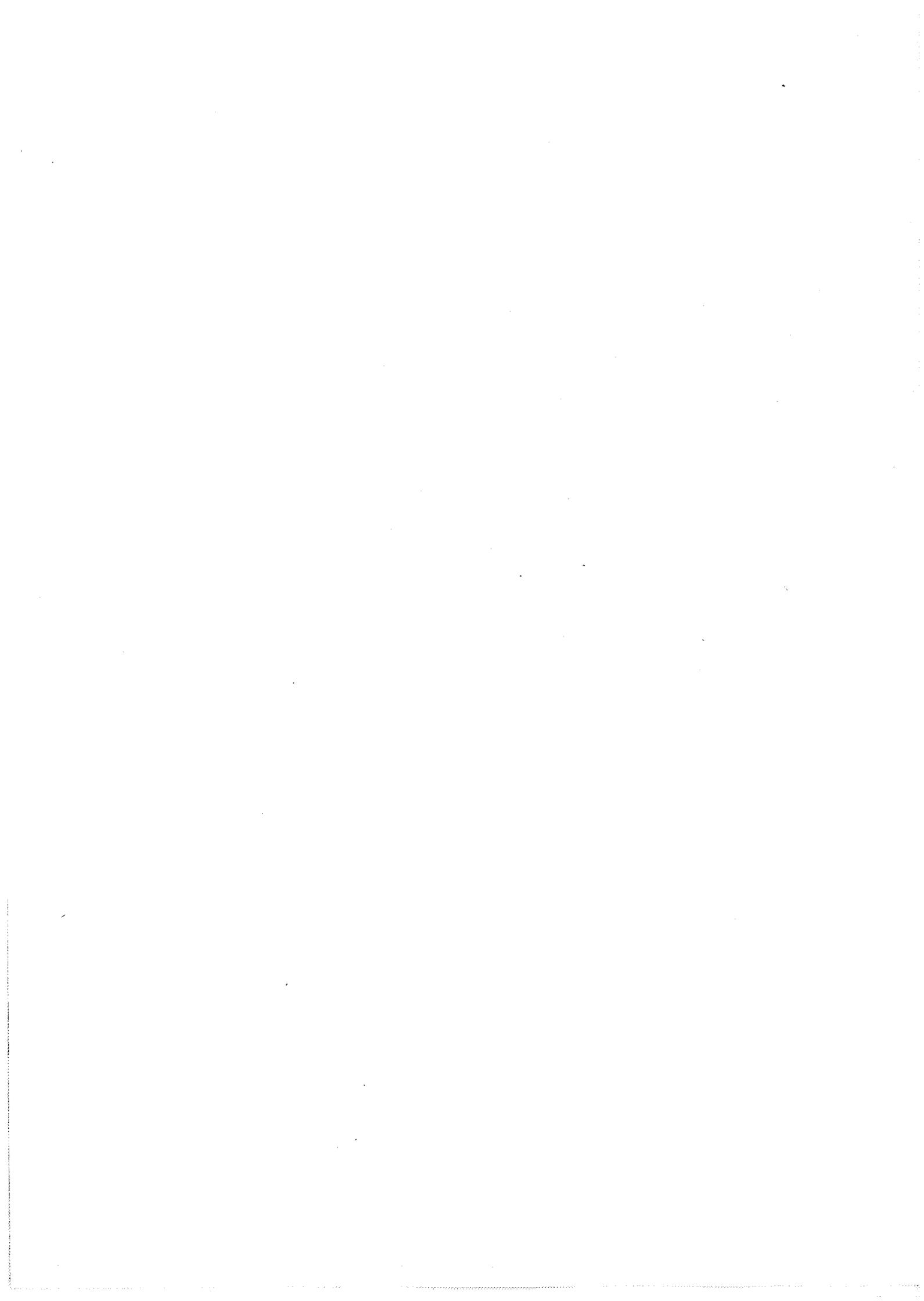
Le compact est placé dans une cellule surmontée d'un capillaire (fig. II-21). Après dégazage, la cellule est remplie de mercure. L'ensemble est ensuite plongé dans une huile diélectrique puis est soumis à une augmentation de la pression. La pénétration du mercure dans le compact est suivie par la variation de la capacité du condensateur dont les armatures sont constituées par le cylindre métallique entourant le capillaire et la colonne de mercure à l'intérieur du capillaire ; l'isolant est constitué par la paroi en verre du capillaire et par l'huile diélectrique.

Une acquisition et un traitement des données sur ordinateur permet d'obtenir :

- la courbe de pénétration : volume poreux = f (pression),
- la distribution en taille des pores.

Une variation de la pression de 1 à 2000 bars permet la détermination de la taille des pores ouverts de taille comprise entre 0,00375 et 7,5 μm .

L'appareil utilisé est un porosimètre CARLO ERBA POROSIMETER 2000.



II-4 - Dilatométrie

La dilatométrie permet la détermination des variations de longueur d'un échantillon solide au cours d'un traitement thermique.

Le dilatomètre utilisé est un dilatomètre ADAMEL DI24. Le four à résistor en carbure de silicium permet d'atteindre 1600°C à des vitesses variant de 6 à 600°C/heure. La force appliquée au poussoir pour le maintenir en contact avec l'échantillon est exercée par une lame ressort. Valant 45 cN en début d'expérience, elle décroît quand l'échantillon se contracte. Un capteur de déplacement inductif assure la mesure des variations de longueur ΔL (maximum : 2 mm) des échantillons (de 10 à 50 mm de longueur). Sa sensibilité de mesure est estimée à 0,05 μm .

Les analyses peuvent être réalisées sous vide primaire ou sous atmosphère dynamique ou statique.

Un logiciel travaillant sur un microordinateur Logabax Persona 1600PC réalise :

- l'acquisition et le tracé en temps réel des courbes $\Delta L = f(T)$ ou $\Delta L = f(t)$,
- les corrections dues à la dilatation du porte-échantillon et du poussoir en alumine,

- le tracé des courbes dilatométriques et de leur dérivée première :

$$\Delta L/L_0 = f(T), d(\Delta L/L_0)/dT = f'(T),$$

$$\Delta L/L_0 = f(t), d(\Delta L/L_0)/dt = f'(t).$$

Pour l'étude du frittage des zircons, réalisé sous air statique ambiant, le cycle thermique utilisé est :

- montée à la température T à 2,5°C/min,
- maintien d'une heure à T,
- descente à l'ambiante à 2,5°C/min, puis en fonction de l'inertie du four.

Pour les alumines, les vitesses de chauffage et de refroidissement varient : 0,5 ; 0,8 ; 5 et 10°C/min. Le frittage est réalisé sous balayage d'air sec reconstitué.

Les courbes dilatométriques des alumines ont été corrigées des valeurs de la dilatation de l'alumine.

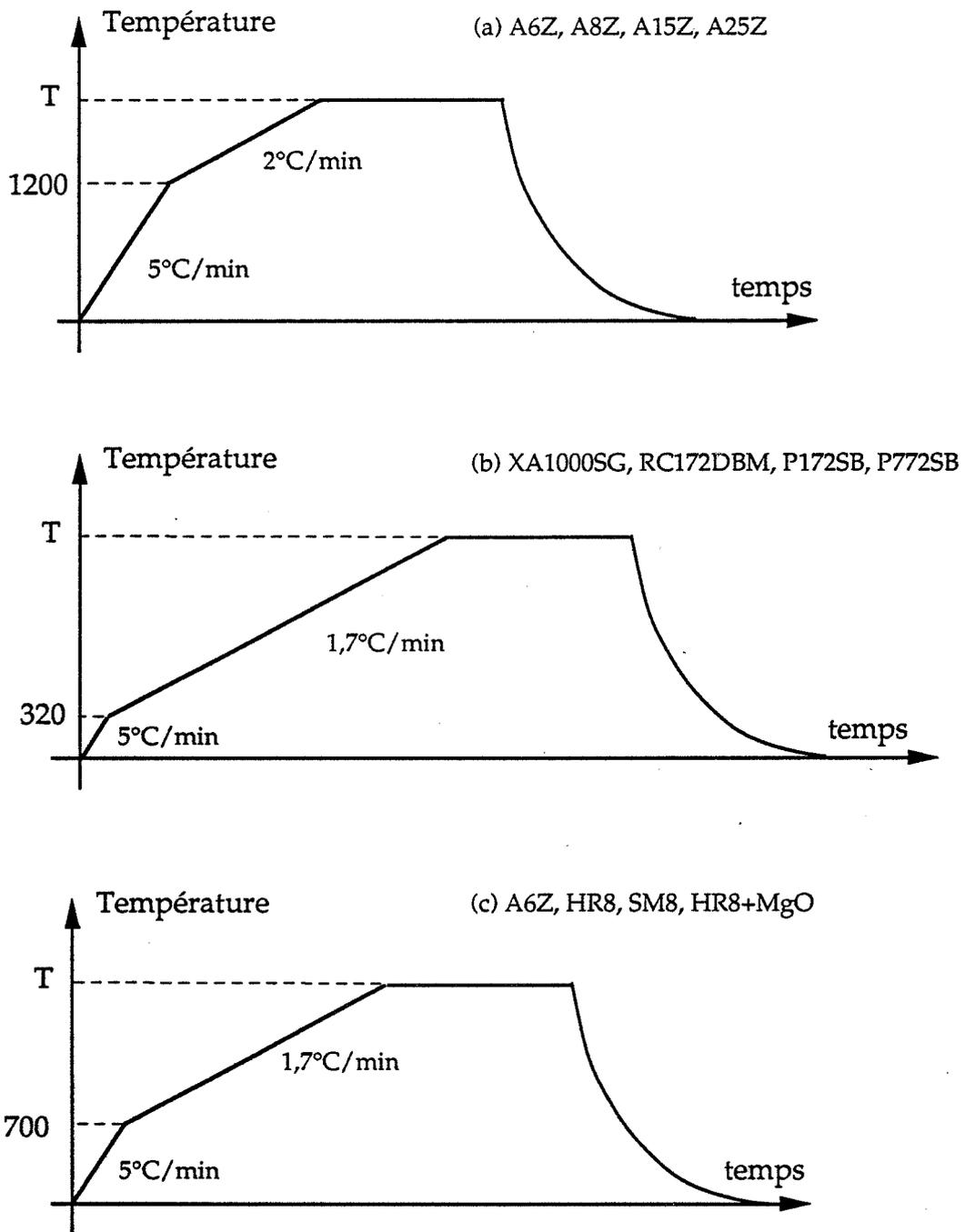


Figure II-3 : Profils Température-temps imposés lors des frittages dans le four Pyrox.

II-5 - Frittage

L'étude de l'évolution de la densité des alumines en fonction du temps et/ou de la température de frittage a été réalisée avec des compacts frittés dans un four tubulaire à résistance de chromite de lanthane (Pyrox) sous air ambiant.

Pour limiter le nombre de chauffages, les échantillons ont été frittés par série suivant différents cycles thermiques (fig. II-3).

Le cycle (a) concerne seulement les échantillons intervenant dans l'étude de l'influence de la phase γ sur la densification des alumines Ex-Alun. Les échantillons soumis au cycle (c) ont subi au préalable un chauffage à 0,4°C/min jusqu'à 700°C destiné à l'élimination du liant contenu dans la poudre d'alumine HR8 dopée à l'oxyde de magnésium.

II-6 - Analyses thermiques

Le suivi des pertes de masse simultanées au frittage des compacts a été réalisé par analyse thermogravimétrique à l'aide d'un appareil de type NETZSCH STA 429.

Pour l'étude spécifique aux zircons élaborées par réaction en milieu sels fondus, nous avons fait appel à un appareillage de type SETARAM TG DSC 111 combinant l'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie différentielle à balayage et associé à un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier DIGILAB comportant :

- une unité TGA/IR d'analyse des gaz émis lors de l'analyse thermique,
- et une unité FTS 40 de mesure pour les composés solides.

II-7 - Caractérisation des matériaux frittés

II-7-1 - Densité

La densité des échantillons frittés est mesurée suivant le principe de la poussée d'Archimède. L'échantillon est d'abord pesé sec (P_s), puis dans l'eau



après imprégnation sous vide (P_E) et enfin humide à l'air après imprégnation (P_I). La densité est obtenue par :

$$d = \frac{P_S}{P_I - P_E} d_{H_2O}$$

où d_{H_2O} représente la densité de l'eau (prise à la température de la mesure).

Avec des conditions de mesure soignées, l'écart-type de mesure des densités est :

- pour une densité inférieure à 95% : $\approx 0,2 \%$,
- pour une densité supérieure à 95% : $< 0,05 \%$.

II-7-2 - Caractérisation cristallographique

La détermination de la teneur en phase monoclinique dans les échantillons de zircone frittés est la même que celle utilisée pour les poudres. Réalisée sur l'échantillon massif avec une anticathode de cuivre, la valeur obtenue est celle de la surface de l'échantillon (profondeur de pénétration des rayons X : $\approx 16 \mu\text{m}$).

II-7-3 - Caractérisation microstructurale

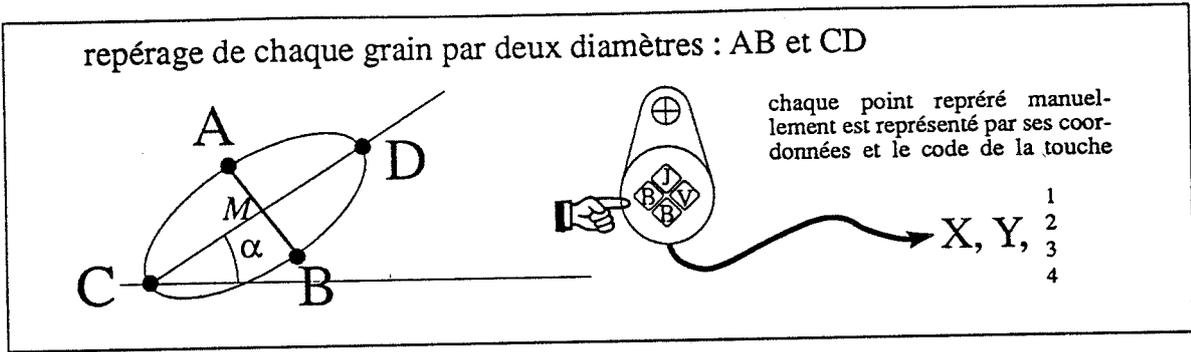
II-7-3-1 - Caractérisation qualitative

Les microstructures sont observées par microscopie électronique à balayage (JEOL JSM 840) sur des fractures d'échantillons frittés ou sur des échantillons massifs polis (jusqu'à la pâte diamantée de granulométrie égale à $3 \mu\text{m}$).

La microstructure des alumines est révélée par attaque thermique à l'air des échantillons polis à une température inférieure de 50°C à la température de frittage pendant un temps variant de 15 à 30 minutes.

Avant observation, les échantillons sont métallisés à l'or ou à l'or-palladium.

tablette à digitaliser et programmes de représentation graphique



format des fichiers *.IMC

on entre successivement A B C D

AB = petit diamètre
CD = grand diamètre

M = milieu \Rightarrow X, Y
 $\frac{AB + CD}{2}$ = diamètre moyen
 $\frac{CD}{AB}$ = facteur anisotropie
 angle $(\vec{CD} / y = 0) = \alpha$

F\$	nom du fichier sans extension
T\$	commentaire du fichier
C\$,N%	commentaire 1, nb particules du champ 1
M%,G!	Mode entrée 1 à 5, grandissement
X, Y, D	moyen, facteur anisotropie, α , type grain 1 à 4

C\$,N%	commentaire i, nb particules du champ i
M%,G!	Mode entrée 1 à 5, grandissement
X, Y, D	moyen, facteur anisotropie, α , type grain 1 à 4
"*****"	
nb total particules, nb de champs+1	

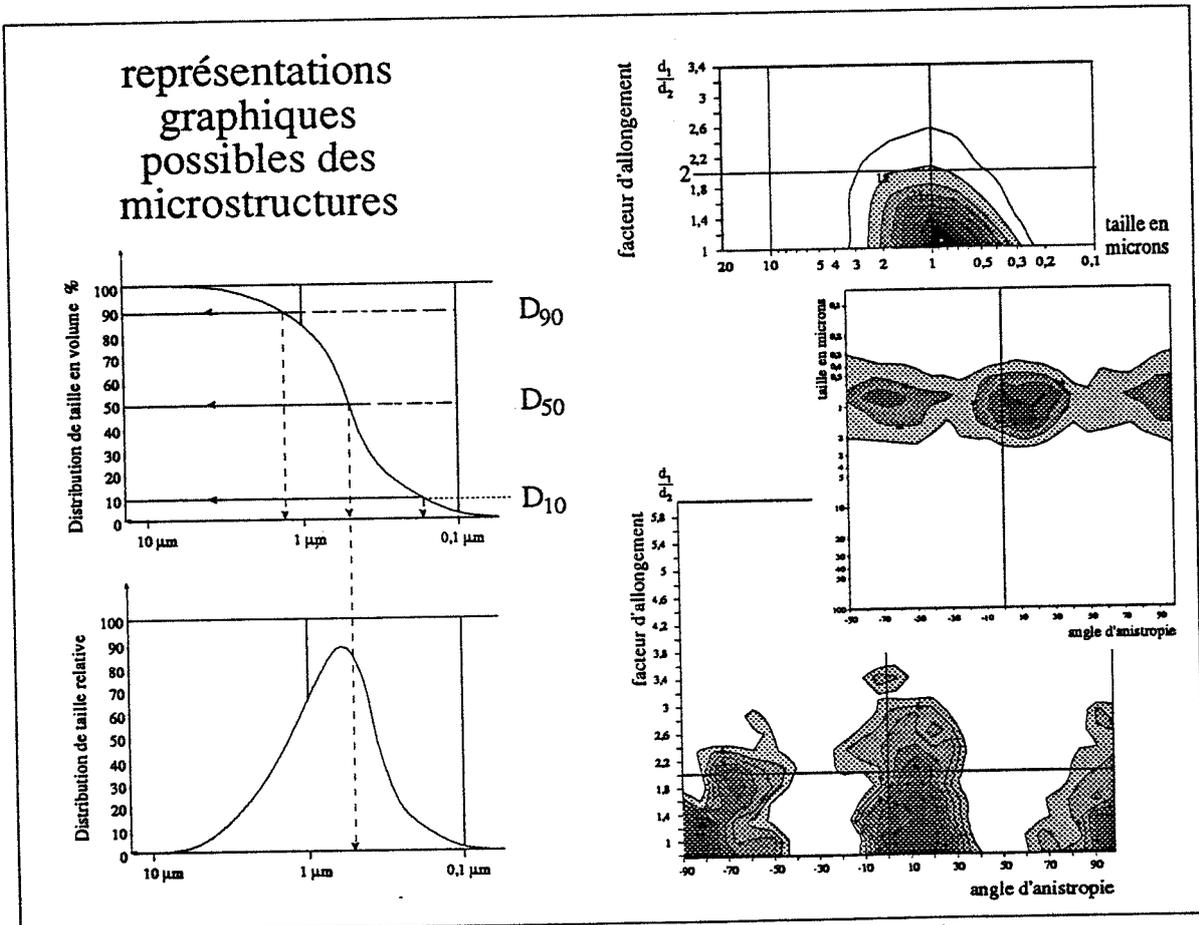


Figure II-4 : Technique de digitalisation des microstructures.

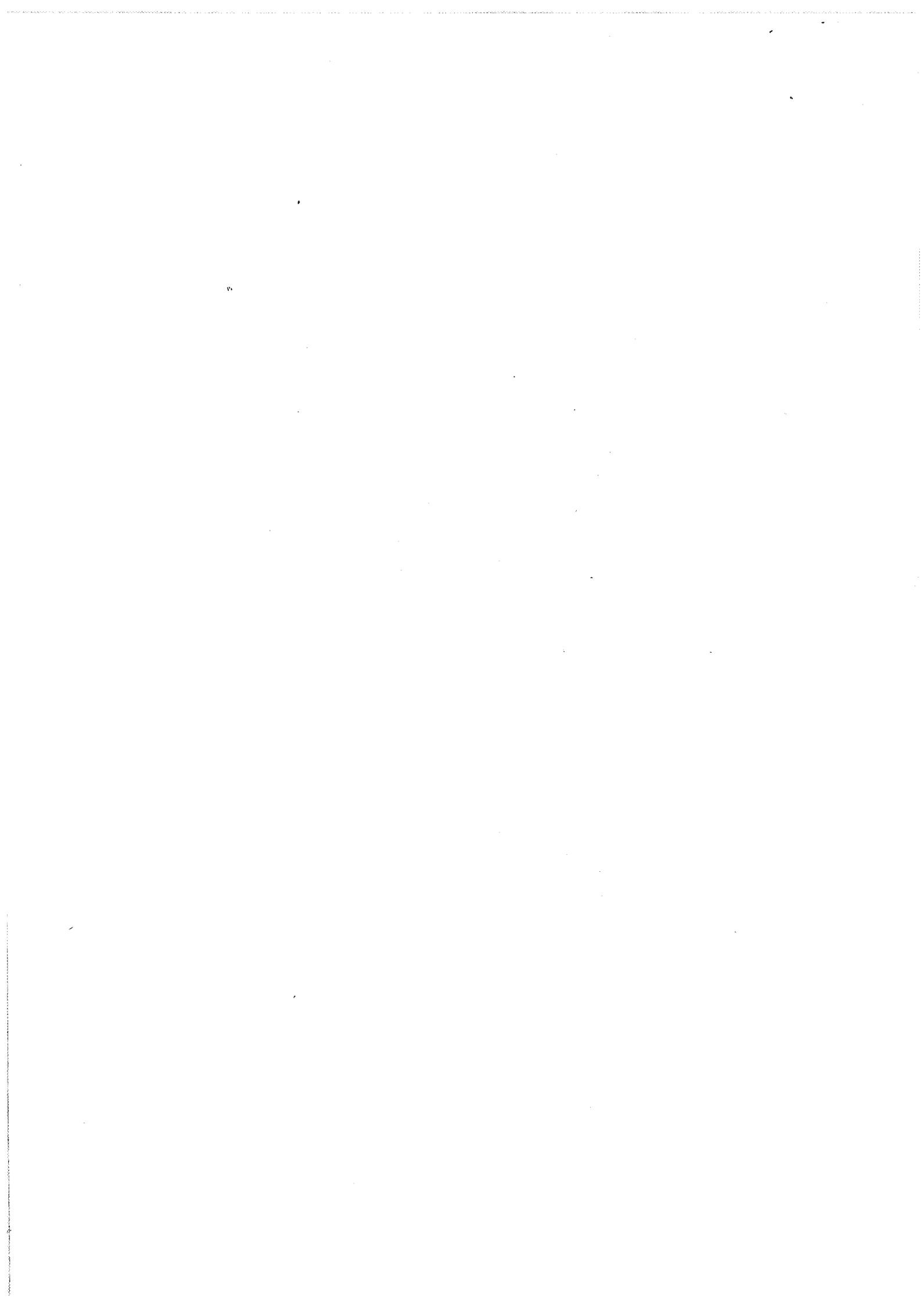
II-7-3-2 - Caractérisation quantitative

Les images de microscopie électronique à balayage ne sont pas d'une qualité suffisante pour faire une analyse d'image directe. Une méthode semi-manuelle développée par C. BRODHAG a été utilisée pour digitaliser les microstructures [BRO89]. Un cliché de la microstructure obtenu par microscopie est placée sur une tablette à digitaliser (HITACHI HDG III B) connectée à un ordinateur (IBMPC). Chaque grain est repéré par deux diamètres (fig. II-4).

Les coordonnées du centre du grain, le diamètre moyen, le rapport d_1/d_2 et l'orientation α du grain par rapport à un axe de référence sont mis en mémoire. Pour limiter les erreurs statistiques, mille grains sont dénombrés.

Un programme d'exploitation permet de calculer la distribution en taille des grains basée sur leur nombre. Pour rapprocher le diamètre réel des grains en volume, le diamètre mesuré sur une surface est multiplié par $4/\pi$ [FUL53]. La distribution granulométrique peut être obtenue sous forme dérivée et cumulée. Trois diamètres caractéristiques de cette distribution sont déterminés. D50 est le diamètre pour lequel 50 % des grains sont plus petits, il représente la taille moyenne des grains. D10 et d90 sont définies de la même façon et caractérisent la taille des fractions respectivement les plus fines et les plus grossières.

La forme des grains est prise en compte dans les représentations de la distribution granulométrique par rapport à la taille et à la forme des grains sous forme "globale" (le nombre de grains dans une maille est normalisée à 1000) ou sous une forme "topographique".



CHAPITRE III

Zircones stabilisées à l'oxyde d'yttrium
élaborées par une voie de synthèse
industrielle : l'hydrolyse en phase vapeur
du tétrachlorure de zirconium

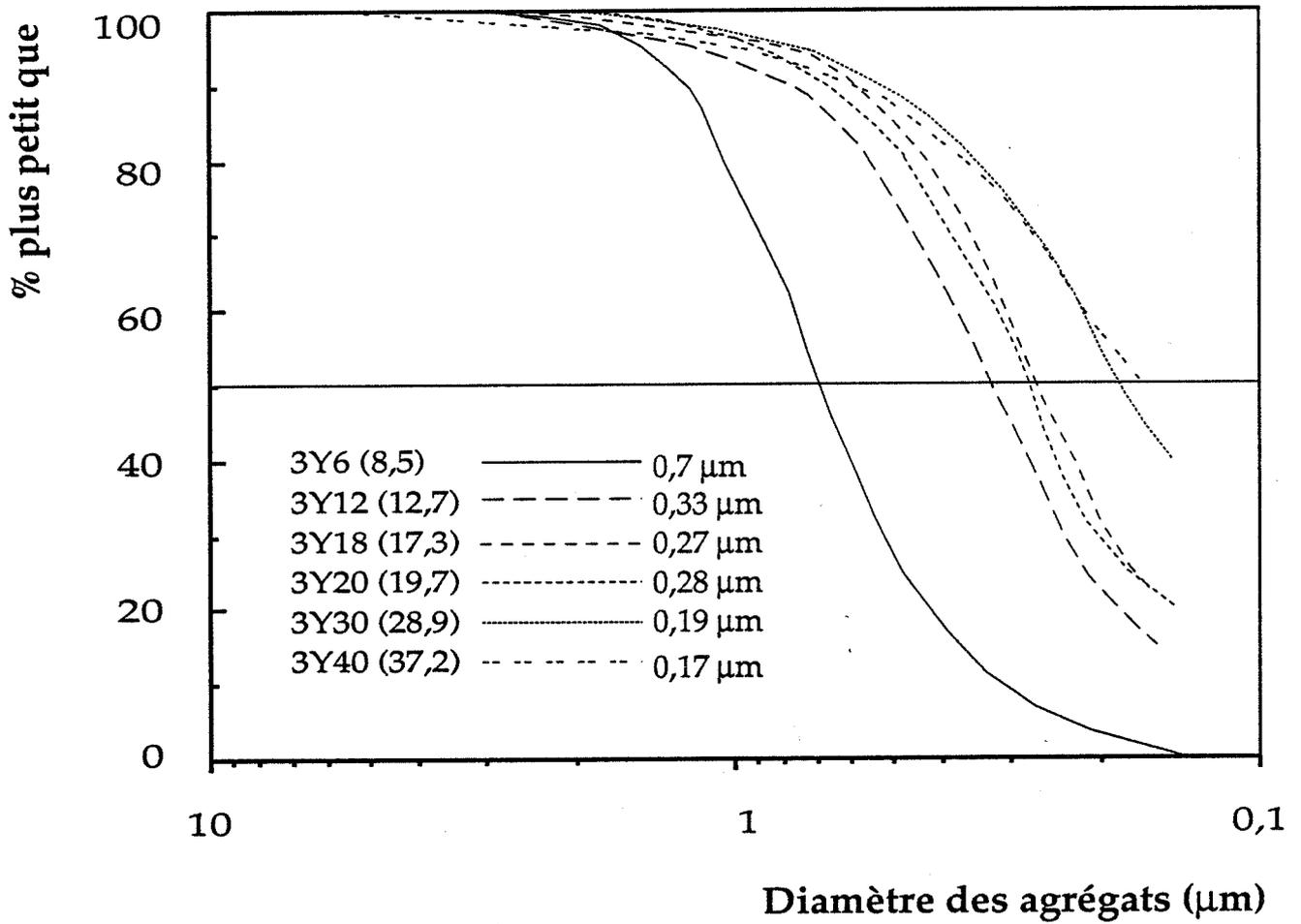


Figure III-1 : Distributions granulométriques des poudres de zircone (Sédigrah). La surface spécifique des poudres, exprimée en m²/g, est indiquée entre parenthèses. Le diamètre médian de la distribution (diamètre à 50%) est précisé.

III - ZIRCONES STABILISEES A L'OXYDE D'YTTRIUM ELABOREES PAR UNE VOIE DE SYNTHESE INDUSTRIELLE : L'HYDROLYSE EN PHASE VAPEUR DU TETRACHLORURE DE ZIRCONIUM

Dans cette étude, nous allons nous attacher à comparer les caractéristiques et l'aptitude au frittage de différentes poudres de zircon stabilisée à 3 mole % d'oxyde d'yttrium. Ces poudres seront notées 3YX : Y indique le dopage à l'yttrium et X est approximativement la valeur de la surface spécifique qui varie entre 8 et 40 m²/g.

III-1 - Méthode d'élaboration

Les poudres étudiées, fournies par CRICERAM, sont élaborées par hydrolyse en phase vapeur du tétrachlorure de zirconium. Ce procédé permet d'obtenir à basse température et sans broyage des poudres de grande finesse et de haute pureté.

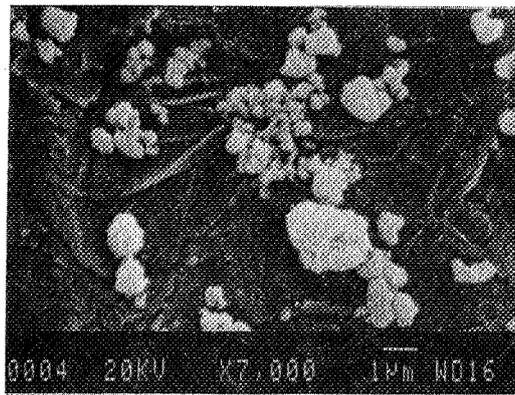
III-2 - Caractérisation des poudres

III-2-1 - Caractérisation granulométrique

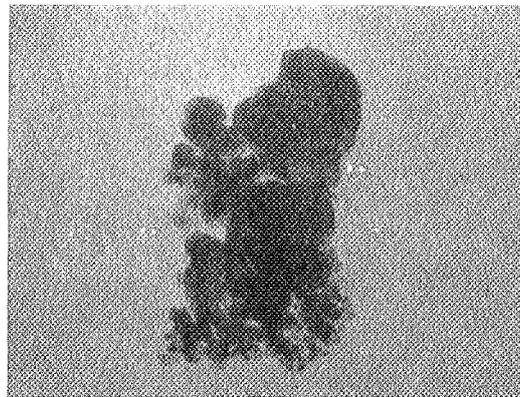
Quand on évolue de la poudre 3Y6 à la poudre 3Y40 (fig. III-1), la finesse croissante des poudres se caractérise par :

- l'augmentation de leur surface spécifique de 8,5 à 37,2 m²/g,
- la diminution de la taille moyenne des agglomérats de 0,7 à 0,17 µm,
- et un élargissement de la distribution granulométrique vers des tailles d'agglomérats plus faibles.

Bien que non vérifiée par des mesures d'élargissement de pics de diffraction des rayons X, l'augmentation de surface spécifique est sans doute associée à une diminution de la taille moyenne des cristallites et justifie peut-être la différence de surface spécifique des poudres 3Y20 et 3Y18 qui présentent des granulométries presque identiques.



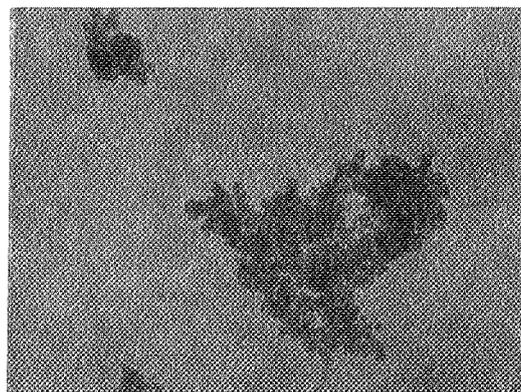
(a)



(b)

— 0,1 µm

Figure III-2 : Morphologie de la poudre de zircone 3Y6 observée par M.E.B. (a) et par M.E.T. (b).



— 0,1 µm

Figure III-3 : Morphologie de la poudre de zircone 3Y40 observée par M.E.T.

III-2-2 - Morphologie

L'observation des poudres par microscopie électronique à balayage révèle la présence d'agrégats sphériques dont la taille diminue quand la surface spécifique de la poudre augmente (fig. III-2-a).

Par microscopie électronique en transmission, nous constatons que les agrégats de la poudre 3Y40 sont formés par l'agglomération de cristallites de taille inférieure à 0,02 μm (fig. III-3). Les agrégats de la poudre 3Y6 sont essentiellement constitués de cristallites d'environ 0,2 μm (fig. III-2-b). Pour cette poudre, nous observons également, mais en très faible quantité, de très fins cristallites ($\approx 0,02\mu\text{m}$).

III-2-3 - Analyse cristallographique

Dopées à 3 mole % en Y_2O_3 , les poudres de zirconne sont constituées de phase monoclinique et de phase quadratique (fig. III-4). Sur la figure III-5, nous notons que la teneur en phase monoclinique de la poudre augmente linéairement avec la taille moyenne des cristallites calculée à partir de la valeur de sa surface spécifique S_s et d'après :

$$\varnothing = \frac{6}{\rho S_s}$$

avec : ρ = masse volumique de la zirconne,
 \varnothing = diamètre des cristallites,

et qui sont en accord avec les tailles observées par microscopie électronique en transmission.

Quand la surface spécifique de la poudre croît, le nombre de cristallites de taille inférieure à la taille critique de stabilisation* augmente; la stabilisation de la zirconne en phase quadratique est donc plus importante.

* : taille au-dessous de laquelle le cristallite a une structure cristallographique quadratique; la température de transformation zirconne quadratique \rightarrow zirconne monoclinique dépend de la taille des cristallites [GAR65]

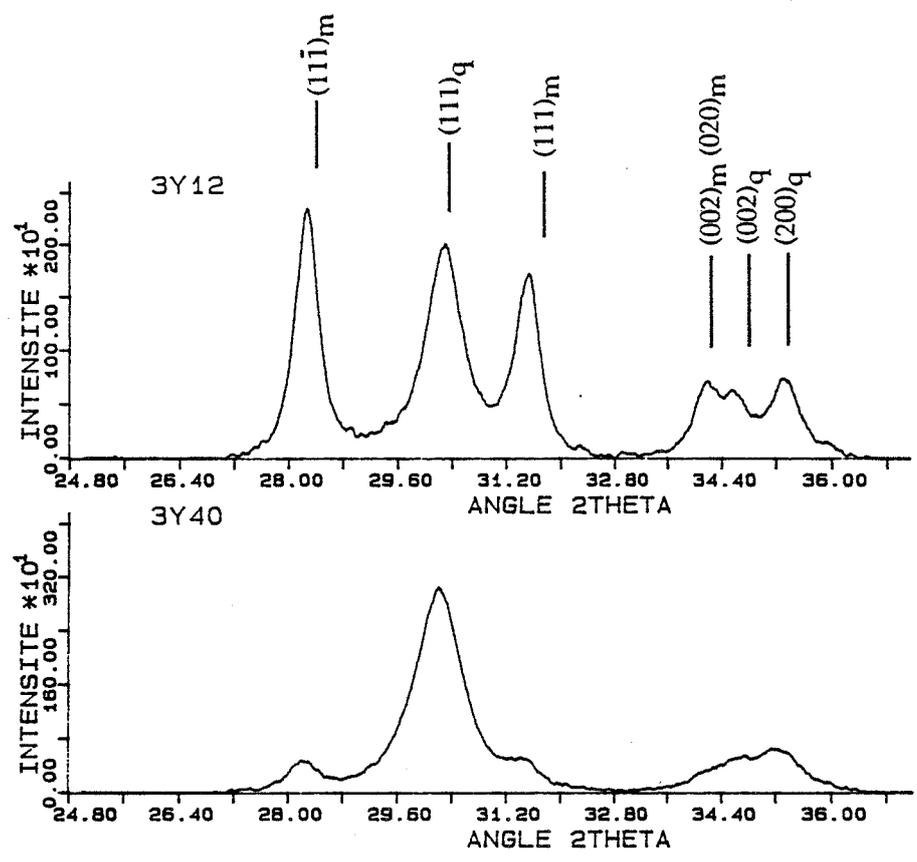


Figure III-4 : Spectres de diffraction des rayons X des poudres de zircon 3Y12 et 3Y40.

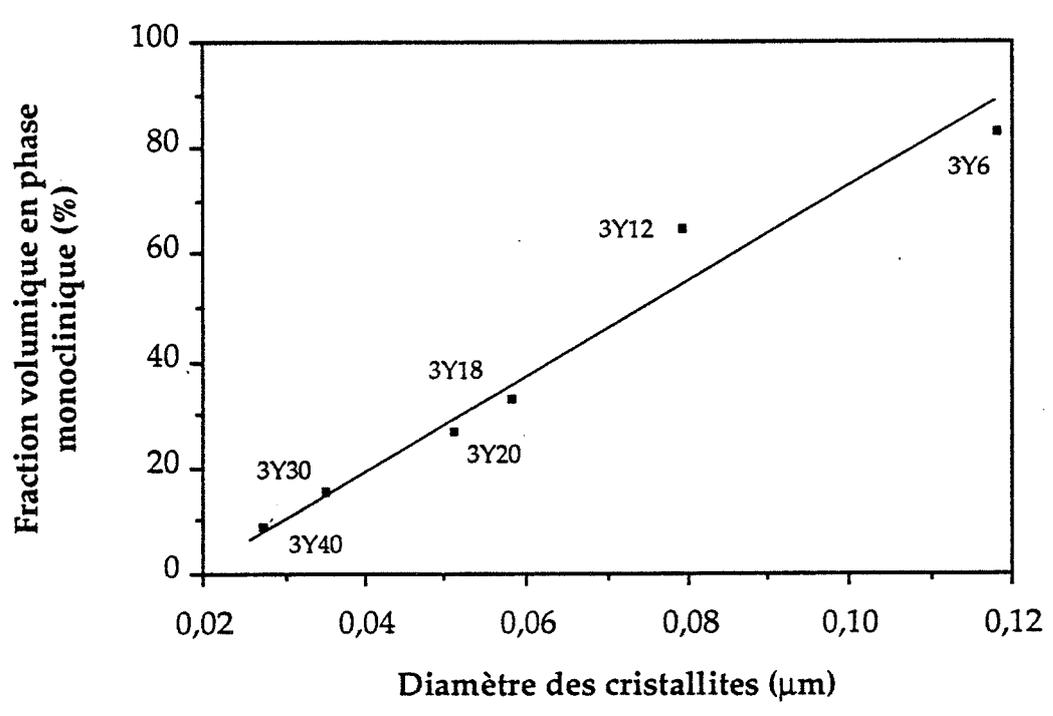


Figure III-5 : Teneur en phase monoclinique des poudres de zircon en fonction de la taille des cristallites (calculée à partir de la valeur de la surface spécifique en faisant l'hypothèse de cristallites sphériques).

III-2-4 - Analyse chimique

Les poudres sont caractérisées par une teneur en éléments métalliques (Ca, Cr, Mg, Na, Fe, Ni, Si, Ti) inférieure à 500 ppm, les éléments majoritaires étant le fer, le nickel et le titane (de 50 à 180 ppm), les éléments minoritaires étant le calcium, le magnésium et le chrome (moins de 10 ppm). Elles contiennent également du chlore (de 0,6 à 1,3 %).

III-2-5 - Mise en forme - Compressibilité

Les poudres céramiques de granulométrie fine présentant généralement une faible aptitude à la compression, la densité à vert des poudres de zircono comprimées à 400 MPa varie de 3,18 à 3,54 (52 à 58 % de la densité théorique : 6,09) quand la surface spécifique de la poudre diminue de 37,2 à 8,5 m²/g (fig. III-6).

Les comprimés à vert sont caractérisés par des distributions en taille des pores présentées sur la figure III-7.

Avec l'augmentation de la taille des agglomérats, nous notons :

- le déplacement de la distribution vers les tailles de pores plus élevées ; le maximum du pic de cette distribution est corrélé de façon linéaire à la taille des agglomérats (fig. III-8).

- l'élargissement de la distribution.

Quelques pores de taille supérieure à 1 µm ont également été détectés dans les compacts des poudres 3Y12, 3Y20 et 3Y30 (ils n'apparaissent pas sur la figure III-7).

Les volumes poreux des compacts calculés à partir de leur densité à vert varient de 118 (3Y6) à 150 mm³/g (3Y40). Les volumes poreux déterminés par pénétration au mercure sont inférieurs; ils sont compris entre 90 et 100 mm³/g. La présence de pores inaccessibles au mercure (pores fermés ou ouverts mais de taille inférieure à 0,004 µm) justifie sans doute cette différence.

Bien qu'on défavorise la compressibilité des poudres en augmentant leur finesse, on obtient des comprimés ayant une porosité plus fine et plus homogène.

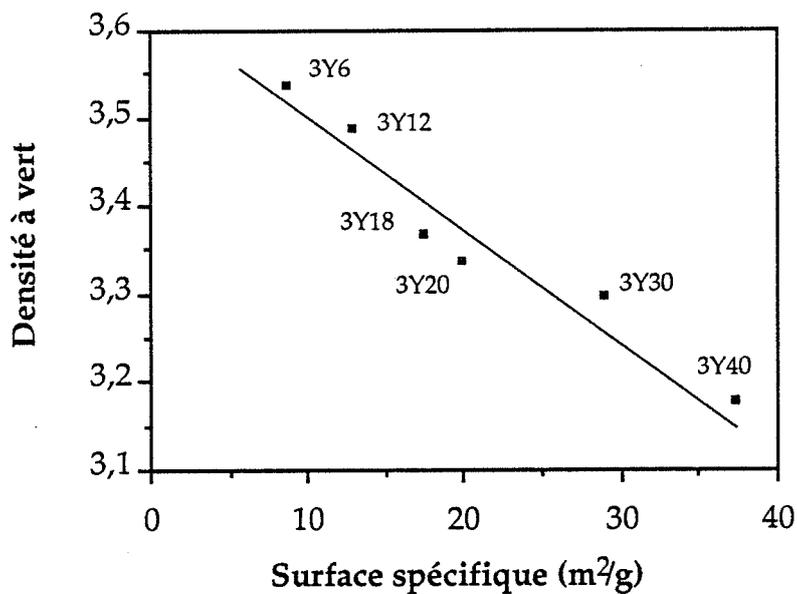


Figure III-6 : Densité à vert des poudres de zirconium comprimées à 400 MPa en fonction de leur surface spécifique.

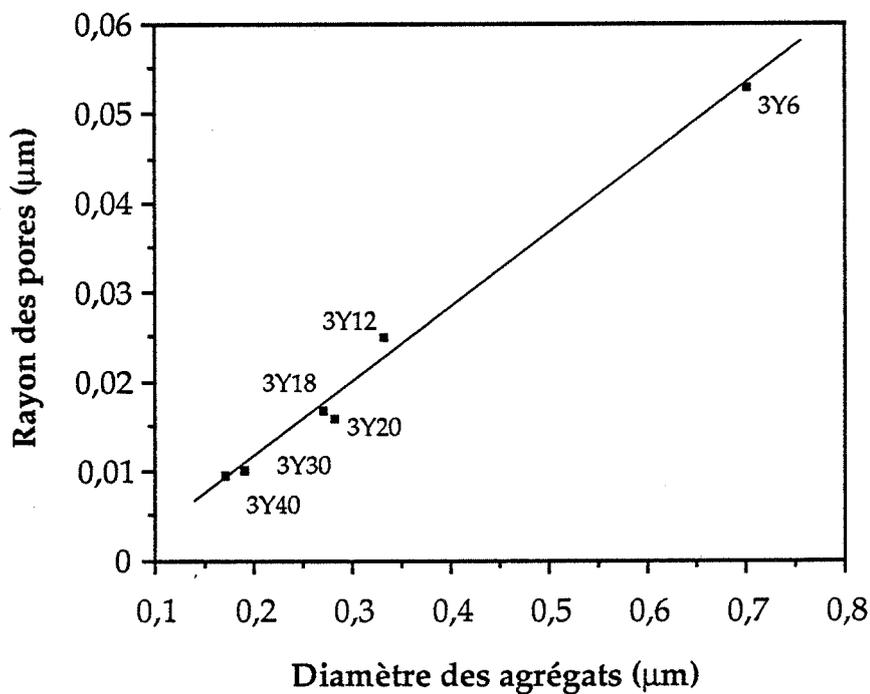


Figure III-8 : Taille des pores dans les compacts obtenus par compression à 400 MPa des poudres de zirconium en fonction de la taille de leurs agrégats.

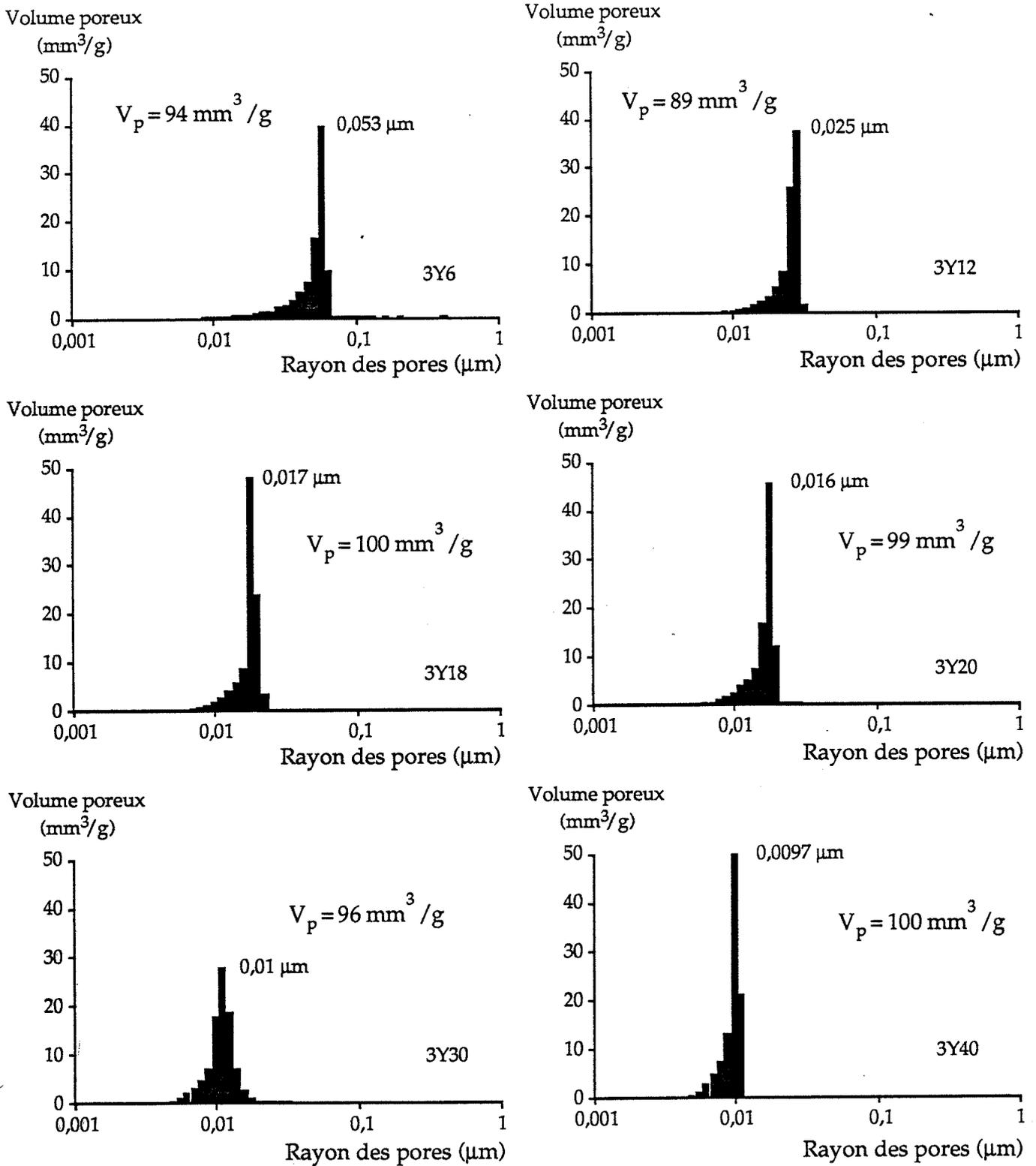


Figure III-7 : Distribution en taille de la porosité dans les compacts obtenus par compression des poudres de zirconie à 400 MPa . La taille correspondant au maximum de la distribution est précisée. Le volume poreux V_p du compact est indiqué.

	$\Delta m/m$ (%)
3Y6	2,1
3Y12	3,4
3Y20	3,6
3Y30	5,0
3Y40	5,1

Tableau III-1 : Perte de masse des échantillons au cours de leur frittage (obtenue par pesée des échantillons avant et après frittage).

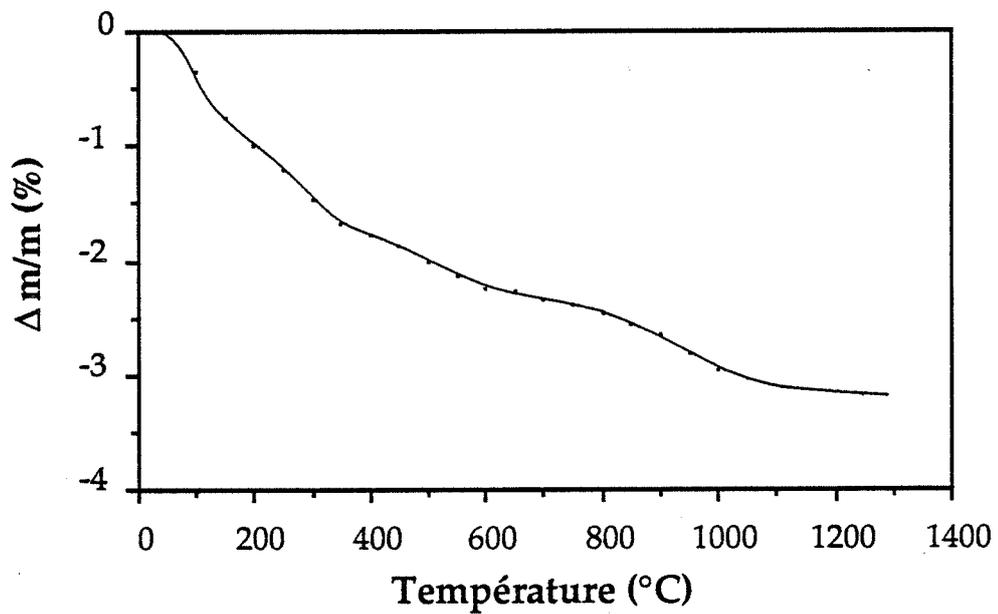


Figure III-10 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de la poudre de zircon 3Y18 comprimée à 400 MPa (2,5°C/min, air statique ambiant).

III-3 - Etude du comportement dilatométrique

Le comportement dilatométrique des poudres comprimées à 400 MPa est illustré sur la figure III-9.

Pour les poudres étudiées, nous notons deux types de comportement :

- le comportement de la poudre 3Y6 dont le retrait est caractérisé par deux pics sur la courbe de vitesse de retrait et le refroidissement présente une expansion volumique liée à la transformation quadratique \rightarrow monoclinique résultant de la déstabilisation partielle de la zircone,

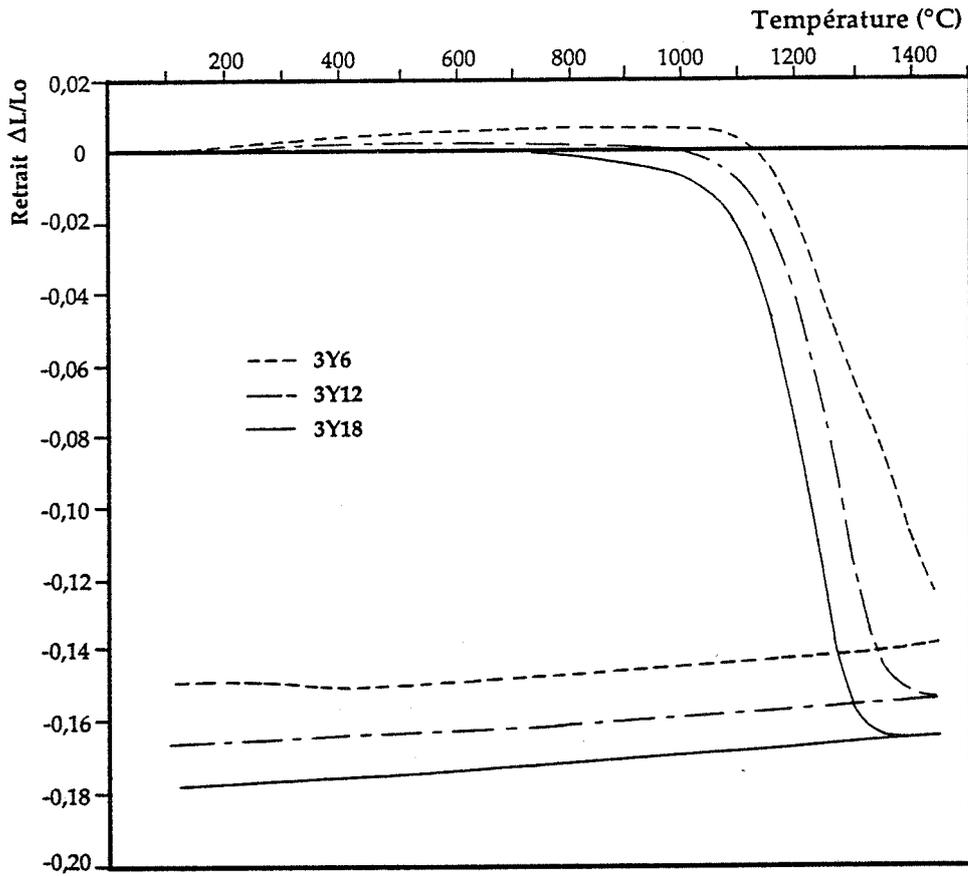
- celui des autres poudres qui se caractérise par un seul pic sur la courbe de vitesse de retrait dont la position en température varie avec la poudre. L'amplitude de l'expansion volumique liée à la déstabilisation de la zircone en phase monoclinique est très faible.

A basse température, les courbes $\Delta L/L_0 = f(T)$ ne montrent qu'une faible dilatation des compacts. Etant donné le domaine de température, la contraction volumique de l'échantillon compensant leur dilatation ne résulte pas à proprement dit d'un frittage mais elle peut être la conséquence de l'élimination d'eau ou d'espèces adsorbées à la surface des grains [ELH88], [BAN68b]. Au cours de leur frittage, les compacts subissent une perte de masse qui augmente avec la surface spécifique de la poudre (tab. III-1). Cette perte de masse se déroule en plusieurs étapes et peut être interprétée par la désorption d'espèces physisorbées, puis chimisorbées telles que l'eau H_2O et le gaz carbonique CO_2 [KAL90] et, éventuellement, par l'élimination du chlore résiduel (fig. III-10).

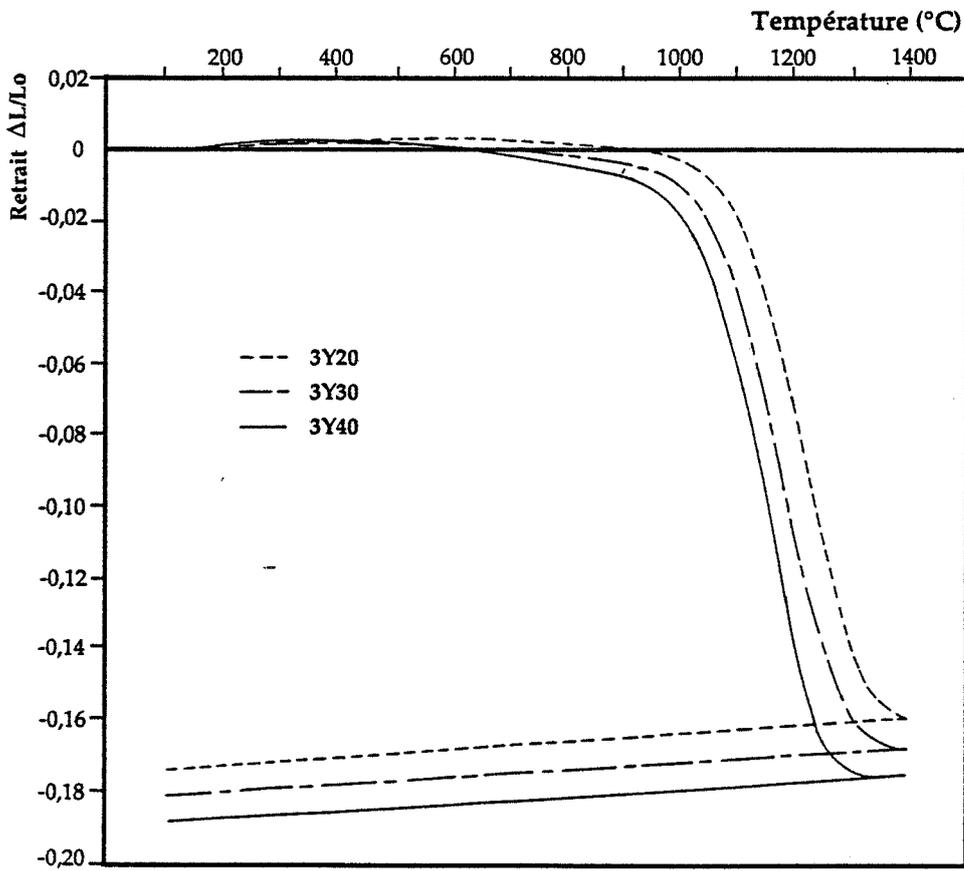
III-3-1 - Etude du comportement dilatométrique de la poudre 3Y6

III-3-1-1 - Evolution des phases cristallographiques au cours du frittage

En suivant l'évolution des phases cristallographiques au cours du frittage de la zircone 3Y6, nous allons vérifier si la transformation monoclinique \rightarrow quadratique se produisant entre 1000 et 1200°C et s'accompagnant d'une diminution de volume (densité de la zircone monoclinique : 5,56, densité de la



(a)



(b)

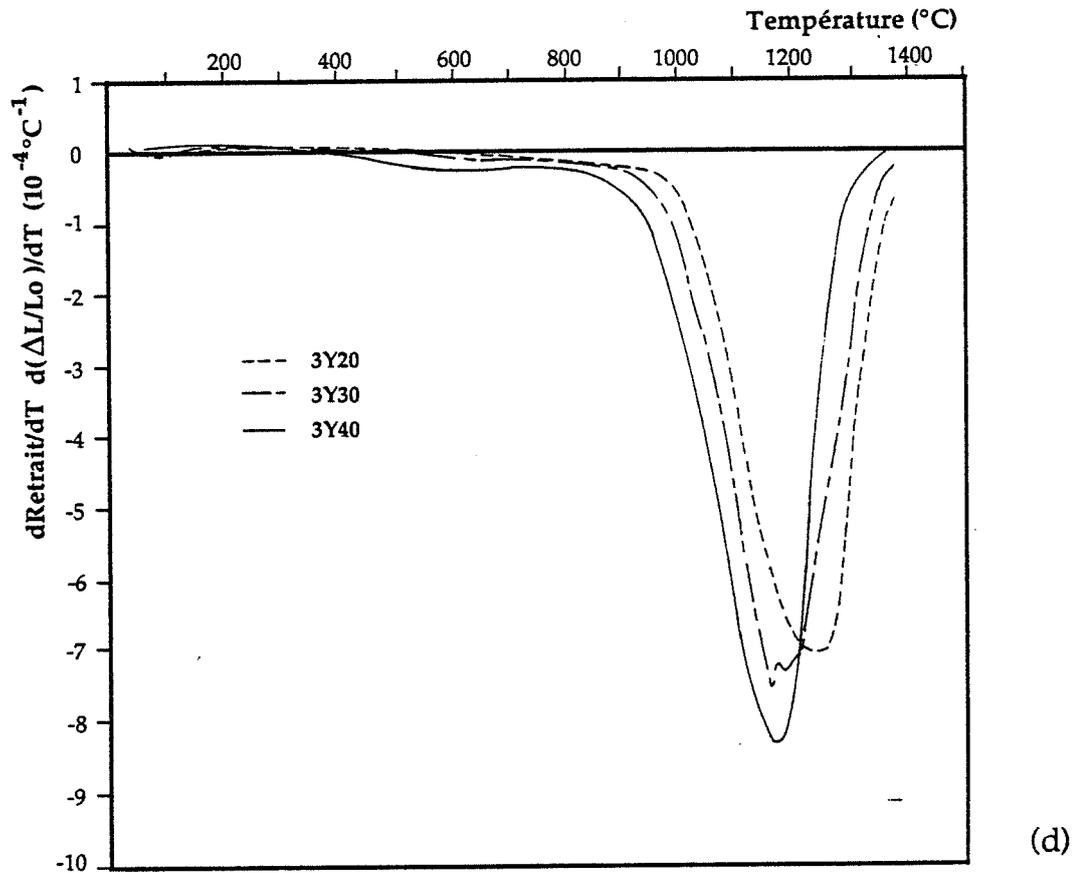
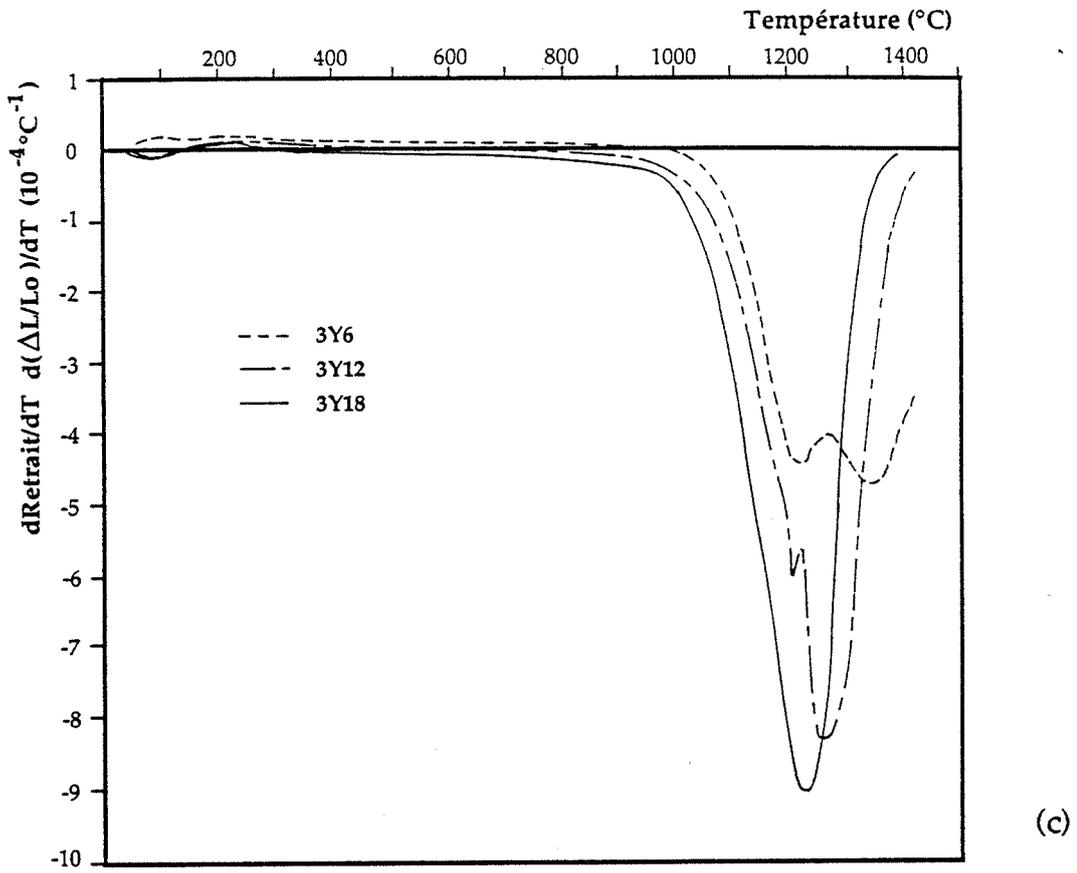


Figure III-9 : Courbes dilatométriques (a), (b) et dilatométriques dérivées (c), (d) des poudres de zirconie comprimées à 400 MPa (2,5°C/min, air statique ambiant, 1 h de maintien à 1450°C : 3Y6, 3Y12 et 3Y18 ou à 1400°C : 3Y20, 3Y30 et 3Y40)

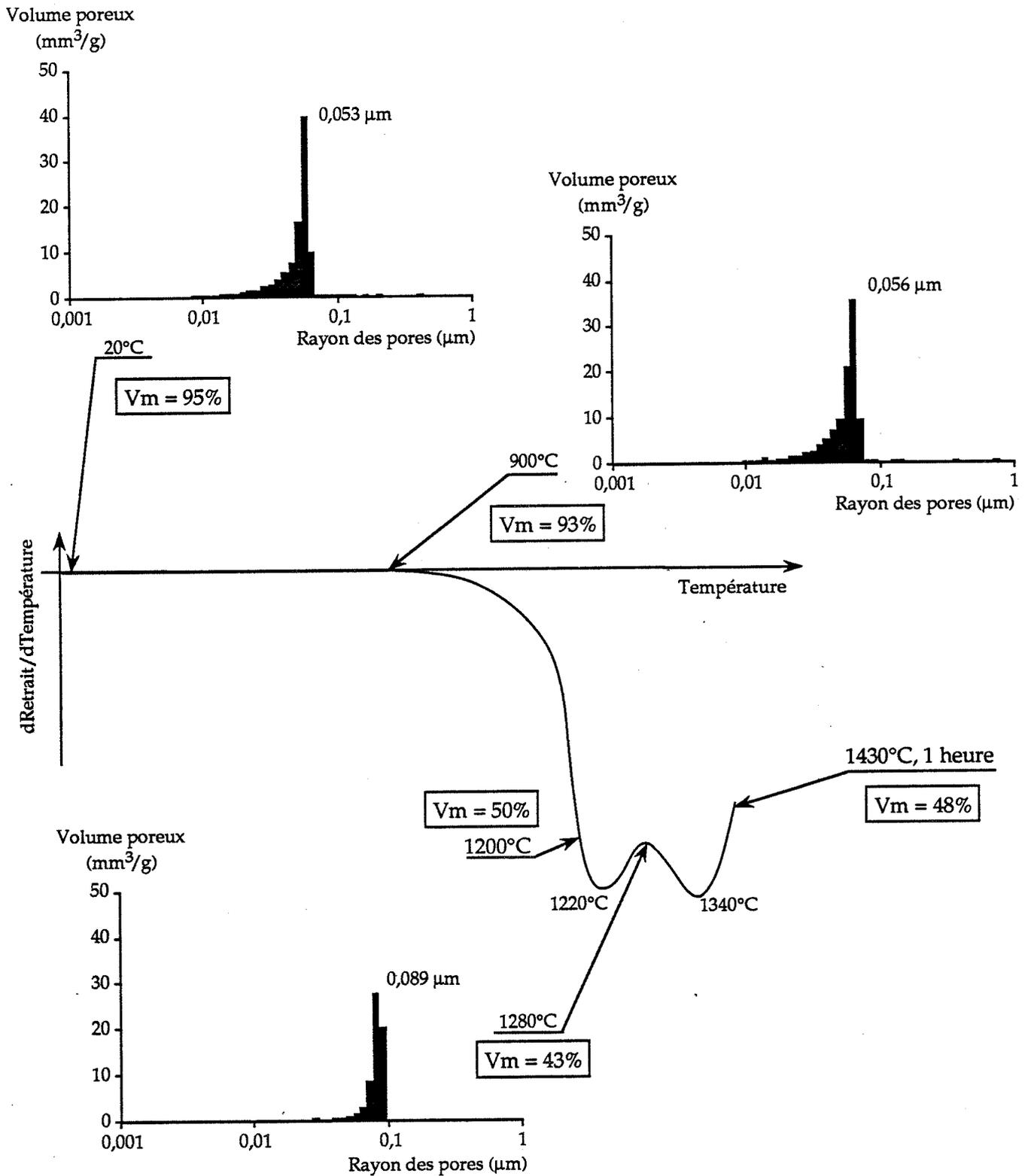


Figure III-11 : Evolution de la distribution de porosité et de la teneur en phase monoclinique V_m dans les compacts au cours du frittage de la zircone 3Y18.

zircon quadratique : 6,09) peut être à l'origine de la première chute de vitesse de retrait observée à 1220°C lors du frittage de cette poudre. Par analogie avec les phénomènes rencontrés lors du frittage d'alumine γ , cette chute serait attribuée au grossissement des cristallites et à la formation de porosité accompagnant la transformation.

La figure III-11 montre cette évolution (la caractérisation cristallographique a été effectuée après refroidissement de l'échantillon porté à la température T).

Alors que la poudre avant compression contient environ 80 % de phase monoclinique, après compression à 400 MPa, le compact en présente 95 %. Les contraintes mécaniques exercées sur les particules de zircon au cours de la compression, induisent peut-être la transformation quadratique \rightarrow monoclinique.

Après chauffage à 900°C, température à laquelle aucun retrait n'est encore décelé, la composition cristallographique du compact n'a pas évolué.

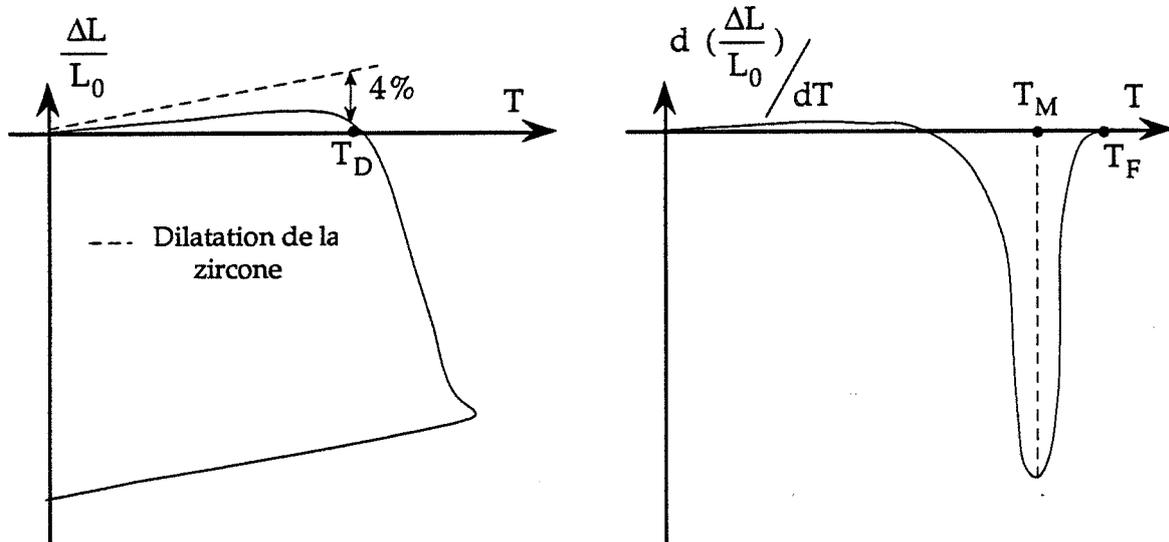
Lors de la montée en température de 900°C à 1200°C, la transformation monoclinique \rightarrow quadratique se produit simultanément à un début de frittage (la densité évolue de 58 à environ 66 %). Lors du refroidissement, la pression exercée par le squelette sur les particules de zircon assure la métastabilité d'un grand nombre d'entre elles. Ainsi, le compact traité à 1200°C ne fait apparaître que 50 % de phase monoclinique.

Après traitement thermique à 1280°C ou à 1430°C pendant 1 heure, la teneur en phase monoclinique du compact n'évolue plus.

La transformation monoclinique \rightarrow quadratique se produisant au-dessous de 1200°C n'est donc pas à l'origine du pic observé à 1220°C sur la courbe de vitesse de retrait.

III-3-1-2 - Evolution de la distribution en taille de la porosité au cours du frittage

Bien que ne présentant pas un caractère bimodal, la distribution en taille des pores du compact 3Y6 (fig. III-7) se distingue de celles des autres compacts par sa largeur. Elle peut être interprétée par la présence de deux types de pore : des pores intra-agglomérats de faible taille ($< 0,02 \mu\text{m}$) et des pores inter-agglomérats



	Température T_D de début de retrait (°C)	Température T_M de vitesse de retrait maximale (°C)	Température T_F de fin de frittage (°C)	Vitesse de retrait maximale (s ⁻¹)
3Y6	1208	1340	> 1450	2,0 10 ⁻⁵
3Y12	1168	1262	1450	3,2 10 ⁻⁵
3Y18	1120	1220	1400	3,8 10 ⁻⁵
3Y20	1118	1246	> 1400	2,8 10 ⁻⁵
3Y30	1078	1175	1400	3,2 10 ⁻⁵
3Y40	1040	1177	1350	3,4 10 ⁻⁵

Tableau III-2 : Valeurs caractéristiques du comportement dilatométrique des poudres de zircone comprimées à 400 MPa (2,5°C/min., air statique ambiant). T_D est la température pour un retrait égal à 4%. T_F est la température pour laquelle la vitesse de retrait s'annule.

voisins de $0,05\mu\text{m}$. Constituant essentiellement le volume poreux du compact, le pic associé à la porosité inter-agglomérats englobe le pic de faible amplitude caractérisant la porosité intra-agglomérats.

La figure III-11 présente l'évolution de cette distribution au cours du frittage.

Traité à 900°C , la distribution de la porosité du compact n'a pas évolué. Après un chauffage à 1280°C , les pores les plus petits (de taille inférieure à $0,03\mu\text{m}$) sont éliminés en partie au détriment des pores les plus gros dont la taille évolue de $0,056$ à $0,089\mu\text{m}$. Le pic observé à 1220°C sur la courbe de vitesse de retrait de la poudre 3Y6 peut être associé à l'élimination de la porosité la plus fine que nous assimilons à de la porosité intra-agglomérats. Ce pic se superpose à celui situé à 1340°C caractérisant l'élimination des pores inter-agglomérats.

La taille des pores inter-agglomérats diminuant avec la taille des agglomérats, elle est, dans le cas des autres poudres, du même ordre de grandeur que celle des pores intra-agglomérats (fig. III-8). Les deux types de pores ne se distinguent donc pas.

III-3-2 - Comparaison du comportement dilatométrique des différentes poudres

Une première observation des courbes dilatométriques montre que le frittage des poudres de zircon se produit à température d'autant plus basse que leur finesse est grande. Les températures que nous avons sélectionnées pour caractériser la frittabilité de ces poudres : (1) la température T_D de début de retrait, (2) la température T_M pour laquelle la vitesse de retrait est maximale et (3) la température T_F de fin de frittage diminuent quand la surface spécifique de la poudre augmente (tab. III-2).

En accord avec les modèles de frittage, l'évolution des températures de début de retrait T_D et de vitesse de retrait maximale T_M est à relier à la taille respectivement des cristallites (d) et des pores (r_p).

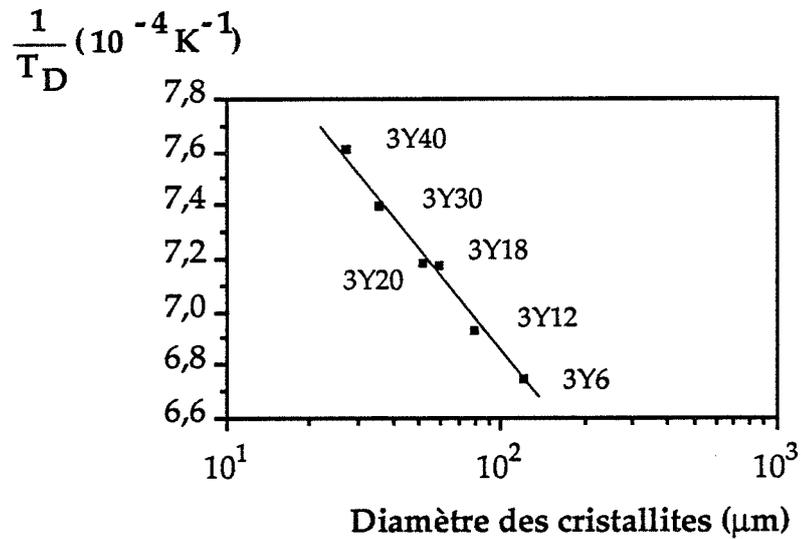


Figure III-12 : Evolution de la température de début de retrait T_D en fonction de la taille des cristallites.

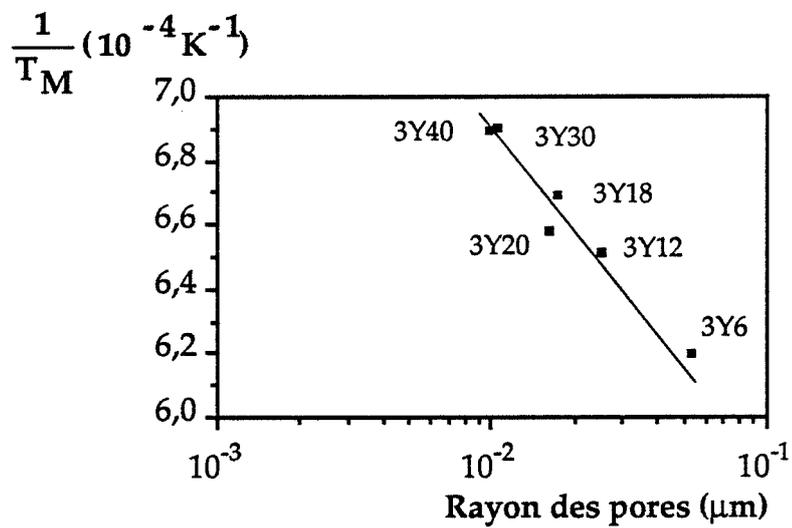


Figure III-13 : Evolution de la température de vitesse de retrait maximale T_M en fonction de la taille des pores.

Soit l'expression du retrait y observé lors du stade initial du frittage et établie par YOUNG et CUTLER [YOU70] à partir du modèle de JOHNSON :

$$y^{n+1} = A R (n+1) \frac{T}{v Q} \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right)$$

n = constante caractéristique du mécanisme de diffusion,

R = constante des gaz parfaits,

A = f(tension de surface, coefficient de diffusion D_0 , volume atomique, constante de Boltzmann, taille des grains) :

$$A = \frac{K}{d^m}$$

K = constante,

m = constante caractéristique du mécanisme de diffusion,

Q = énergie d'activation du mécanisme de diffusion,

v = vitesse de chauffage,

T = température.

Pour un retrait y donné et de l'ordre de quelques pourcents, nous pouvons écrire :

$$\ln T - \frac{Q}{RT} = K' + m \ln d$$

K' = constante.

En considérant que $\ln T$ est constant par rapport à $-Q/RT$, nous obtenons :

$$\frac{1}{T} = - \frac{R}{Q} m \ln d + K''$$

K'' = constante.

Pour un retrait de 4%, cette relation est vérifiée sur la figure III-12. La température de début de retrait est déterminée pour un retrait de 4 % (ceci pour prendre en compte le début de retrait dû au frittage plutôt que celui lié au départ de matière).



Reposant sur la modélisation du stade intermédiaire du frittage proposée par COBLE, l'équation établie par DUBOIS et coll. relie la température T_M caractérisant un pic de densification à la taille r_p des pores [DUB89] :

$$\frac{1}{T_M} = -\frac{R}{Q} m \ln r_p + K'''$$

$K''' = \text{constante.}$

La figure III-13 montre que cette relation se vérifie dans le cas du frittage des poudres de zircone étudiées.

Alors que la température de fin de frittage subit une évolution parallèle à celle des températures de début et de vitesse maximale de retrait, nous notons les valeurs particulièrement élevées de cette température pour les poudres 3Y20 et 3Y30 et que nous attribuons à la présence de macropores dans ces échantillons (de 1 à plusieurs μm).

La diminution de densité à vert des compacts associée à l'augmentation de la surface spécifique des poudres se traduit par une augmentation du retrait mesuré en fin de frittage de 15,2 à 18,5 %.

La vitesse de retrait maximale ne présente pas d'évolution particulière. Cette valeur dépend du volume total de porosité à éliminer et de la largeur du pic de frittage. Au pic le plus fin, observé pour la poudre 3Y18, correspond la vitesse de retrait la plus élevée.

III-3-3 - Application des modèles théoriques de frittage au cas de la zircone 3Y18

Dans le but de déterminer le (ou les) mécanisme(s) intervenant au cours du frittage de ces poudres de zircone, nous avons exploité les modèles établis par JOHNSON pour le stade initial du frittage et par COBLE pour le stade intermédiaire du frittage dans le cas du frittage de la poudre 3Y18.

Pratiquement, nous avons utilisé les extrapolations de ces modèles en conditions anisothermes proposées par différents auteurs et qui se traduisent par le tracé, à partir des acquisitions $y = f(T)$ réalisées au cours du suivi dilatométrique du frittage, de :

- (1) tracé de YOUNG et CUTLER :

$$\text{Ln} \left(\frac{y}{T} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$$

- (2) tracé de YOUNG et CUTLER :

$$\text{Ln} (y' T) = f \left(\frac{1}{T} \right)$$

- (3) tracé de WOOLFREY ET BANNISTER :

$$y' T^2 = f(y)$$

- (4) tracé de GENUIST pour la diffusion en volume :

$$\text{Ln} (y, y', T) = \text{Ln} \left[- \frac{T}{(1+y)^4} y' \right] = f \left(\frac{1}{T} \right)$$

- (4') tracé de GENUIST pour la diffusion intergranulaire :

$$\text{Ln} (y, y', T) = \text{Ln} \left[- \frac{T}{(1+y)^4} \left(1 - \left(\frac{L_f}{L_0(1+y)} \right)^{3/2} \right) y' \right] = f \left(\frac{1}{T} \right)$$

Ces différents tracés donnent des segments de droite successifs. Chaque segment correspond à un mécanisme unique à l'instant considéré.

L'évolution du frittage est caractérisée sur les différents tracés (fig. III-14 et III-15) par quatre zones. Si nous excluons la zone 2 du tracé $\text{Ln} (y/T) = f(1/T)$ et les zones 4 où les modèles ne s'appliquent plus (l'énergie d'activation effective déterminée à partir des pentes est négative), ces zones s'assimilent à des segments de droite. Les limites de chacune de ces zones, exprimées en retrait ou en température, sont compatibles d'un tracé à l'autre.

Les valeurs de l'énergie d'activation effective de chacune des zones calculées à partir des différents tracés sont reportées dans le tableau III-3.

La valeur de la constante n nécessaire au calcul de l'énergie d'activation opérant lors du stade initial du frittage a été déterminée :

- en conditions anisothermes : le tracé log-log du retrait mesuré à la température T en fonction de la vitesse de chauffage à appliquer pendant le suivi dilatométrique donne une droite de pente $- 1/(n+1)$,

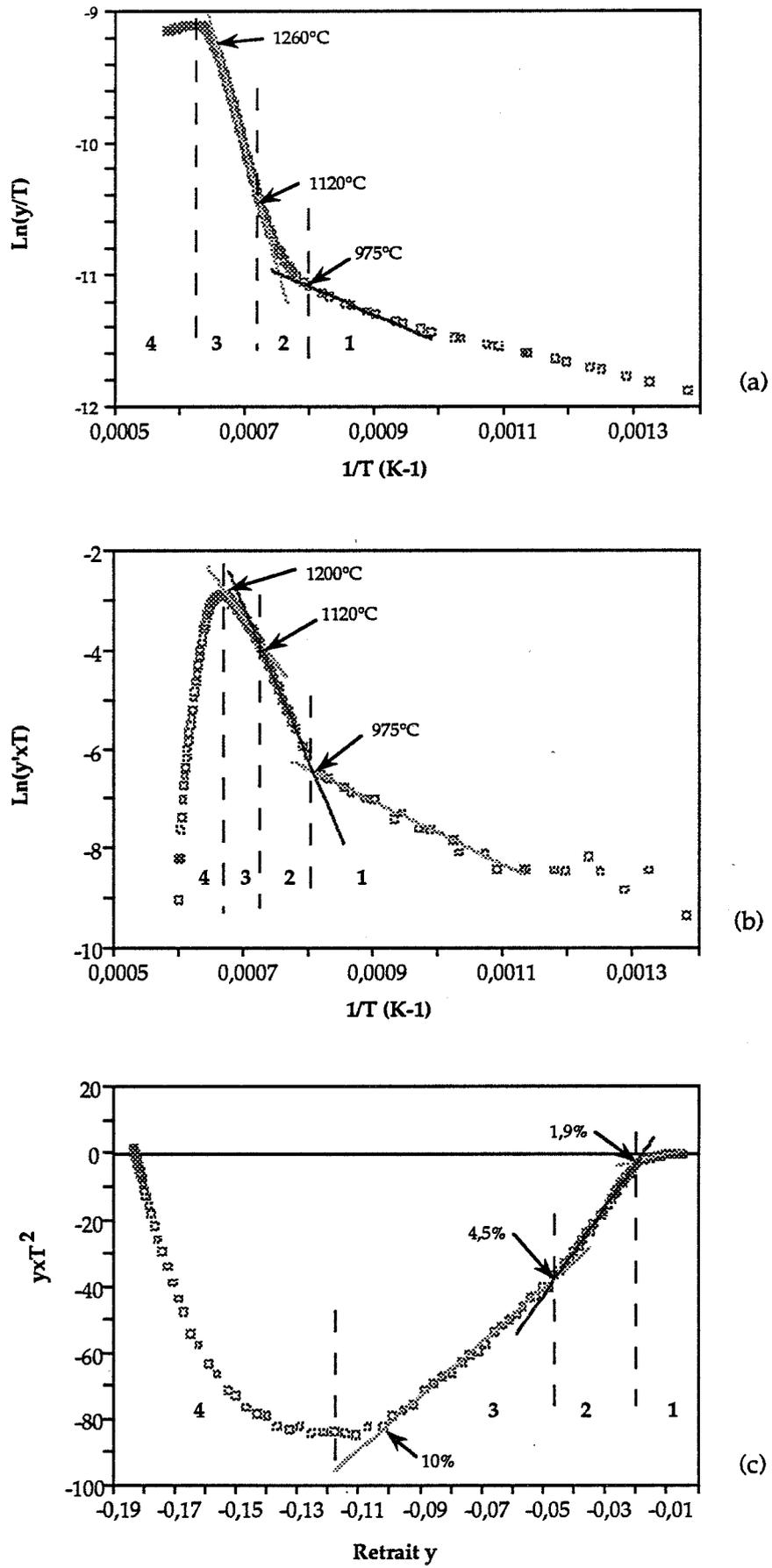


Figure III-14 : Application du modèle de Johnson (stade initial) à l'étude du frittage de la zircone 3Y18 : (a) et (b) Tracés de Young et Cutler, (c) Tracé de Woolfrey et Bannister.

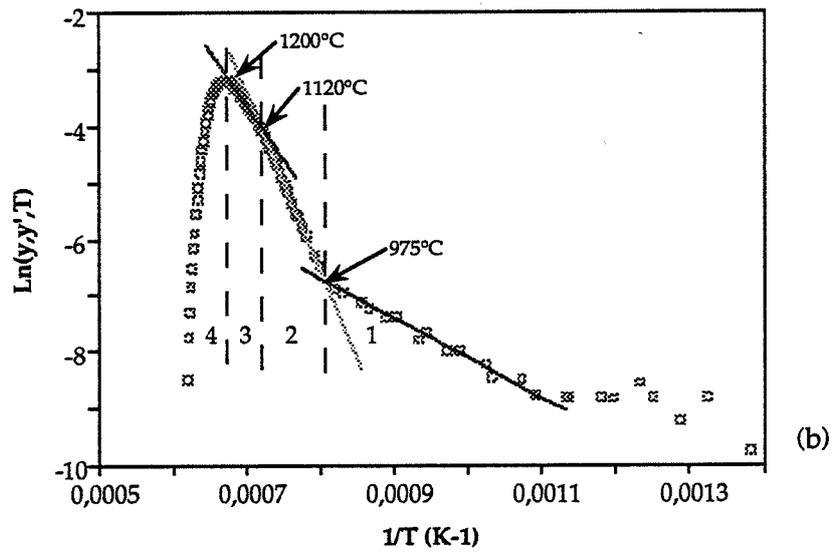
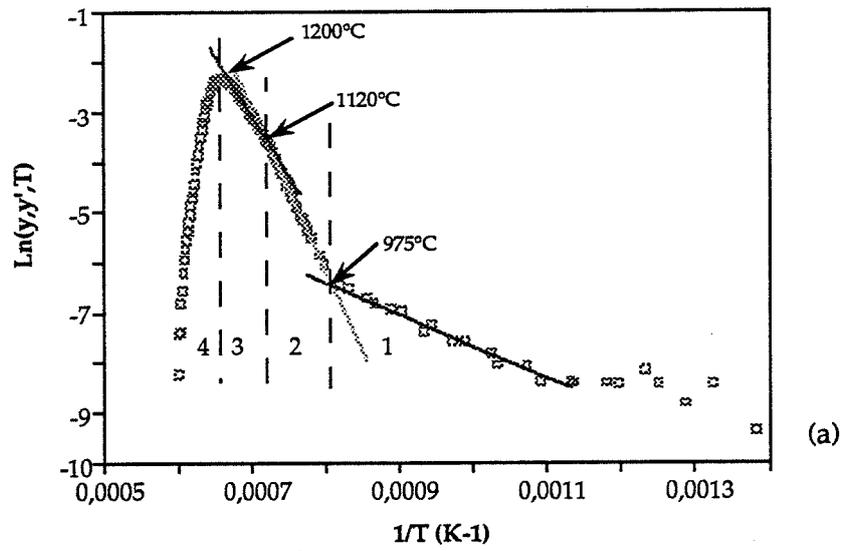


Figure III-15 : Application du modèle de Coble (stade intermédiaire) à l'étude du frittage de la zircone 3Y18 : Tracés de Genuist dans le cas de la diffusion (a) en volume et (b) intergranulaire.

	Energie d'activation (kJ/mole)		
	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Y.C. $\text{Ln}(y/T) = f(1/T)$	17	/	150
Y.C. $\text{Ln}(y' T) = f(1/T)$	53	259	151
W.B. $y T^2 = f(y)$	43	264	162
G. $\text{Ln}(y, y', T) \text{ vol.} = f(1/T)$	53	270	200
G. $\text{Ln}(y, y', T) \text{ interg.} = f(1/T)$	59	264	159

Tableau III-3 : Frittage de la zircone 3Y18 : énergies d'activation déterminées à partir des tracés issus des modèles de Johnson et de Coble. Pour les tracés de Young et Cutler (Y.C.) et de Woolfrey et Bannister (W.B.), la valeur indiquée est celle de l'énergie d'activation effective $Q/(n+1)$. Pour les tracés de Genuist (G), c'est celle de l'énergie d'activation Q .

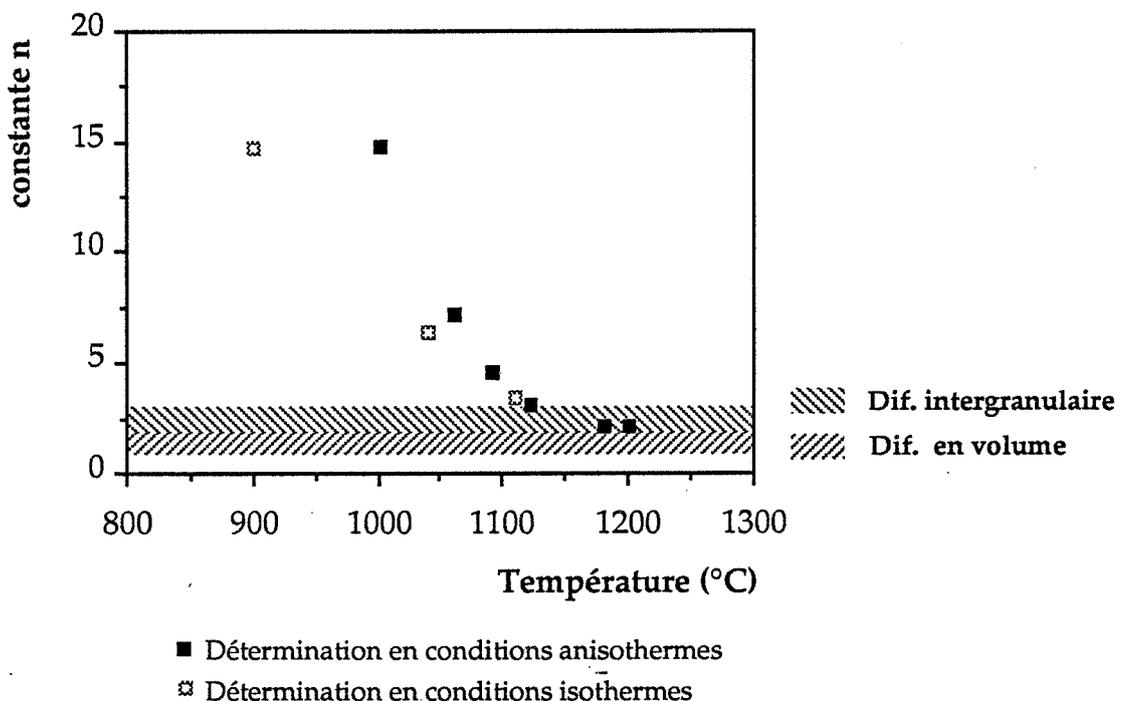


Figure III-16 : Evolution en fonction de la température de la valeur de la constante n de l'équation $y'y^n = A/T \exp(- Q/RT)$ modélisant le frittage de la zircone 3Y18. Les valeurs déterminées par deux méthodes sont portées sur le graphe : en conditions anisothermes, par le tracé de $\text{Log } y = f(\text{Log } v)$ et en conditions isothermes, par le tracé de $\text{Log } y = f(\text{Log } t)$. Les zones hachurées définissent, d'après [BAN68a], les valeurs plausibles de la constante n pour les diffusions volumique et intergranulaire.

- en conditions isothermes : le tracé log-log du retrait mesuré à la température en fonction du temps donne une droite de pente $1/n+1$. La méthode de correction proposée par CIZERON [CIZ74] a été appliquée pour définir correctement l'origine de la courbe.

L'évolution de la constante n en fonction de la température est présentée sur la figure III-16. Nous notons que :

- pour $T < 1000^{\circ}\text{C}$: n est voisin de 15. Cette valeur particulièrement élevée résulte de l'élimination d'espèces adsorbées qui assure une contraction volumique de l'échantillon [WOO72], [BAN68b],
- pour $1000 < T < 1120^{\circ}\text{C}$: n décroît de 15 à 3,2,
- pour $1120 < T < 1200^{\circ}\text{C}$: n est égal à 2,2.

Quand nous appliquons le modèle de JOHNSON au stade initial du frittage, les changements d'énergie d'activation et/ou de la constante n font apparaître trois segments sur les tracés de WOOLFREY et BANNISTER et de YOUNG et CUTLER. Au dessous de 1120°C , le retrait de l'échantillon est étroitement lié à sa perte de masse. Le modèle de JOHNSON basé sur un retrait dû au développement de contacts entre les grains par des phénomènes de diffusion ne peut être appliqué pour les deux premiers segments. Pour des retraits mesurés allant de 4,5 à 10 % mais des retraits effectivement dûs au développement des contacts inférieurs à ces valeurs, le modèle de JOHNSON est applicable et permet d'évaluer l'énergie d'activation du mécanisme de diffusion, soit :

$$Q/n+1 = 150 \text{ KJ/mole}$$

$$\text{avec : } n = 2,2$$

$$\underline{Q = 480 \text{ KJ/mole}}$$

Au-dessous de 1200°C , le frittage est dans sa phase initiale, le modèle de Coble décrivant le stade intermédiaire ne peut pas être appliqué.

Alors que la valeur de l'énergie d'activation de 480 kJ/mole se rapproche plutôt d'un mécanisme de diffusion en volume (tab. III-4), la valeur de la constante n , égale à 2,2, est caractéristique d'un mécanisme de diffusion intergranulaire.

Cette incohérence souligne la difficulté d'appliquer les modèles théoriques de frittage à des poudres industrielles et montre que, même en ayant accès à

	Energie d'activation (kJ/mole)	Commentaires (système, espèce limitante)	Réf.
Diffusion en volume	387	0,16 CaO - 0,84 ZrO ₂ , Zr ⁴⁺	[KOF72]
	421	0,16 CaO - 0,84 ZrO ₂ , Ca ²⁺	[KOF72]
	391	0,16 Y ₂ O ₃ - 0,84 ZrO ₂ , Zr ⁴⁺	[SAK82]
	450	Zr _{0,83} Y _{0,17} O _{1,915} , Y ³⁺	[VAN85]
	385	Ca-CSZ, Zr ⁴⁺	[JOR67]
	450	3Y-TZP, Zr ⁴⁺	[DUB89]
Diffusion inter-granulaire	309	0,16 Y ₂ O ₃ - 0,84 ZrO ₂ , Zr ⁴⁺	[SAK82]
	270	3Er-TZP, + diff. de surface	[DUR89]
	433	0,16 CeO ₂ - 0,84 ZrO ₂ , Zr ⁴⁺ et Ce ⁴⁺	[ELS83]

Tableau III-4 : Energies d'activation des mécanismes de diffusion dans la zircone (valeurs issues de la littérature).

l'énergie d'activation Q et à la constante n , il est difficile de déduire le mécanisme de diffusion contrôlant le frittage.

Par ailleurs, nous noterons que :

- les hypothèses géométriques du modèle théorique ne sont sans doute pas vérifiées,
- l'unicité du mécanisme de diffusion n'est pas démontrée,
- lorsqu'un modèle est vérifié, il l'est seulement dans un intervalle de quelques pour-cents de retrait,
- des phénomènes "parasites" peuvent se superposer au frittage.

Devant l'intérêt limité de l'exploitation des modèles de frittage à des poudres industrielles et l'interprétation délicate des résultats obtenus, nous ne nous sommes pas attardés à les mettre en oeuvre pour les autres poudres.

Les tracés de $1/T_D = f(\ln d)$ et de $1/T_M = f(\ln r_p)$ présentés en III-3-2 ont des pentes égales à $-R/Q$ m (m valant 3 et 4 pour les diffusions respectivement en volume et intergranulaire).

En adoptant les mécanismes de diffusion en volume et intergranulaire, les énergies d'activation déterminées à partir de ces pentes sont 180 et 240 KJ/mole pour le modèle de frittage initial et 250 et 330 KJ/mole pour le modèle de frittage intermédiaire. Ces valeurs, déterminées sur l'ensemble des poudres, sont inférieures à celle obtenue à partir de l'exploitation des courbes dilatométriques de la poudre 3Y18.

III-4 - Optimisation de la température de frittage

L'optimisation du cycle de frittage a consisté à déterminer, pour chaque poudre, la température optimale de frittage T qui dans le cycle de frittage suivant :

- chauffage à la température T à 2,5°C/min,

	Caractéristiques du matériau fritté		
	Température de frittage (°C)	Densité	Teneur en phase monoclinique (%)
3Y6	1440	5,84	47
	1280	/	43
3Y12	1450	6,07	13
	1360	6,03	9
	1340	6,01	6
3Y18	1450	6,07	6
	1315	6,08	< 1
3Y20	1400	6,03	< 1
	1340	5,92	0
3Y30	1400	6,04	< 1
	1297	5,98	0
3Y40	1400	6,06	0
	1260	6,09	0

Tableau III-5 : Evolution des caractéristiques des zircons frittés (densité et teneur en phase monoclinique) en fonction de la température de frittage.

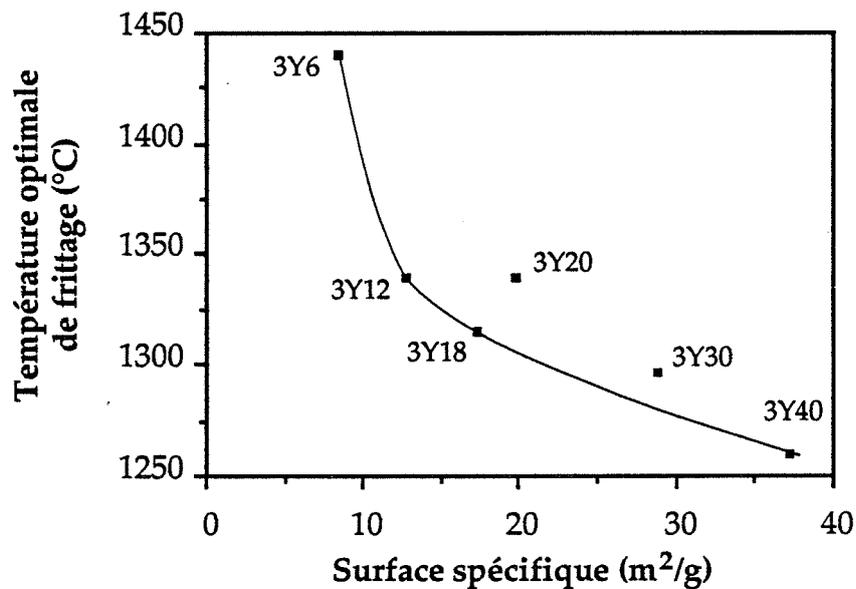


Figure III-17 : Evolution de la température optimale de frittage en fonction de la surface spécifique de la poudre de zircon.

- palier d'une heure à la température T,
- refroidissement à l'ambiante à 2,5°C/min,

conduit à un échantillon fritté présentant à la fois une bonne densification (densité la plus proche de la densité théorique : 6,09) et une bonne stabilisation de la zirconne en phase quadratique (teneur en phase monoclinique nulle ou la plus faible possible). Pour cela, cette température doit être suffisamment élevée pour permettre la densification mais pas excessive pour limiter le grossissement de grain qui peut être à l'origine de la déstabilisation des grains de taille excédant la taille critique de transformation.

Le tableau III-5 présente les résultats de cette optimisation et montre que :

- les poudres les plus fines (3Y20, 3Y30 et 3Y40) sont très bien stabilisées et ne sont pas sensibles à une température excessive de frittage,
- les poudres de granulométrie moyenne (3Y12 et 3Y18), bien stabilisées, doivent faire l'objet d'un choix assez précis dans leur température de frittage qui, si elle est excessive, favorise la déstabilisation de la zirconne en phase monoclinique,
- la poudre la plus grossière (3Y6), n'est que partiellement stabilisée. En début de frittage, à 1280°C, cette poudre présente déjà des grains excédant la taille critique de stabilisation,
- pour des échantillons ne présentant pas de macropores difficiles à éliminer tels que 3Y20 et 3Y30, la température optimale de frittage décroît quand la surface spécifique de la poudre augmente (fig. III-17).

Sur la figure III-18, nous notons que la teneur en phase monoclinique V_m des échantillons déterminée par diffraction des R.X. est supérieure à la teneur V_m^* calculée à partir de la variation relative de longueur des échantillons $(\Delta L/L)_0$ due exclusivement à la transformation de phase mesurée sur les courbes dilatométriques lors du refroidissement et d'après la formule [VIG79] :

$$V_m^* = \frac{A (\Delta L/L)_0}{B (\Delta V/V) + C (\Delta L/L)_0}$$

$$A = 3,48.10^{-12}$$

$$B = 0,96.10^{-12}$$

$$C = 0,56.10^{-2}$$

$\Delta V/V$ = expansion volumique accompagnant la transformation.

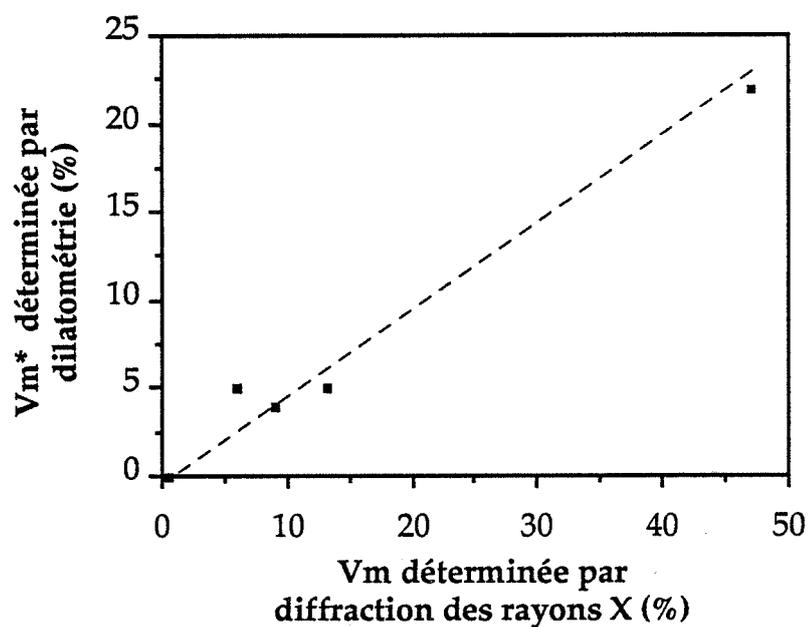


Figure III-18 : Relation entre les teneurs en phase monoclinique V_m^* et V_m des échantillons frittés déterminées respectivement par dilatométrie et par diffraction des rayons X.

Considérant que le relâchement des contraintes à la surface d'un échantillon favorise la transformation de la zircone en phase monoclinique, il est tout à fait satisfaisant de constater que la teneur en phase monoclinique déterminée par diffraction des rayons X, donc à la surface de l'échantillon, est supérieure à celle déterminée dans tout le volume de l'échantillon à partir de ses variations dimensionnelles. Cette remarque s'avère fautive dans le cas de la poudre 3Y6 portée à 1280°C. En effet, pour cet échantillon très peu fritté, le volume et la surface sont soumis à des contraintes du même ordre; les teneurs en phases monocliniques déterminées par les deux méthodes sont très proches :

$$V_m \approx 43 \%$$

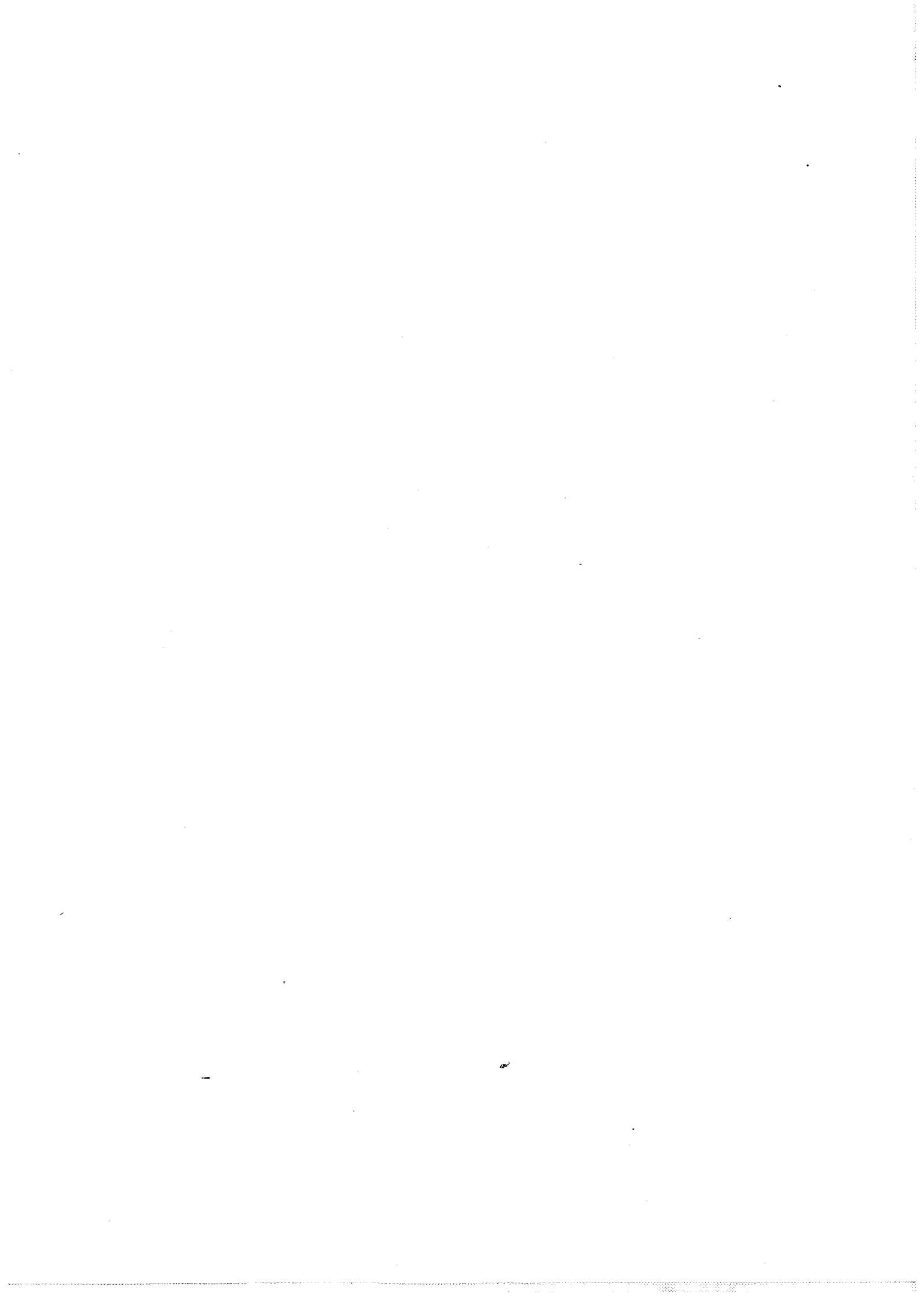
$$V_m^* \approx 49 \%$$

L'étude microstructurale des échantillons frittés n'a pas été réalisée. Un rapide examen des fractures de ces échantillons révèle des microstructures très fines avec des grains de taille inférieure à 1 μm .

Au vu de ces résultats, nous serions tentés de privilégier l'utilisation de poudres de grande surface spécifique qui présentent l'avantage à la fois de fritter à basse température et d'être parfaitement stabilisées. Mais si nous considérons que les poudres à forte surface spécifique conduisent, du fait de leur faible densité à vert, à de forts retraits au cours du frittage (donc à un contrôle dimensionnel des pièces frittées délicat) et que leur manipulation est mal aisée, nous préférons les poudres (3Y18 et 3Y12) de surface spécifique moyenne apparaissant comme les poudres de granulométrie optimale.

III-5 - Conclusions

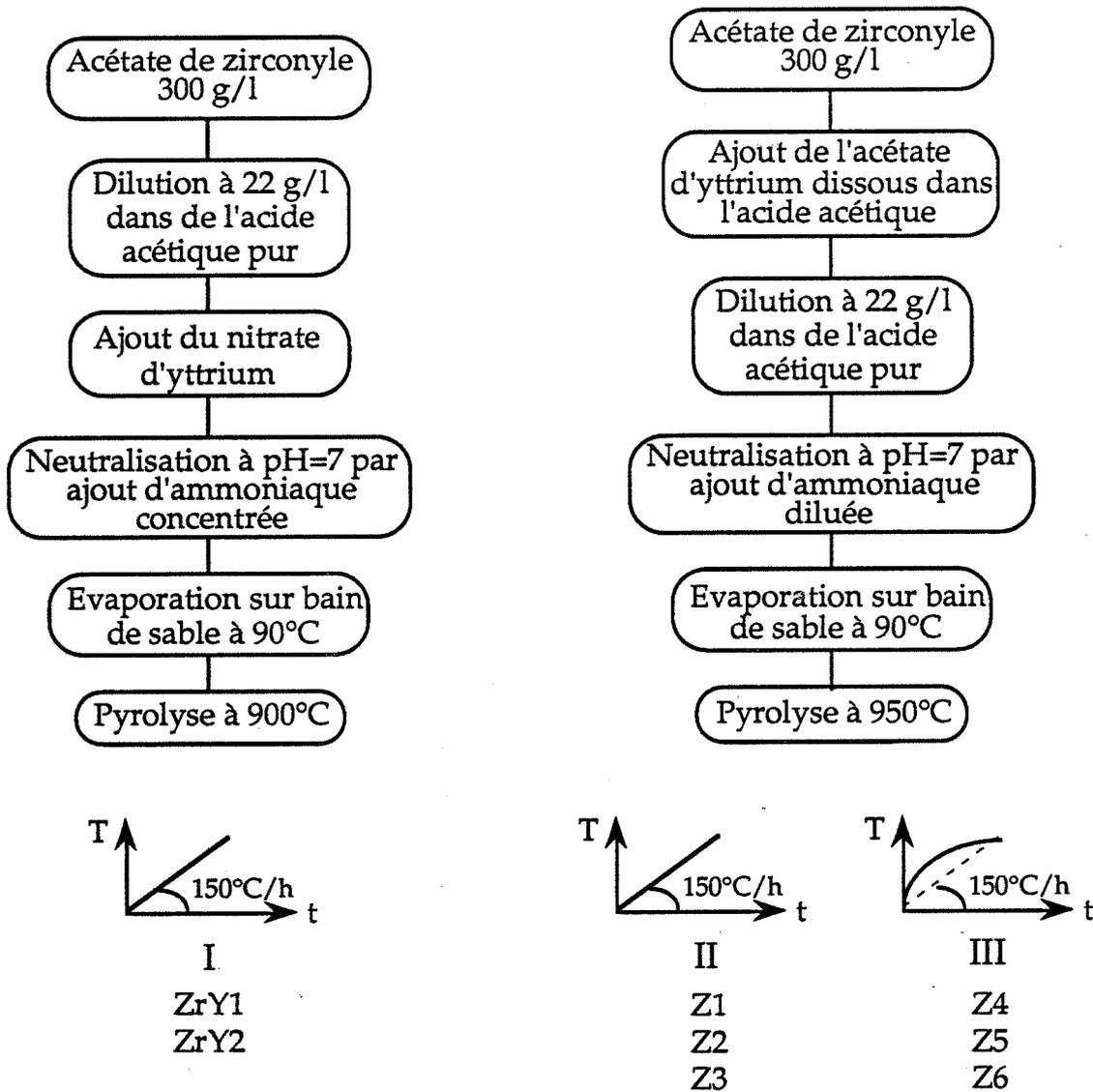
L'étude de la stabilisation de la zircone en phase quadratique, de l'aptitude à la mise en forme par compression et de la frittabilité des poudres de zircone dopées à 3 mole % en oxyde d'yttrium produites par hydrolyse en phase vapeur du tétrachlorure de zirconium, en fonction de leur granulométrie montre que les poudres de surface spécifique moyenne (12 à 18 m^2/g), frittées à une température optimisée (1300-1350°C), conduisent à des matériaux denses à plus de 98,5 % et présentant une faible teneur en phase monoclinique (< 10 %). Ces poudres



assurent un compromis entre stabilisation de la zircone en phase quadratique, faible température de frittage, retrait limité et facilité de manipulation.

CHAPITRE IV

Zircones stabilisées à l'oxyde d'yttrium
élaborées par des voies de synthèse
expérimentales



	Provenance de l'acétate de zirconyle	Source d'yttrium	Teneur en Y_2O_3 (mole %)
ZrY1	Hoechst	nitrate	1,6
ZrY2	Hoechst	nitrate	2,2
Z1	Hoechst	acétate*	3
Z2	Hoechst	acétate**	3
Z3	Magnesium Elektron	acétate*	3
Z4	Hoechst	acétate*	2,5
Z5	Hoechst	acétate*	3
Z6	Hoechst	acétate*	3,5

* : dissolution d'oxyde d'yttrium dans de l'acide nitrique puis réduction par de l'anhydride acétique

** : dissolution d'oxyde d'yttrium dans de l'acide acétique

Figure IV-1 : Procédés de synthèse des poudres de zircone dopées à l'oxyde d'yttrium par pyrolyse d'acétates.

IV - ZIRCONES STABILISEES A L'OXYDE D'YTTRIUM ELABOREES PAR DES VOIES DE SYNTHESE EXPERIMENTALES

Cette étude, menée en collaboration avec Messieurs DURAND et JEBROUNI (Laboratoire de Chimie Minérale III - Université Claude Bernard - LYON), qui ont assuré l'élaboration des poudres de zircone respectivement par pyrolyse d'acétates mixtes de zirconium et d'yttrium et par réaction dans les sels fondus, a pour objectif la caractérisation de l'aptitude au frittage de zircones dopées à l'oxyde d'yttrium élaborées par ces deux voies de synthèse expérimentales.

IV-1 - Zircons élaborées par pyrolyse d'acétates mixtes de zirconium et d'yttrium

IV-1-1 - Méthode d'élaboration

La méthode d'élaboration des poudres de zircone dopée à l'oxyde d'yttrium s'inspire de celle mise au point par SAMDI [SAM88a] qui consiste à pyrolyser un acétate mixte de zirconium et d'yttrium amorphe préparé par hydrolyse de solutions aqueuses renfermant les deux acétates simples.

Le protocole opératoire original de cette méthode consiste à ajouter à une solution commerciale d'acétate de zirconyle une solution d'acétate d'yttrium obtenue par dissolution d'oxyde d'yttrium dans l'acide nitrique puis élimination des ions nitrates par ajout d'anhydride acétique. Le mélange d'acétates est ensuite totalement évaporé sur bain de sable aux environs de 80°C. La pyrolyse du solide obtenu, à une température comprise entre 900 et 1000°C, conduit à la formation de poudre de zircone dopée. Les conditions de synthèse spécifiques aux poudres étudiées, classées en trois groupes en fonction de leur mode et période d'élaboration, sont présentées sur la figure IV-1.

Les échantillons préliminaires ZrY1 et ZrY2, contenant environ 2 mole % Y_2O_3 , sont élaborés avec un précurseur d'yttrium de type nitrate.

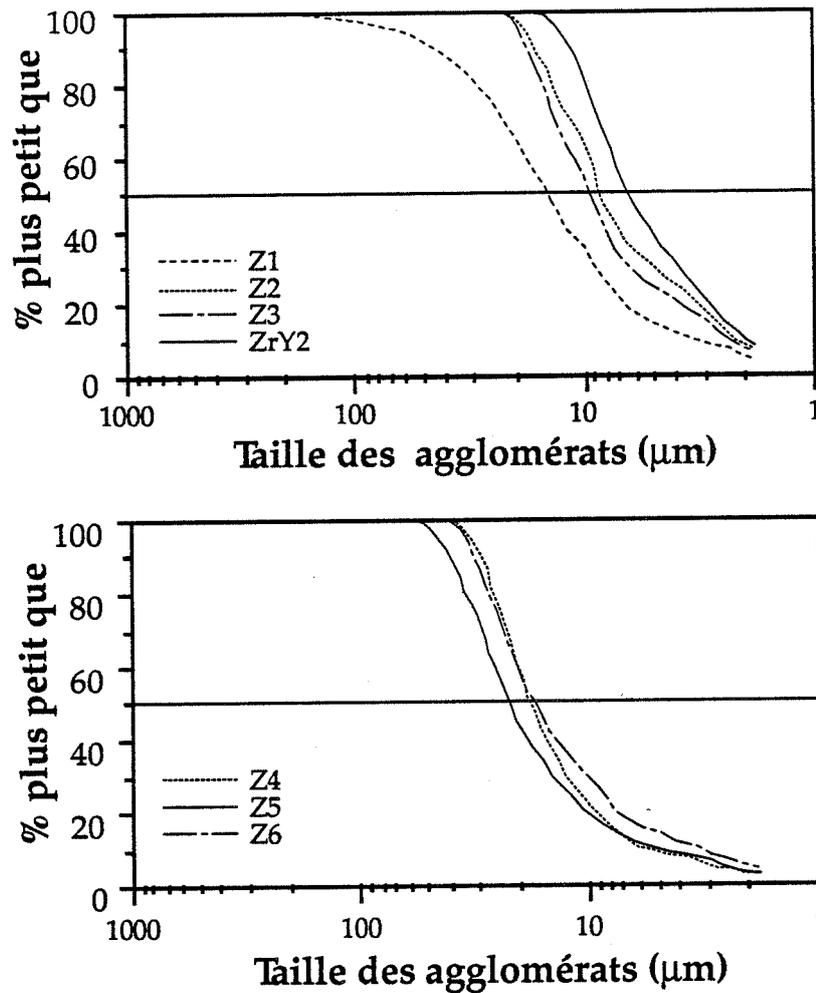


Figure IV-2 : Distributions granulométriques des poudres de zircone (Granulomètre MALVERN).

	Teneur en Y_2O_3 (mole %)	Fraction volumique de phase monoclinique (%)
ZrY1	1,6	0
ZrY2	2,2	3
Z1	3	24
Z2	3	30
Z3	3	18
Z4	2,5	0
Z5	3	0
Z6	3,5	0

Tableau IV-1 : Teneur en oxyde d'yttrium et fraction volumique de phase monoclinique dans les poudres de zircone.

Avec les poudres Z1, Z2 et Z3, dopées à 3 mole % Y_2O_3 , l'influence de la provenance de l'acétate de zirconyle et de la nature du précurseur d'yttrium sont testées. Ces échantillons ainsi que les échantillons ZrY1 et ZrY2 ont subi, au cours de l'étape de pyrolyse, un programme de température - temps linéaire.

Les échantillons Z4, Z5 et Z6 présentent des teneurs croissantes en oxyde d'yttrium. Ils ont été pyrolysés avec un programme de température - temps non linéaire.

IV-1-2 - Caractérisation des poudres

IV-1-2-1 - Caractérisation granulométrique et morphologique

Avec moins de 10 % des particules de taille inférieure à 2 μm , des diamètres médians (diamètre à 50 % de la distribution granulométrique cumulée en volume) allant de 7 à 23 μm et une distribution s'étalant jusqu'à des tailles de plusieurs dizaines de μm : ~ 20 μm pour Z2, Z3 et ZrY2, ~ 60 μm pour Z4, Z5, Z6 et même 200 μm pour Z1, ces poudres présentent des granulométries très grossières (fig. IV-2).

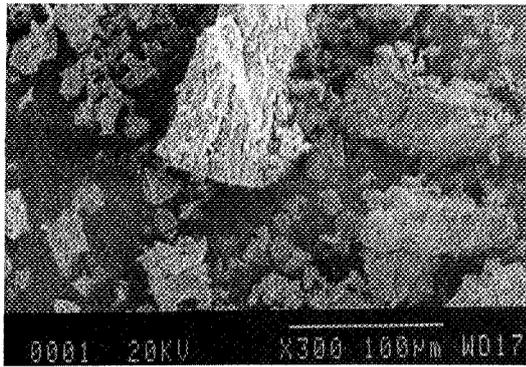
Les agglomérats des poudres Z1 et Z2 ont des formes "torturées", ils comportent des fissures (fig. IV-3-a). Bien que la plupart d'entre eux aient une surface lisse, certains montrent des parties très poreuses (fig. IV-3-b). Sur les plus grosses particules, de nombreuses fines s'agglomèrent.

Les poudres Z4, Z5 et Z6 présentent des particules aux parois lisses et fracturées (fig. IV-4-a) constituées de petits cristallites de taille voisine à 0,1 μm (fig. IV-4-b).

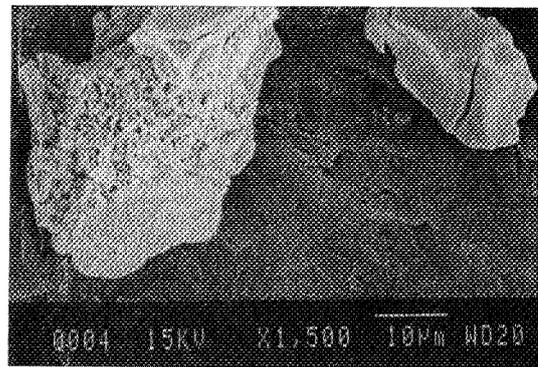
Les agglomérats de la poudre Z3 ont un aspect proche de ceux observés dans les poudres Z4, Z5 et Z6.

Les poudres ZrY1 et ZrY2 sont constituées essentiellement d'agglomérats spongieux (fig. IV-5) de morphologie et de taille très diverses.



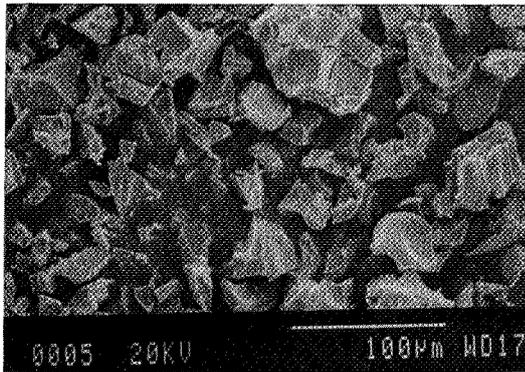


(a)

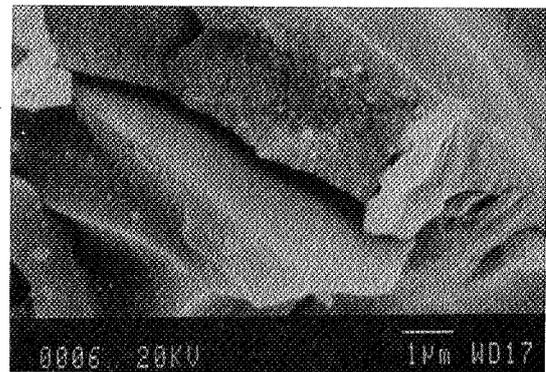


(b)

Figure IV-3 : Morphologie de la poudre de zircone Z1 (M.E.B.).



(a)



(b)

Figure IV-4 : Morphologie de la poudre de zircone Z4 (M.E.B.).

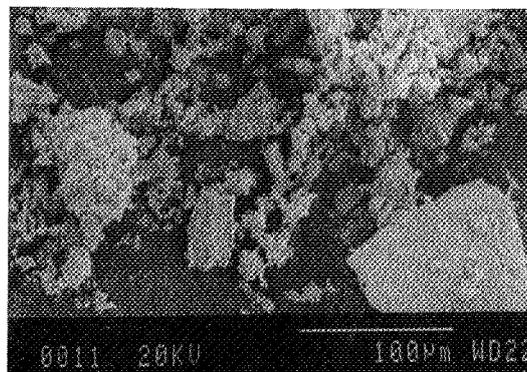


Figure IV-5 : Morphologie de la poudre de zircone ZrY2 (M.E.B.).

La surface spécifique des poudres obtenues par pyrolyse d'acétates est inférieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

IV-1-2-2 - Teneur en yttrium et stabilisation

Les valeurs de la teneur molaire en oxyde d'yttrium et de la fraction volumique en phase monoclinique des différentes poudres sont données dans le tableau IV-1. Dans les poudres ZrY2 et ZrY1, la zircone montre une très légère déstabilisation en phase monoclinique. Dopées à 3 mole % en Y_2O_3 , les poudres Z1, Z2, et Z3 présentent entre 18 et 30 volume % de phase monoclinique. Quelle que soit leur teneur en Y_2O_3 , les poudres Z4, Z5 et Z6 sont entièrement constituées de phase quadratique.

IV-1-3 - Etude du comportement dilatométrique

L'étude du comportement dilatométrique des poudres de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium obtenues par pyrolyse d'acétates mixtes se présente en deux points :

- l'étude préliminaire, réalisée sur des échantillons ZrY1 et ZrY2 du groupe I, révèle et justifie la mauvaise frittabilité de ces poudres,

- l'étude de la frittabilité des poudres Z1 à Z6 obtenues après modification de certains points du mode d'élaboration met l'accent sur la corrélation entre la méthode de synthèse de la poudre, ses caractéristiques granulométriques et morphologiques et son aptitude au frittage.

IV-1-3-1 - Etude de la frittabilité des poudres ZrY1 et ZrY2

Dans le domaine de 20 à 1500°C , le comportement dilatométrique des poudres ZrY1 et ZrY2 met en évidence un frittage se déroulant en plusieurs étapes (fig. IV-6). Les caractéristiques des matériaux obtenus après maintien d'une heure à 1500°C , faibles retraits et densités (tab. IV-2) mais aussi microstructures très poreuses (fig. IV-7), témoignent d'un frittage essentiellement intra-agglomérats.

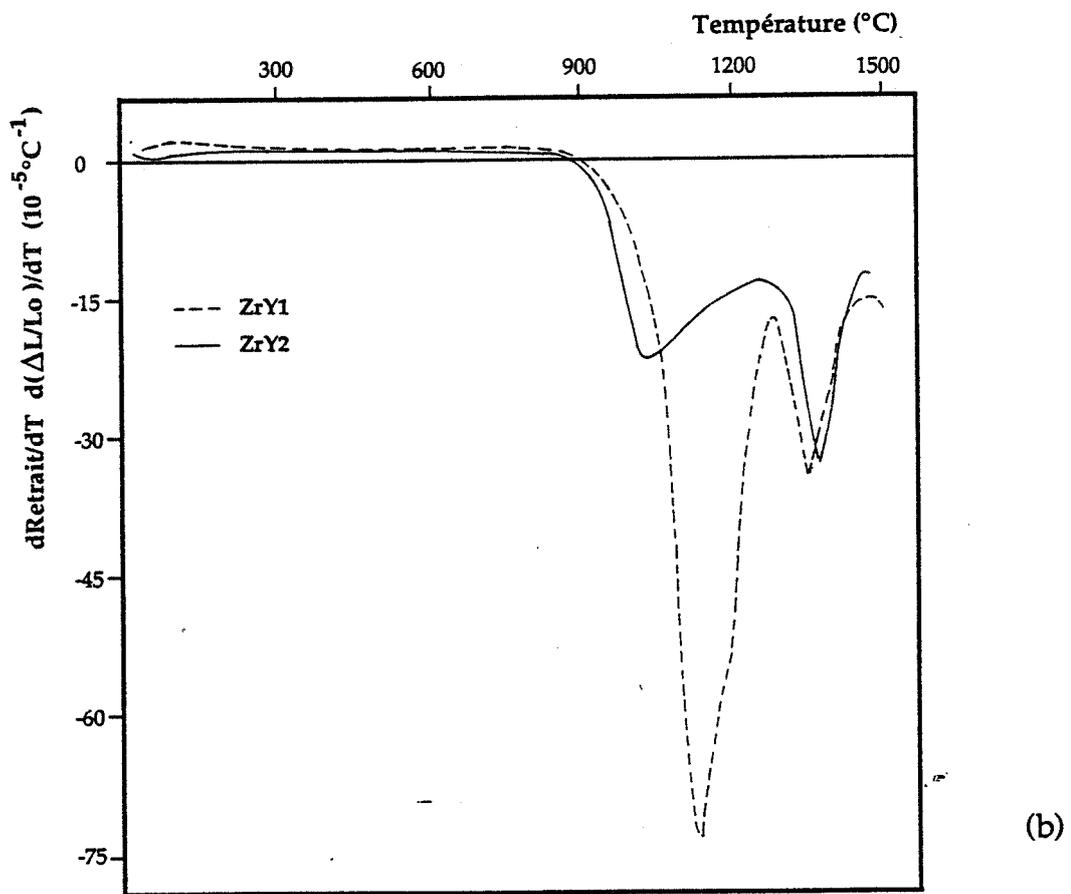
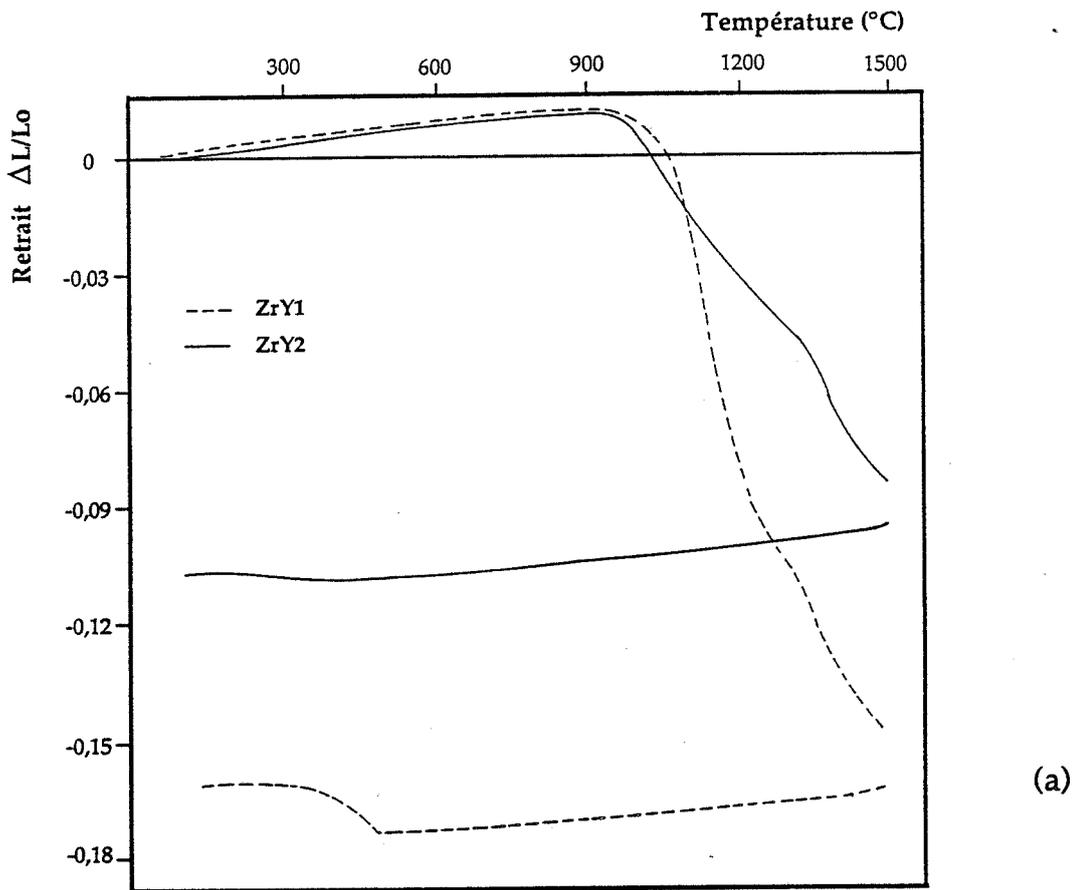


Figure IV-6 : Courbes dilatométriques (a) et dilatométriques dérivées (b) des poudres de zircone ZrY1 et ZrY2 comprimées à 400 MPa (2,5°C/min, air statique ambiant, 1 h de maintien à 1500°C).

	Densité à vert (400 MPa)	Densité frittée (1500°C, 1 h)	Retrait après frittage (%)	Fraction volumique de phase monoclinique (%)
ZrY1	3,0	4,9	16,1	90
ZrY2	3,4	4,6	10,7	35

Tableau IV-2 : Caractéristiques, avant et après frittage, des compacts de poudres ZrY1 et ZrY2.

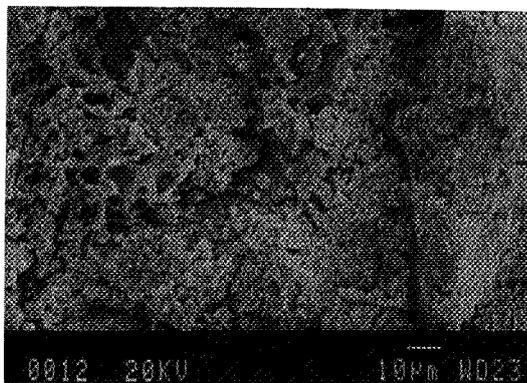


Figure IV-7 : Fracture du compact de poudre ZrY1 après frittage à 1500°C pendant 1 heure (M.E.B.).



La distribution de la porosité dans le compact de poudre ZrY1 (fig. IV-8-a) résulte de l'empilement d'agglomérats de morphologie et de taille très diverses. Sa forme nous laisse supposer qu'elle est la superposition de plusieurs distributions de porosité inter et intra-agglomérats représentées sur la figure IV-8 d par trois pics 1, 2 et 3.

Dans cette hypothèse, l'évolution de cette distribution au cours du frittage (fig. IV-8) permet d'associer aux deux pics observés sur la courbe de vitesse de retrait à 1120°C et à 1350°C l'élimination des pores les plus petits correspondant respectivement aux pics 1 et 2. Ces pores sont sans doute des pores intra-agglomérats Cette densification intra-agglomérats assure partiellement un retrait du compact et contribue à l'augmentation de la taille des pores inter-agglomérats symbolisés par le pic 3. Les pores inter- et intra-agglomérats les plus gros ne sont pas éliminés à 1500°C.

Signalons que les distributions en taille de pores déterminées par porosimétrie au mercure peuvent être inexactes car cette technique permet d'évaluer le rayon d'ouverture du pore plutôt que son propre rayon. Ainsi, les nombreux pores de taille supérieure à 1 μm observés sur la fracture de l'échantillon fritté de ZrY1 ne semblent pas apparaître sur la distribution obtenue par porosimétrie.

La différence de comportement dilatométrique des poudres ZrY1 et ZrY2 peut être reliée à celle de la répartition des porosités inter et intra-agglomérats dans leur compact respectif (fig. IV-9). A volume poreux total inférieur à celui du compact de poudre ZrY1, le compact de poudre ZrY2, se caractérisant par un volume de porosité intra-agglomérats plus faible, présente une densification moins bonne (tab. IV-2). Pour cet échantillon, l'élimination de la porosité se manifeste sur la courbe de vitesse de retrait par un pic à 1380°C. Le pic observé à 1050°C peut être attribué à des pores intra-agglomérats très fins et non détectés lors de la mesure par porosimétrie au mercure. Une teneur en yttrium plus élevée dans cette poudre justifie peut être une compacité et/ou une cohésion des agrégats plus grandes.

Pour leur mauvaise frittabilité, les poudres ZrY1 et ZrY2, fortement agglomérées, ne peuvent être considérés comme des poudres céramiques convenables. Par ailleurs, le critère de stabilité de la zircone en phase quadratique est loin d'être respecté (fig.IV-6).

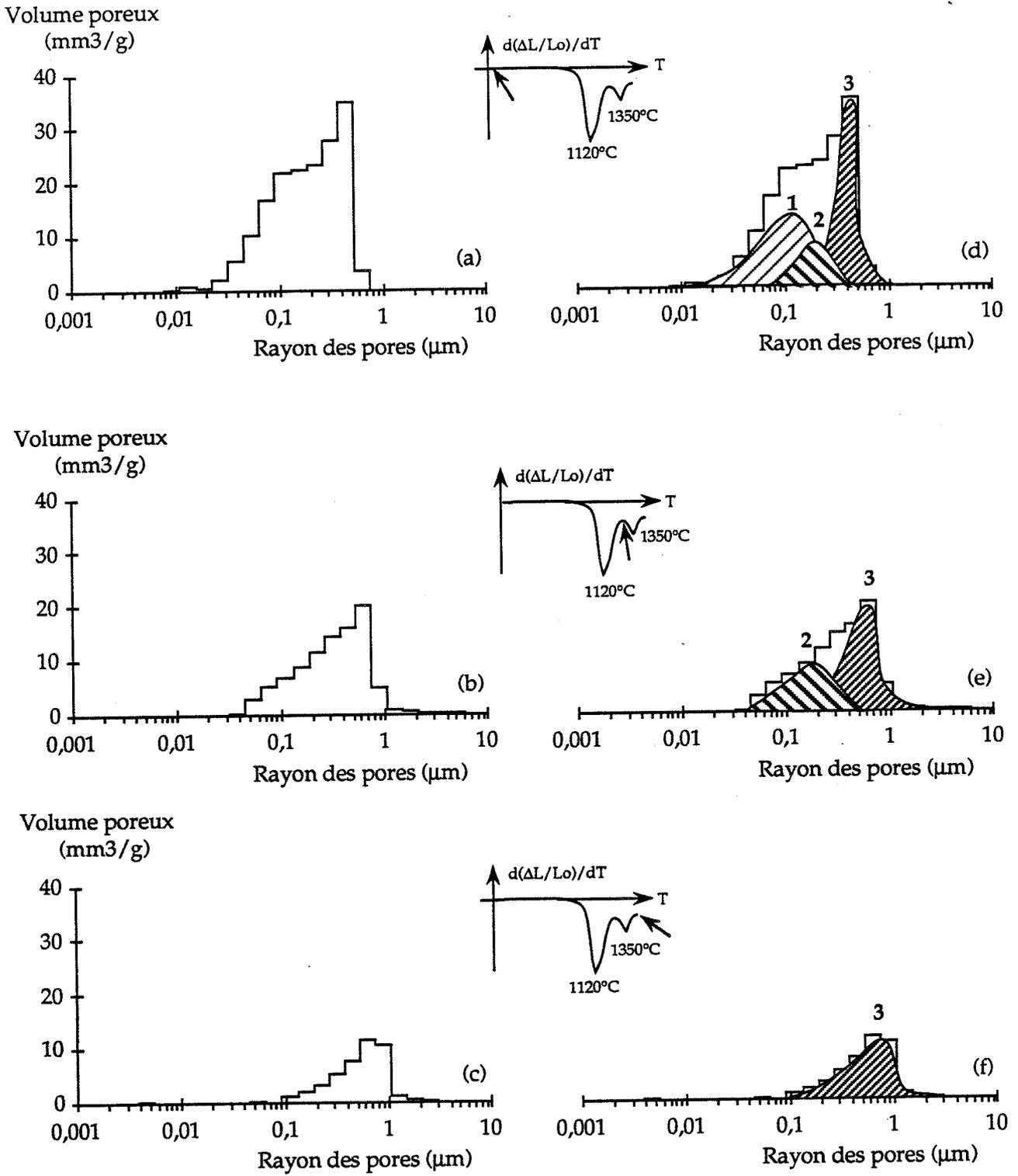


Figure IV-8 : Evolution de la distribution de porosité dans un compact ZrY1 en fonction de la température :

- (a) et (d) : 20°C,
- (b) et (e) : 1295°C,
- (c) et (f) : 1500°C,
- (a), (b) et (c) sont les distributions obtenues expérimentalement,
- (d), (e) et (f) identifient les différents types de porosité.

ZrY1

ZrY2

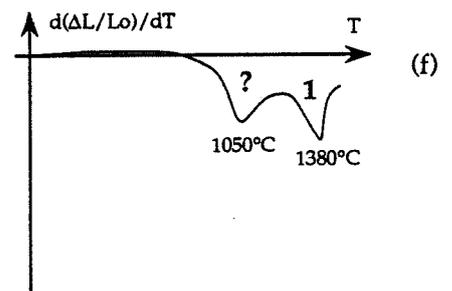
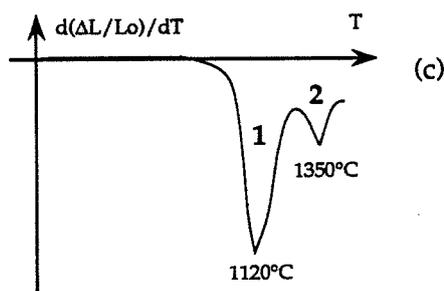
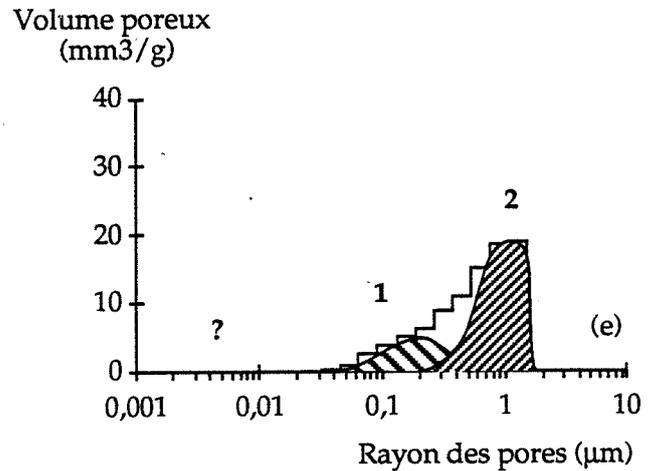
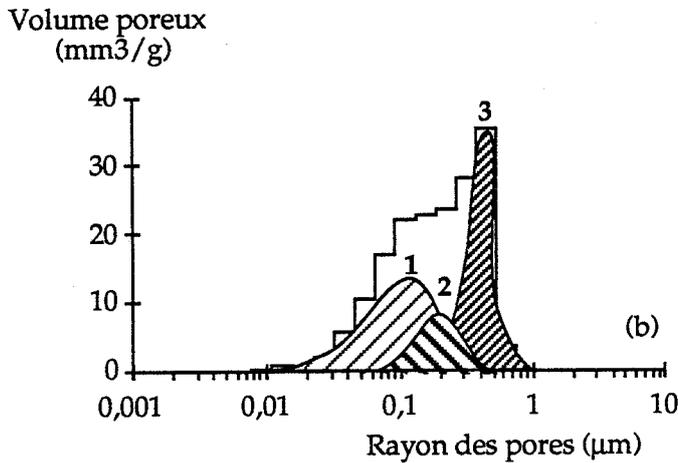
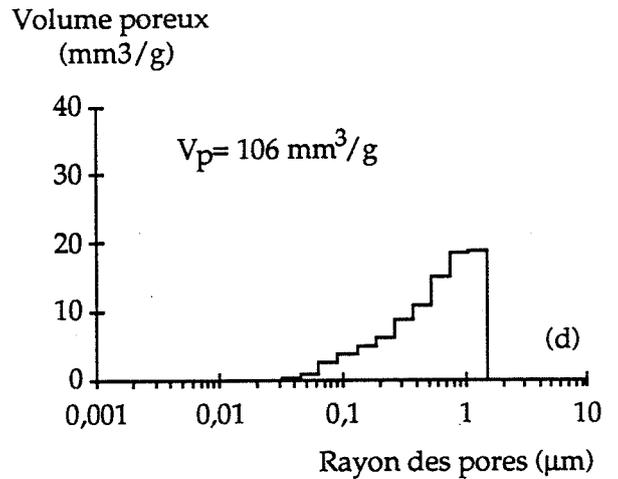
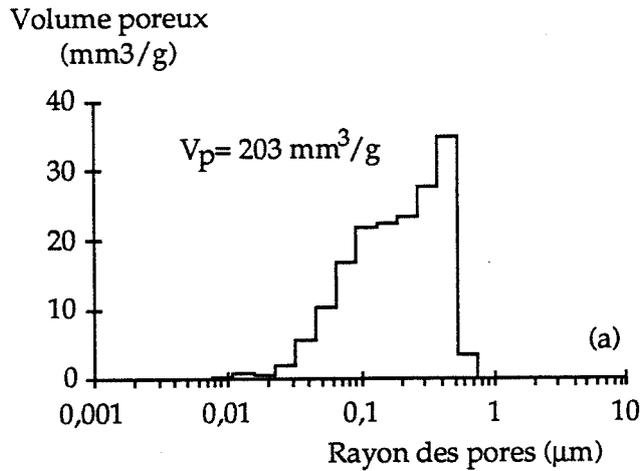


Figure IV-9 : Corrélation entre la distribution de porosité dans un compact et la courbe de vitesse de retrait enregistrée au cours de son frittage :

- (a) et (d) sont les distributions des compacts ZrY1 et ZrY2 obtenues expérimentalement,
- (b) et (e) identifient les différents types de porosité dans les compacts ZrY1 et ZrY2,
- (c) et (f) sont les courbes de vitesse de retrait des compacts ZrY1 et ZrY2,
- V_p est le volume poreux total du compact.



IV-1-3-2 - Etude de la frittabilité des poudres Z1, Z2, Z3, Z4, Z5 et Z6

Les poudres du groupe II (Z1, Z2 et Z3) présentent un comportement dilatométrique analogue à celui des poudres ZrY1 et ZrY2 (fig. IV-10). Les caractéristiques des compacts après frittage à 1500°C pendant 1 heure : retraits voisins de 12 %, densités inférieures à 77 % (tab. IV-3) et microstructures poreuses (fig. IV-11) illustrent un frittage intra-agglomérats. Par ailleurs, nous notons une forte déstabilisation de la zirconne en phase monoclinique.

En plus de leur mauvaise frittabilité : retrait voisin de 8 % et densité maximale de 67 % (tab. IV-4), les poudres du groupe III (Z4, Z5 et Z6) se distinguent dans l'intervalle 1100 - 1400°C par un phénomène de dédensification se traduisant à 1050°C par une diminution de la vitesse de retrait et à 1250°C par une dilatation dont l'amplitude augmente avec la teneur en yttrium de la poudre (fig. IV-12). Au-delà de 1400°C, un retrait est à nouveau mesurable.

L'observation au microscope électronique à balayage des fractures de l'échantillon fritté de poudre Z5 (fig. IV-13) montre la présence de cloques et de cratères caractéristiques de la formation d'un composé gazeux localement piégé et dont le départ n'est possible que lorsque la pression atteinte dans la bulle gazeuse permet son éclatement. Le phénomène de dédensification a donc pour origine une perte de matière.

L'analyse des thermogrammes (fig. IV-14), réalisés sur des échantillons comprimés et chauffés dans des conditions analogues à celles de l'étude dilatométrique, permet d'isoler les poudres Z2 et Z3 des poudres Z4 et Z6.

Les deux premiers échantillons se caractérisent par plusieurs pertes de masse successives :

- à très basse température : au dessous de 300°C,
- à température plus élevée : au dessus de 800°C.

La perte de masse de ces échantillons se stabilise au delà de 1450°C.

Aux basses températures, le comportement des échantillons Z4, Z5 et Z6 est analogue à celui des poudres Z2 et Z3. A 800°C, comme pour les poudres Z2 et

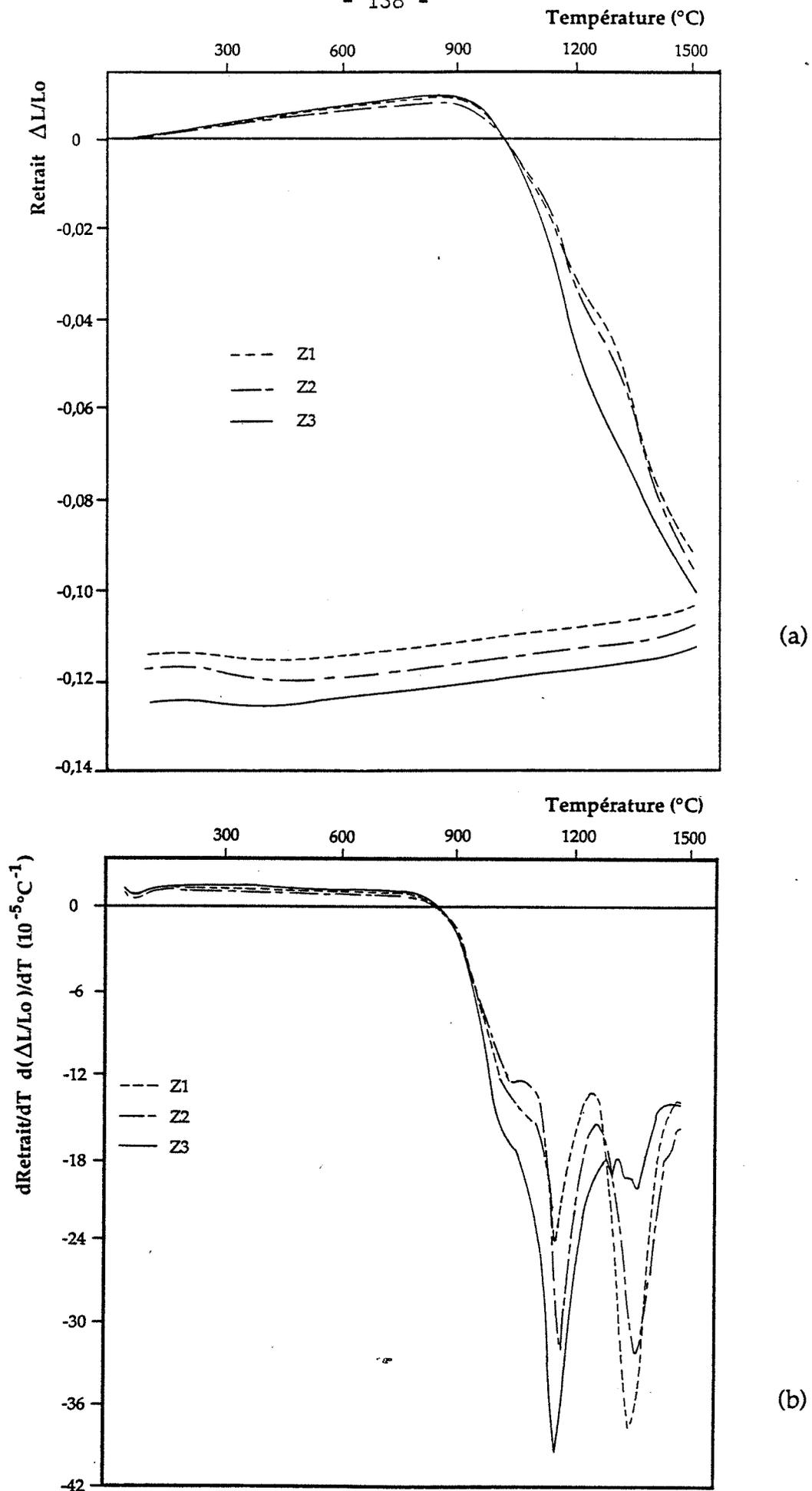


Figure IV-10 : Courbes dilatométriques (a) et dilatométriques dérivées (b) des poudres de zircone Z1, Z2 et Z3 comprimées à 400 MPa (2,5°C/min, air statique ambiant, 1 h de maintien à 1500°C).

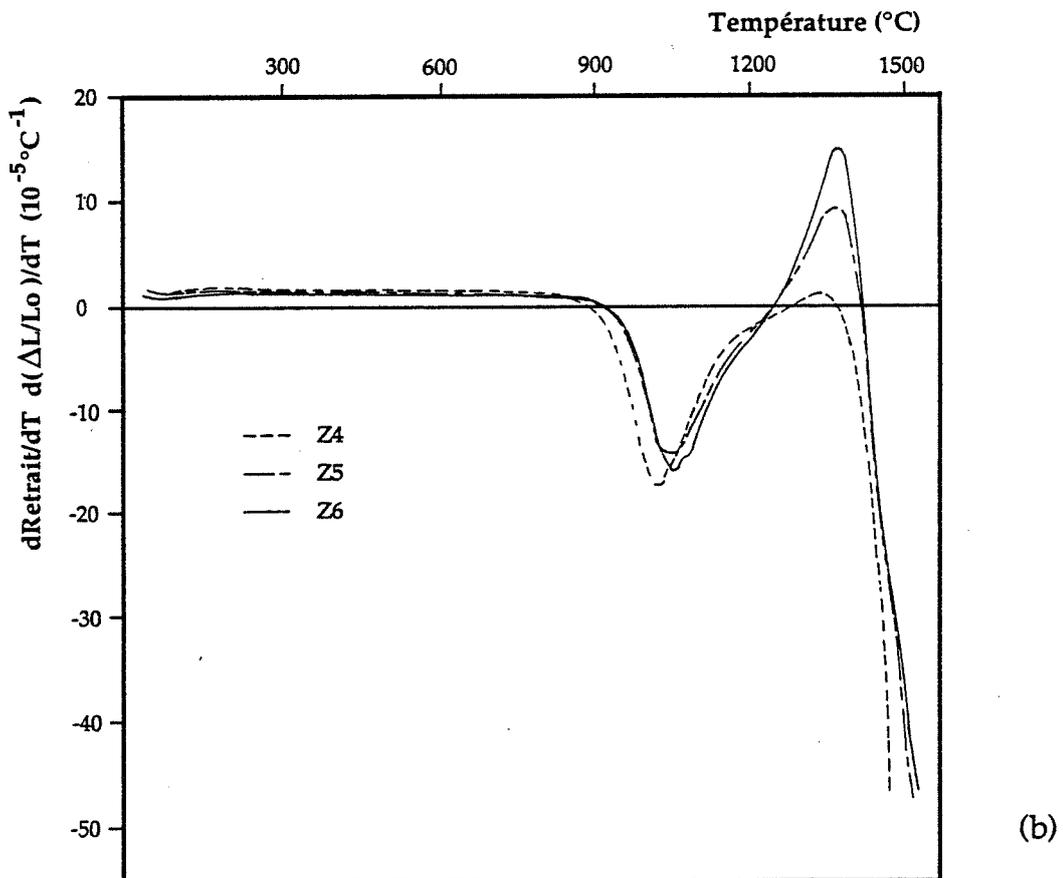
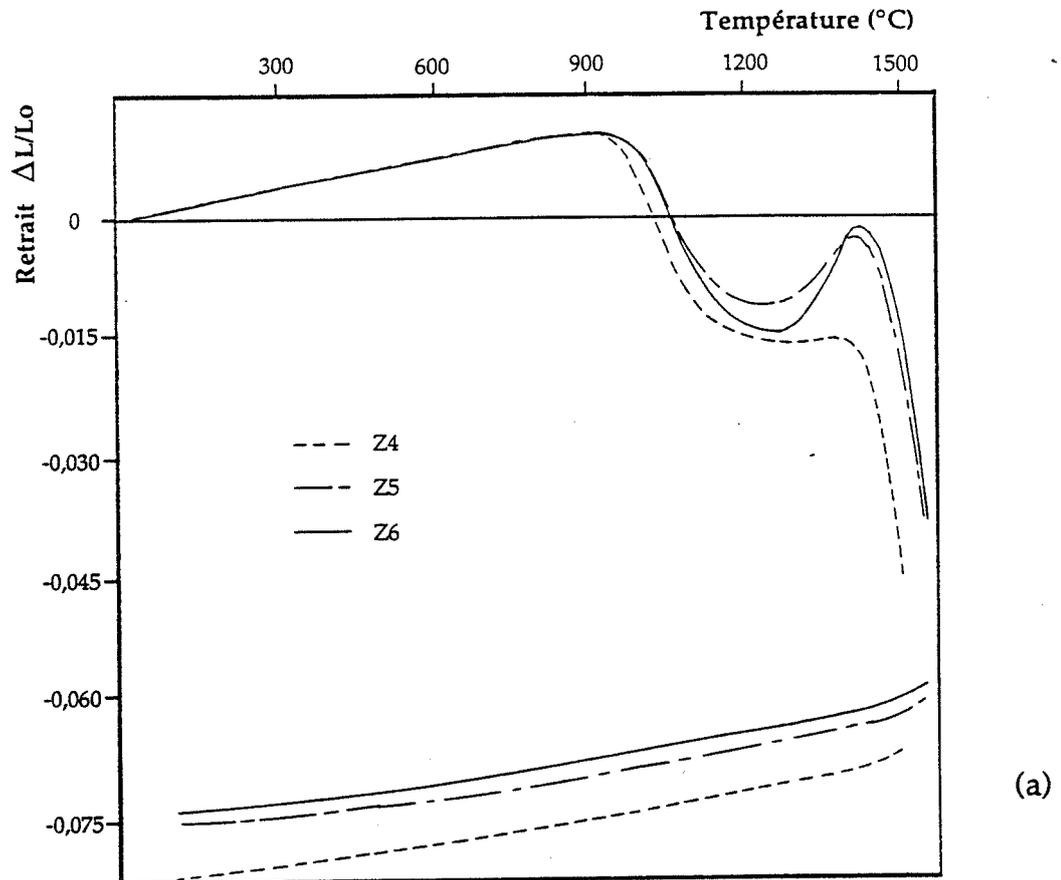


Figure IV-12 : Courbes dilatométriques (a) et dilatométriques dérivées (b) des poudres de zircon Z4, Z5 et Z6 comprimées à 400 MPa (2,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, air statique ambiant, 1 h de maintien à 1500 $^{\circ}\text{C}$: Z4 ou à 1550 $^{\circ}\text{C}$: Z5 et Z6).

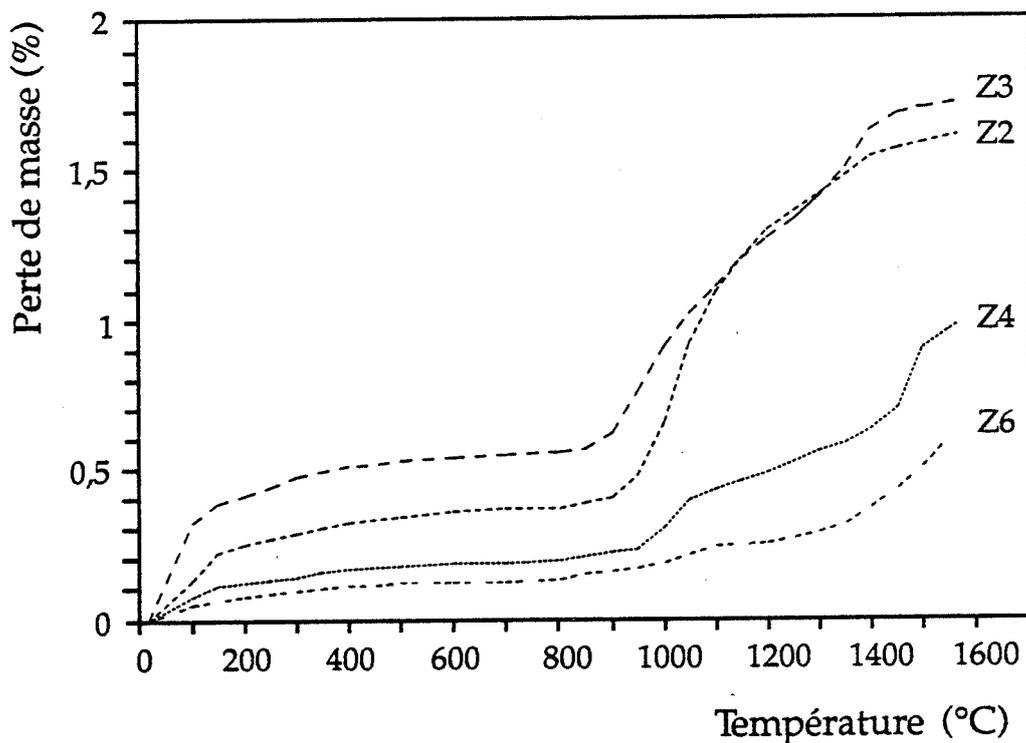


Figure IV-14 : Analyse thermogravimétrique des compacts Z1, Z3, Z4 et Z6 (2,5°C/min, air statique ambiant).

	$\Delta m/m$ (%) après 1 h à 1560°C	$\Delta m/m$ (%) après refroidissement
Z2	1,64	1,65
Z3	1,76	1,76
Z4	1,02	1,11
Z6	0,76	0,87

Tableau IV-5 : Pertes de masse des compacts Z2, Z3, Z4 et Z6 déterminées :
 - après un maintien de 1 heure à 1560°C,
 - après le refroidissement des compacts.

	Densité à vert (400 MPa)	Densité frittée (1500°C, 1 h)
Z1	3,3	4,5
Z2	3,2	4,5
Z3	3,3	4,7

Tableau IV-3 : Densités avant et après frittage des compacts de poudres Z1, Z2 et Z3.

	Densité à vert (400 MPa)	Densité frittée (1500°C, 1 h)
Z4	3,3	4,1
Z5	3,3	4,0
Z6	3,4	4,0

Tableau IV-4 : Densités avant et après frittage des compacts de poudres Z4, Z5 et Z6.

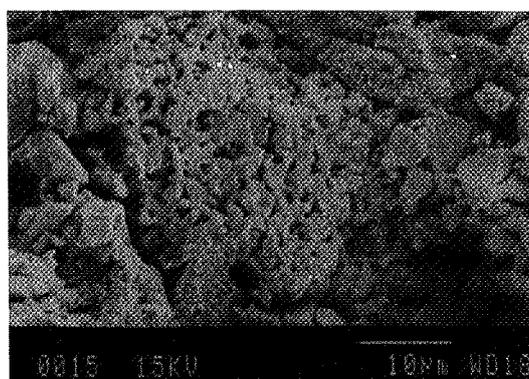


Figure IV-11 : Fracture du compact Z1 fritté à 1500°C pendant 1 heure (M.E.B.).

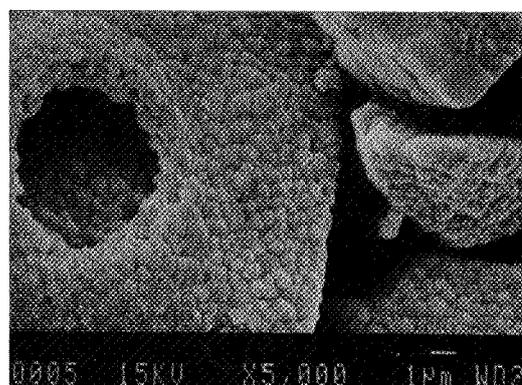
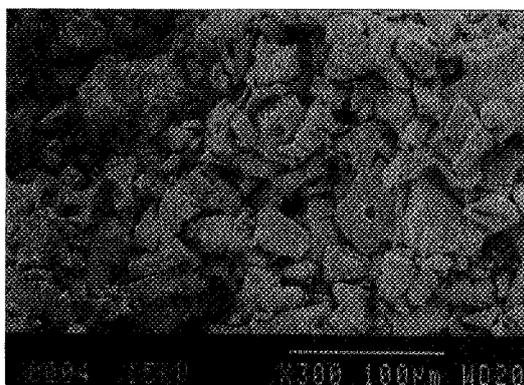


Figure IV-13 : Fracture du compact Z5 fritté à 1500°C pendant 1 heure (M.E.B.).



Z3, débute une perte de masse qui se manifeste non pas par deux vagues successives mais par une succession de plusieurs vagues plus ou moins prononcées et qui n'est pas achevée après un maintien d'une heure à 1560°C comme en témoignent les valeurs indiquées dans le tableau IV-5.

Aux pertes de masse enregistrées à basse température (< 400°C) nous attribuerons le départ d'eau absorbée superficiellement alors que la décomposition de carbonates ou d'oxycarbonates, résidus de la pyrolyse des acétates, est vraisemblablement à l'origine des pertes de masse observées au delà de 800°C.

A même volume poreux, les échantillons Z1 à Z6 se distinguent par la distribution en taille de leurs pores (fig. IV-15). Les échantillons Z1, Z2 et Z3 présentent une porosité assez fine (pores inférieurs à 1 μm) et bien distribuée dans la masse de l'échantillon ($S_g \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$). Ceci assure une bonne élimination du composé gazeux formé lors de la perte de masse enregistrée à partir de 800°C. La porosité des échantillons Z4, Z5 et Z6 est plus grossière (pores de 2 à 3 μm) et mal répartie dans leur masse ($S_g < 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$). Le composé gazeux se trouvant piégé dans l'échantillon qui commence à fritter limite la vitesse de retrait à partir de 1050°C et provoque le gonflement de l'échantillon à partir de 1250°C. Un phénomène analogue de dédensification a été observé par SMITH et coll. [SMI87] au cours du frittage de zircone dopée. Il était attribué à l'élimination de sulfates. Aux environs de 1350°C, l'éclatement des bulles autorise à nouveau un retrait de l'échantillon.

IV-1-3-3 - Influence des conditions de pyrolyse sur la morphologie et l'agglomération des poudres

Après comparaison des conditions opératoires spécifiques aux échantillons des groupes II et III, il s'avère que le seul paramètre pouvant être responsable de la morphologie différente des poudres de ces deux groupes est le profil de chauffage utilisé lors de l'étape de pyrolyse.

L'étude de la décomposition des acétates menée par SAMDI [SAM88b] a montré que, bien que cette décomposition se produise essentiellement au dessous de 500°C, il était nécessaire de poursuivre la pyrolyse au delà de 750°C

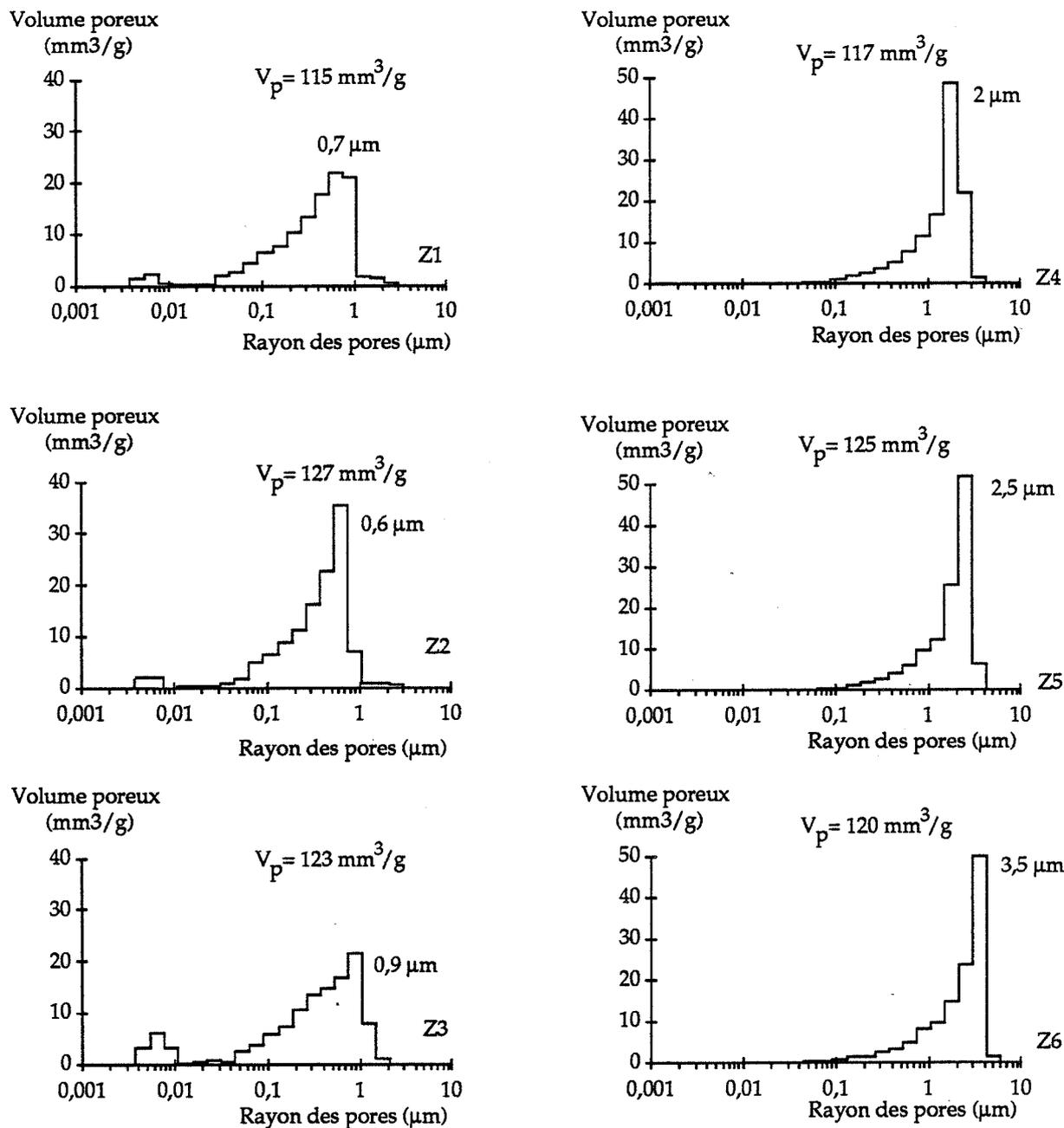


Figure IV-15 : Distribution de porosité dans les compacts obtenus par compression à 400 MPa des poudres Z1, Z2, Z3, Z4, Z5 et Z6. La taille correspondant au maximum de la distribution et le volume poreux total dans le compact sont précisés.

pour éliminer les dernières traces de carbone se trouvant sous formes de carbonates ou d'oxycarbonates. Le cycle de pyrolyse des échantillons du groupe III présente aux basses températures, des vitesses de chauffage supérieures à 150°C/h qui ne semblent pas "gêner" la décomposition des acétates mais aux températures plus élevées, des vitesses de chauffage inférieures à 150°C/h qui ont favorisé le frittage au sein des agglomérats. Comme le préconise SAMDI [SAM87] la pyrolyse devrait être réalisée en trois temps :

- montée à vitesse lente à T (~ 450°C),
- palier à T pour assurer la décomposition,
- chauffage très rapide de T à 950°C pour permettre l'élimination des dernières traces de carbone et limiter le frittage des agglomérats.

Pour les échantillons Z4, Z5 et Z6, la taille des pores dans les compacts et l'amplitude du phénomène de dédensification augmentent avec la teneur en yttrium. Comme l'a observé SAMDI [SAM87] qui a obtenu, lors de l'élaboration de zircons par pyrolyse d'acétates, des agglomérats de zircone dopée plus denses et constitués de cristallites plus fins que ceux d'une zircone pure, la présence d'yttrium favorise la compacité des agglomérats.

La plus faible stabilisation des poudres des groupes II peut avoir deux origines :

- une mauvaise répartition de l'yttrium dans la matrice de zircone,
- une taille de cristallites excédant la taille critique de déstabilisation.

IV-1-4 - Solutions proposées pour améliorer l'aptitude au frittage des poudres

Après étude de leur comportement dilatométrique, les poudres de zircone élaborées suivant le protocole opératoire mis au point par SAMDI ne révèlent pas de bonnes propriétés céramiques : une trop forte agglomération empêche un frittage convenable.

L'influence des paramètres expérimentaux suivants a été testée :

- la nature de la source d'yttrium : nitrate d'yttrium solide, acétate d'yttrium obtenu par dissolution d'oxyde dans l'acide nitrique puis réduction par l'anhydride acétique ou par dissolution d'oxyde dans l'acide acétique,



Figure IV-16 : Morphologie de l'acétate mixte de zirconium et d'yttrium issu de l'étape d'évaporation (M. E. B.).

- la provenance de l'acétate de zirconyle : HOECHST, MAGNESIUM ELEKTRON,
- le milieu de dilution de l'acétate de zirconyle : eau, acide acétique,
- la concentration de l'ammoniaque intervenant lors de la neutralisation,
- la température d'évaporation de l'acétate mixte : 45°C, 85-90°C,
- le profil thermique lors de la pyrolyse de l'acétate mixte : chauffage à vitesse linéaire à 150°C/h, chauffage à vitesse moyenne de 150°C/h mais non linéaire.

A l'exception du dernier paramètre pour lequel nous avons montré que la vitesse de chauffage devait être optimisée pour ne pas "renforcer" l'agglomération des poudres et ajouter à leur mauvaise frittabilité une sensibilité aux phénomènes de dédensification, ces paramètres ne modifient pas de façon significative l'état d'agglomération des poudres élaborées (c'est pourquoi tous les résultats concernant l'influence de ces paramètres ne sont pas exposés).

Après ajout d'acétate d'yttrium à une solution d'acétate de zirconyle, le mélange d'acétates est isolé par évaporation totale sur bain de sable. Après un léger broyage, le solide obtenu se présente sous forme d'agrégats très denses et fissurés (fig. IV-16) résultant d'un séchage de la matière "en bloc" et inhomogène entre la surface et le coeur de la matière.

Afin de limiter le frittage au cours de l'étape de pyrolyse qui renforce la cohésion des agglomérats, on peut envisager :

- de détruire les agrégats par un broyage de l'acétate mais, après broyage, les fines particules pourront éventuellement se réagglomérer spontanément et les agglomérats formés être consolidés lors de la pyrolyse,
- de modifier les conditions d'évaporation (température, temps, atmosphère...), ce qui limiterait peut être l'agglomération de l'acétate,
- de rincer à l'alcool l'acétate avant pyrolyse pour éviter la consolidation des agglomérats (le rôle du lavage à l'alcool sera justifié plus loin).

Nous suggérons aussi de modifier l'étape d'évaporation pour opter pour un séchage par atomisation qui permettrait, après pulvérisation de la solution d'acétates, de la déshydrater dans un courant d'air chaud et d'obtenir une poudre fine d'acétate mixte d'yttrium et de zirconium.

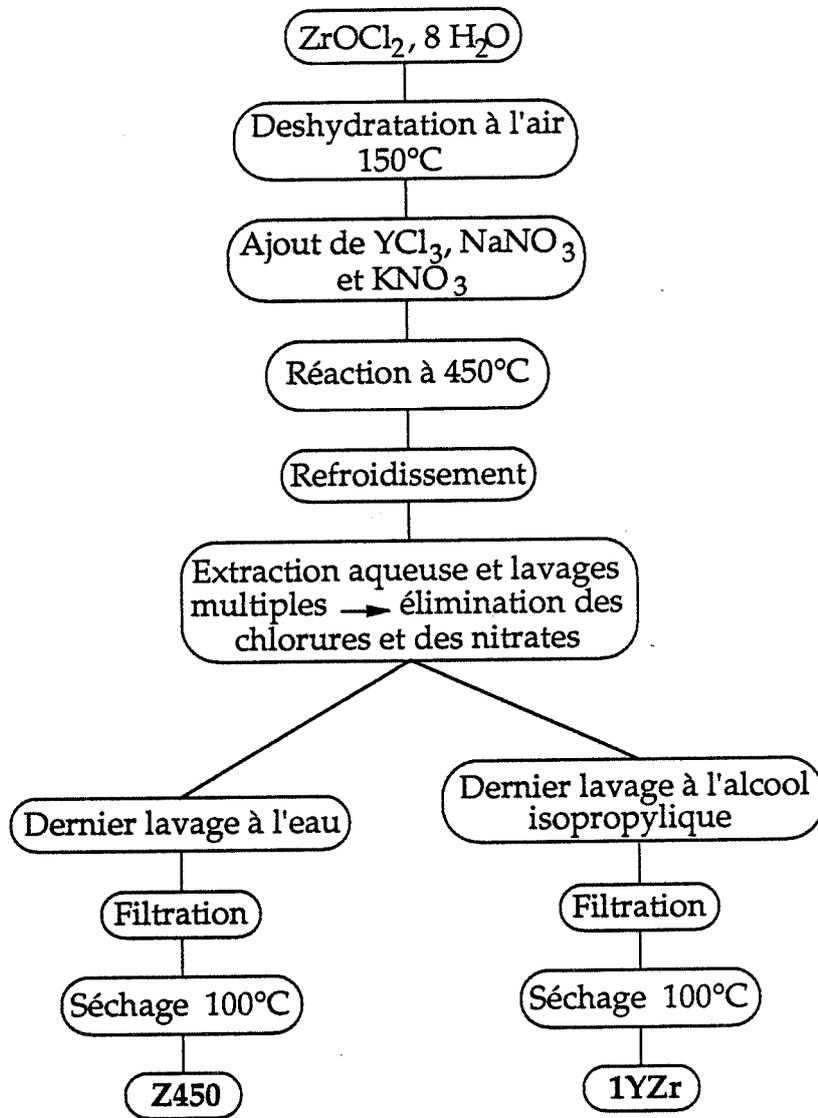


Figure IV-17 : Procédés de synthèse des poudres de zircone Z450 ET 1YZr dopées à l'oxyde d'yttrium par réaction dans les sels fondus.

IV-1-5 - Conclusions

Les poudres de zircone dopées à l'oxyde d'yttrium élaborées par pyrolyse d'acétates mixtes de zirconium et d'yttrium présentent une mauvaise frittabilité. Leur forte agglomération limite leur frittage à une densification intra-agglomérats.

La compacité des agglomérats dépend des conditions thermiques lors de la pyrolyse. Dans le cas d'agrégats (agglomérats denses), l'élimination d'espèces gazeuses provoque, au cours du frittage, un gonflement de l'échantillon.

IV-2 - Zircons élaborées par réaction dans les sels fondus

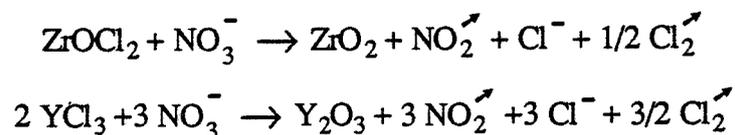
IV-2-1 - Méthode d'élaboration [JEB90]

Les poudres de zircone dopée à 3 mole % d'oxyde d'yttrium sont synthétisées par réaction, à température modérée, d'oxychlorure de zirconium ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) et de chlorure d'yttrium (YCl_3) avec un milieu salin fondu : un mélange de nitrate de sodium ($NaNO_3$) et de nitrate de potassium (KNO_3).

L'élaboration des poudres met en oeuvre trois étapes (fig. IV-17) :

- la préparation du milieu réactionnel : déshydratation de l'oxychlorure de zirconium puis ajout du chlorure d'yttrium et des nitrates alcalins,
- la réaction à $450^\circ C$,
- et , après refroidissement, la séparation de l'oxyde formé de l'excès de sels.

La réaction des sels d'yttrium et de zirconium, peut se traduire par :



Les échantillons obtenus diffèrent par leurs conditions d'extraction : la poudre Z450 a subi une extraction et des lavages exclusivement en milieu aqueux alors que le dernier lavage de la poudre 1YZr a été réalisé avec de l'alcool isopropylique.

IV-2-2 - Caractérisation des poudres

IV-2-2-1 - Caractérisation granulométrique

Par observation au microscope électronique à balayage, les poudres Z450 et 1YZr présentent une morphologie similaire caractérisée par des agrégats en forme de bâtonnets (fig. IV-18) de longueur de 10 à 200 μm pour la poudre Z450 et de longueur de 10 à 80 μm pour la poudre 1YZr. De fines particules s'agglomèrent sur les bâtonnets de la poudre 1YZr.

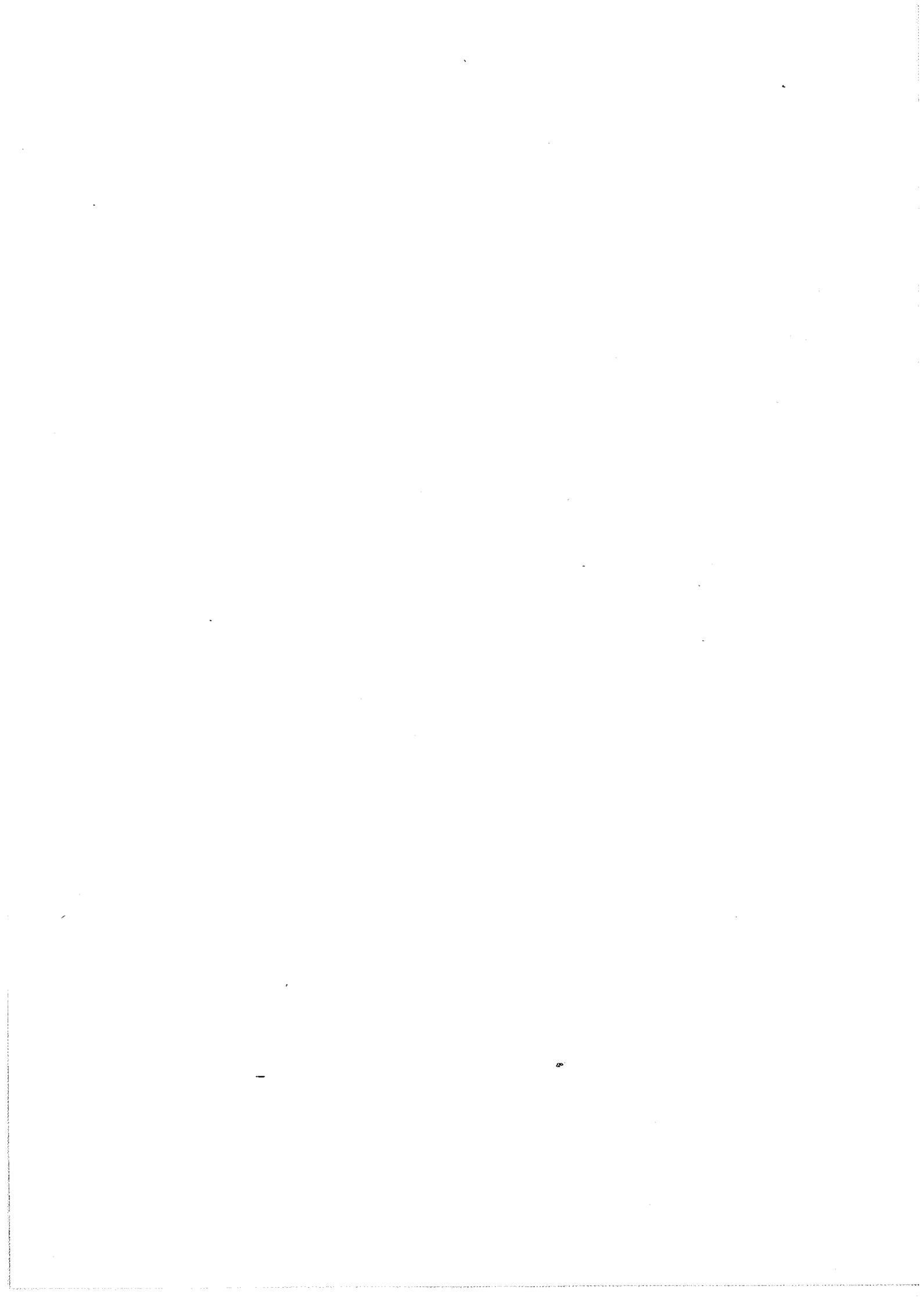
La distribution granulométrique des agrégats de la poudre Z450 se caractérise par un diamètre médian de 20 μm alors que celle de la poudre 1YZr fait apparaître un diamètre médian de 5 μm (fig. IV-19). Lors de l'analyse réalisée en milieu liquide, les agrégats de la poudre Z450 sont moins bien dispersés que ceux de la poudre 1YZr. Ceci met en évidence une différence de cohésion des agrégats.

IV-2-2-2 - Caractérisation cristallographique

Les poudres 1YZr et Z450, stabilisées à 3 mole % Y_2O_3 , sont constituées essentiellement de phase quadratique. Bien que le dédoublement des raies (002) et (200) caractéristiques de la zirconite quadratique n'apparaissent pas sur les spectres présentés sur la figure IV-20, les spectres enregistrés aux grands angles (68-80° en 2θ) par JEBROUNI [JEB90] ont permis de confirmer la présence de phase quadratique par le dédoublement très net des raies (004) et (400). Une faible quantité de zirconite monoclinique est décelable.

IV-2-2-3 - Etude de la structure poreuse des poudres et des compacts

Les valeurs des surfaces spécifiques, des tailles des pores et des cristallites des poudres 1YZr et Z450 déterminées par porosimétrie au mercure, adsorption d'azote et microscopie électronique sont portées dans le tableau IV-6.



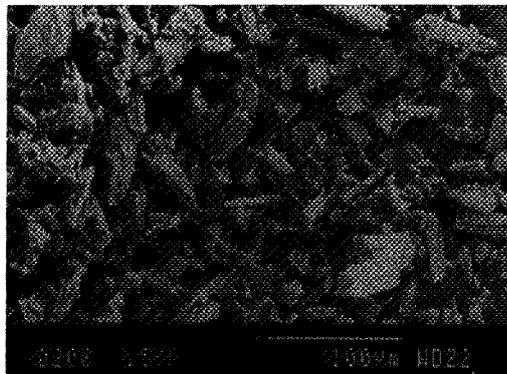


Figure IV-18 : Morphologie de la poudre de zircon 1YZr.

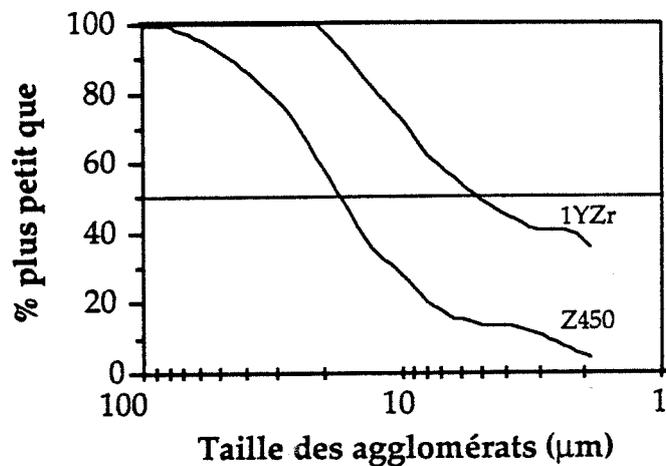


Figure IV-19 : Distributions granulométriques des poudres de zircon Z450 et 1YZr.

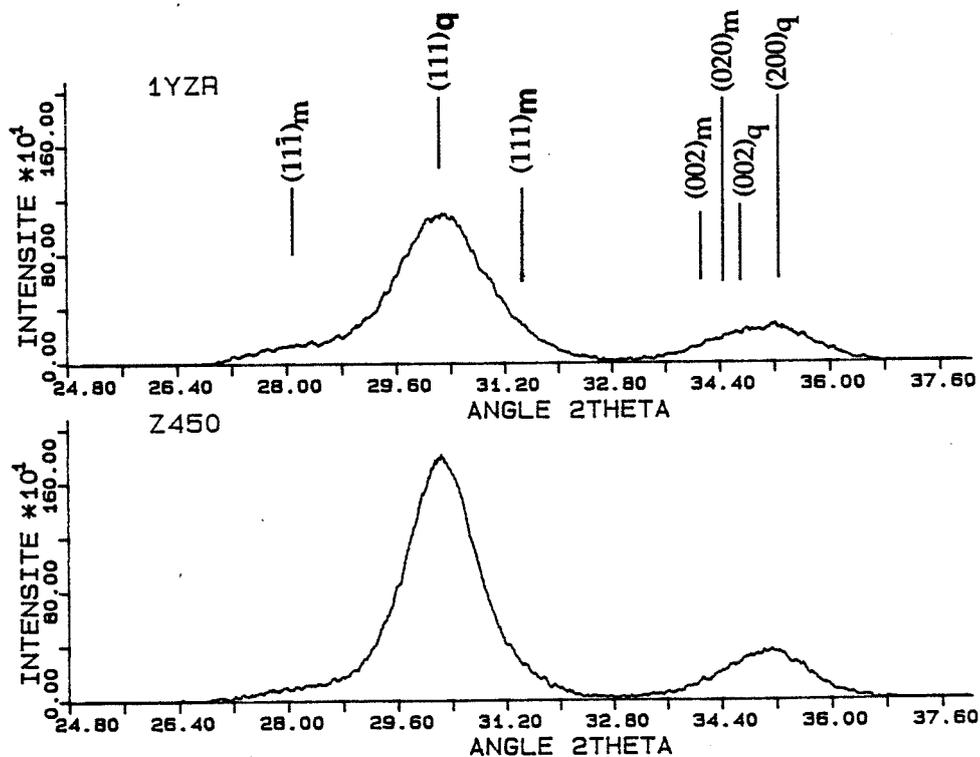


Figure IV-20 : Spectres de diffraction RX des poudres de zircon 1YZr et Z450.



Les différences de surface spécifique observées en fonction de la technique de mesure, la mise en évidence de deux types de pores : $< 0,004 \mu\text{m}$ et $> 0,1 \mu\text{m}$, la présence de cristallites ($< 100 \text{ \AA}$) et d'agrégats (plusieurs dizaines de μm) nous conduit à considérer trois entités pour caractériser la morphologie de ces poudres (fig. IV-21) :

- le cristallite,
- l'agrégat primaire,
- et l'agrégat secondaire.

Après compression de ces poudres à 400 MPa et en supposant que les agrégats ne sont pas détruits par la compression, le compact doit présenter :

- une porosité inter-cristallites P1,
- une porosité intra-agrégats P2,
- une porosité inter-agrégats P3.

En considérant que :

- les pores inter-cristallites et inter-agrégats ne sont pas accessibles par le mercure (du fait de leur taille : $< 0,004 \mu\text{m}$ et $>$ à quelques μm),
- lors du frittage, seules les porosités inter-cristallites et intra-agrégats sont éliminées,

nous pouvons évaluer les volumes respectifs de chaque type de porosité. Ils sont donnés dans le tableau IV-7.

L'ensemble de ces résultats permet de (fig. IV-21) :

- schématiser la morphologie des poudres,
- modéliser la porosité dans les compacts,
- et de mettre en évidence une différence de cohésion des agrégats des poudres 1YZr et Z450 (que nous n'avons pas appréhendée par une étude de compressibilité des poudres en raison des quantités insuffisantes de poudre disponible).

IV-2-3 - Etude des phénomènes se produisant au-dessous de 800°C

Au cours de leur chauffage à 1500°C, les compacts de poudres 1YZr et Z450 montrent un comportement dilatométrique analogue caractérisé par un retrait débutant dès 80°C (fig. IV-22). Nous précisons que les courbes dilatométriques



	M. E. T.		Adsorption N ₂		Porosimétrie Hg	
	Taille des cristallites (Å)	S _s (m ² /g)	Taille des pores (Å)	S _s (m ² /g)	Taille des pores (µm)	S _s (m ² /g)
Z450	90	110	<35	113	1,5-7,5	42
1YZr	60	167	/	/	0,4-0,9	17

Tableau IV-6 : Taille des cristallites, des pores et surface spécifique S_s des poudres de zircon Z450 et 1YZr déterminées par différentes méthodes [JEB90].

	Z450	1YZr
Porosité totale P calculée à partir de la densité à vert d	d = 3 P = 170 mm ³ /g	d = 3,1 P = 160 mm ³ /g
Porosité intra-agrégats P ₂ accessible au mercure	P ₂ = 28 mm ³ /g	P ₂ = 4 mm ³ /g
Porosité inter-agrégats P ₃ calculée à partir de la densité frittée maximum d _f	d _f = 4,9 P ₃ = 44 mm ³ /g	d _f = 6,04 P ₃ = 0
Porosité inter-cristallites P ₁ P ₁ = P - P ₂ - P ₃	P ₁ = 98 mm ³ /g	P ₁ = 156 mm ³ /g

Tableau IV-7 : Evaluation quantitative des différents types de porosité dans les compacts de poudres de zircon Z450 et 1YZr obtenus par compression à 400 MPa.

1YZr

Z450

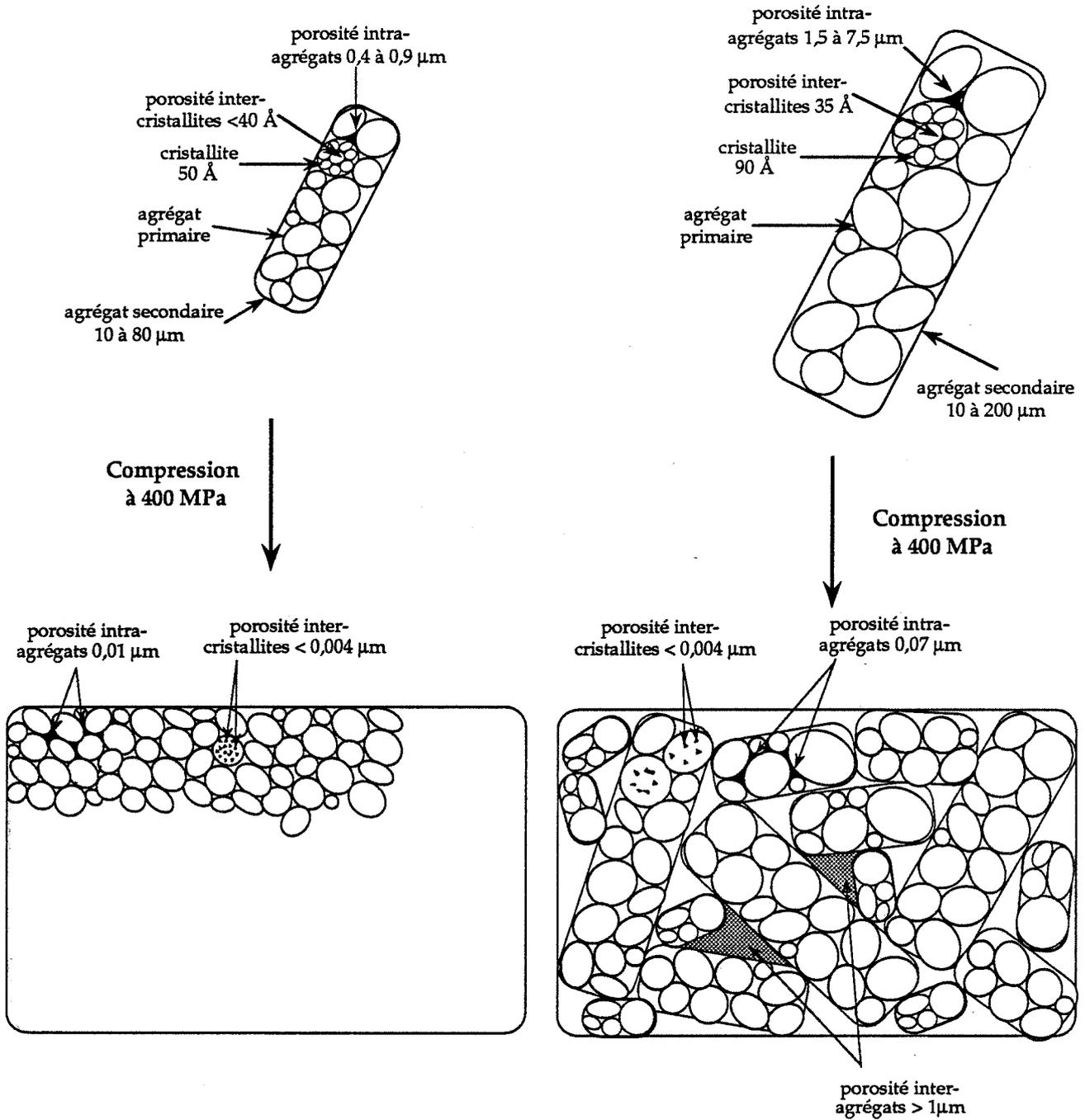


Figure IV-21 : Modélisation de la morphologie des poudres de zircon 1YZr et Z450 et de la porosité dans les compacts obtenus par compression de ces poudres à 400 MPa.

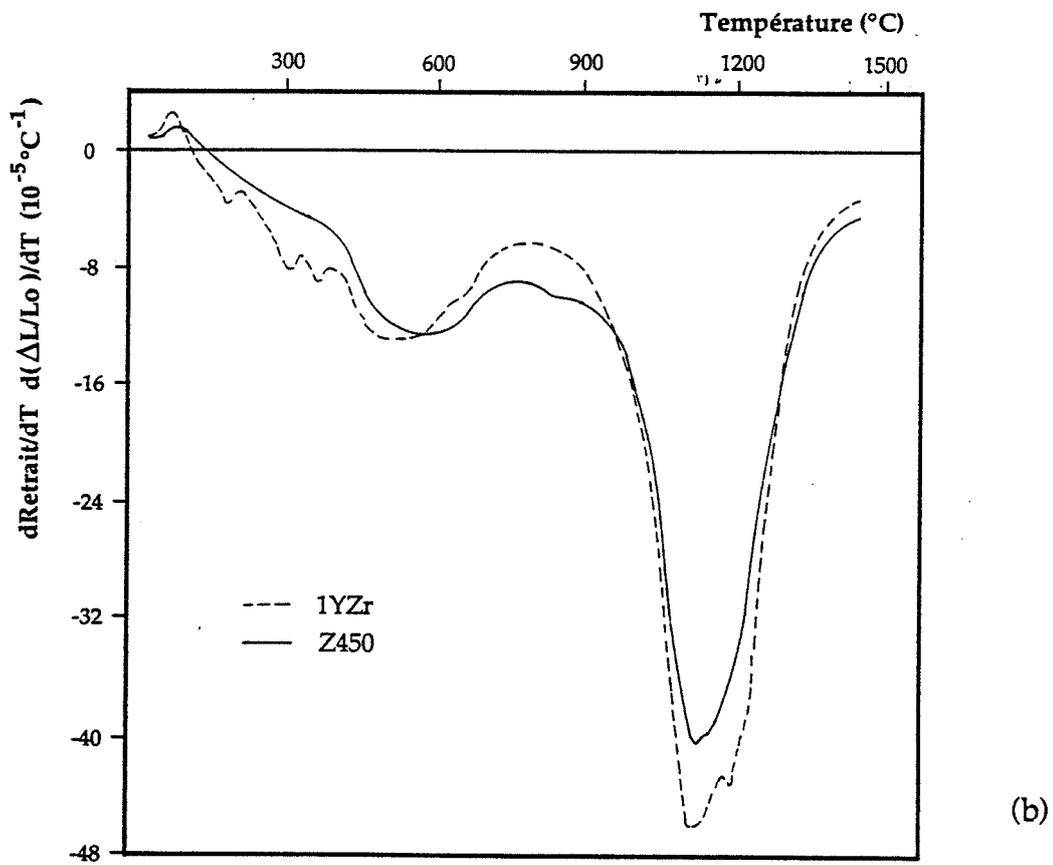
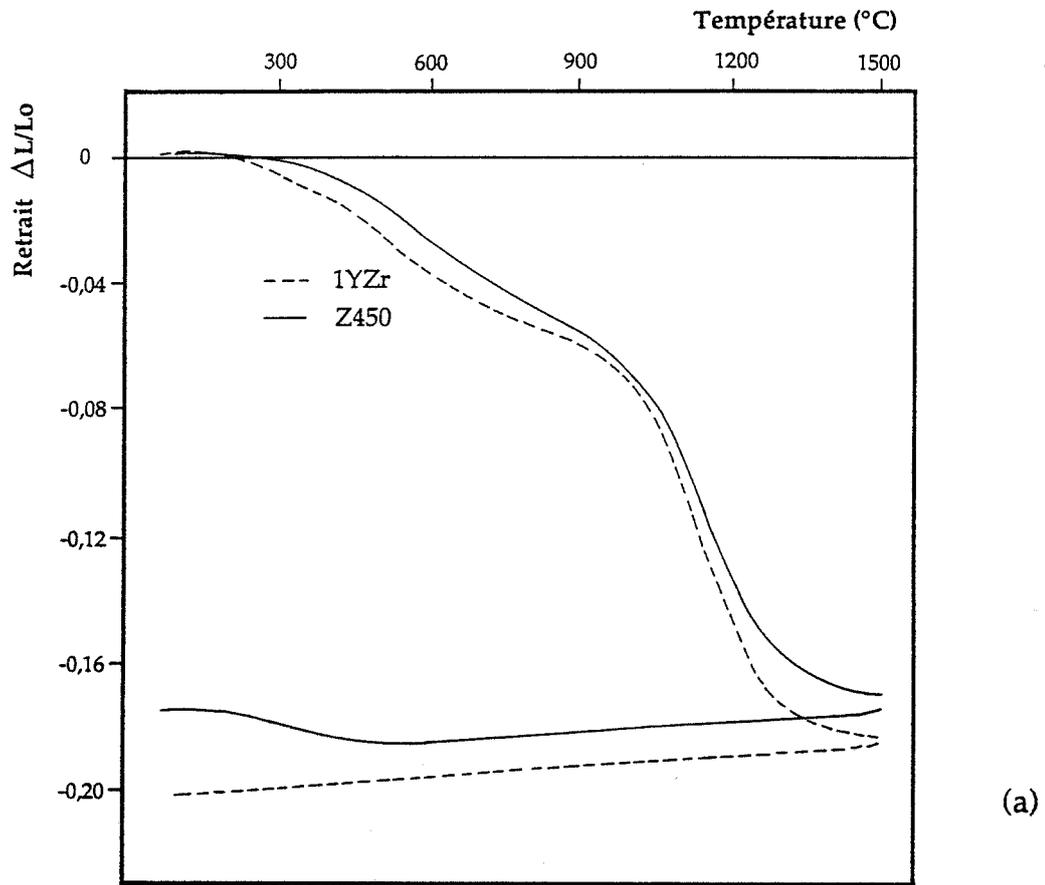


Figure IV-22 : Courbes dilatométriques (a) et dilatométriques dérivées (b) des poudres de zircon Z450 et 1YZr comprimées à 400 MPa (2,5°C/min, air statique ambiant, 1 h de maintien à 1500°C).

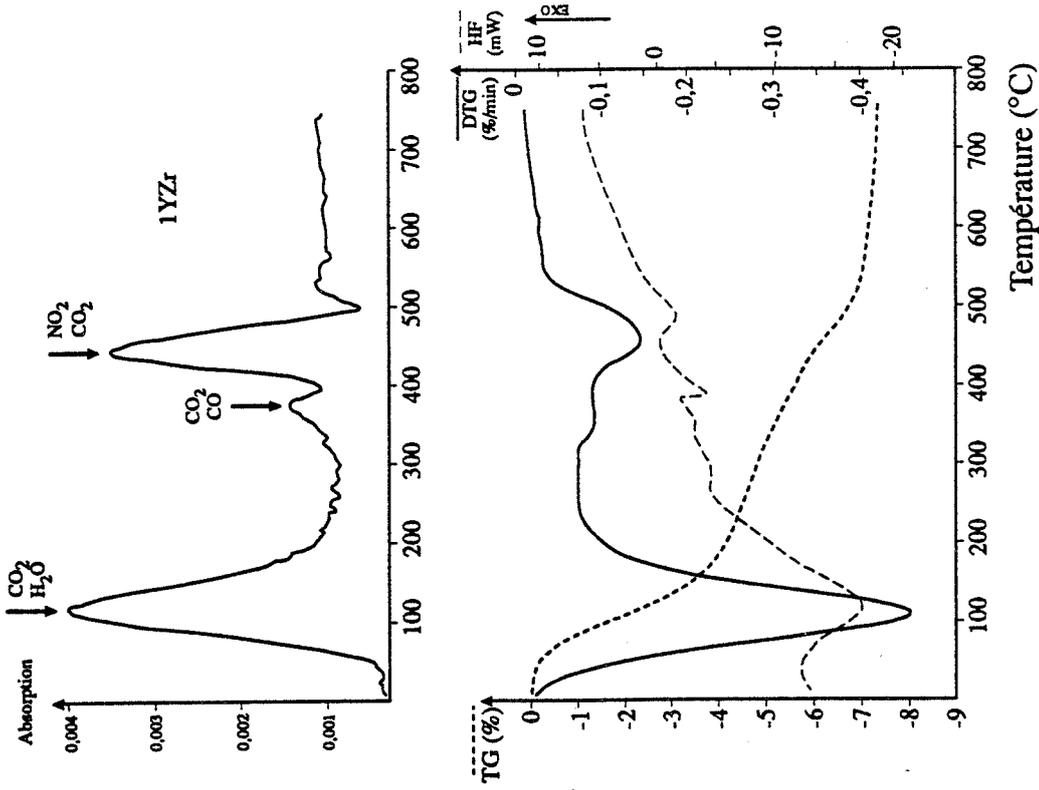


Figure IV-23 : Analyse thermique de la poudre Z450 (10°C/min, balayage air) : (TG) courbe thermogravimétrique, (DTG) courbe thermogravimétrique dérivée, (HF) courbe de calorimétrie différentielle à balayage, (absorption) chromatogramme montrant l'absorption IR totale des gaz émis (espèces identifiées par analyse spectroscopique IR à transformée de Fourier).

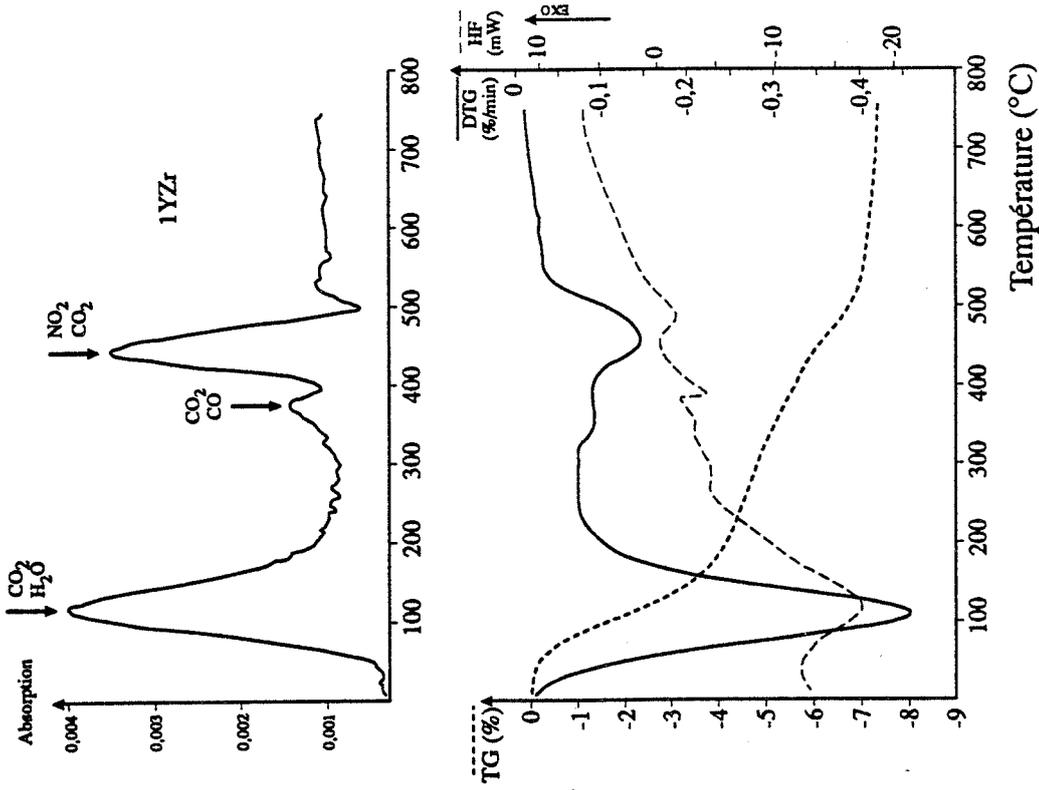


Figure IV-24 : Analyse thermique de la poudre 1YZr (10°C/min, balayage air) : (TG) courbe thermogravimétrique, (DTG) courbe thermogravimétrique dérivée, (HF) courbe de calorimétrie différentielle à balayage, (absorption) chromatogramme montrant l'absorption IR totale des gaz émis (espèces identifiées par analyse spectroscopique IR à transformée de Fourier).

n'ont pas été corrigées de la dilatation thermique de la zircone. Nous avons supposé que ce retrait se produisant à très basse température résultait de l'élimination d'espèces adsorbées en quantité importante à la surface de ces poudres ultrafines [ELH88].

Pour appréhender les phénomènes se déroulant à basse température, nous avons réalisé, sur des échantillons de poudre comprimée dans les mêmes conditions que celles de l'étude dilatométrique puis légèrement broyée, une analyse thermique conduite sous balayage d'air pur avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. Cette analyse combine une étude thermogravimétrique et une étude par calorimétrie différentielle à balayage. L'étude thermogravimétrique laisse apparaître pour les échantillons 1YZr et Z450 une perte de masse importante débutant dès le début de chauffage, s'achevant aux environs de 600°C et se déroulant en plusieurs étapes successives (fig. IV-23 et IV-24). Une analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier a permis l'identification :

- des gaz émis pour chacune de ces étapes par un suivi en continu des gaz de sortie (fig. IV-23 et IV-24) : H₂O, CO, CO₂, NO₂,

- et des espèces présentes à la surface des poudres avant chauffage (fig. IV-25) : groupements hydroxyles OH⁻, carbonates CO₃²⁻, nitrates NO₃⁻ et pour la poudre 1YZr, alcool isopropylique (mis en évidence par les pics caractéristiques des liaisons C-H et C-O).

Le comportement des deux poudres peut être interprété ainsi [KAL90], [KNO76] :

- la première perte de masse (20-200°C) résulte de la désorption de molécules d'eau (H₂O) et de gaz carbonique (CO₂) physisorbées à la surface libre des cristallites notamment dans les pores inter-cristallites. L'amplitude de cette perte de masse (3 % pour Z450 et 4,5 % pour 1YZr à 250°C) augmente avec le volume de porosité inter-cristallites de la poudre.

- la deuxième perte de masse (225 - 450°C) correspond à l'élimination d'espèces chimisorbées à la surface des cristallites : le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO₂ présent sous forme de carbonates CO₃²⁻, et pour la poudre Z450 sous forme d'hydrogénocarbonates HCO₃⁻ (comme en témoigne l'émission simultanée de H₂O et CO₂ observée à 260°C).

La poudre 1YZr présente un nombre de sites d'adsorption beaucoup plus faible que la poudre Z450. La réactivité de la surface de la poudre dépend donc de la nature du liquide de lavage utilisé lors de l'élaboration de la poudre.

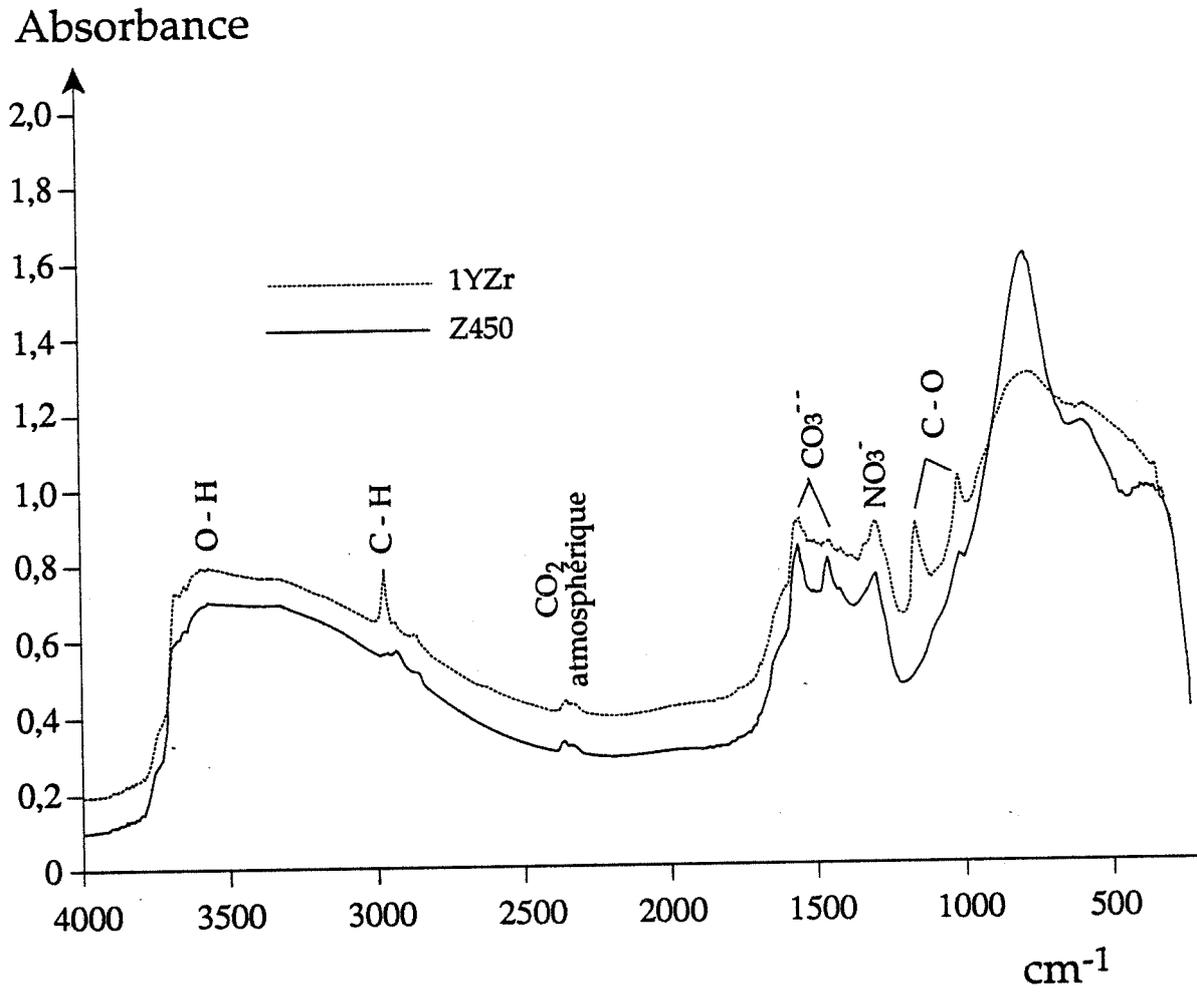


Figure IV-25 : Spectres infrarouges des poudres de zircon 1YZr et Z450.

- la troisième perte de masse (450 - 550°C) est attribuable à l'élimination de nitrates résiduels. Pour la poudre 1YZr, ce phénomène est accompagné d'une émission de CO₂ résultant de la pyrolyse d'alcool isopropylique.

Revenons à l'évolution du retrait en fonction de la température. Elle met en évidence, pour les deux poudres, plusieurs zones (fig. IV-22) :

- (1) de 20 à 80°C, l'échantillon se dilate. La faible perte de masse enregistrée dans cette zone de température n'affecte pas la dilatation thermique de l'échantillon,

- (2) au-delà de 80°C, l'échantillon se contracte. Cette contraction est d'autant plus importante que la perte de masse de l'échantillon est élevée. A 450°C, nous relevons les valeurs suivantes :

- pour 1YZr : $\Delta L/L_0 \approx 2\%$, $\Delta m/m_0 \approx 5,8\%$,

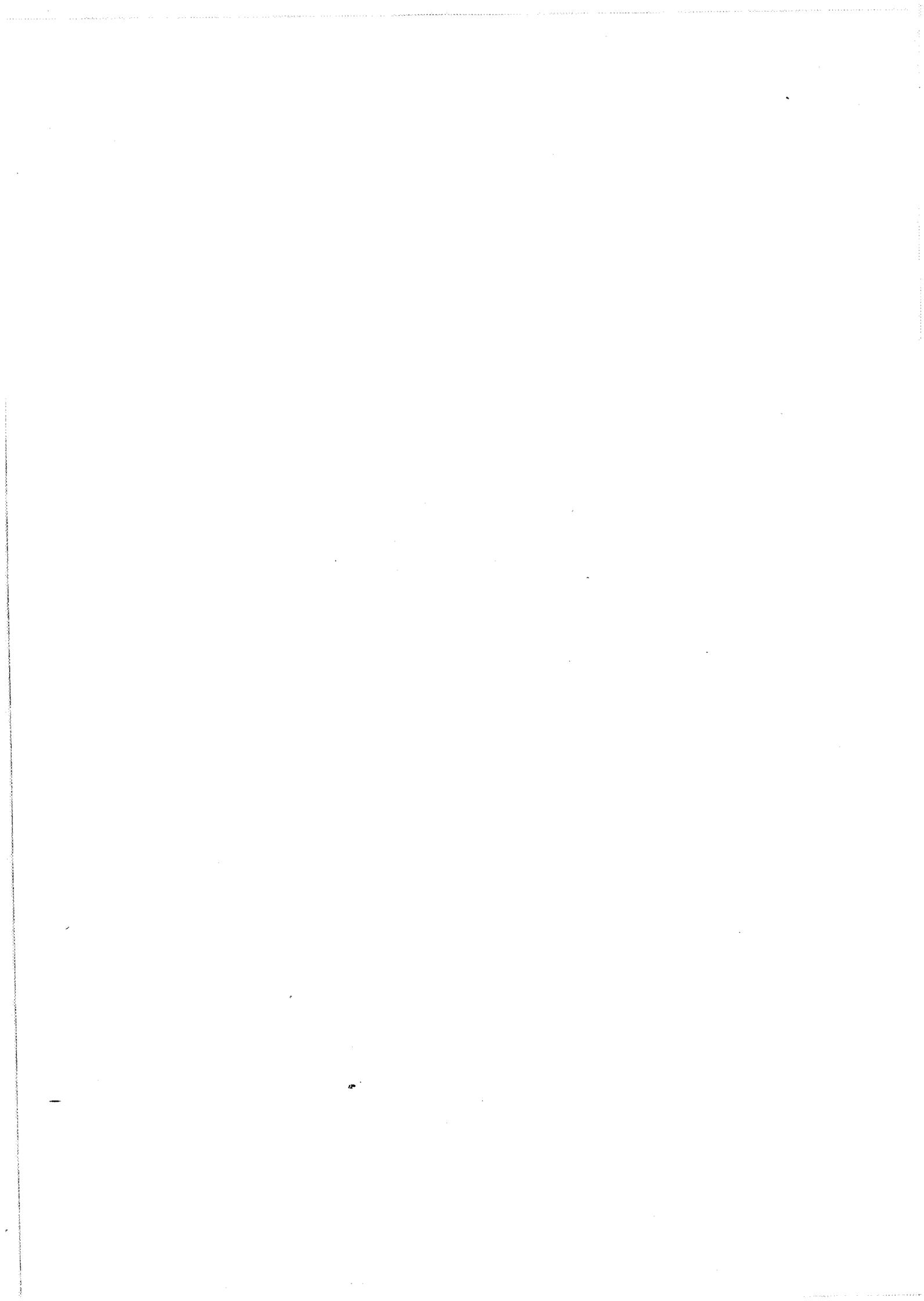
- pour Z450 : $\Delta L/L_0 \approx 1,45\%$, $\Delta m/m_0 \approx 4,7\%$.

Cette contraction peut se justifier par le déplacement respectif des cristallites pour réduire le volume poreux inter-cristallites laissé libre par la désorption des molécules de H₂O et de CO₂ [BRI85], [BAN68b]. Les espèces chimisorbées à la surface des cristallites jouant le rôle de lien entre cristallites [BAN68b], le déplacement des cristallites est d'autant plus facile que ces espèces sont moins nombreuses :

- de 150 à 450°C, la vitesse de retrait de l'échantillon 1YZr (pauvre en espèces chimisorbées) est toujours supérieure à celle de l'échantillon Z450 (riche en espèces chimisorbées),

- pour l'échantillon Z450, la vitesse de retrait montre une accélération à partir de 450°C, température à laquelle les espèces chimisorbées sont éliminées.

- (3) au-delà de 450°C, le retrait de l'échantillon se poursuit mais de façon plus prononcée. Au déplacement des cristallites qui peut se poursuivre après élimination des nitrates se superpose le frittage inter-cristallites et l'élimination des pores inter-cristallites par des phénomènes de diffusion. Aux environs de 750°C, cette porosité est éliminée.



	Densité à vert	Densité frittée	V_m (diffraction RX)	Expansion volumique $\Delta L/L_0$	V_m^* (à partir de $\Delta L/L_0$)
Z450	3,0	4,9	0,87	1,60%	1
1YZr	3,1	6,04	0,22	0,08%	0,06

Tableau IV-8: Caractéristiques des compacts de poudres Z450 et 1YZr avant et après frittage à 1500°C pendant 1 heure :
 - densités à vert (400 MPa) et frittée,
 - fractions volumiques en phase monoclinique V_m et V_m^* des compacts frittés déterminée par diffraction RX ou calculée, d'après la formule de VIGUIE et coll. [VIG74] (cf III-4), à partir de l'expansion volumique $\Delta L/L_0$ liée au changement de phase.

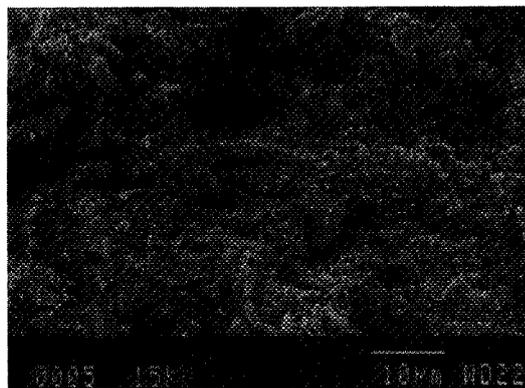


Figure IV-26 : Fracture du compact de poudre Z450 fritté à 1500°C pendant 1 heure (M. E. B.).



IV-2-4 - Etude de l'aptitude au frittage des poudres

Le comportement dilatométrique des compacts de poudre 1YZr et Z450 illustre une densification se déroulant en deux étapes (fig. IV-22-b) :

- au pic situé à 530 et 585°C respectivement pour 1YZr et Z450 correspond l'élimination des pores inter-cristallites de taille voisine pour les deux compacts. Cette porosité est "rejetée" à l'extérieur des agrégats primaires et contribue à augmenter la taille et le volume de porosité intra-agrégats du compact,
- au pic situé à 1130°C correspond l'élimination des pores intra-agrégats.

Après frittage à 1500°C, la porosité inter-agrégats du compact de poudre Z450 n'est pas éliminée (fig. IV-26). Elle limite la densité maximale de l'échantillon frittée (tab. IV-8).

IV-2-5 - Etude de la stabilité de la zircone

Les résultats portés dans le tableau IV-8 indiquent que :

- en plus d'une mauvaise densification, l'échantillon Z450 présente, après frittage, une forte déstabilisation de la zircone en phase monoclinique. Cet échantillon est, de façon surprenante, davantage stabilisé en volume qu'en surface,
- pour 1YZr, malgré une déstabilisation de la zircone en surface, la zircone est bien stabilisée en phase quadratique dans le volume de l'échantillon.

Dans le cas de zircone stabilisée, il a été mis en évidence que l'augmentation de la variation d'énergie de déformation accompagnant la transformation $q \rightarrow m$ associée à l'augmentation de densité du matériau favorise la stabilisation de la zircone en phase quadratique [LAN82]. Dans un échantillon peu dense, les surfaces libres sont nombreuses et les contraintes appliquées sur les grains par leurs propres voisins sont faibles, il y a donc déstabilisation de la zircone en phase monoclinique.

En plus de son rôle évident sur la densification, l'agglomération des poudres de zircone intervient indirectement sur la stabilisation de la zircone en phase quadratique dans le matériau fritté.

IV-2-6 - Interprétation du rôle du liquide de lavage sur l'agglomération des poudres

Le rôle de la nature du liquide de lavage utilisé lors de l'élaboration de poudres de zircon est clairement souligné. Les observations faites dans cette étude rejoignent celles de HABERKO [HAB79] et de READY et coll. [REA90] et confirment les travaux de RHODES [RHO81] et de LANGE [LAN84] sur la frittabilité des poudres agglomérées.

Pour justifier les rôles respectifs de l'eau et de l'alcool lors du lavage de gels plusieurs hypothèses sont émises :

- (1) la tension de surface de l'eau supérieure à celle de l'alcool conduirait à des forces capillaires plus élevées et par conséquent à des agglomérats plus durs [REA90],
- (2) la solubilité des hydroxydes serait différente dans l'eau et dans l'alcool et au cours du séchage une reprecipitation entre les particules assurerait la formation d'agglomérats plus ou moins durs [REA90],
- (3) la présence de molécules d'eau liées par liaison hydrogène aux groupements hydroxyles de surface de plusieurs particules conduirait à la formation de ponts entre les particules qui se convertirait en oxyde au cours du séchage et de la calcination [REA90],
- (4) les groupements alkoxydes présents à la surface des particules se décomposeraient au cours de séchage et de la calcination et ne conduiraient pas à la formation de ponts entre les particules [KAL90], [JON90].

Les oxydes minéraux s'hydratent superficiellement lorsqu'ils sont en contact avec des molécules d'eau [FUE76], le mécanisme proposé par KALISZEWSKI et coll. [KAL90] intégrant les hypothèses (3) et (4) peut être envisagé dans le cas de lavage d'oxydes (fig. IV-27).

Lors du séchage des poudres lavées à l'eau, les molécules d'eau liées aux groupements hydroxyles non pontants sont éliminées, mais la proximité des particules permet de les maintenir en contact par liaison hydrogène entre leurs hydroxyles non pontants. Ces contacts sont consolidés par formation de liaison Zr-O-Zr.



Lorsque les poudres sont lavées à l'alcool isopropylique, les hydroxydes de surface non pontants sont remplacés par des groupements isopropoxydes. L'excès d'alcool ne peut assurer, par liaison hydrogène, un contact entre deux particules voisines. Lors du séchage, les particules restent individualisées, un effet stérique limite leur approche mutuelle. L'élimination des groupements isopropoxydes se produit essentiellement entre groupements voisins d'une même particule et non entre particules voisines.

IV-2-7 - Conclusions

Le retrait observé au début du frittage des poudres de zircons ultrafines élaborées par réaction dans les sels fondus contenant des teneurs élevées en espèces physi ou chimisorbées est étroitement lié à l'élimination de ces espèces :

- la désorption des espèces physisorbées à très basse température permet de libérer le volume poreux inter-cristallites. Cette désorption s'accompagne d'un retrait négligeable,

- l'élimination des espèces chimisorbées à température plus haute assure la diminution du volume poreux inter-cristallites (donc le retrait de l'échantillon) en autorisant le déplacement des cristallites. La quantité d'espèces adsorbées augmente avec le volume poreux inter-cristallites. Le retrait et la perte de masse associés à la désorption de ces espèces sont d'autant plus importants que le volume poreux l'est,

- enfin, à température encore plus haute, les phénomènes de diffusion provoquent le frittage inter-cristallites et l'élimination des pores inter-cristallites.

Le rinçage des poudres à l'alcool isopropylique avant l'étape de séchage évite l'agglomération des cristallites. Les poudres ainsi élaborées conduisent à des matériaux denses et contenant une faible teneur en phase monoclinique.

IV-3 - Conclusions

En étudiant la frittabilité de zircons dopées à l'oxyde d'yttrium obtenues par :

- pyrolyse d'acétates mixtes de zirconium et d'yttrium
- ou réaction dans les sels fondus,

nous avons mis en évidence l'influence des paramètres d'élaboration suivants :

- la vitesse de pyrolyse
- et la nature du liquide de lavage,

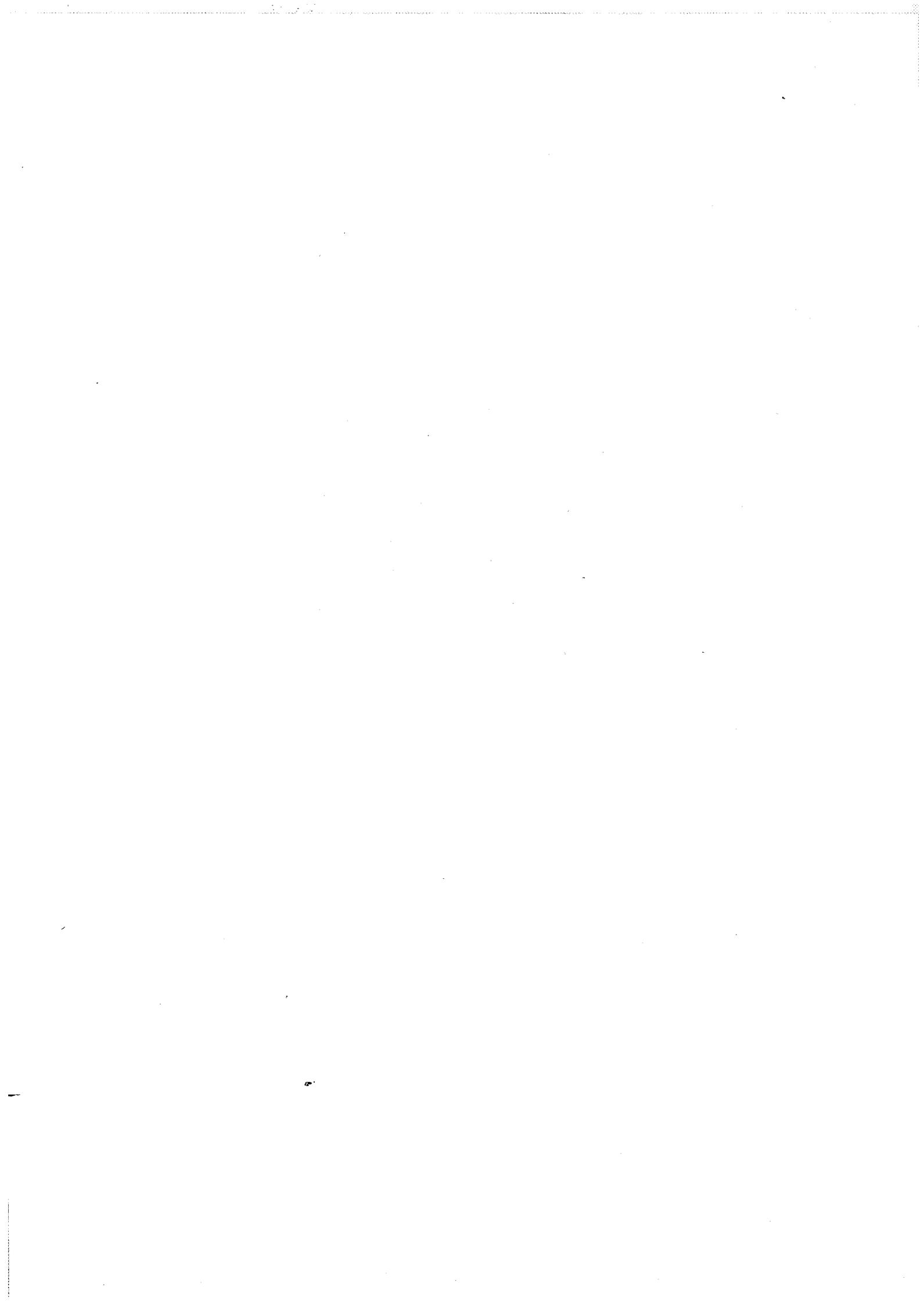
sur :

- la granulométrie,
- la morphologie,
- et l'état d'agglomération des poudres.

En conditionnant l'élimination des espèces adsorbées ou des résidus de pyrolyse, la structure poreuse des poudres peut être à l'origine de phénomènes de dédensification ou de contraction volumique importante observée à très basse température influençant le comportement dilatométrique de ces poudres. La cohésion des agrégats détermine la densification des poudres et, indirectement, agit sur la stabilisation de la zirconne en phase quadratique dans le matériau fritté.

La voie de synthèse par pyrolyse d'acétates ne conduit pas actuellement à des poudres ayant une frittabilité convenable.

Dans l'élaboration par réaction en milieu sels fondus, un rinçage de la poudre par de l'alcool isopropylique avant l'étape de séchage permet d'obtenir des poudres ultrafines et densifiables.



CHAPITRE V

Comportement dilatométrique,
densification et évolution
microstructurale d'alumines
commerciales

Procédé	Poudre	Producteur	S _s (m ² /g)	d ₅₀ (µm)	% phase α	Pureté (ppm)						Densité	
						Fe	Na	Si	Ca	Mg	Ga	tassée	à vert (P en MPa)
<i>Ex-Alun</i>	SM8	BAIKOWSKI	8,61	0,201	981	61	81	401	31	/	/	1,202	1,931 (14)
	HR8	CRICERAM	7,21	0,401	> 952	181	< 251	661	41	< 31	151	0,702/1,323*	2,002 (100)
	A6Z	CRICERAM	6,41	0,681	> 952	< 51	291	461	< 31	< 31	201	0,602/0,833*	1,842 (100)
	A8Z	CRICERAM	9,21	0,491	85-952	< 51	< 251	391	< 31	< 31	211	0,552	1,782 (100)
	A15Z	CRICERAM	14,11	0,401	80-902	51	301	331	41	< 31	231	0,482/0,743*	1,752 (100)
	A25Z	CRICERAM	24,41	0,421	70-852	51	311	401	41	< 31	251	0,422/0,593*	1,702 (100)
<i>Bayer</i>	CR125	BAIKOWSKI	1052	0,402	52	/	/	/	/	/	/	0,202	/
	XA1000SG	ALCOA	9,51	0,381	/	1651	4821	1631	1501	2641	/	/	2,152 (35)
	RC172DBM	REYNOLDS	7,21	0,401	953	1301	< 501 3001	7501	5701	3001	/	1,443*	2,133* (50)
	P172SB	PECHINEY	10,31	0,451	/	1611	2371	4431	2501	6601	/	/	2,201 (352)
	P772SB	PECHINEY	7,41	0,581	/	1611	3041	3031	2071	6001	/	/	2,091 (28)

1 : valeur du lot de poudre étudié

2 : valeur des fiches techniques commerciales

3 : valeur issue de [HOM87]

* : valeur obtenue avec une poudre contenant 4% de polyéthylène glycol [HOM87]

Tableau V-1 : Caractéristiques des alumines étudiées

V - COMPORTEMENT DILATOMETRIQUE, DENSIFICATION ET EVOLUTION MICROSTRUCTURALE D'ALUMINES COMMERCIALES

Dans cette étude, nous nous intéresserons à la densification et à l'évolution microstructurale d'alumines produites industriellement par les procédés Ex-Alun ou Bayer.

V-1 - Présentation et caractérisation des poudres

Les poudres intervenant dans cette étude sont classées en plusieurs groupes en fonction de leur granulométrie et/ou de leur composition cristallographique et ceci d'après les fiches techniques des producteurs (tab. V-1) :

- les alumines α Ex-Alun de granulométrie différente se distinguant par leur provenance ou leur conditions de broyage : A6Z, HR8 et SM8,
- les alumines Ex-Alun à différents teneurs en phase γ produites par CRICERAM : A6Z, A8Z, A15Z et A25Z,
- l'alumine γ Ex-Alun produite par BAIKOWSKI : CR125,
- les alumines α Bayer de caractéristiques voisines mais de provenance différente : XA1000SG, RC172DBM, P172SB et P772SB.

V-1-1 - *Granulométrie et morphologie*

V-1-1-1- *Les alumines Ex-Alun*

Les alumines α de type Ex-Alun sont caractérisées par des granulométries fines (fig. V-1-a) : la taille de leurs agrégats est inférieure à 5 μm . L'augmentation de surface spécifique de ces poudres est associée à la diminution de la taille de leurs agrégats.

Les agrégats de l'alumine A6Z sont constitués de quelques cristallites ($\approx 0,2 \mu\text{m}$). Ces agrégats sont très ouverts (fig. V-3). Ils résultent du broyage peu agressif des agglomérats très poreux et à la structure vermiculaire issus de l'étape de décomposition de l'alun. Ce broyage réduit la taille des agglomérats sans briser les cristallites.

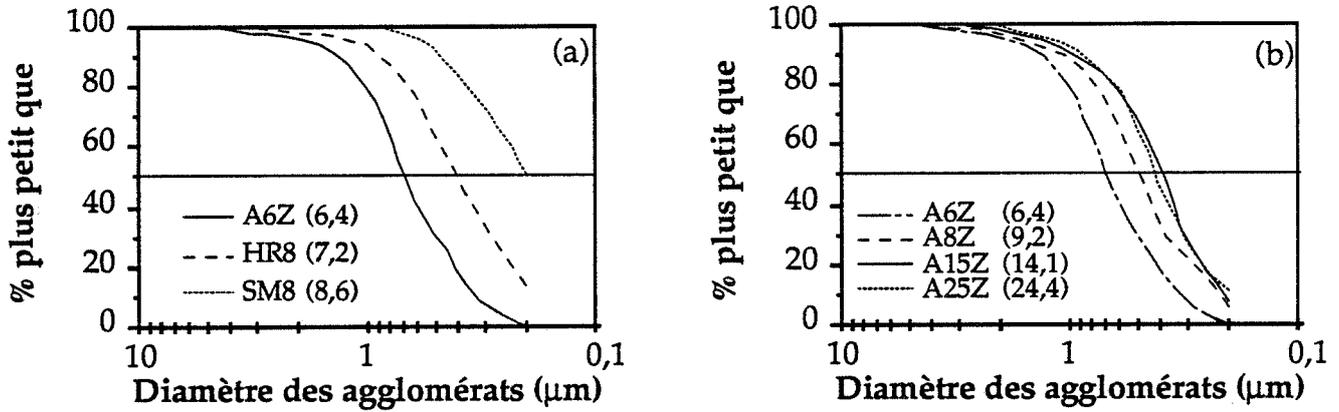


Figure V-1 : Distributions granulométriques des poudres d'alumine produites par le procédé Ex-Alun : (a) alumines riches en phase α , (b) alumines à différentes teneurs en phase γ . La surface spécifique des poudres, exprimée en m^2/g , est indiquée entre parenthèses.

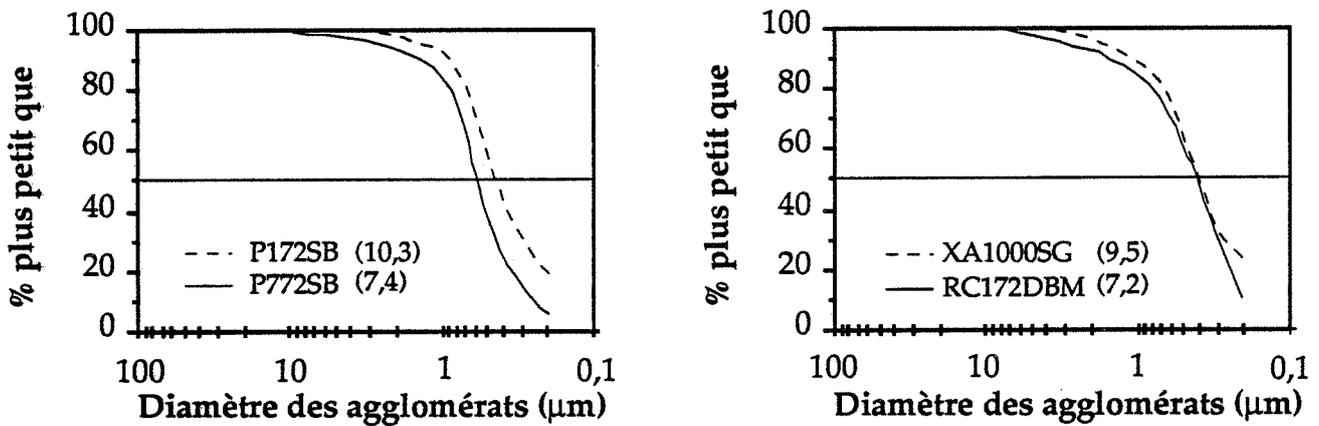


Figure V-2 : Distributions granulométriques des poudres d'alumine produites par le procédé Bayer. La surface spécifique des poudres, exprimée en m^2/g , est indiquée entre parenthèses.

Les agrégats de l'alumine HR8 issus du broyage de l'alumine A6Z ont une forme se rapprochant de celle de bâtonnets (fig. V-4).

Les agrégats de l'alumine SM8 sont relativement sphériques (fig. V-5).

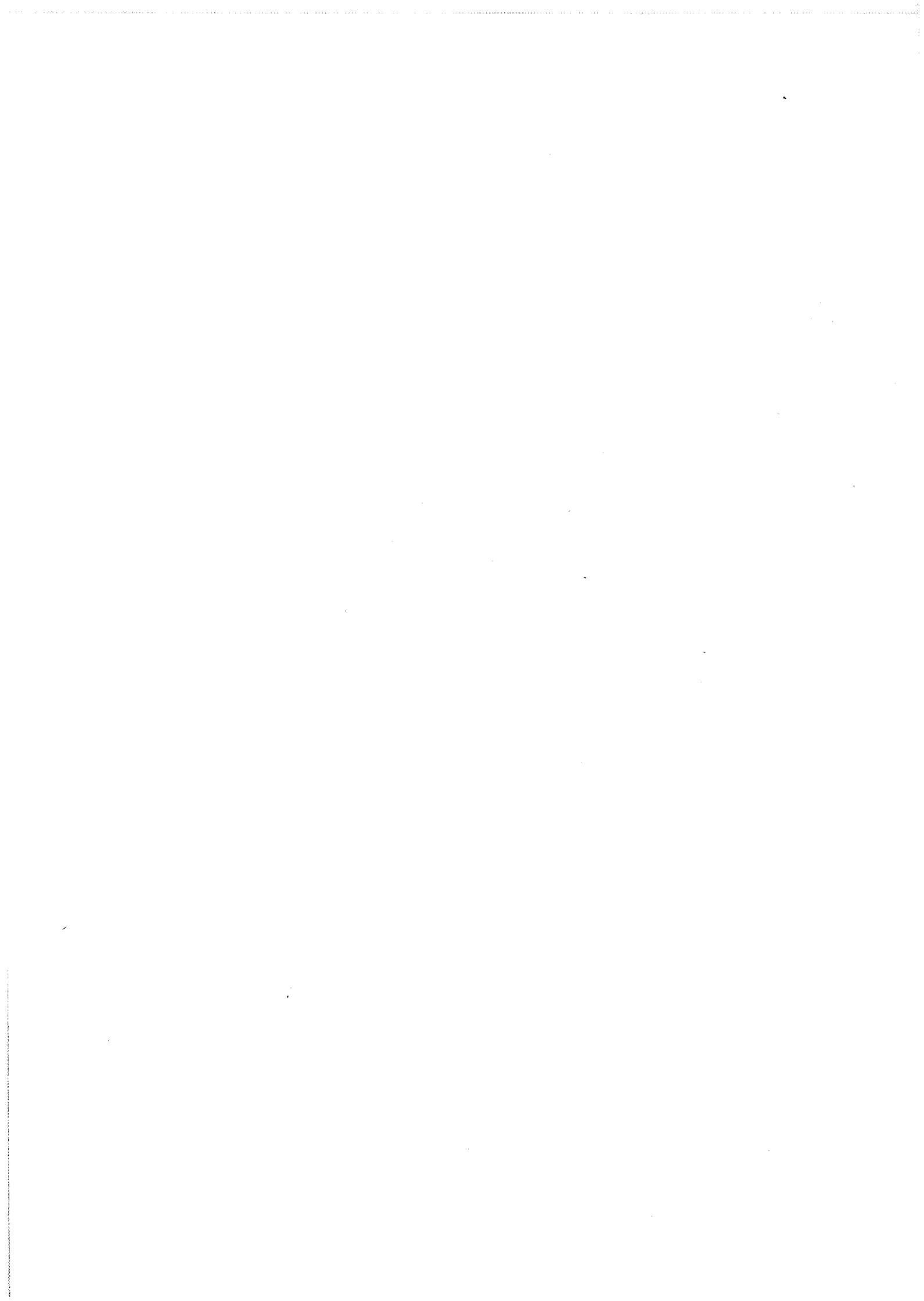
Les alumines A6Z et HR8 se distinguent par la sévérité de leur traitement de broyage. Elles ont des agrégats de taille et de forme différentes mais la taille de leurs cristallites est identique.

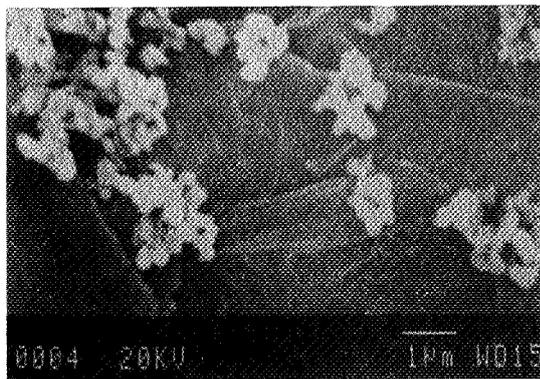
Lors de l'élaboration des alumines Ex-Alun, le contrôle des conditions de calcination permet de maîtriser la transformation alumine γ \rightarrow alumine α et d'obtenir des poudres contenant un mélange de phase α et de phase γ . Pour les alumines A6Z, A8Z, A15Z et A25Z, la variation de surface spécifique ne peut pas être attribuée seulement à la différence de granulométrie des poudres (fig. V-1-b), mais elle doit être corrélée à leur teneur en phase γ . Cette alumine de transition se présente sous forme d'agglomérats poreux de cristallites en forme de plaquettes (fig. V-6) et de faible taille (≈ 100 Å). Par sa finesse, elle contribue fortement à la surface spécifique de la poudre. Les alumines A6Z et HR8 présentent elles aussi quelques traces d'alumine γ .

V-1-1-2 - Les alumines Bayer

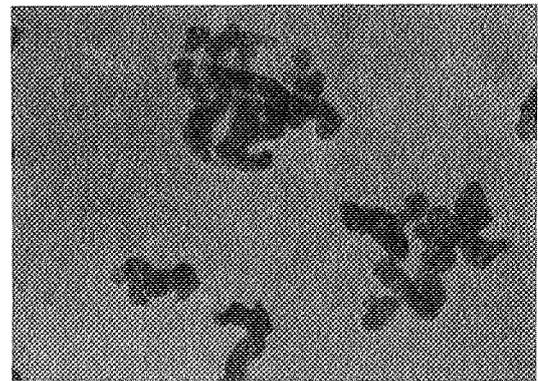
Avec des surfaces spécifiques comprises entre 7,2 et 10,3 m²/g, les alumines α Bayer présentent des distributions granulométriques analogues : diamètres médians de la distribution compris entre 0,38 et 0,58 μm (fig. V-2).

Ces poudres sont constituées d'aggrégats submicroniques avec éventuellement de gros agglomérats non broyés (fig. V-7). L'alumine P772SB se distingue des autres poudres par la présence d'aggrégats très compacts de plusieurs μm et de forme particulière (fig. V-8). Ces agrégats contribuent à augmenter le diamètre médian de la distribution de cette poudre. La finesse de ces poudres est davantage traduite par la valeur de leur surface spécifique que par le diamètre médian de leur distribution granulométrique.





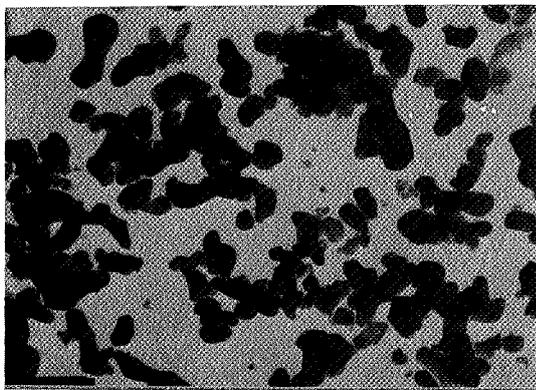
(a)



(b)

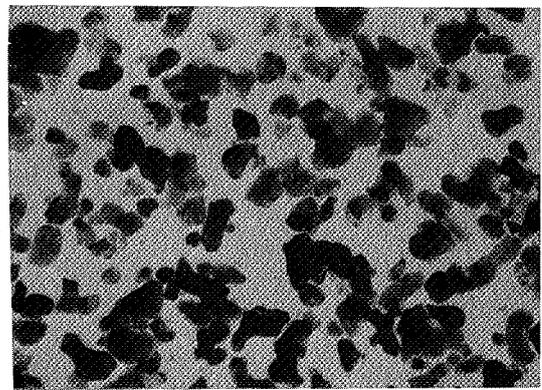
1 µm

Figure V-3 : Morphologie de la poudre d'alumine A6Z : (a) M.E.B., (b) M.E.T.



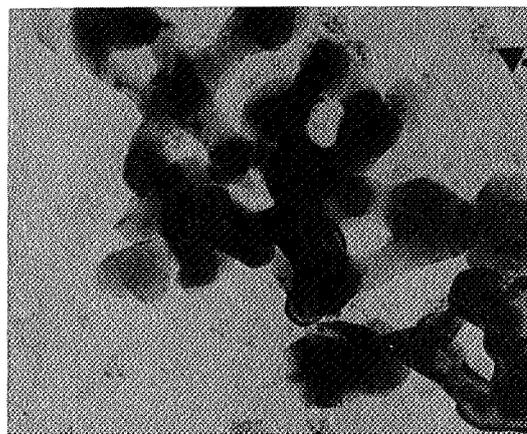
1 µm

Figure V-4 : Morphologie de la poudre d'alumine HR8 (M.E.T.).



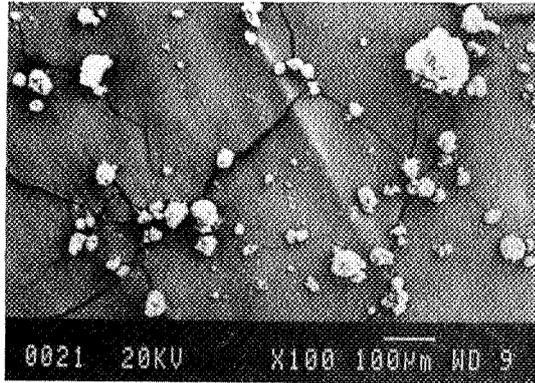
1 µm

Figure V-5 : Morphologie de la poudre d'alumine SM8 (M.E.T.).

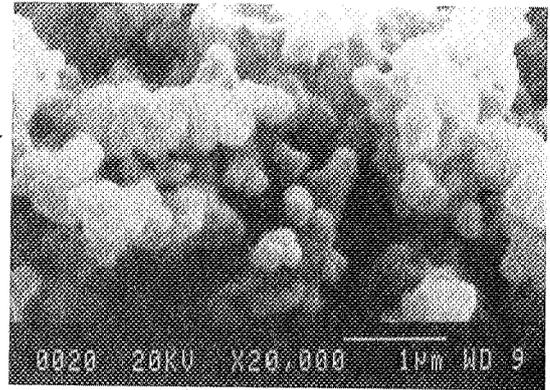


0,5 µm

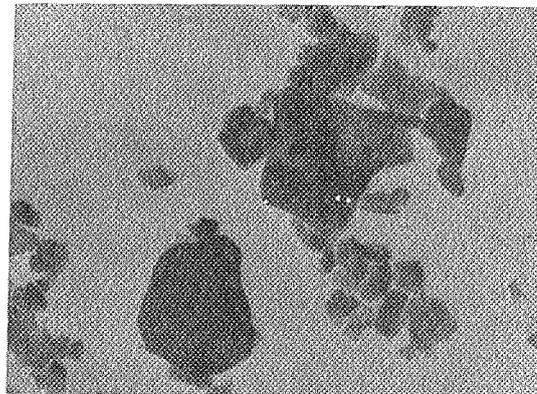
Figure V-6 : Morphologie de la poudre d'alumine A25Z (M.E.T.).



(a)



(b)



(c)

1 µm

Figure V-7 : Morphologie de la poudre d'alumine XA1000SG : (a) et (b) M.E.B., (c) M.E.T.

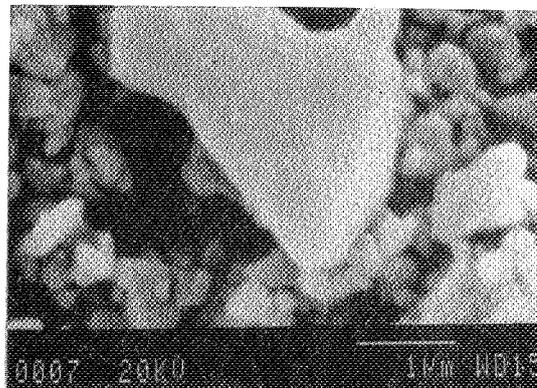


Figure V-8 - Morphologie de la poudre d'alumine P772SB (M.E.B.).

Par microscopie électronique en transmission, nous mettons en évidence la différence de morphologie des poudres d'alumine Bayer avec celle des alumines Ex-Alun (fig. V-7-c). Contrairement à ces dernières, aucune trace d'alumines de transition n'est aisément détectable.

V-1-2 - Caractérisation cristallographique

Les alumines A6Z, HR8 et SM8 présentent des spectres de diffraction caractéristiques de l'alumine α (fig. V-9-a).

L'augmentation de la teneur en phase de transition dans les alumines de type Ex-Alun A8Z, A15Z et A25Z se visualise sur les spectres (fig. V-9-b) par l'apparition d'un pic situé à environ $67,5^\circ 2\theta$ correspondant à la raie (440) de l'alumine γ mais aussi aux raies les plus intenses des autres alumines de transition $\delta, \theta, \eta, \chi$ (distance interréticulaire $\approx 1,39 \text{ \AA}$). L'alumine A25Z, la moins calcinée, présente également un pic d'intensité non négligeable situé à $45,74^\circ 2\theta$ pouvant être attribué à la raie (220) de l'alumine γ . Il est difficile d'identifier les pics de très faible intensité observés sur les spectres. En effet, ces pics, auxquels nous voudrions associer des phases de transition, sont également visibles sur le spectre de l'alumine A6Z très riche en alumine α .

Les alumines de type Ex-Alun sont donc constituées de phase α mais aussi de phases de transition, principalement de l'alumine γ . La présence d'autres phases de transition θ, δ, \dots n'est pas à exclure. Nous notons que la présence d'alumines de transition, en teneur peu élevée (moins de 20 %), ne se détecte pas de façon aisée sur les spectres de diffraction. Pour ces alumines, la surface spécifique de la poudre constitue un bon indicateur pour estimer sa teneur en phases de transition. Les teneurs en phase de transition issues des fiches techniques de ces poudres sont indiquées dans le tableau V-1.

Sur les spectres de diffraction des alumines de type Bayer (fig. V-9-c), nous retrouvons les pics caractéristiques de l'alumine α . Un pic situé à $67,5^\circ 2\theta$ compris entre les raies (124) et (030) de l'alumine α mettant en évidence l'existence d'alumines de transition peut être suspecté. Une déconvolution des pics serait nécessaire pour certifier sa présence.

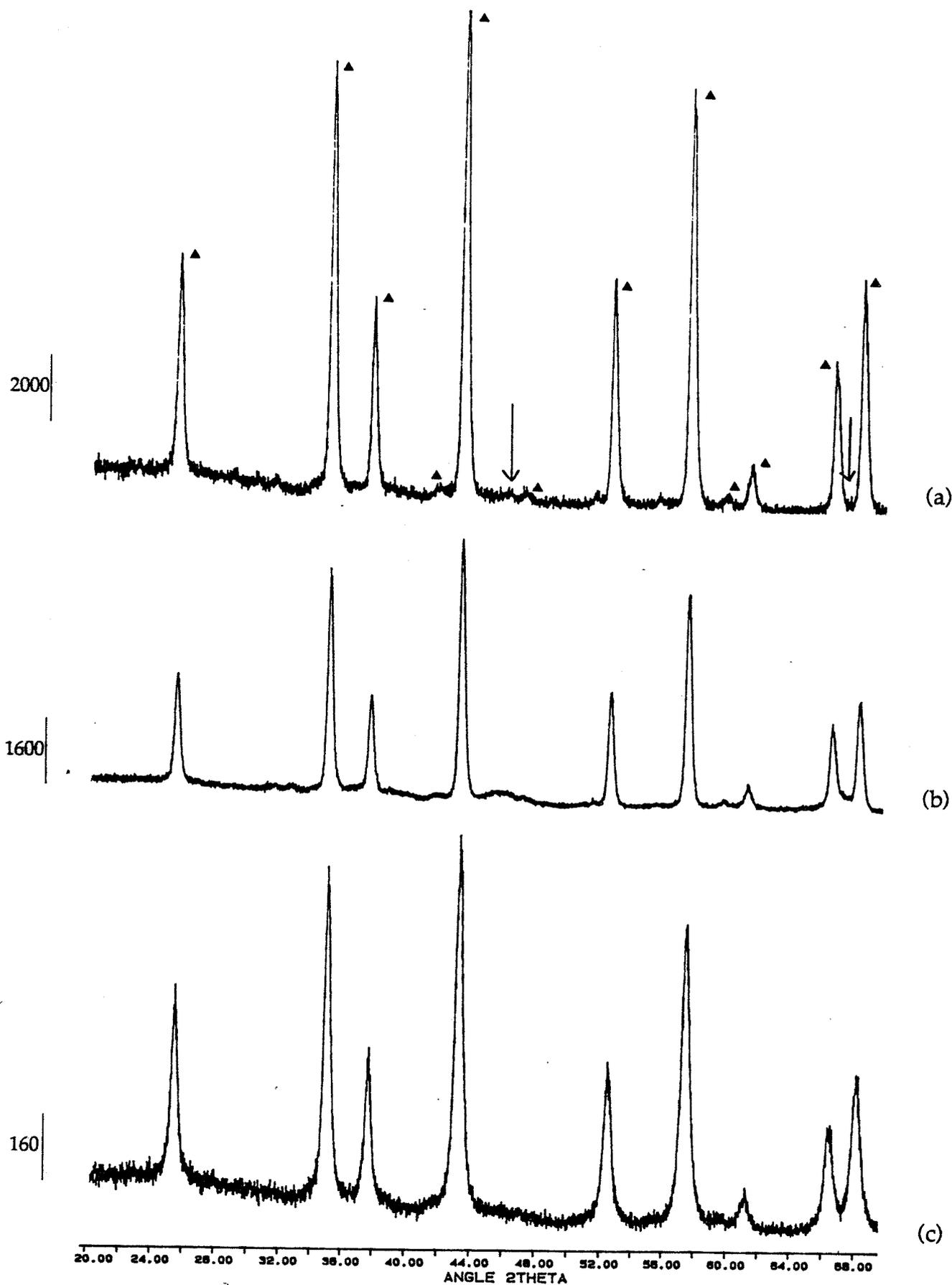


Figure V-9 : Spectres de diffraction R.X. des poudres d'alumine (a) A6Z, (b) A25Z et (c) P172SB. Les pics de l'alumine α sont repérés par \blacktriangle et la position des pics principaux de l'alumine γ est signalée par une flèche.

Bien que la présence d'alumines de transition soit surprenante dans les alumines de type Bayer généralement caractérisées par les producteurs par une teneur en alumine α supérieure à 95 %, il faut souligner que l'évaluation précise de la teneur en phase γ est difficile. Plusieurs méthodes reposant sur l'intensité des pics de diffraction existent : établissement d'une courbe d'étalonnage à partir de mélanges d'alumine α et d'alumine γ ou d'alumine α et d'un étalon interne ZrO_2 , ..., mais aucune ne semble satisfaisante dans le cas d'alumine à forte teneur en phase α (> 85 %). La présence simultanée éventuelle de plusieurs phases de transition accroît la difficulté.

Dans le procédé Bayer, l'hydroxyde précipité est l'hydrargillite ($Al(OH)_3$). Lors des étapes de décomposition et de calcination, cet hydroxyde se transforme simultanément en alumine de transition de grande surface spécifique et au cœur des grains et sous pression, en bœhmite "grosse" ($AlOOH$) qui se décompose ultérieurement en alumine γ de faible surface spécifique (fig. I-12 et tab. I-2) [CAS90]. A l'issue de la calcination, les phases de transition résiduelles peuvent se trouver piégées au cœur des agrégats d'alumine α et se caractérisent par une faible surface spécifique. Ceci rend difficile leur détection par microscopie électronique en transmission ou par l'évaluation de la surface spécifique de la poudre qui dépend fortement des conditions de broyage.

V-1-3 - Caractérisation chimique

Dans les alumines de type Ex-Alun montrant une très grande pureté (> 99,98 %), les impuretés principales sont le silicium, le sodium et le gallium (tab. V-1).

Les alumines de type Bayer pures à environ 99,7 % sont riches en sodium, en silicium, en calcium et en fer (tab. V-1). De l'oxyde de magnésium est généralement ajouté à ces poudres pour limiter le grossissement de grain au cours du frittage.

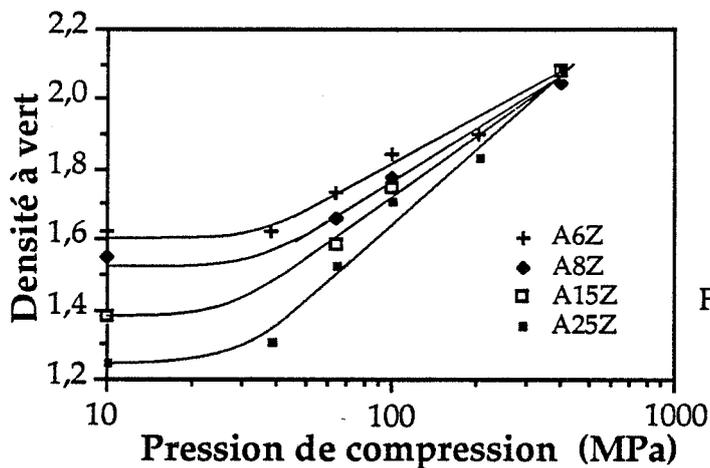


Figure V-10 : Courbes de compressibilité des aluminés Ex-Alun A6Z, A8Z, A15Z et A25Z.

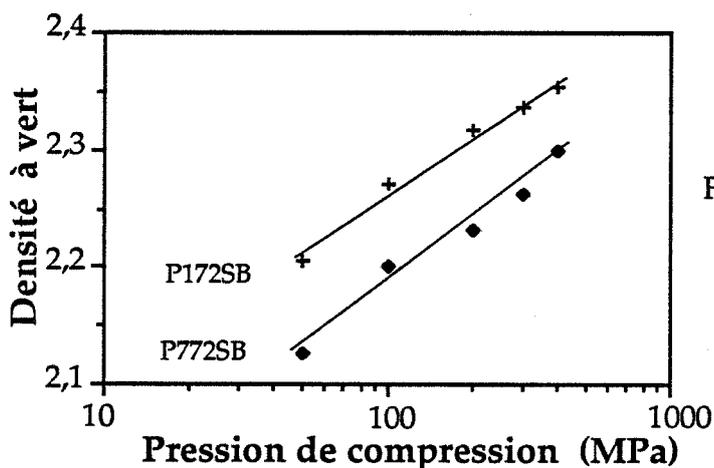


Figure V-11 : Courbes de compressibilité des aluminés Bayer P172SB et P772SB.

	A6Z	HR8	SM8
Diamètre médian des agglomérats	0,68 μm	0,4 μm	0,2 μm
Densité à vert (400 MPa)	51,8%	55,4%	56,3%

Tableau V-2 : Evolution de la densité à vert à 400 MPa des poudres d'alumine Ex-Alun riches en alumine α en fonction de leur granulométrie.

	XA1000SG	RC172DBM	P172SB	P772SB
Diamètre médian des agglomérats	0,38 μm	0,4 μm	0,45 μm	0,58 μm
Densité à vert (400 MPa)	58,6%	59,6%	60,9%	59,0%

Tableau V-3 : Evolution de la densité à vert à 400 MPa des poudres d'alumine Bayer en fonction de leur granulométrie.

V-1-4 - Compressibilité

Les courbes de compressibilité des alumines Ex-Alun à différentes teneurs en phase γ sont présentées sur la figure V-10.

Pour les faibles pressions de compression, nous notons une diminution de la densité à vert des comprimés quand la teneur en phase γ de la poudre augmente. La diminution de la granulométrie ainsi que l'augmentation du nombre d'agglomérats poreux associées à l'augmentation de cette teneur justifie le comportement observé. Avec l'augmentation de la pression de compression, la différence de densité à vert en fonction de la teneur en phase γ s'atténue.

Par référence aux travaux de NIESZ et coll. [NIE72], nous pouvons décrire la compression de la poudre A6Z, dans le domaine de pression étudié, principalement comme le réarrangement (et éventuellement la fragmentation), des agrégats contrôlé par la friction entre particules.

Dans le cas d'alumine plus riche en phase γ , il faut également considérer le réarrangement des agrégats résultant de l'écrasement des agglomérats poreux de phase γ .

Pour les poudres étudiées, l'écrasement de ces agglomérats poreux conduit, après compression à 400 MPa, à des compacts de densité à vert identique quelle que soit la teneur en phase γ de la poudre. La distribution en taille des pores dans ces compacts révèle deux types de porosité (fig. V-12-a) :

- une porosité inter-cristallites très fine ($\approx 0,008 \mu\text{m}$) résultant de la compression et de l'écrasement des agglomérats de phase γ ,
- une porosité inter-agrégats plus grossière due à l'empilement des agrégats d'alumine α . La taille de ces pores diminue avec la taille des agrégats d'alumine α .

Après compression à 400 MPa, la densité à vert des alumines A6Z, HR8 et SM8, comprise entre 51 et 57 % de la densité théorique (tab. V-2) augmente quand la granulométrie de la poudre diminue. L'aptitude à la compression d'un ensemble de particules est sensible à leur taille et à leur forme. Quand on évolue de la forme très ramifiée des agrégats de l'alumine A6Z à la forme plutôt allongée de ceux de l'alumine HR8 et enfin à la forme sphérique de ceux de l'alumine

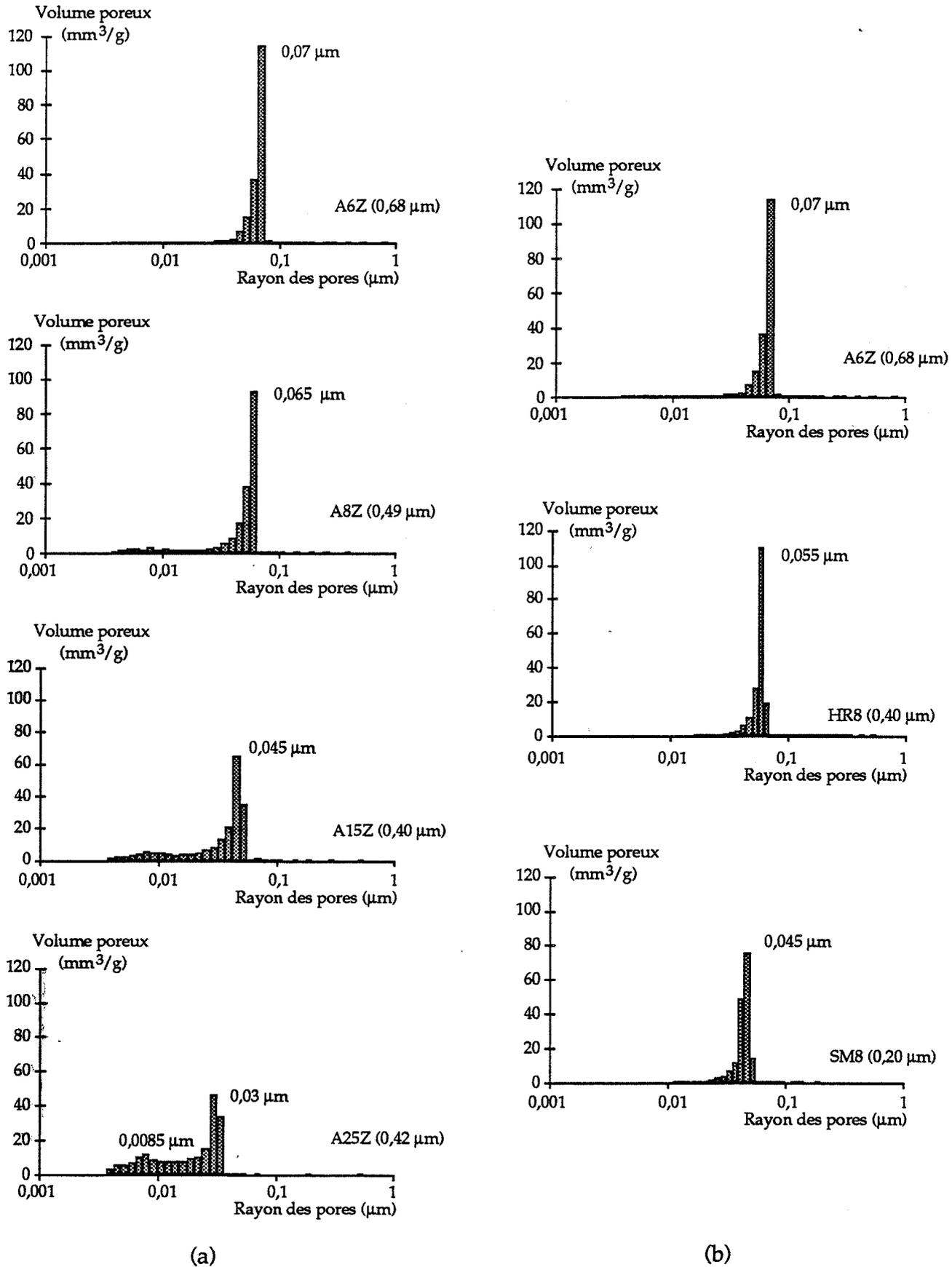


Figure V-12 : Distributions en taille des pores dans les poudres d'alumines Ex-Alun A6Z, A8Z, A15Z, A25Z, HR8 et SM8 comprimées à 400 MPa :

- (a) évolution de la distribution en fonction de la teneur en phase γ ,
- (b) évolution de la distribution en fonction de la granulométrie.

Le rayon des pores correspondant au maximum de la distribution est précisé. Le diamètre médian des agglomérats est indiqué entre parenthèses.

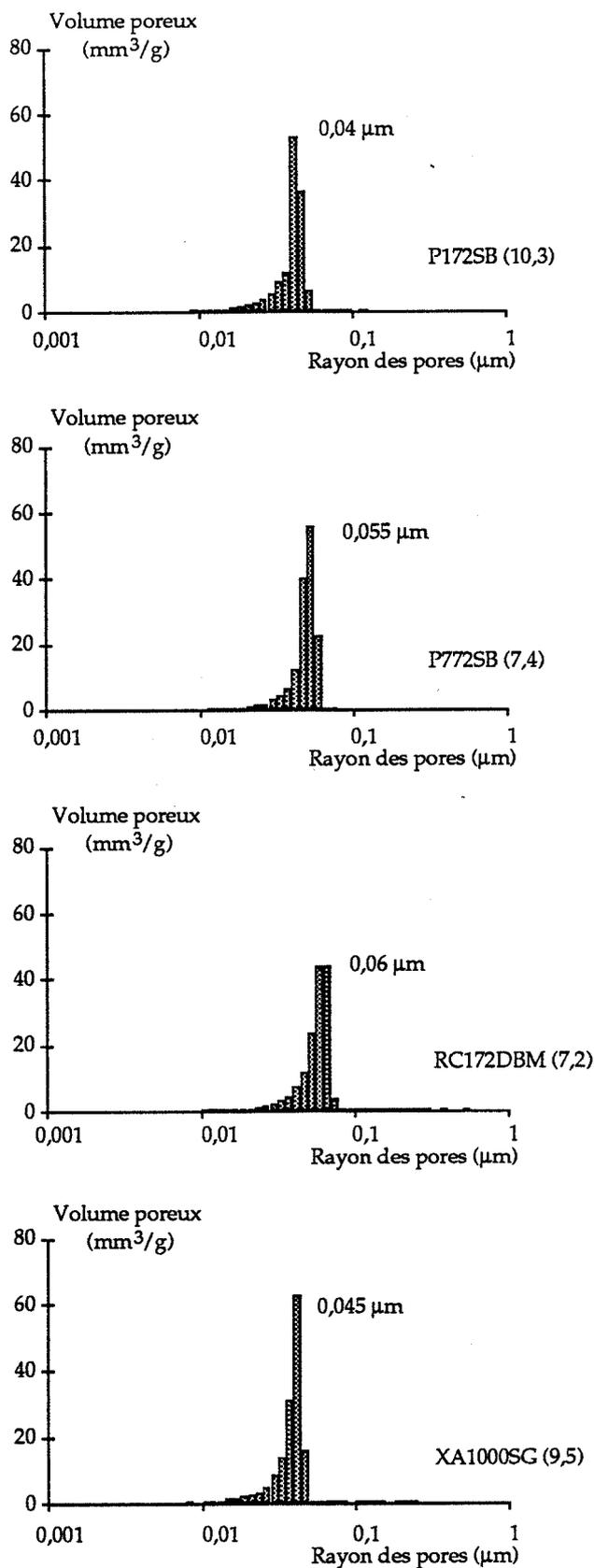
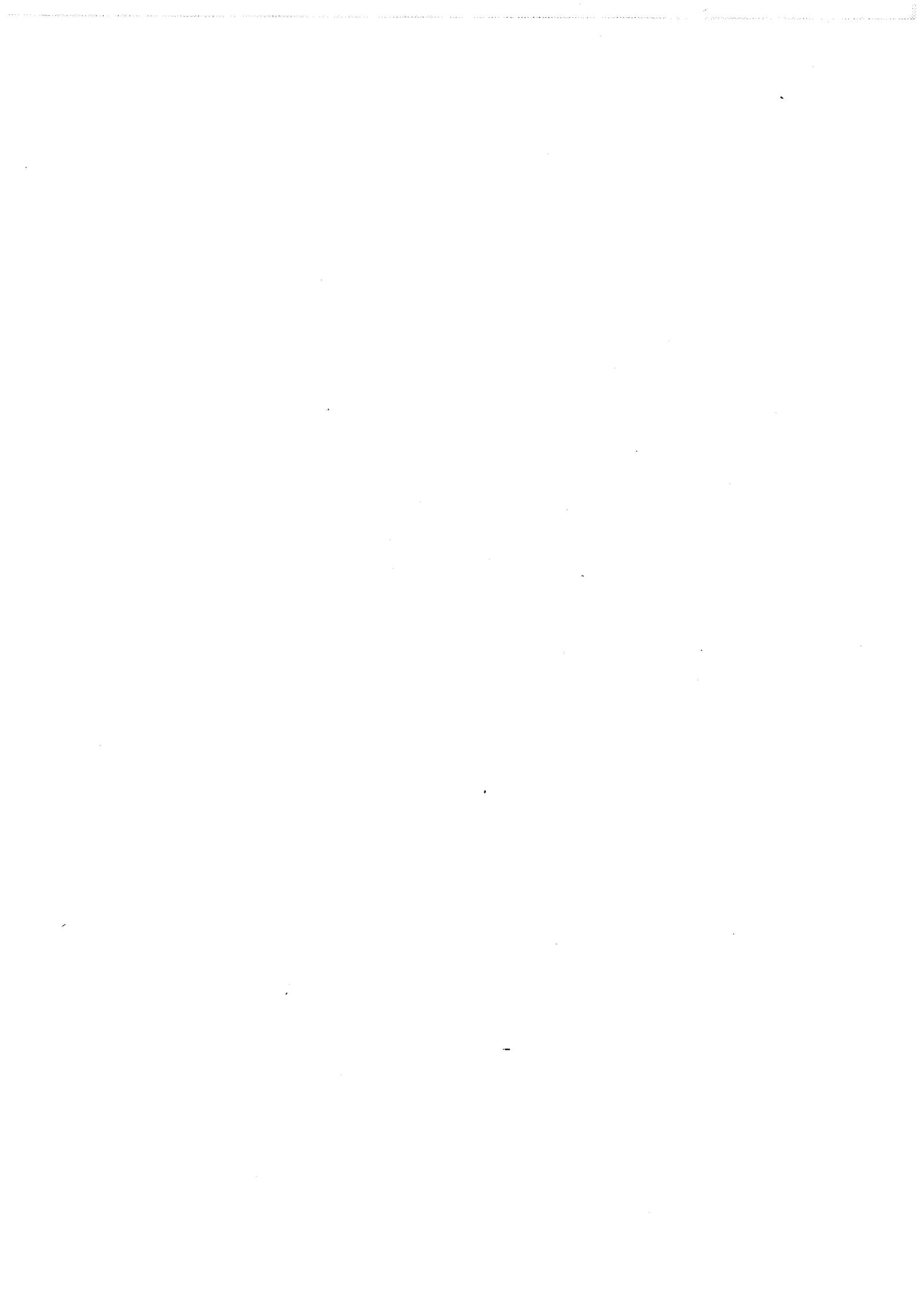


Figure V-13 : Distributions en taille des pores dans les poudres d'alumines Bayer comprimées à 400 MPa. Le rayon des pores correspondant au maximum de la distribution est précisé. La surface spécifique de la poudre, exprimée en m²/g, est rappelée entre parenthèses.



SM8, on favorise l'empilement de ces agrégats et par conséquent, la compaction de la poudre. L'effet néfaste d'une granulométrie fine sur la compaction de la poudre est contrebalancé par l'effet bénéfique d'une forme sphérique des particules.

Les compacts obtenus sont caractérisés par des distributions en taille de pores monomodales (fig. V-12-b). Nous notons la décroissance linéaire de la taille des pores avec celle des agrégats .

Les poudres d'alumine Bayer caractérisées par des agrégats plus gros et/ou plus compacts que ceux des poudres d'alumine Ex-Alun montrent, après compression à 400 MPa, des densités à vert comprises entre 58 et 61 % et supérieures à celles des alumines Ex-Alun (tab. V-3).

A caractéristiques presque identiques, les différentes alumines Bayer présentent des densités à vert voisines. Mais leur provenance diverse influant sur leur surface spécifique, la taille et la forme de leurs agrégats, leur distribution granulométrique et leur teneur éventuelle en phase γ rend difficile une comparaison précise de la compressibilité de ces poudres. Notons tout de même que pour les poudres XA1000SG, P172SB et RC172DBM, la densité à vert augmente avec la taille moyenne de leurs agrégats. Mais si nous comparons la compressibilité des deux alumines produites par PECHINEY, nous constatons que l'alumine P772SB de granulométrie la plus grossière se comprime moins bien que l'alumine P172SB (fig. V-11). Ceci se justifie sans doute par les agrégats de forme particulière observés dans l'alumine P772SB.

A densité presque identique, les compacts de poudres comprimées à 400 MPa présentent des distributions en taille de porosité analogues (fig. V-13). La taille des pores diminue quand la surface spécifique de la poudre augmente.

Les courbes de compressibilité de toutes les alumines n'ont pas été systématiquement établies. En effet, la variation de densité à vert dans le domaine de 0 à 400 MPa peut être estimée par le rapport de compressibilité des poudres. Ce rapport r.c. est défini par :

$$r.c. = \frac{\text{densité à vert après compression à 400 MPa}}{\text{densité tassée de la poudre}}$$

Pour les alumines Bayer et pour l'alumine Ex-Alun SM8, dont les densités tassées sont supérieures à 1, ce rapport est voisin de 2. Il laisse prévoir une faible variation de la densité avec la pression ; par exemple, de 54 à 60 % pour les alumines produites par Péchiney dans le domaine 50-400 MPa. Pour les autres alumines Ex-Alun produites par CRICERAM, ce rapport varie de 3 à 4,3. Pour l'alumine A25Z, la densité à vert varie de 33 à 52 % dans le même domaine de pression. Ce comportement est à corrélérer à la forme des agrégats. La forme vermiculaire des agrégats de ces dernières poudres limite leur empilement mais leur fragilité permet leur écrasement.

V-2 - Etude du comportement dilatométrique des alumines

Le comportement dilatométrique des alumines est affecté par :

- la granulométrie et/ou la morphologie de la poudre (Annexes VIII, IX),
- la densité à vert des compacts (Annexes II, IV, VI),
- la vitesse de chauffage appliquée au cours du frittage (Annexes I, III, V),
- la teneur en phase γ de la poudre (Annexe VII),
- la présence de MgO (Annexe X) et, sans aucun doute, des impuretés (Annexe IX).

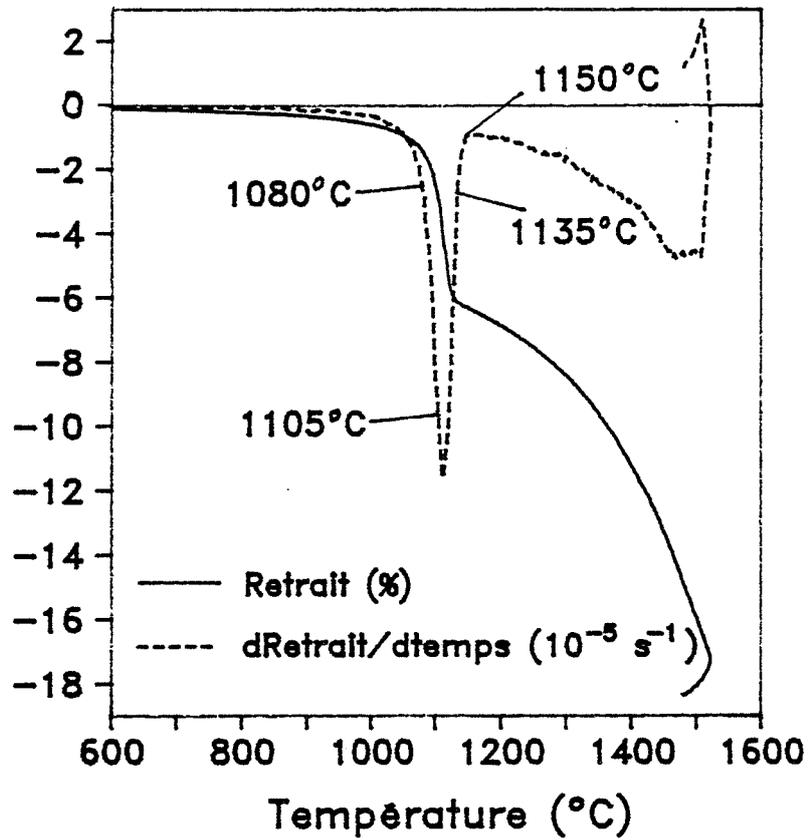
Il se caractérise généralement par un pic de densification unique. En présence d'alumine γ (Annexe VII) ou dans le cas d'alumines de type Bayer (Annexe IX), plusieurs pics peuvent apparaître.

V-2-1 - Influence de la phase γ

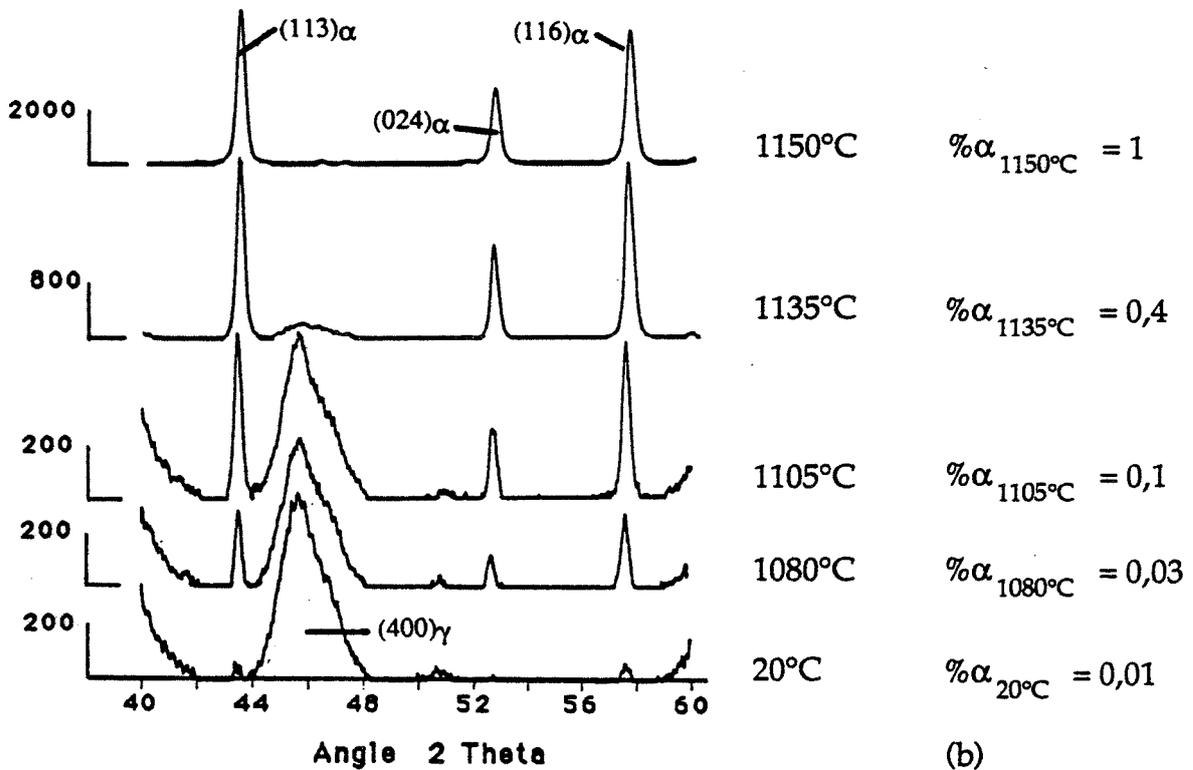
V-2-1-1 - Etude de la transformation de phase alumine γ \rightarrow alumine α
au cours du frittage

V-2-1-1-1 - Transformation de phase au cours du frittage
d'une alumine γ

Pour cette étude de la transformation par diffraction des rayons X, l'alumine CR125, produite par BAIKOWSKI par le procédé Ex-Alun et riche en phase γ est



(a)



(b)

Figure V-14 : Etude de la transformation de phase au cours du frittage de l'alumine CR125 comprimée à 400 MPa :

- (a) comportement dilatométrique du compact au cours du frittage (5°C/min),

- (b) spectres de diffraction RX de l'alumine dans le compact porté à 20 (poudre initiale), 1080, 1105, 1135 et 1150°C (le taux de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est indiqué par la valeur de $\% \alpha_{\gamma}$).

utilisée. Le comportement dilatométrique de cette alumine est présenté sur la figure V-14-a.

Des compacts de poudre, élaborés dans les mêmes conditions que celles mises en oeuvre pour l'étude dilatométrique, sont portés, à 5°C/min, à différentes températures comprises entre 1050 et 1150°C. Dès la température atteinte, la puissance du four est coupée. Après broyage, une caractérisation des poudres obtenues par diffraction des rayons X est réalisée (fig. V-14-b).

Les spectres de la poudre avant traitement et après chauffage à 1150°C sont caractéristiques respectivement de l'alumine γ et de l'alumine α . Dans le domaine de température 1080-1150°C, les spectres montrent une évolution depuis l'alumine γ vers l'alumine α . La transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est approximativement quantifiée par le rapport :

$$\% \alpha_T = \text{pourcentage à } T^\circ\text{C phase } \alpha = \frac{\text{Intensité du pic (113)}_\alpha \text{ à } T^\circ\text{C}}{\text{Intensité du pic (113)}_\alpha \text{ à } 1150^\circ\text{C}}$$

Cette transformation débute à une température légèrement inférieure à celle du pic observé sur la courbe de vitesse de retrait (1110°C). A 1150°C, température de fin de ce pic, la transformation est achevée.

Le frittage de l'alumine CR125 se manifeste dès 900°C. A 1110°C, la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ atteint un taux non négligeable (> 10 %) et la vitesse de retrait est considérablement atténuée. Lors de cette transformation de phase, la différence entre la densité de l'alumine γ : 3,67 et celle de l'alumine α : 3,98, ne s'accommode pas par une contraction du compact mais par la formation d'ilôts d'alumine α monocristalline ayant une structure vermiculaire et poreuse et occupant le même volume que l'alumine γ polycristalline à structure très poreuse dont ils sont issus [DYN82], [BAD76]. L'effet néfaste d'un tel changement de morphologie contrebalance alors le retrait dû au frittage de la matrice d'alumine γ et la vitesse de retrait chute. A 1150°C, la transformation est achevée et le frittage de la nouvelle matrice d'alumine α peut se produire.

Alors que la chute de vitesse de retrait se produisant au cours du frittage d'alumine γ est généralement associée à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ [BAD76], [RAM84], il apparaît que cette transformation débute avant la température du pic

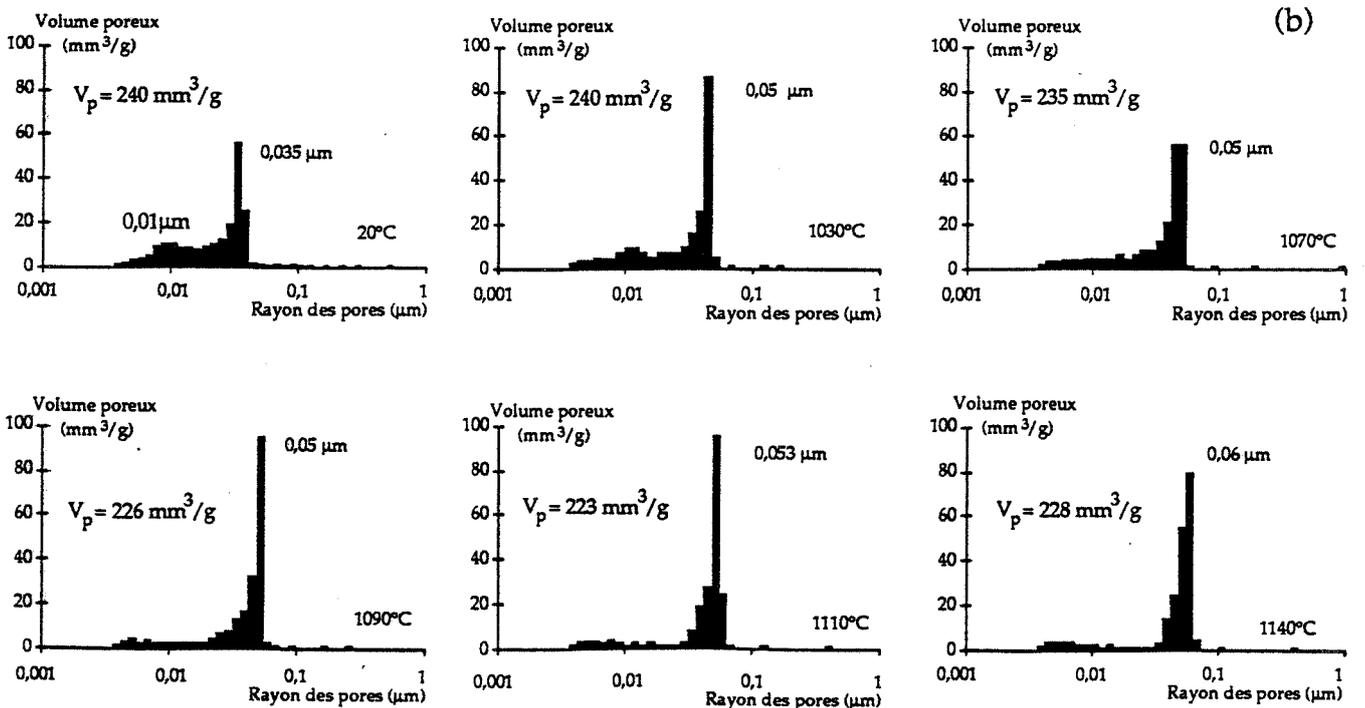
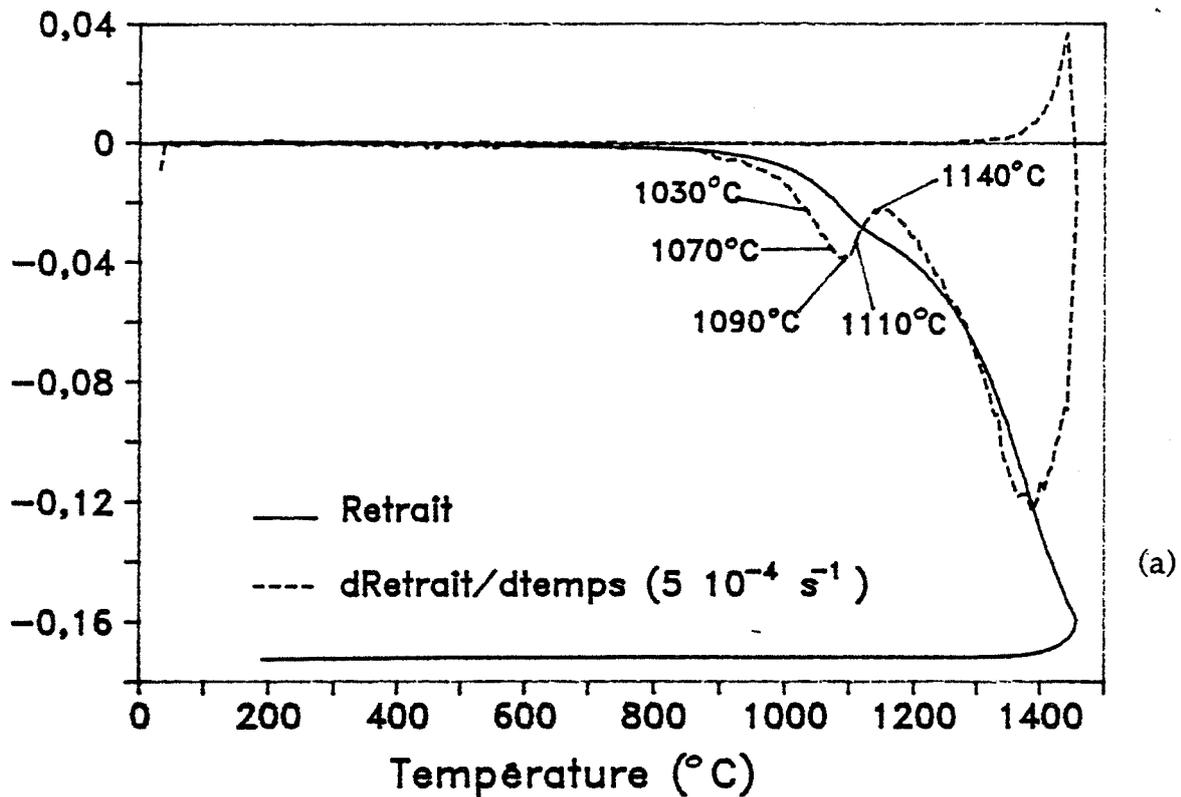


Figure V-15 : Etude de la transformation de phase au cours du frittage de l'alumine A25Z comprimée à 310 MPa :
 - (a) comportement dilatométrique du compact au cours du frittage ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$),
 - (b) évolution de la distribution de porosité dans le compact traité à 20, 1030, 1070, 1090, 1110 et 1140°C. Le rayon des pores correspondant au maximum de la distribution est précisé. Le volume poreux total V_p des compacts est précisé.

observé sur les courbes dilatométriques dérivées. Cette température de pic correspond à la température à laquelle la transformation devient néfaste au retrait de l'échantillon plutôt qu'à celle du début de transformation.

V-2-1-1-2 - Transformation de phase au cours du frittage d'un mélange d'alumines α et γ

Le comportement dilatométrique de l'alumine A25Z, comprimée à 310 MPa, est présenté sur la figure V-15-a.

La courbe dilatométrique dérivée de cette poudre présente deux pics : le premier, à 1090°C est proche de la température de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$, le second à 1390°C est caractéristique du frittage de l'alumine α .

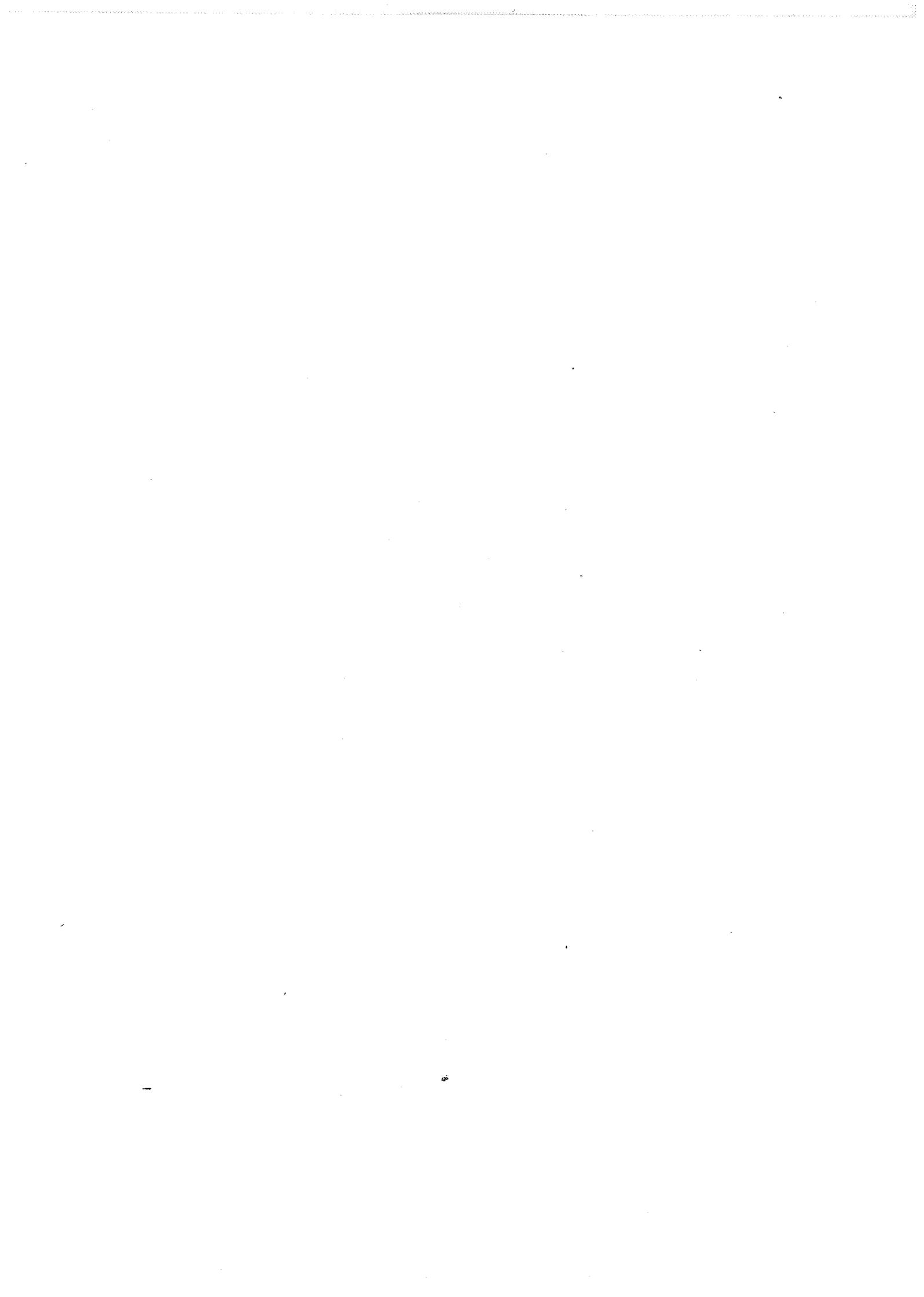
De la même façon que nous avons suivi par diffraction l'évolution de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ au cours du frittage de l'alumine CR125, nous allons étudier celle se produisant au cours du frittage de l'alumine A25Z par la détermination de la distribution de porosité de compacts portés à différentes températures comprises entre 1000 et 1150°C et par l'examen en microscopie électronique en transmission des poudres obtenues après broyage de ces compacts.

Pour des températures inférieures ou égales à celle du pic (fig. V-15-b) :

- le volume poreux total du compact décroît légèrement de 240 à 226 mm³/g,
- le volume de porosité inter-cristallites de phase γ (0,01 μm) diminue,
- la taille des pores inter-agrégats de phase α augmente de 0,035 à 0,05 μm ,
- le volume de porosité inter-agrégats de phase α augmente.

De 1090 à 1140°C, le volume poreux total du compact ne varie pas. La taille des pores inter-agrégats de phase α évolue de 0,05 à 0,06 μm .

Jusqu'à 1090°C, la morphologie de la poudre ne présente pas de changement significatif (fig. V-16). Des particules de phase α et de phase γ sont visibles. A 1110°C, nous constatons une diminution de la quantité de phase γ . A 1140°C, il ne reste que quelques traces d'alumine γ . De petits agrégats ($\approx 0,1 \mu\text{m}$) non observés dans la poudre avant traitement apparaissent dès 1090°C.



Au dessous de 1090°C, nous assistons donc essentiellement au frittage de l'alumine γ . La porosité qui est éliminée des "agglomérats" de phase γ est rejetée dans la matrice de phase α dont le volume et la taille de la porosité augmentent. Au-delà de 1090°C, la transformation de phase alumine γ \rightarrow alumine α se produit. Elle s'accompagne d'une légère croissance de la taille de la porosité de la matrice et de l'apparition d'alumine α plus fine que celle initialement présente dans la poudre.

La transformation ne donne pas lieu à une augmentation significative du volume poreux total du compact. En effet, si nous supposons qu'au moment de cette transformation l'alumine γ est dense et que sa teneur dans la poudre est de 25 %, la variation de volume poreux associée au changement de phase est 5 mm³/g.

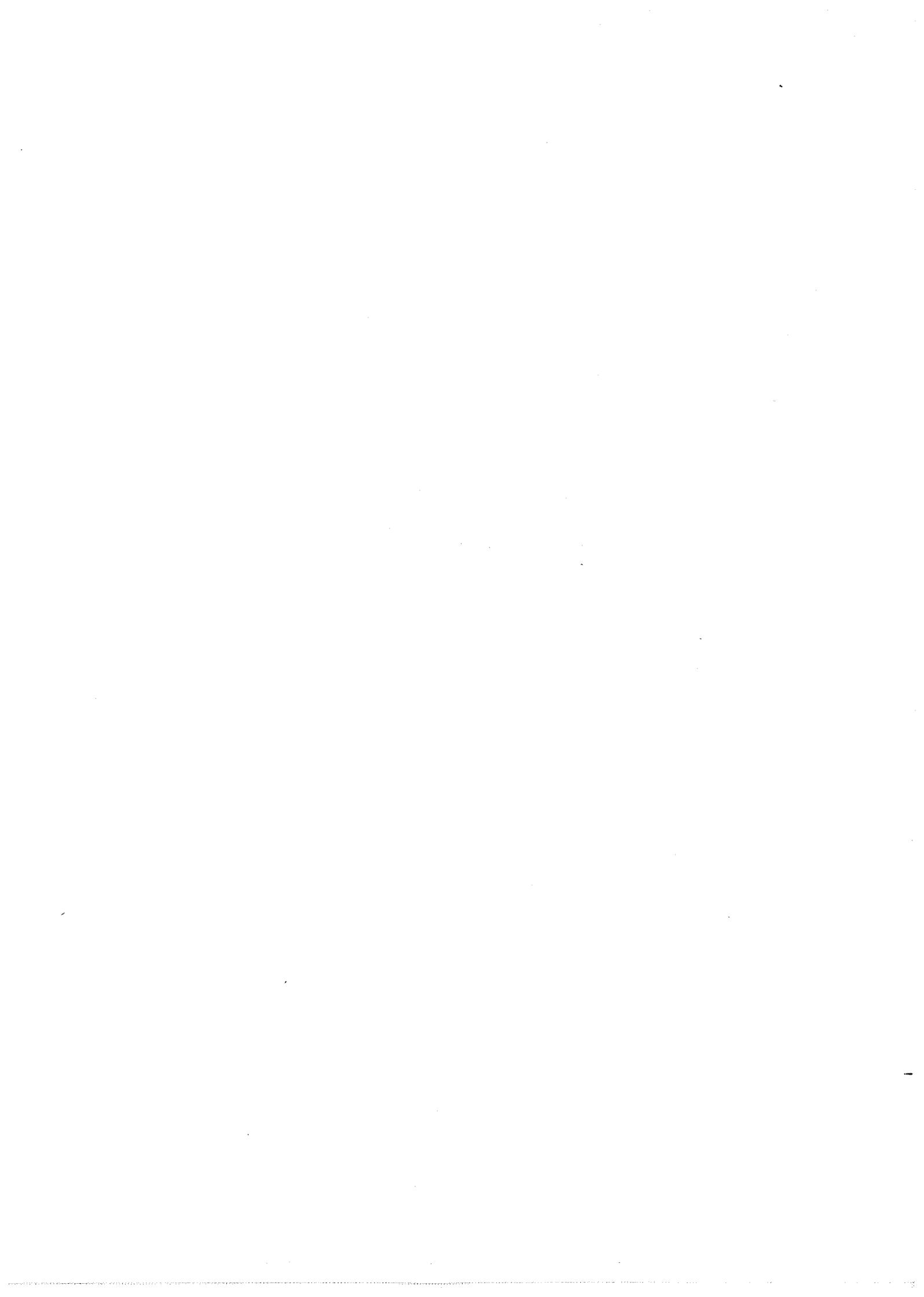
A 1140°C, la transformation est achevée. La vitesse de retrait augmente à nouveau. Le frittage de l'alumine α , qui a sans doute commencé à température plus basse, se poursuit. A 1390°C, il atteint sa vitesse de retrait maximale.

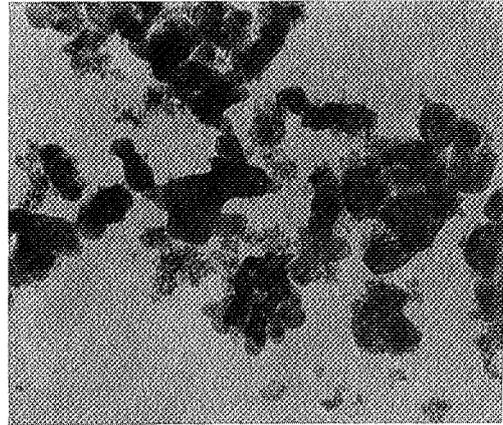
Bien que, dans le cas du frittage d'une alumine γ , le pic observé aux environs de 1100°C sur les courbes dilatométriques dérivées soit dû à la transformation de cette alumine, on ne peut pas dire que cette transformation est à l'origine du pic situé à basse température sur la courbe dilatométrique dérivée d'un mélange d'alumines α et γ . En effet, imaginons que l'alumine γ ne se transforme pas au cours de son frittage; la courbe dilatométrique dérivée d'un mélange d'alumines α et γ présenterait également deux pics :

- un pic de faible amplitude situé à basse température correspondant à l'élimination de la porosité de la phase γ ,

- un pic d'amplitude plus importante et situé à plus haute température traduisant l'élimination de la porosité de la phase α .

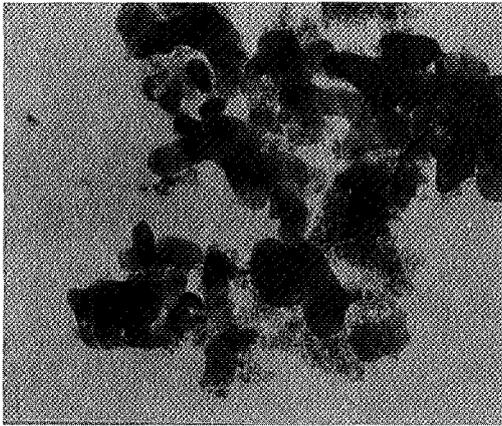
Pour un mélange d'alumine α et γ , la présence d'un pic à basse température sur la courbe dilatométrique dérivée n'est pas le seul fait de la transformation alumine γ \rightarrow alumine α . La transformation précise la température de ce pic.



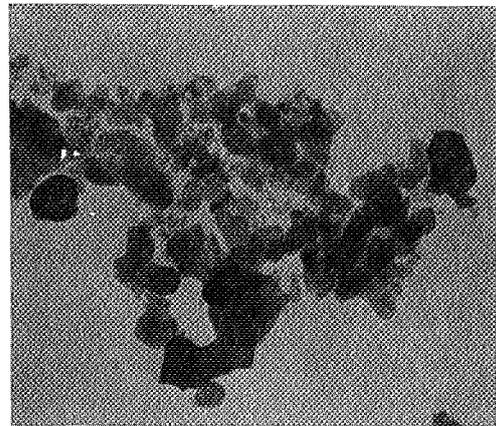


1 μm

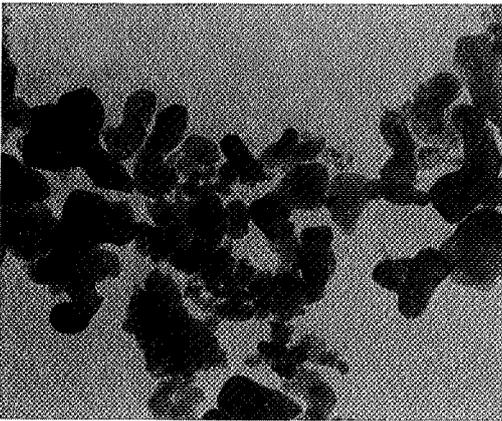
20°C



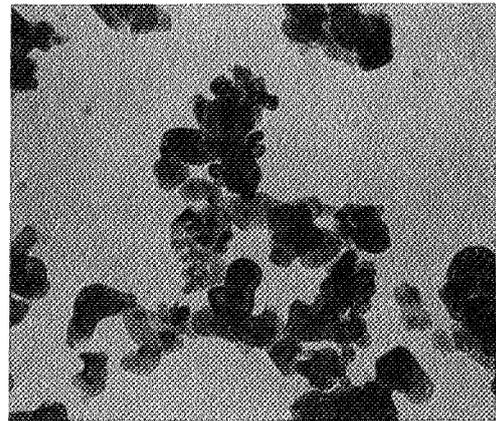
1030°C



1090°C



1110°C



1140°C

Figure V-16 : Evolution de la morphologie de l'alumine A25Z au cours de son frittage (M.E.T.).



V-2-1-2 - Influence de la teneur en phase γ

A même densité à vert ($\approx 52\%$), la frittabilité des alumines Ex-Alun est favorisée par la présence de phase γ (Annexe VII).

Lorsque la teneur en phase γ croît :

- l'amplitude du pic relatif au frittage et à la transformation de la phase γ augmente,
- celle du pic de densification de l'alumine α décroît,
- et la température de ces deux pics diminue.

V-2-2 - Influence de la densité à vert

En début de frittage de l'alumine SM8, le retrait du compact est indépendant de sa densité à vert (Annexe IV). Lorsque le compact atteint une densité voisine de 78%, sa vitesse de retrait atteint un maximum. Au-delà, la courbe de retrait se détache de celles des autres compacts moins densifiés. La vitesse de retrait maximale $(dy/dT)_M$ et la température T_M correspondante augmentent avec le volume et la taille de la porosité dans le compact.

A partir de l'équation :

$$D_T = \frac{D_0}{(1 - y_T)^3}$$

la densité D_T peut être calculée pour chaque température T à partir de la densité à vert D_0 et du relevé dilatométrique $y = f(T)$ (fig. V-17-a). La vitesse de densification dD/dt est obtenue par (v est la vitesse de chauffage) :

$$\frac{dD}{dt} = 3 \times D_T \times \frac{1}{(1 - y_T)^3} \times \frac{dy}{dT} \times v$$

La vitesse de densification normée calculée par :

$$\frac{dD}{D dt} = 3 \times \frac{v}{(1 - y_T)^3} \times \frac{dy}{dT}$$

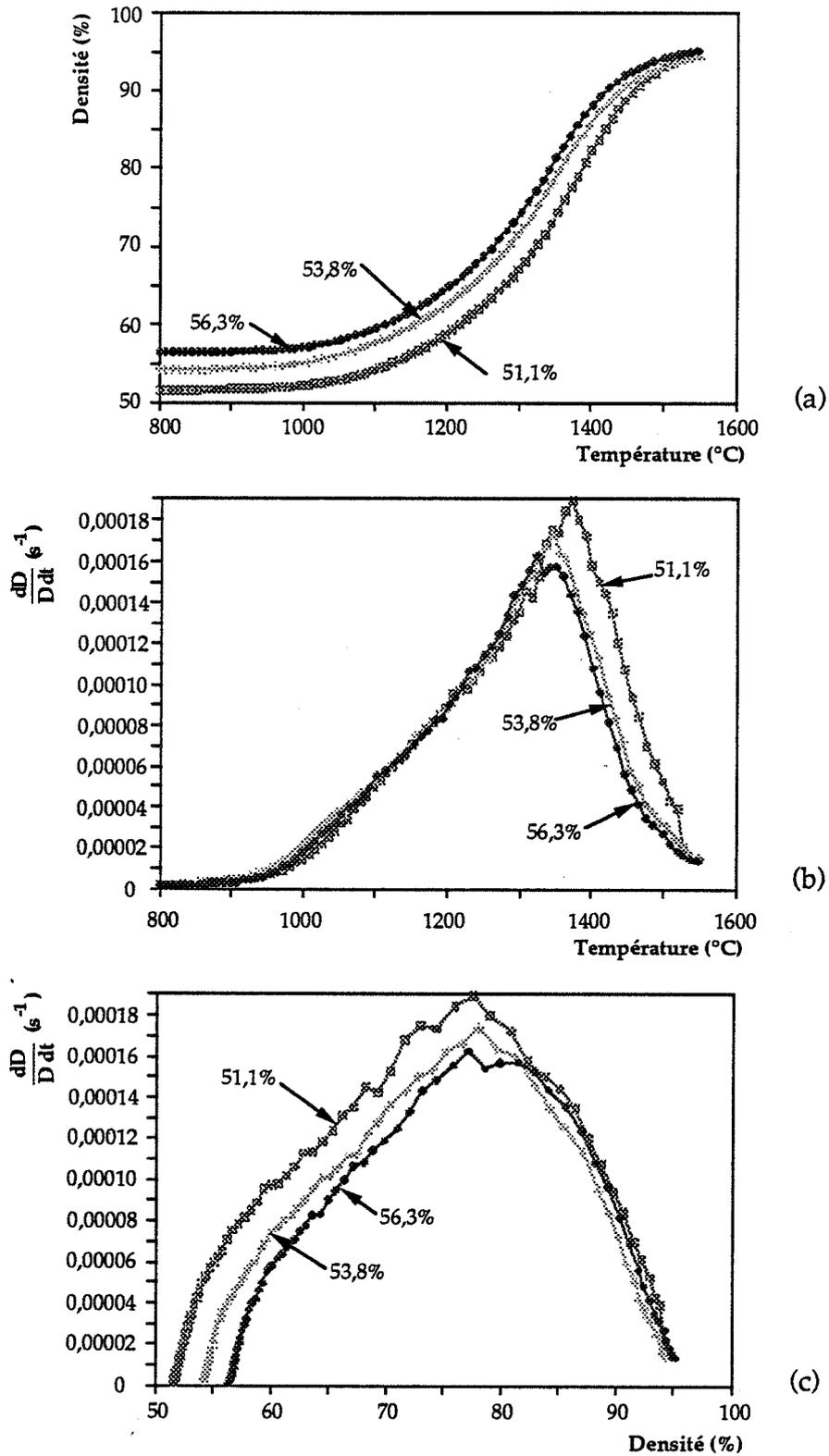


Figure V-17 : Influence de la densité à vert (variant de 51 à 56%) sur la densification de l'alumine SM8 : évolution (a) de la densité frittée en fonction de la température, (b) de la vitesse de densification en fonction de la température et (c) de la vitesse de densification en fonction de la densité frittée.

est tracée en fonction de la température (fig. V-17-b) et de la densité en cours de frittage (fig. V-17-c).

Pour une température donnée inférieure à la température T_M , la vitesse de densification est indépendante de la densité à vert. Au-delà de T_M , la vitesse de densification est plus faible pour les compacts à plus forte densité à vert initiale. Pour ces compacts, l'état d'avancement de la densification est plus élevé. Il limite la vitesse de densification.

A même densité frittée inférieure à 83%, la vitesse de densification augmente avec le volume poreux initial du compact. En fin de frittage, les compacts présentent, à densité frittée identique, une vitesse de densification indépendante de la porosité initiale. La densité frittée D_{T_M} correspondant au maximum de vitesse, voisine de 78%, varie légèrement avec la densité à vert du compact.

L'augmentation de la densité à vert de 41 à 53% se manifeste pour l'alumine A25Z par :

- la diminution de la température et de l'amplitude du pic de densification de l'alumine α et l'augmentation de la densité frittée correspondant (tab. V-4),
- la diminution de la température du pic de frittage et de transformation de la phase γ .

DYNYS et coll. [DYN82] ont montré que la transformation de la phase γ est favorisée par la compression de la poudre à haute pression. Ils ont observé que la compression ou le broyage d'une alumine γ augmentent la densité de germes et favorisent la transformation et ont relié ceci à la destruction de la structure "mousseuse" résultant de la calcination de l'alun.

Le retrait mesuré en début de frittage de l'alumine XA1000SG semble affecté par la densité à vert du compact. Ce comportement n'a pas été étudié. Nous rappelons seulement que la force appliquée au poussoir chargé de suivre le retrait, de l'ordre de 50 cN en début de frittage, est suffisante pour intervenir dans les mécanismes de frittage.

Densité à vert (%)	T _M (°C)	D _{T_M} (%)	($\frac{D}{D dt}$) _M (10 ⁻⁵ s ⁻¹)
51,1	1370	77,0	19,0
53,8	1340	78,0	17,3
56,3	1325	77,6	16,1

(a)

Densité à vert (%)	T _M (°C)	D _{T_M} (%)	($\frac{D}{D dt}$) _M (10 ⁻⁵ s ⁻¹)
41,2	1420	64	22,3
48,7	1375	71	20,8
52,3	1367	74	17,0

(b)

Densité à vert (%)	T _M (°C)	D _{T_M} (%)	($\frac{D}{D dt}$) _M (10 ⁻⁵ s ⁻¹)
52,7	1390	73,8	13,1
56,5	1380	73,9	13,9
59,5	1368	75,1	12,7

(c)

Tableau V-4 : Evolution des caractéristiques du pic de densification (vitesse, température et densité) en fonction de la densité à vert des alumines (a) SM8, (b) A25Z et (c) XA1000SG.

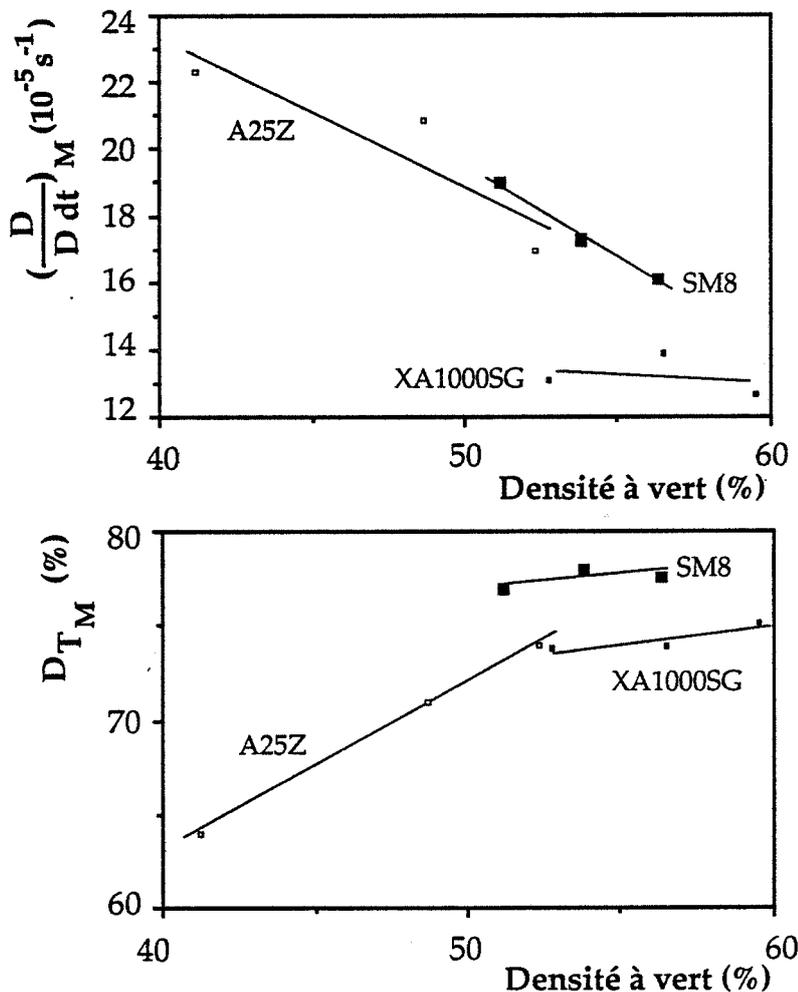


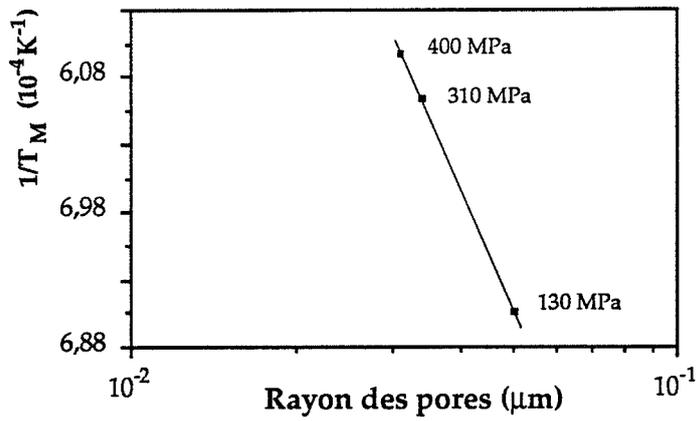
Figure V-18 : Variation de la vitesse de densification maximale et de la densité frittée correspondante en fonction de la densité à vert des alumines SM8, A25Z et XA1000SG.

T (°C)	A6Z		A8Z		A15Z		A25Z	
	V (mm ³ /g)	r _p (μm)						
20	203	0,072	211	0,064	208	0,045	214	0,031
950	200	0,072	/	/	197	0,052	187	0,034
1050	199	0,072	195	0,063	196	0,062	178	0,045
1150	184	0,072	/	/	184	0,060	163	0,054
1190	168	0,072	/	/	/	/	151	0,054
1250	145	0,072	/	/	/	/	133	0,054
1425	44	0,068	/	/	/	/	34	0,054

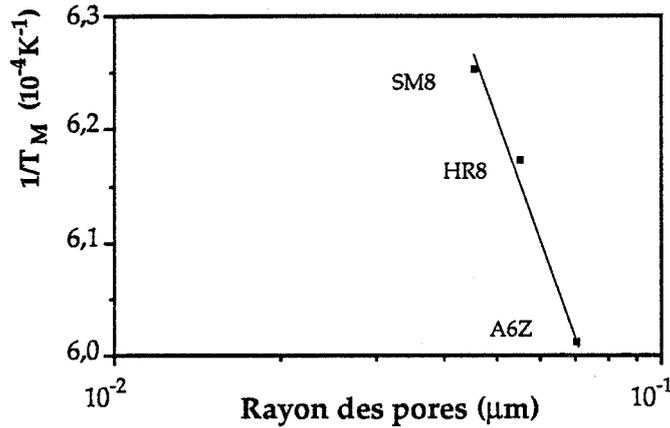
Tableau V-5 : Evolution du volume poreux et de la taille des pores dans les compacts d'alumine Ex-Alun en fonction de la température.

	Densité à vert (%)	T _M (°C)	D _{T_M} (%)	$(\frac{D}{D dt})_M (10^{-5} s^{-1})$
A6Z	51,8	1390	73,7	17,4
HR8	55,4	1347	76,8	14,9
SM8	56,3	1326	80,0	16,1

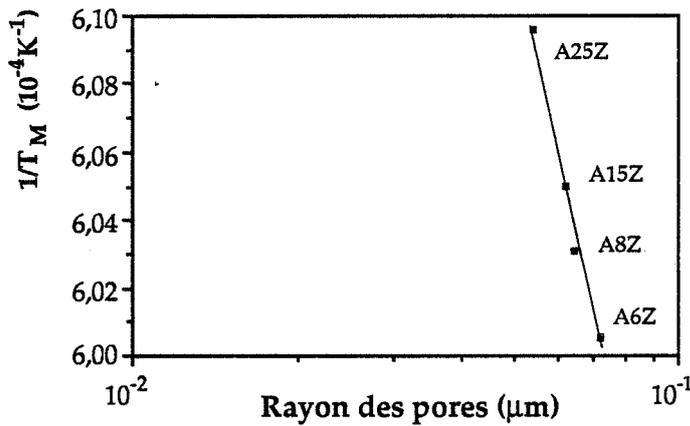
Tableau V-6 : Comparaison des caractéristiques du pic de densification (vitesse, densité et température) des alumines A6Z, HR8 et SM8.



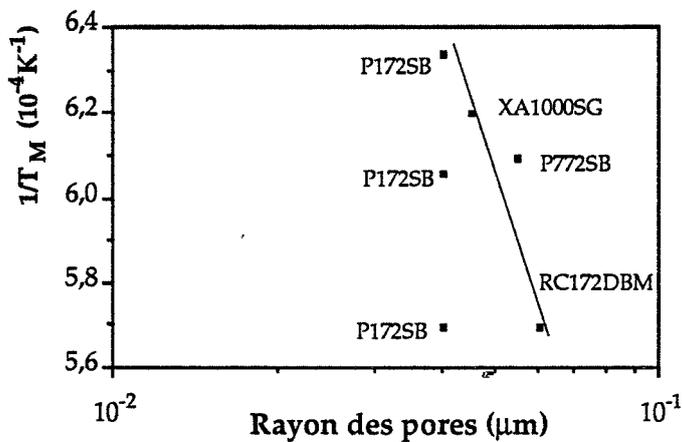
(a)
Alumine A25Z comprimée
à différentes pressions



(b)
Alumines Ex-Alun



(c)
Alumines Ex-Alun à différentes
teneurs en phase γ



(d)
Alumines Bayer (pour l'alumine
P172SB les températures des 3
pics sont reportées)

Figure V-19 : Corrélation entre la taille des pores dans le compact et la température T_M du pic de densification.

Pour les alumines SM8, A25Z et XA1000SG, la vitesse de densification maximale $(dD/Ddt)_M$ et la densité frittée D_{T_M} correspondante varient linéairement avec la densité à vert (fig. V-18).

En accord avec DUBOIS et coll. [DUB89], la température T_M du pic de densification est corrélée à la taille des pores r_p selon la relation (fig. V-19-a) :

$$\frac{1}{T_M} \propto \ln r_p$$

D'autres paramètres tels que la granulométrie et/ou la morphologie et la teneur en phase γ de la poudre modifient la taille des pores dans le compact (fig. V-19-b, c et d).

Les valeurs portées dans le tableau V-5 montrent, qu'en début de frittage, la densification des alumines A15Z et A25Z s'accompagne d'un grossissement des pores de la matrice d'alumine α résultant du frittage et de la transformation de la phase γ . Nous ne notons pas de variation sensible de la taille des pores au cours du frittage des alumines A6Z et A8Z. Le grossissement des pores peut être observé en début de frittage d'alumine α [WHI74]. Dans le cas des poudres étudiées, ce phénomène est directement lié à la présence d'alumine γ .

Ainsi qu'il le sera présenté plus loin les alumines A6Z, HR8 et SM8, classées dans cet ordre, présentent une frittabilité et une homogénéité et une finesse microstructurale croissantes. Ceci se traduit sur les valeurs caractéristiques du comportement dilatométrique par (tab. V-6) :

- une diminution de la température du pic de densification T_M liée à la décroissance de la taille des pores,
- une augmentation de la densité frittée atteinte au pic de densification.

V-2-3 - Influence de la vitesse de chauffage

La diminution de la vitesse de chauffage appliquée lors du frittage de l'alumine SM8 favorise une densification à plus basse température (fig. V-20-a) et se traduit par la diminution de la température T_M et de l'amplitude du pic de densification $(dD/Ddt)_M$ (fig. V-20-b) et par l'augmentation de la densité frittée

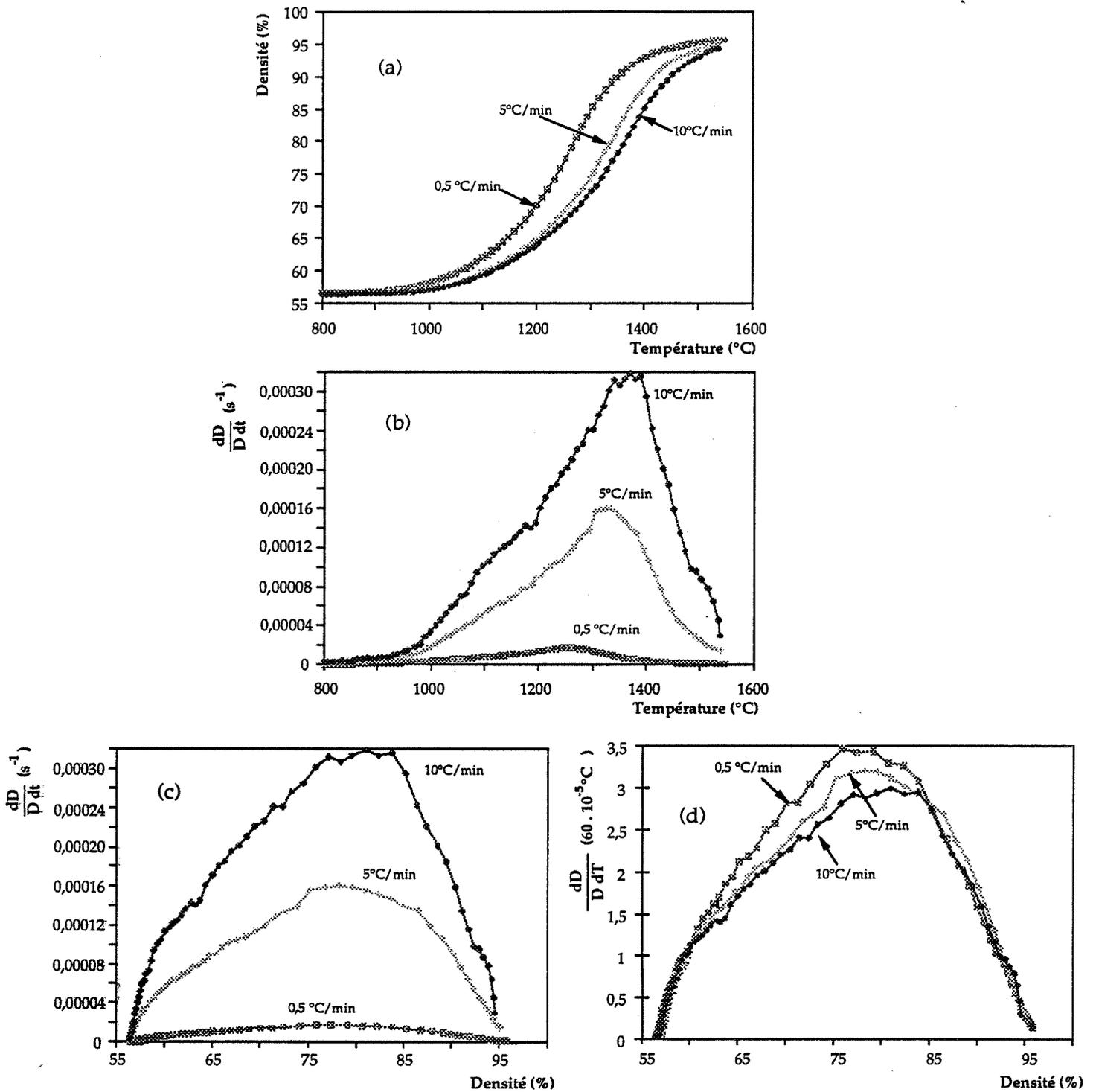


Figure V-20 : Influence de la vitesse de chauffage (variant de 0,5 à 10°C/min) sur la densification de l'alumine SM8 : évolution (a) de la densité frittée en fonction de la température, (b) de la vitesse de densification en fonction de la température, (c) de la vitesse de densification et (d) de la vitesse de densification "normée" en fonction de la densité frittée.

correspondante D_{T_M} (fig. V-20-c). A degré d'avancement identique, la vitesse de densification normée :

$$\frac{D}{D dT} = \left(\frac{D}{D dt} \right) \frac{1}{v}$$

varie peu avec la vitesse de chauffage v . Dans l'intervalle 60-80%, cette vitesse de densification est plus faible pour les vitesses de chauffage élevées (fig. V-20-d).

Nous notons les variations linéaires des caractéristiques du pic de densification : densité, vitesse et température avec la vitesse de chauffage (fig. V-21). L'évolution des caractéristiques des pics de densification des alumines A25Z et XA1000SG est analogue. Les alumines A25Z et SM8 se distinguent par une influence non négligeable de la vitesse de chauffage sur la température du pic (fig. V-21-b).

Une faible vitesse de chauffage, en favorisant à la fois le frittage et la transformation de la phase γ , permet au changement de phase de se produire dans une alumine moins densifiée que dans le cas d'une forte vitesse de chauffage. Nous pouvons supposer que l'utilisation d'une faible vitesse de chauffage devrait limiter, le cas échéant, la formation de porosité intragranulaire néfaste à une densification maximale de l'alumine.

V-2-4 - Influence de l'oxyde de magnésium

L'ajout de 500 ppm d'oxyde de magnésium dans l'alumine HR8 conduit à l'augmentation simultanée de la température, de la vitesse de densification et de la densité frittée au pic de densification (tab. V-7).

Si nous comparons les distributions en taille de la porosité d'un compact de l'alumine HR8 contenant l'oxyde de magnésium (et qui a été atomisée en présence de liants organiques), avant et après traitement thermique à 1000°C, nous notons l'augmentation :

- du volume poreux de 182 à 198 mm³/g justifié par l'élimination des liants,
- et une légère augmentation de la taille des pores de 0,059 à 0,064 μm .

	Densité à vert (%)	T _M (°C)	D _{T_M} (%)	$(\frac{D}{D dt})_M (10^{-5} s^{-1})$
HR8	55,4	1360	77	14,7
HR8 + MgO	54,8	1400	80	18,0

Tableau V-7 : Influence de l'ajout de 500 ppm de MgO sur les caractéristiques du pic de densification (vitesse, densité et température) de l'alumines HR8.

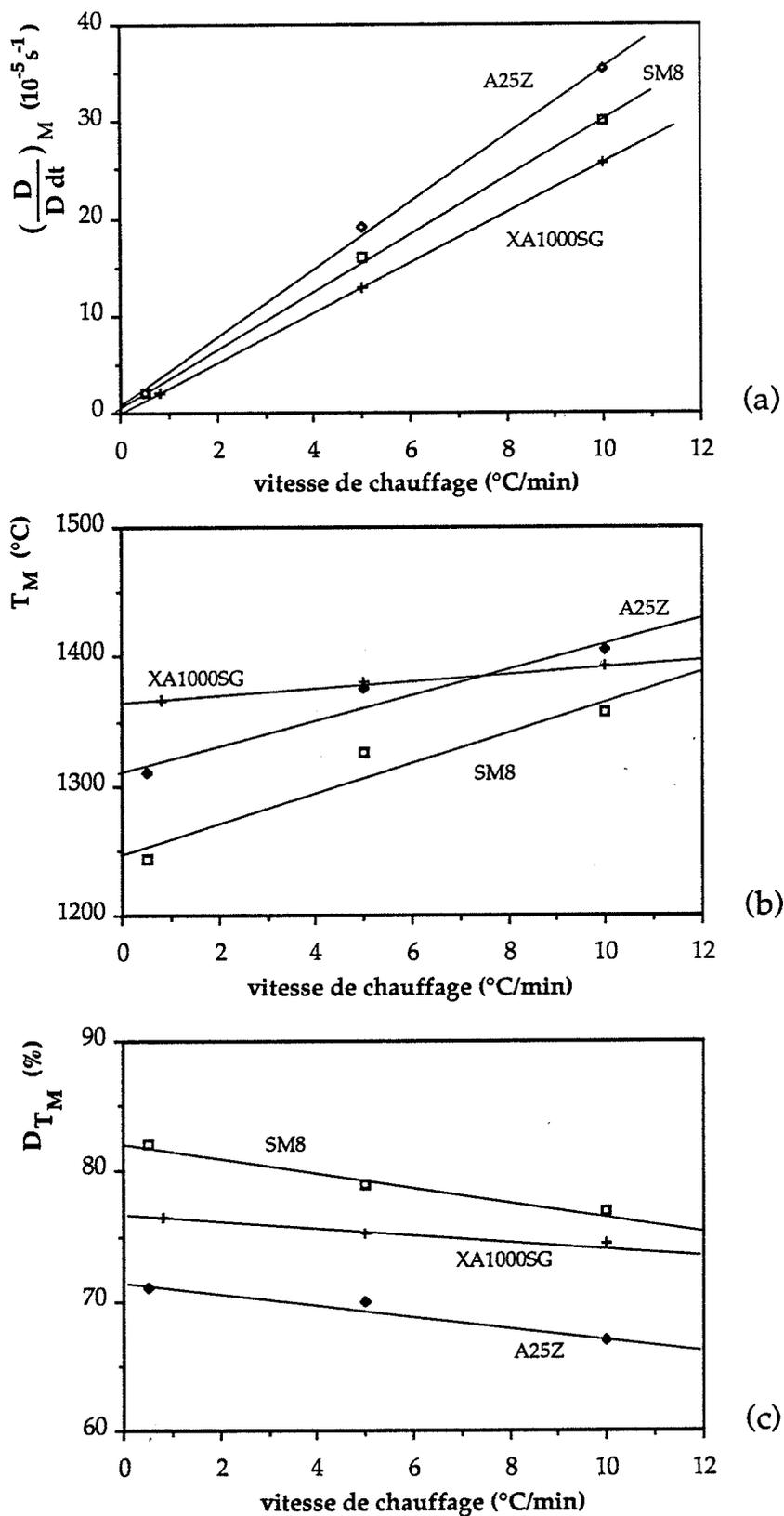
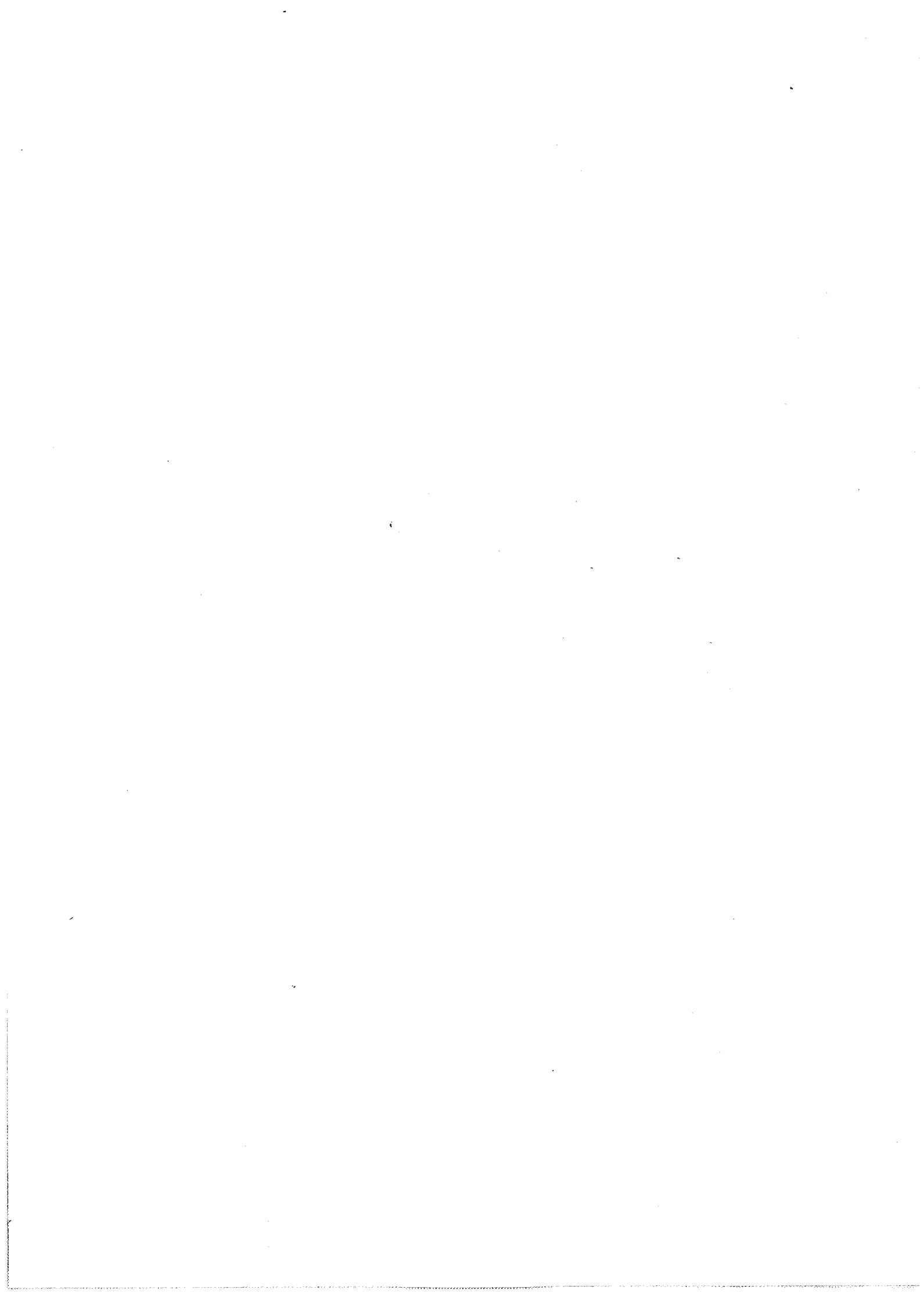


Figure V-21 : Evolution des caractéristiques du pic de densification : (a) vitesse, (b) température et (c) densité frittée en fonction de la vitesse de chauffage pour les aluminés SM8, A25Z et XA1000SG.



D'après les résultats obtenus avec l'alumine A6Z, nous pouvons considérer que la taille des pores dans un compact d'alumine HR8 à l'état brut n'évolue pas en début de frittage.

Alors que les compacts de poudre HR8 à l'état brut ou après atomisation et ajout de MgO présentent des pores de taille voisine avant frittage, le grossissement des pores perceptible dans le compact de poudre traitée justifie peut être la différence entre les températures du pic de frittage des deux poudres. L'homogénéité des microstructures obtenues après frittage de cette poudre traitée ne permet pas d'attribuer ce grossissement à un frittage inhomogène dû à une large distribution granulométrique ou à la présence d'agglomérats. Pour justifier ce phénomène, nous évoquons l'augmentation du coefficient de diffusion en surface de l'alumine par l'ajout de MgO [BER86] qui favorise l'ouverture des pores assurée par un déplacement de matière depuis les surfaces convexes des particules vers les surfaces concaves des trous [WHI74].

L'ajout d'oxyde de magnésium dans l'alumine HR8 n'abaisse pas la température de début de frittage mais permet une densification à la densité théorique à température plus basse.

V-2-5 - Applications des modèles théoriques de frittage

Nous avons tenté d'exploiter les modèles de frittage, notamment celui de COBLE [COB61a], en utilisant les tracés proposés par GENUIST [GEN88]. Les informations issues de ces tracés n'ont pas permis une comparaison de la frittabilité des différentes alumines. Les faibles énergies d'activation déterminées, moins de 300 kJ/mole, sont bien inférieures aux valeurs apparaissant dans la littérature.

V-2-6 - Conclusions

Lors du frittage d'alumines Ex-Alun, la présence de phases de transition se manifeste sur leur comportement dilatométrique par deux pics sur les courbes dilatométriques dérivées : un pic caractérisant le frittage et la transformation de ces alumines de transition et un pic de densification de l'alumine α .

Les température et vitesse de densification définissant un pic de densification ne sont pas des valeurs intrinsèques au matériau. Elles dépendent d'une part, des mécanismes de diffusion activés par l'augmentation de la température et d'autre part, de la contribution décroissante de ces mécanismes à la densification au fur et à mesure que la densité augmente, c'est à dire, des conditions de mise en forme des poudres et des conditions thermiques lors du frittage, qui impliquent le degré d'avancement (la densité) à une certaine température.

L'alumine SM8 et l'alumine HR8 en présence de MgO, se distinguant par une bonne frittabilité et des microstructures homogènes présentent des pics de densification caractérisés par de faibles températures, des vitesses de densification élevées et des densités frittées correspondantes voisines de 80%.

En début de frittage et en accord avec d'autres auteurs [ZHE89], [OCC84], [CAR78], le retrait est indépendant de la structure poreuse initiale du compact.

V-3 - Densification et évolution microstructurale des alumines

V-3-1 - Influence de la teneur en phase γ et de la densité à vert sur la densification et l'évolution microstructurale des alumines A6Z, A8Z, A15Z et A25Z

V-3-1-1 - Densification des alumines

Comme le montre la figure V-23 et en accord avec le comportement dilatométrique des alumines A6Z, A8Z, A15Z et A25Z, la présence de phase γ dans ces poudres favorise leur densification. Malgré cela, l'augmentation de la teneur en phase γ de la poudre ne permet pas d'abaisser la température de frittage nécessaire pour assurer à ces alumines une densité égale au minimum à 98 %. La densité maximale de l'alumine, obtenue après un frittage à 1650°C pendant 20 heures, décroît très légèrement quand la teneur en phase γ augmente (tab. V-8).

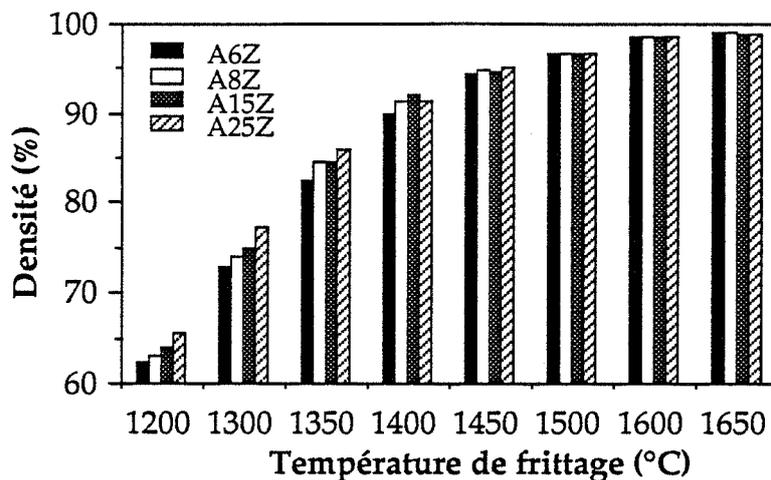


Figure V-23 : Evolution de la densité frittée des alumines A6Z, A8Z, A15Z et A25Z en fonction de la température de frittage (densité à vert : 52%, durée du frittage : 1h).

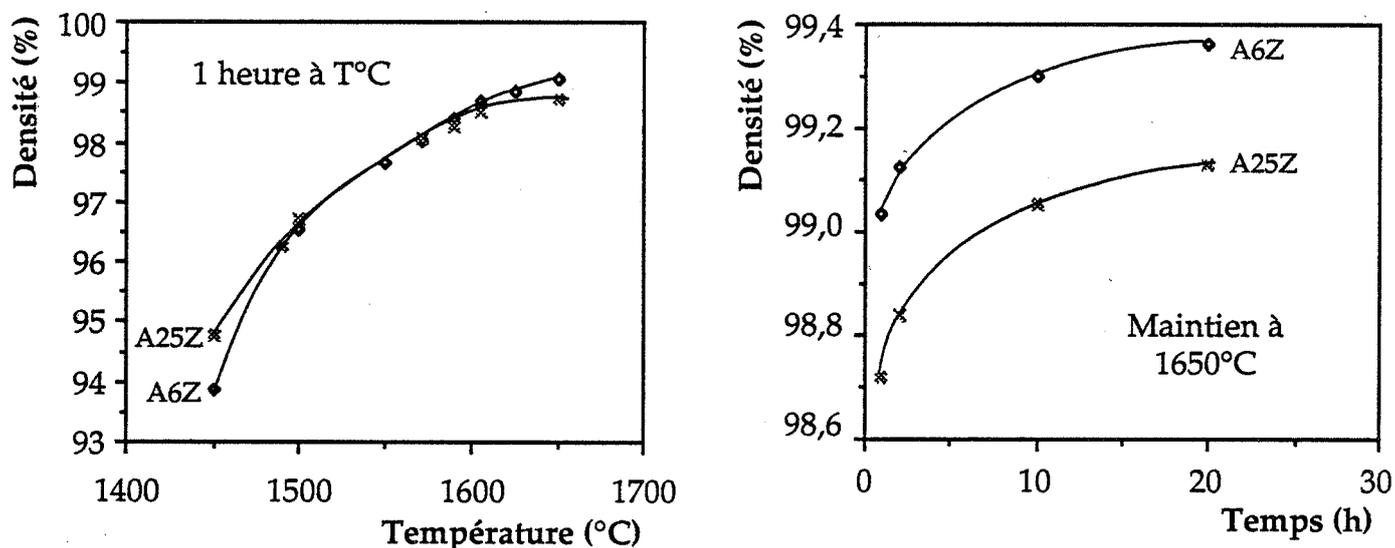


Figure V-24 : Evolution de la densité frittée des alumines A6Z et A25Z (densité à vert : 52%) en fonction de la température de frittage (durée du frittage : 1h) ou du temps de frittage à 1650°C.

	A6Z	A8Z	A15Z	A25Z
Densité (%)	99,35	99,32	99,25	99,11

Tableau V-8 : Densité maximale des alumines A6Z, A25Z, A15Z et A25Z (densité à vert : 52%) obtenue après un frittage de 20 h à 1650°C (l'écart-type des valeurs de densité est de 0,04%).

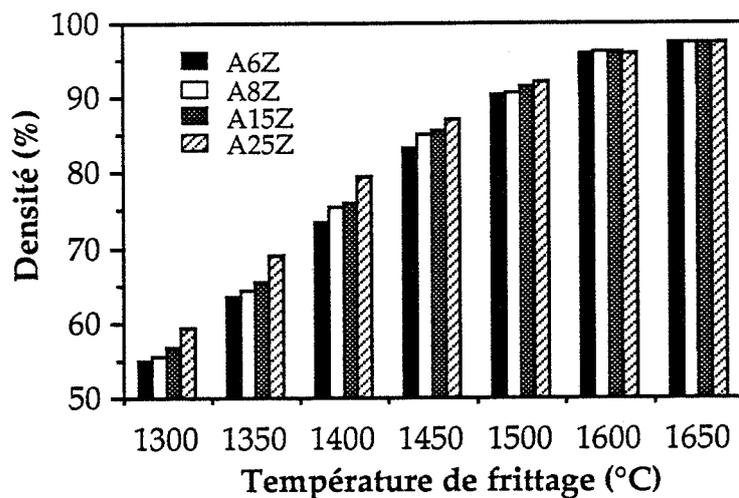


Figure V-25 : Evolution de la densité frittée des alumines A6Z, A8Z, A15Z et A25Z en fonction de la température de frittage (densité à vert : 42%, durée du frittage : 1h).

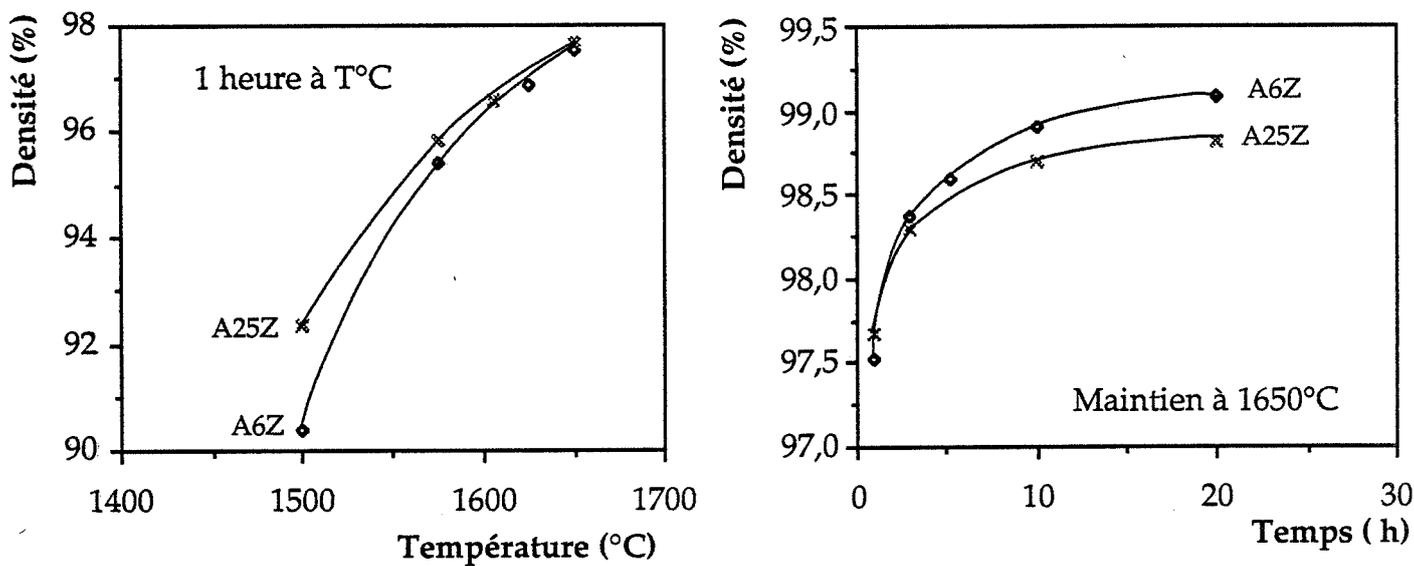


Figure V-26 : Evolution de la densité frittée des alumines A6Z et A25Z (densité à vert : 42%) en fonction de la température de frittage (durée du frittage : 1h) ou du temps de frittage à 1650°C.

Densité à vert (%)	Pression de compression (MPa)	Désignation des échantillons
42	50	<i>A6Z BP</i>
42	130	<i>A25Z BP</i>
52	400	<i>A6Z HP</i>
52	400	<i>A25Z HP</i>

Tableau V-9 : Pressions de compression, densités à vert et nomenclature des échantillons utilisés dans l'étude microstructurale des aluminés A6Z et A25Z.

Alors que dans la littérature, il est généralement admis que la phase γ défavorise le frittage de l'alumine, il apparaît que la densification des alumines commerciales étudiées dépend peu de leur teneur en phase γ .

Dans un premier temps, nous avons supposé que ce résultat surprenant pouvait être lié à la densité à vert choisie : 52 %, obtenue par compression à 400 MPa, qui correspond à un point particulier sur la courbe de compressibilité pour lequel, la densité à vert de l'alumine ne dépend pas de sa teneur en phase γ .

Pour vérifier cela, l'étude de densification a été reprise en optant pour une densité à vert de 42 % obtenue par compression à 50, 75, 100 et 130 MPa pour les alumines respectivement A6Z, A8Z, A15Z et A25Z. Cette étude a conduit aux mêmes observations (fig. V-25 et V-26).

Elle confirme, qu'à densité à vert identique, les conditions de densification des alumines A6Z, A8Z, A15Z, et A25Z ne dépendent pas de la teneur en phase γ .

V-3-1-2 - Evolution microstructurale des alumines A6Z et A25Z

Pour étudier l'influence de la teneur en phase γ sur le développement microstructural des alumines Ex-Alun, nous nous intéresserons uniquement aux alumines A6Z et A25Z. Cette étude sera conduite pour deux densités à vert précisées dans le tableau V-9.

V-3-1-2-1 - Etude qualitative

La figure V-27 présente l'évolution microstructurale des alumines A6Z et A25Z en fonction de leur densité à vert et de leur densité frittée. Une différence d'évolution entre les alumines A6Z et A25Z n'apparaît pas. L'augmentation de la densité frittée des échantillons s'accompagne :

- de la croissance des grains,
- et de l'apparition du grossissement exagéré qui se manifeste pour une densité frittée diminuant avec la densité à vert de l'échantillon.

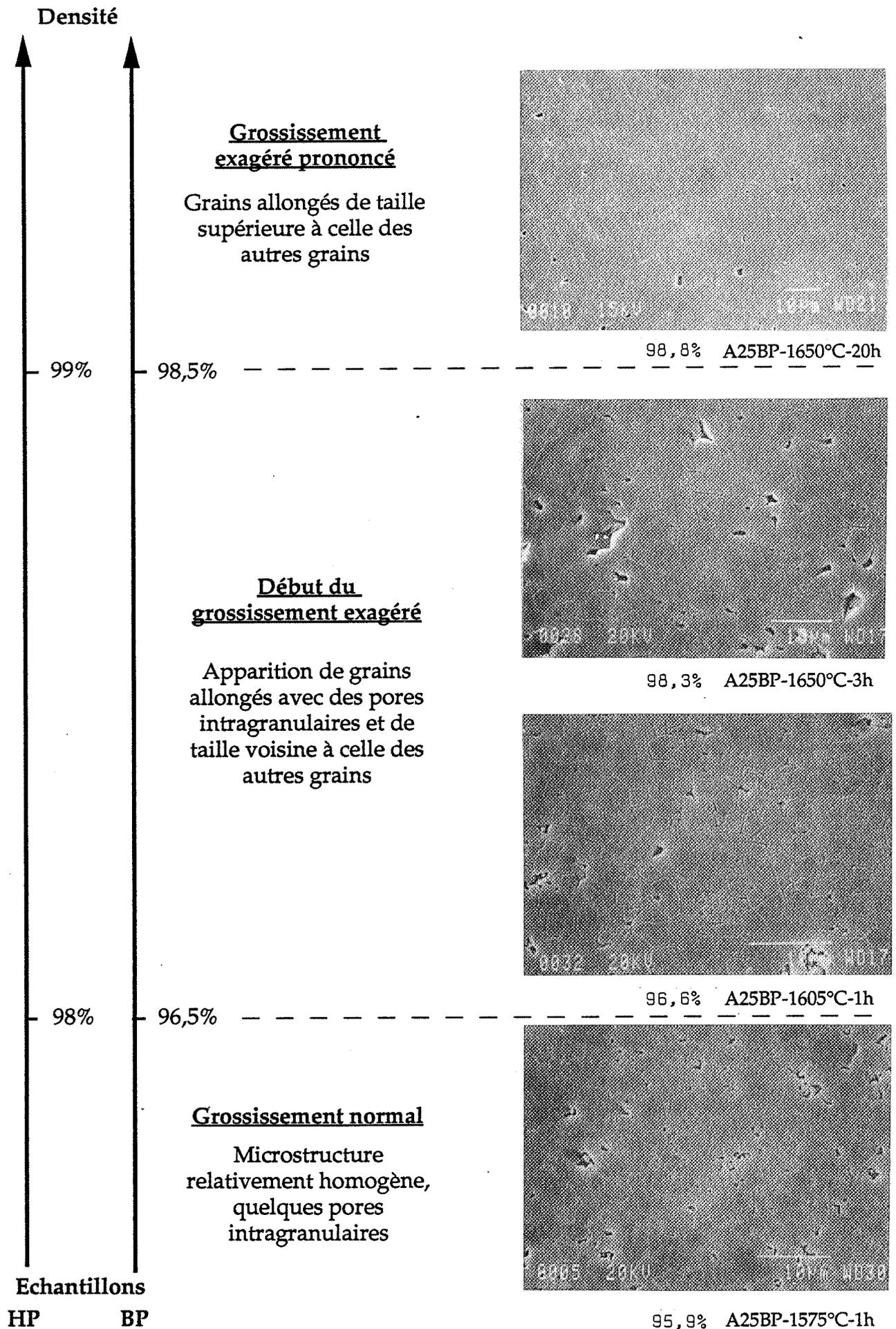


Figure V-27 : Evolution microstructurale des alumines Ex-Alun en fonction de leur densité.

Pour les échantillons A6ZHP et A25ZHP un maintien prolongé à 1650°C pendant lequel la densification est très faible ($d > 99 \%$) conduit à un développement important du grossissement de grain anormal (fig. V-28).

V-3-1-2-2 - Evolution de la taille moyenne des grains

Sur la figure V-29, la taille moyenne des grains (diamètre à 50 % de la distribution en taille des grains) est représentée en fonction de la densité frittée des échantillons pour différentes conditions de frittage.

Les caractéristiques de l'échantillon (densité, taille moyenne des grains) dépendent plus de sa densité à vert que de sa teneur en phase γ .

L'augmentation de la densité à vert :

- favorise, pour des conditions de frittage données, la densification mais influence peu la microstructure,
- conduit, pour une densité frittée donnée et inférieure à 99 %, à une microstructure plus fine.

Pour des densités frittées supérieures à 99 %, le grossissement exagéré fortement développé dans les échantillons à haute densité à vert rend difficile les comparaisons.

V-3-1-2-3 - Evolution de la distribution en taille des grains

L'évolution de la distribution en taille des grains d'un échantillon A25ZBP en fonction de la température ou de la durée de frittage à 1650°C est présentée sur la figure V-30. L'augmentation de densité liée à des températures ou des temps de frittage plus élevés s'accompagne d'un grossissement de grain.

Lorsque le grossissement est normal, la forme de la distribution en taille des grains est indépendante de la taille de ces grains et des conditions de frittage [VEN89]. Dans ce cas, les distributions normalisées obtenues en divisant chaque

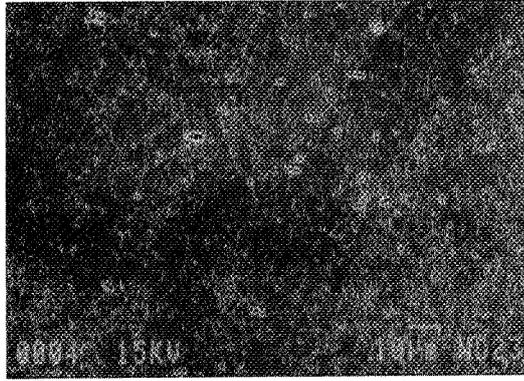


Figure V-28 : Microstructure de l'alumine A25Z (échantillon A25ZHP) frittée à 1650°C pendant 20 h.

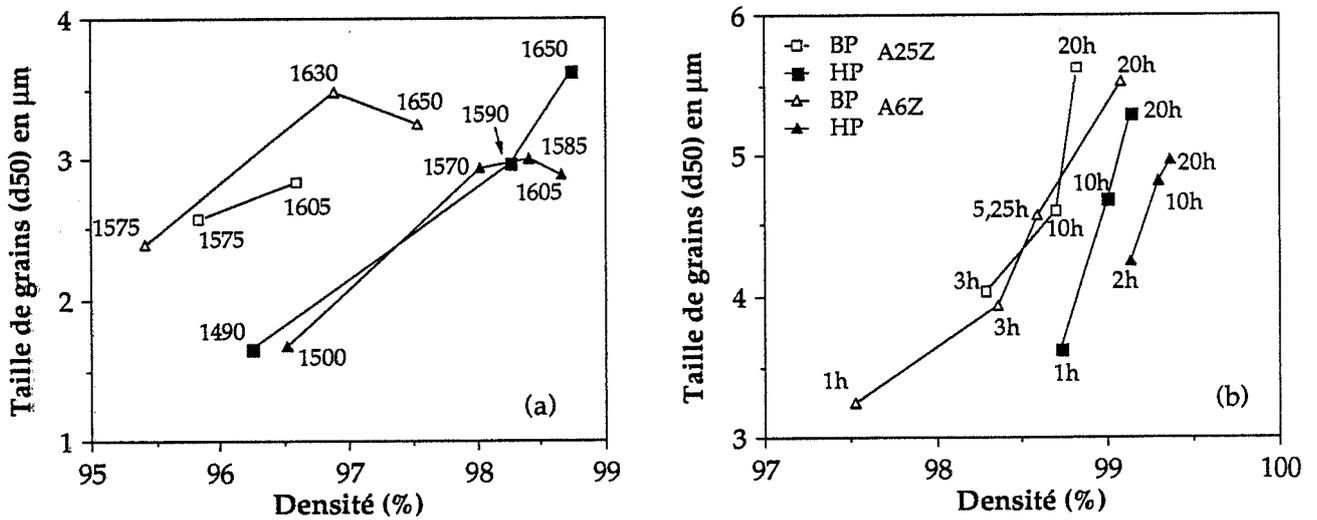


Figure V-29 : Evolution de la microstructure des aluminés A6Z et A25Z en fonction de leur densité frittée pour différentes conditions de frittage : variation du diamètre médian de la distribution granulométrique en fonction (a) de la température de frittage (1 h de maintien) et (b) du temps de frittage à 1650°C.



taille de grain par le diamètre médian (d_{50}) se confondent en une seule courbe (fig. V-31). Le grossissement anormal se traduit par l'apparition de très gros grains et s'illustre par un élargissement des distributions normalisées pour les tailles de grain supérieures à la taille médiane (fig. V-31).

Sur les figures V-32 et V-33, l'évolution des rapports d_{10}/d_{50} et d_{90}/d_{50} est tracée en fonction de la taille médiane de la distribution ou de la densité de l'échantillon pour toutes les conditions de frittage. Pour les échantillons présentant une taille de grain médiane inférieure à $3 \mu\text{m}$ et des densités inférieures à 97 ou 98 % respectivement pour les échantillons BP et HP, le grossissement de grain est normal. Les distributions en taille caractérisant les microstructures de ces échantillons se déplacent de façon homothétique et les rapports d_{10}/d_{50} et d_{90}/d_{50} sont indépendants de ces microstructures [BRO89].

Pour les autres échantillons davantage frittés, le grossissement anormal apparaît. Les grains les plus gros de la distribution grossissent plus que les autres : le rapport d_{90}/d_{50} augmente.

Intéressons nous plus particulièrement à l'évolution des distributions des échantillons frittés à 1650°C (fig. V-34).

Pour les échantillons BP, le grossissement anormal est peu développé. Il se traduit par la croissance prononcée des quelques grains les plus gros et conduit à l'élargissement de la distribution.

Pour les échantillons HP, le grossissement anormal est très accentué à 1650°C . Après avoir affecté la majorité des grains de la distribution dont la taille évolue de façon homothétique, il provoque la disparition des derniers grains "normaux" restants (les plus petits). La distribution se resserre.

V-3-1-2-4 - Evolution morphologique des grains

Lors du grossissement anormal, la modification de forme des grains (allongement) accompagnant l'augmentation importante de leur taille peut se visualiser en intégrant dans la distribution granulométrique le facteur d'allongement de ces grains défini par le rapport d_1/d_2 . Cette distribution peut se

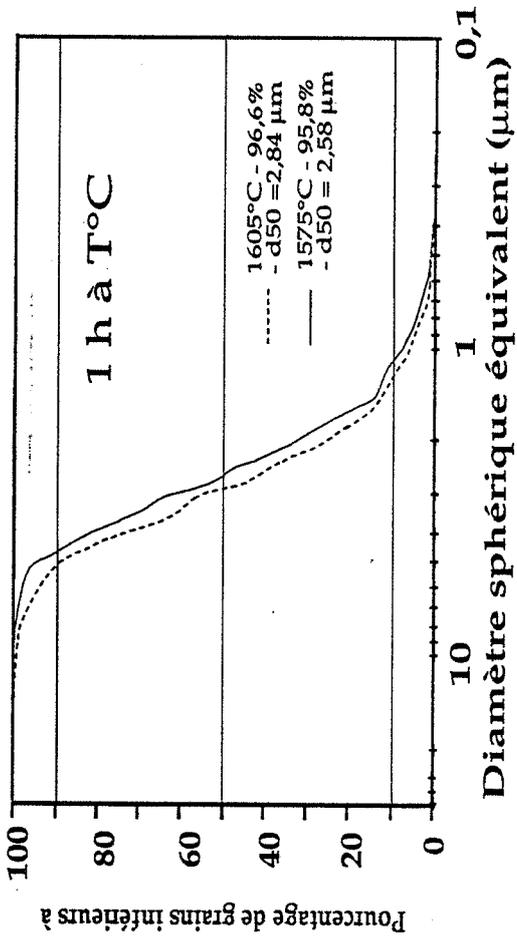


Figure V-30 : Distributions granulométriques de l'alumine A25Z BP frittée pendant 1 heure à différentes températures ou à 1650°C pendant différents temps.

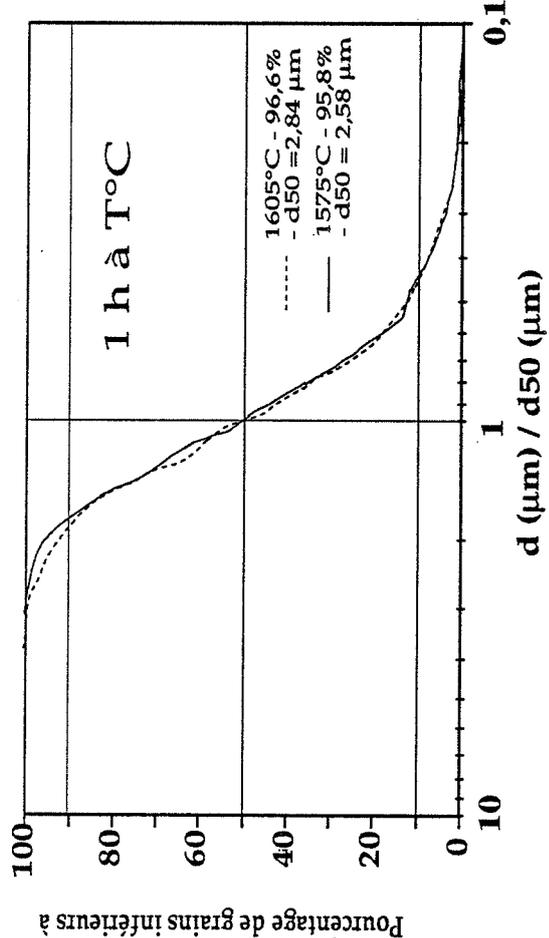
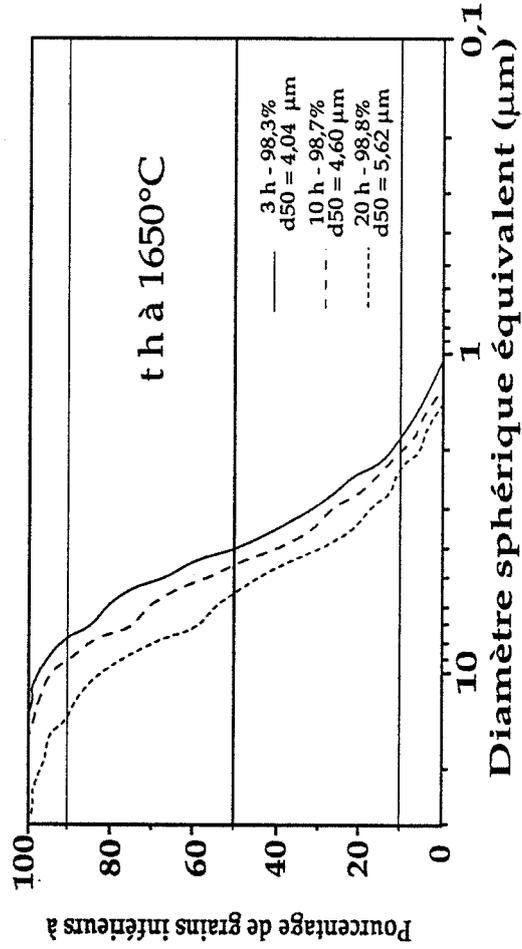


Figure V-31 : Distributions granulométriques normalisées de l'alumine A25Z BP frittée pendant 1 heure à différentes températures ou à 1650°C pendant différents temps.

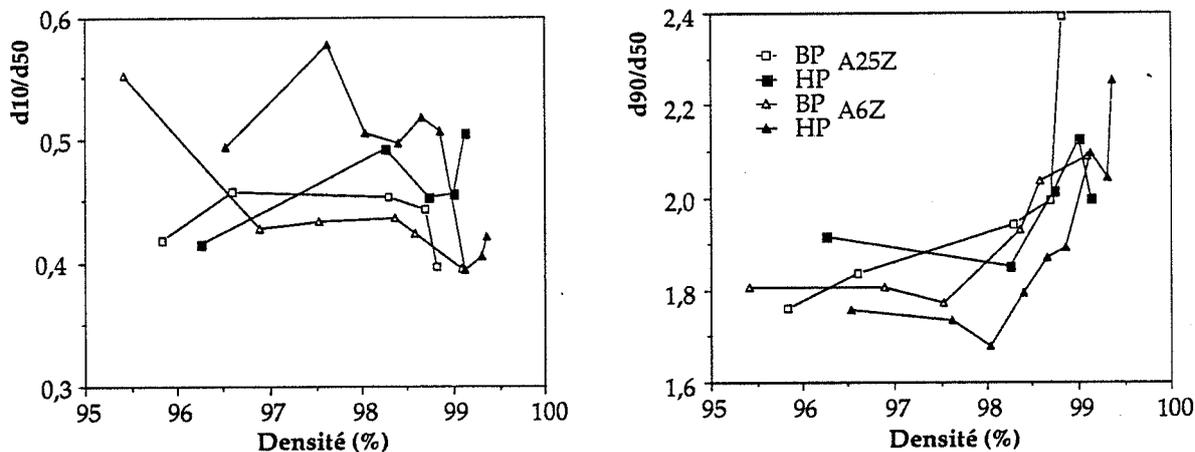


Figure V-32 : Evolution de la distribution granulométrique des alumines A6Z et A25Z en fonction de leur densité frittée pour différentes conditions de frittage : variation des rapports d_{10}/d_{50} et d_{90}/d_{50} .

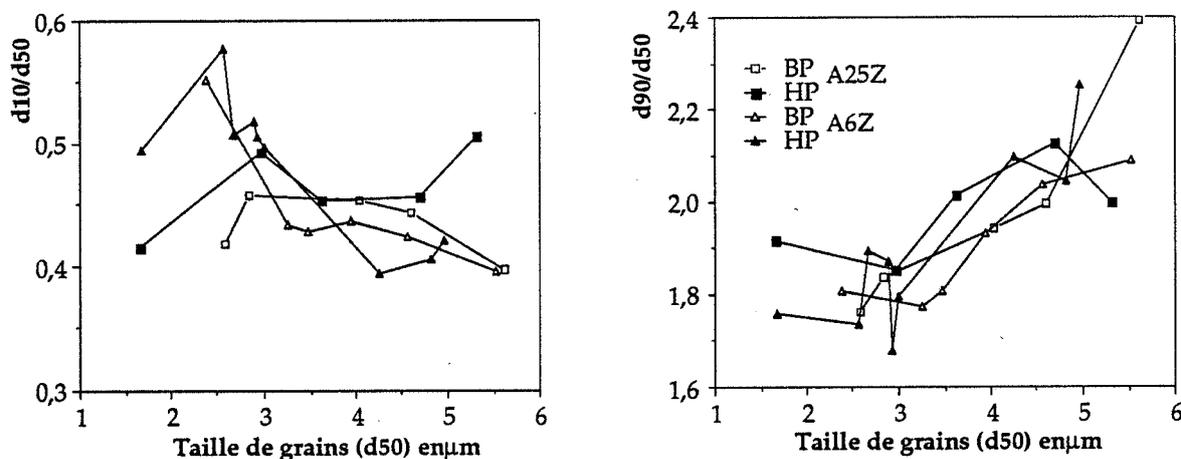


Figure V-33 : Evolution de la distribution granulométrique des alumines A6Z et A25Z en fonction de son diamètre médian pour différentes conditions de frittage : variation des rapports d_{10}/d_{50} et d_{90}/d_{50} .

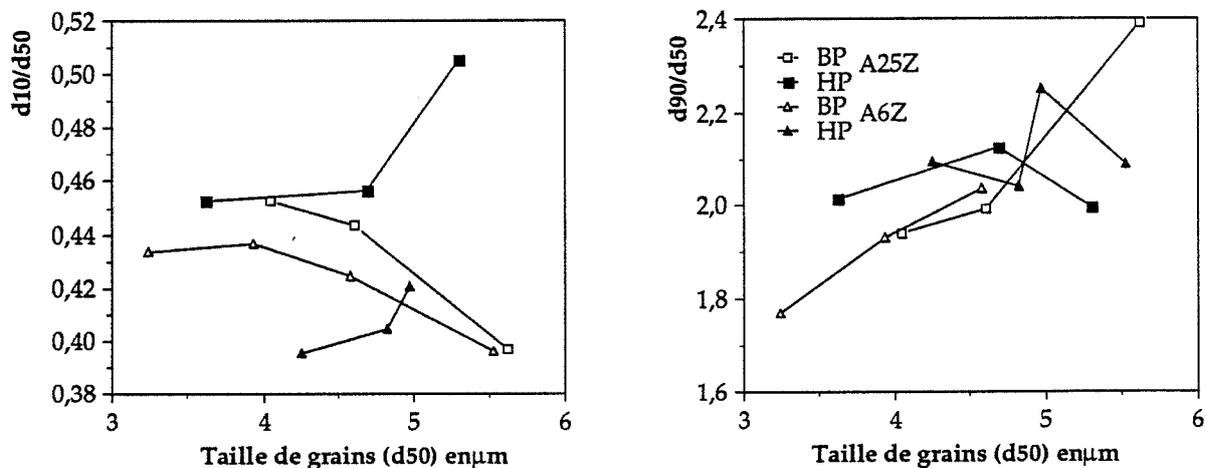


Figure V-34 : Evolution de la distribution granulométrique des alumines A6Z et A25Z en fonction de son diamètre médian pour une température de frittage de 1650°C : variation des rapports d_{10}/d_{50} et d_{90}/d_{50} .

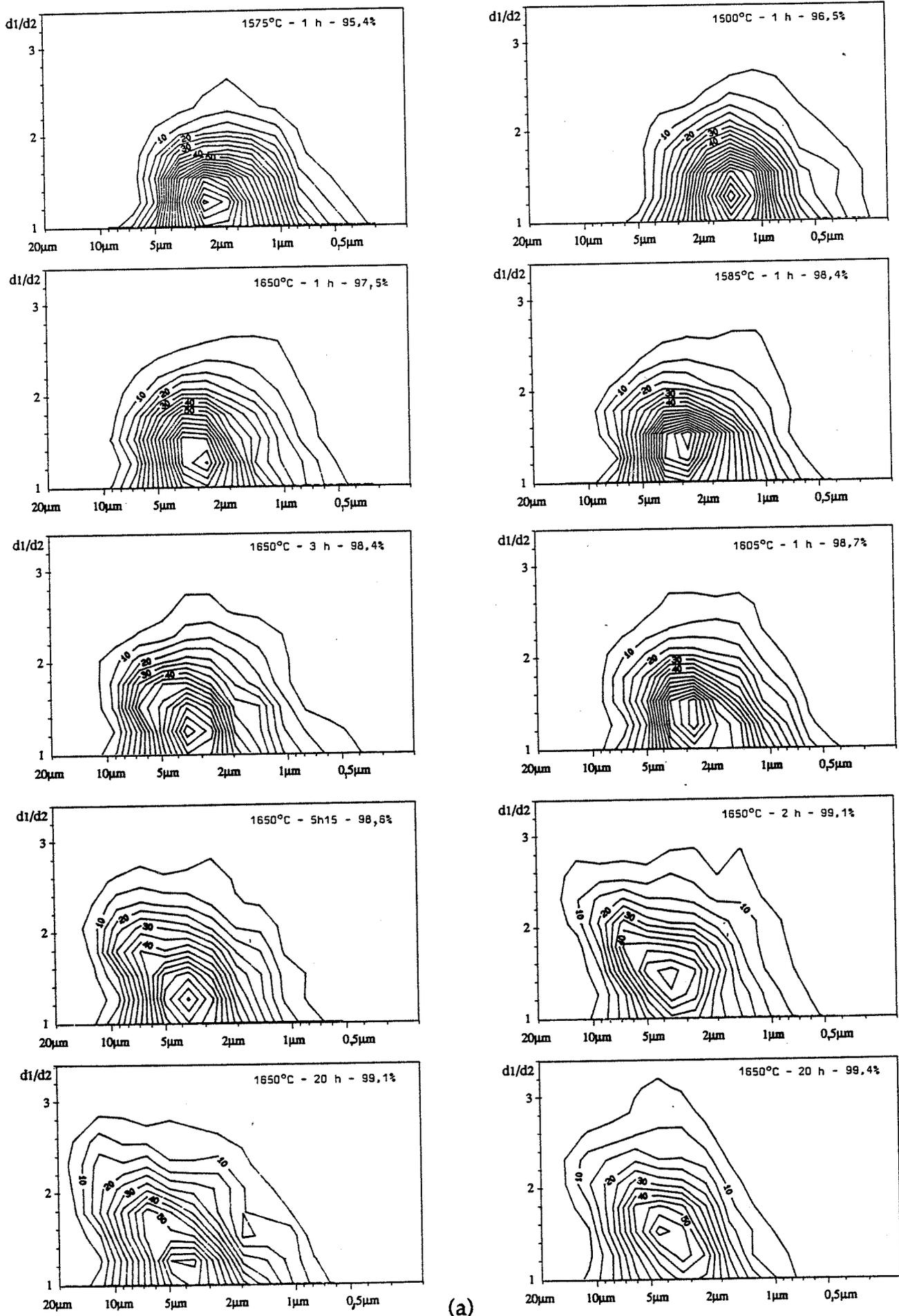


Figure V-35 : Evolution des courbes microstructurales topographiques de l'alumine A6Z en fonction de sa densité frittée (les conditions de frittage sont indiquées) : (a) densité à vert : 43%, (b) densité à vert : 52%.

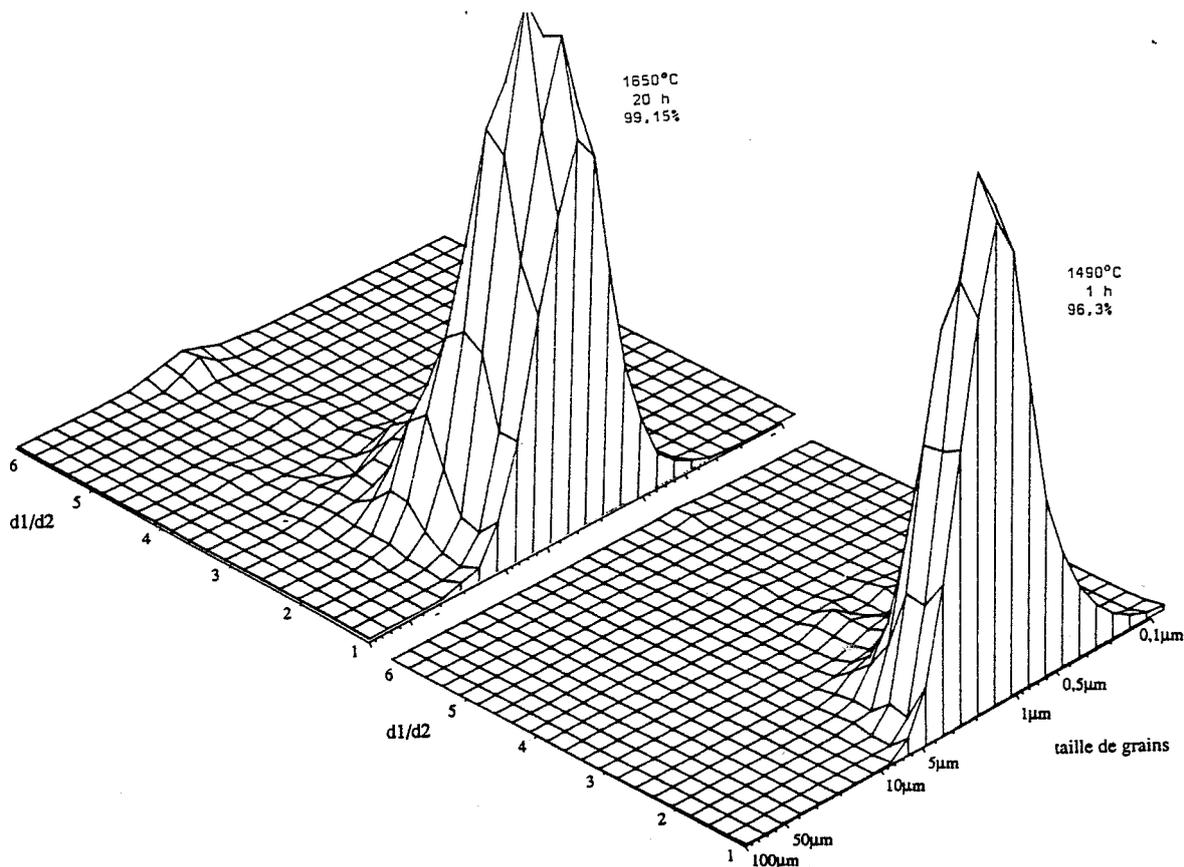


Figure V-36 : Distributions granulométriques globales (intégrant la taille et la forme des grains) de l'alumine A25Z (échantillon A25ZHP) frittée dans différentes conditions.

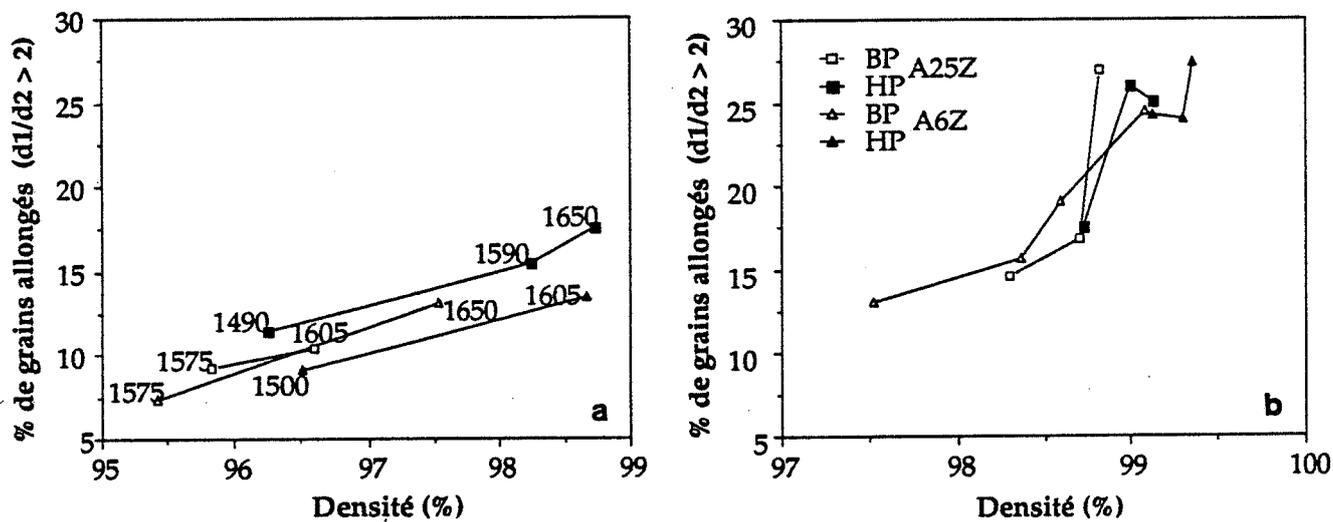
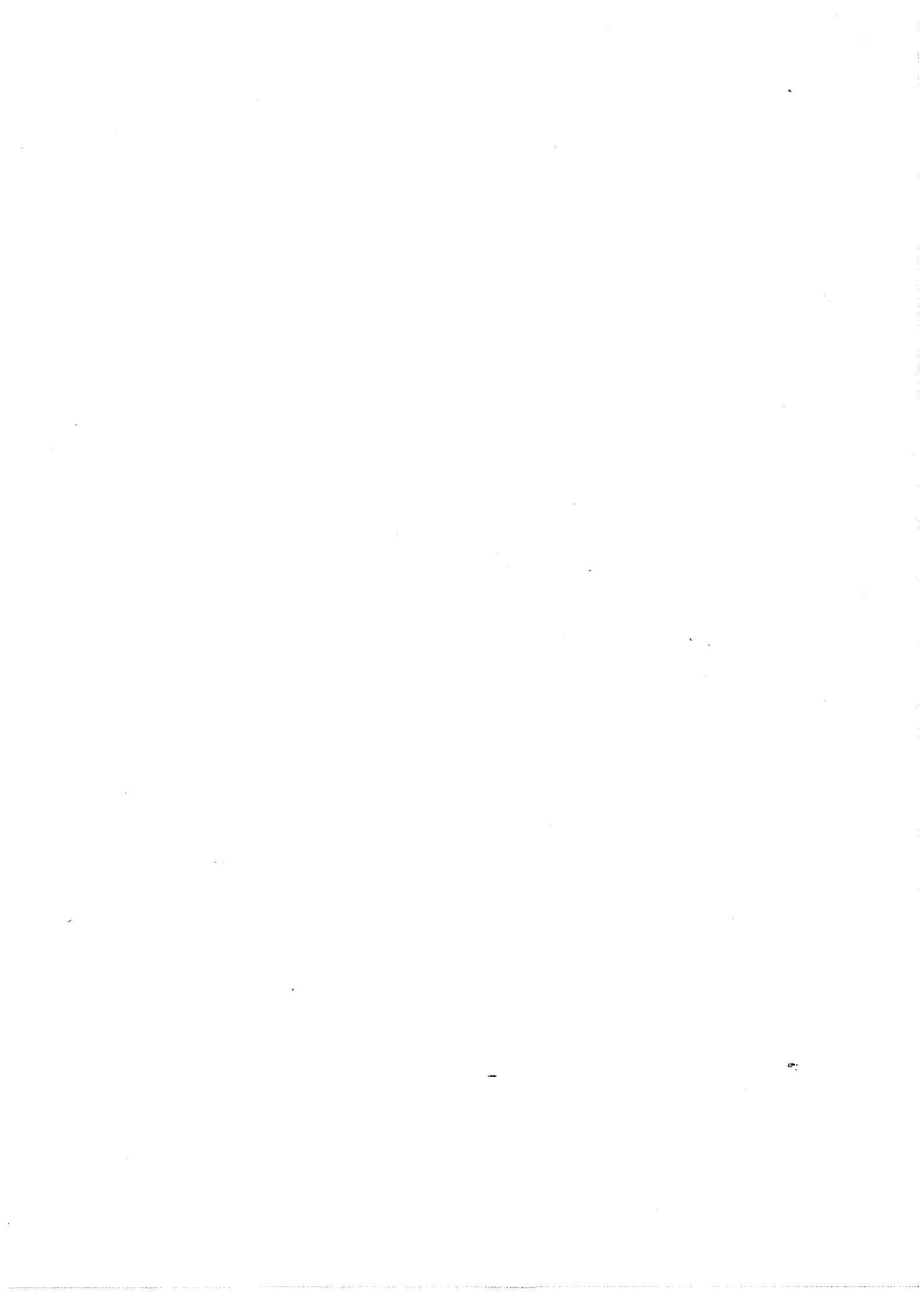


Figure V-37 : Evolution de la fraction de grains allongés dans les microstructures des alumines A6Z et A25Z en fonction de leur densité frittée pour : (a) 1 h de frittage à différentes températures ou (b) différents temps de frittage à 1650°C.



représenter sous sa forme globale (fig. V-36) ou sous une forme topographique (fig. V-35). Sous cette deuxième forme, une microstructure homogène apparaît avec des lignes de niveaux concentriques et un facteur d'allongement inférieur à 2. Lorsque le grossissement devient anormal, ces lignes se distordent.

Le pourcentage de grains allongés (avec $d_1/d_2 > 2$) augmente lentement avec la densité quand le grossissement de grain est normal (fig. V-37). Cette augmentation devient plus importante quand le grossissement anormal se développe (fig. V-37).

V-3-1-3 - Conclusion

La densification et l'évolution microstructurale des alumines AXZ sont plus affectées par la densité à vert de leurs compacts que par la teneur en phase γ des poudres.

Une forte densité à vert favorise la densification. D'après OCCHIONERO et coll. [OCC84], à température de frittage constante, elle retarde le grossissement de grain normal qui débute pour des densités frittées plus élevées. Dans notre étude, il apparaît qu'une faible densité à vert conduit à des microstructures plus grossières et plus sensibles au grossissement exagéré des grains.

Quelle que soit leur teneur en phase γ , les alumines étudiées sont sensibles au grossissement exagéré des grains mais l'augmentation de cette teneur accentue légèrement ce phénomène.

La présence de phase γ ne se révèle pas néfaste au frittage des alumines étudiées. Nous pouvons supposer que la présence d'alumine α dans la poudre joue le rôle de sites de nucléation, favorise la transformation et limite les effets néfastes liés à cette transformation [KUM85] ou que le développement microstructural est contrôlé essentiellement par la granulométrie des poudres et que, l'influence de la phase γ est par conséquent masquée.

Enfin, la méthode d'étude quantitative utilisée constitue un bon moyen d'investigation pour suivre le développement microstructural au cours du stade final du frittage .

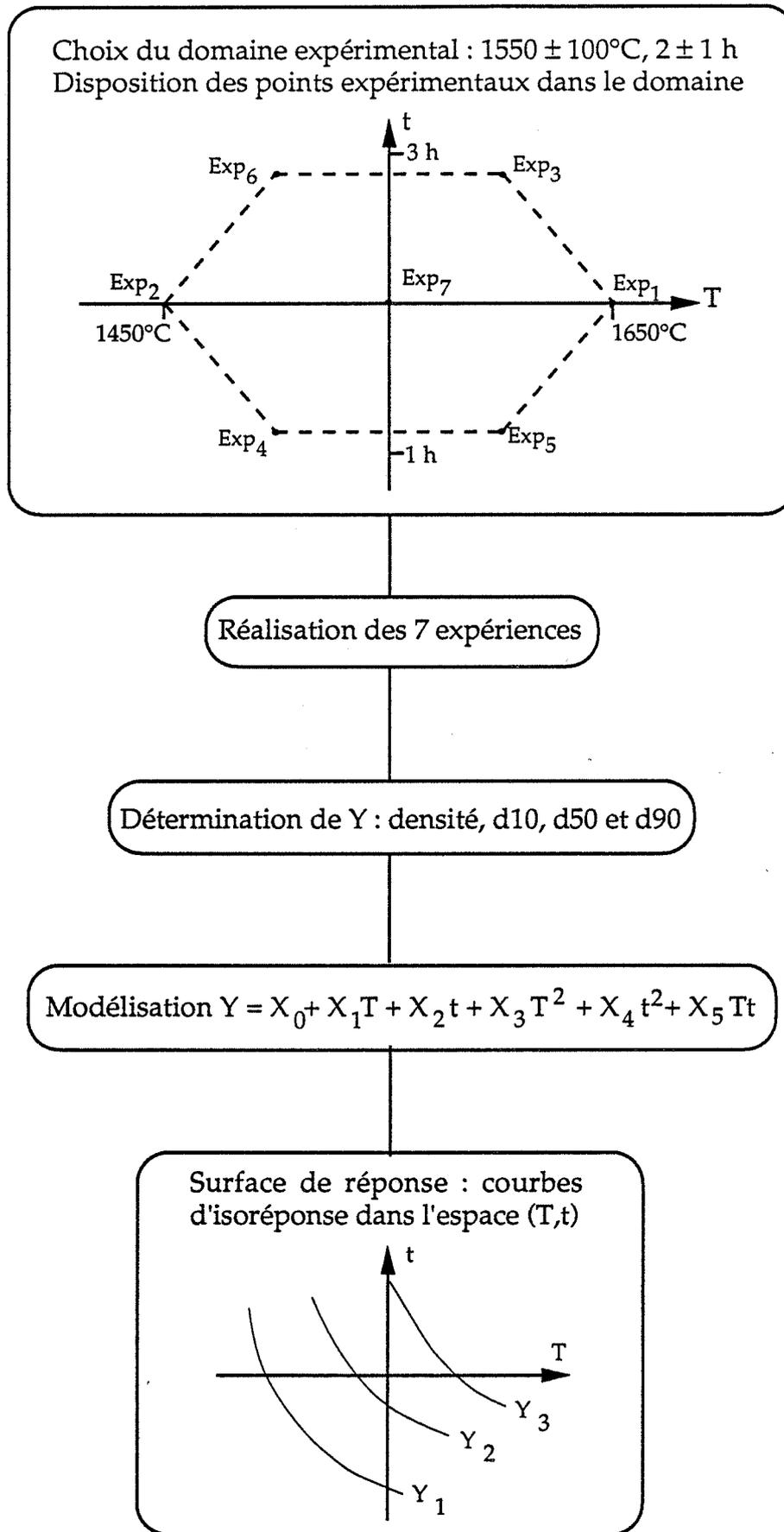


Figure V-38 : Application de la méthodologie de la recherche expérimentale pour déterminer l'évolution de la densité et de la microstructure en fonction de la température (T) et du temps (t) de frittage.

V-3-2 - Développement microstructural au cours du stade final du frittage de l'alumine HR8

En suivant le développement microstructural en fin de frittage de l'alumine HR8, nous allons déterminer si la microstructure d'un échantillon fritté est conditionnée par sa densité ou par ses température et temps de frittage. Cette alumine a été sélectionnée pour sa faible sensibilité au grossissement exagéré des grains.

Pour cela, nous avons fait appel à la méthodologie de la recherche expérimentale. A l'aide d'une matrice d'expérience de Doehlert et d'un logiciel d'exploitation NEMROD, nous avons, à partir de sept expériences réalisées dans des conditions choisies de façon uniforme dans l'espace température-temps (fig. V-38), représenté l'évolution de la densité et de la microstructure (caractérisée par les diamètres d10, d50 et d90) dans cet espace par :

- un modèle polynomial du deuxième degré,
- un graphique montrant les courbes de niveaux (courbes d'isoréponse : isodensité, iso-d10, ...).

L'évolution de la densité (fig. V-39) et de la microstructure (fig. V-40) dans le domaine ($1550 \pm 100^\circ\text{C}$, 2 ± 1 h) est décrite par des modèles du second degré. L'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques des différentes réponses est faible (tab. V-10).

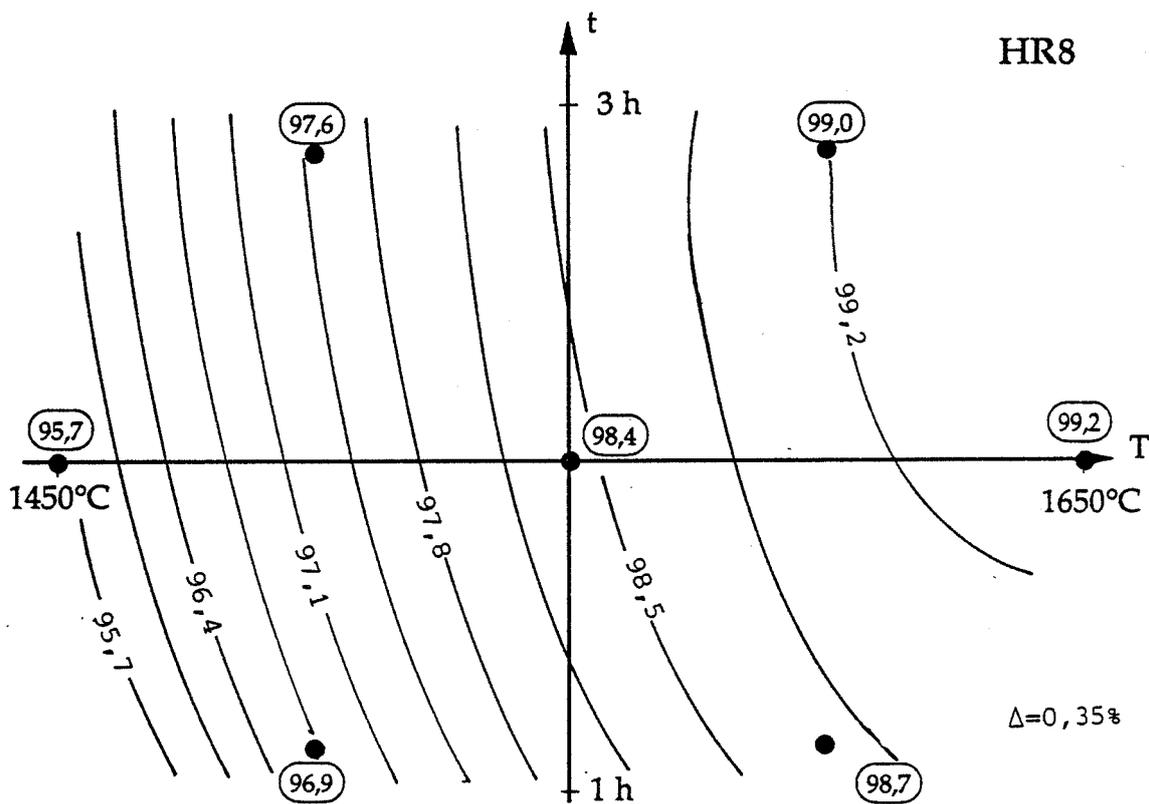
Les courbes d'isoréponse montrent :

- qu'un frittage à haute température pendant un temps court et un frittage à plus basse température pendant un temps plus long conduisent aux mêmes caractéristiques de l'échantillon,
- à basse température, la microstructure est peu sensible à des temps de frittage supérieurs à 2h,
- à haute température, la densité évolue peu avec le temps de frittage.

Dans le domaine 1500-1600, 1h-3h, pour lequel la densité varie de 97 à 99%, les courbes d'isodensité et d'iso-d50 présentent des évolutions parallèles. Ainsi, des échantillons préparés avec des cycles de frittage différents mais caractérisés

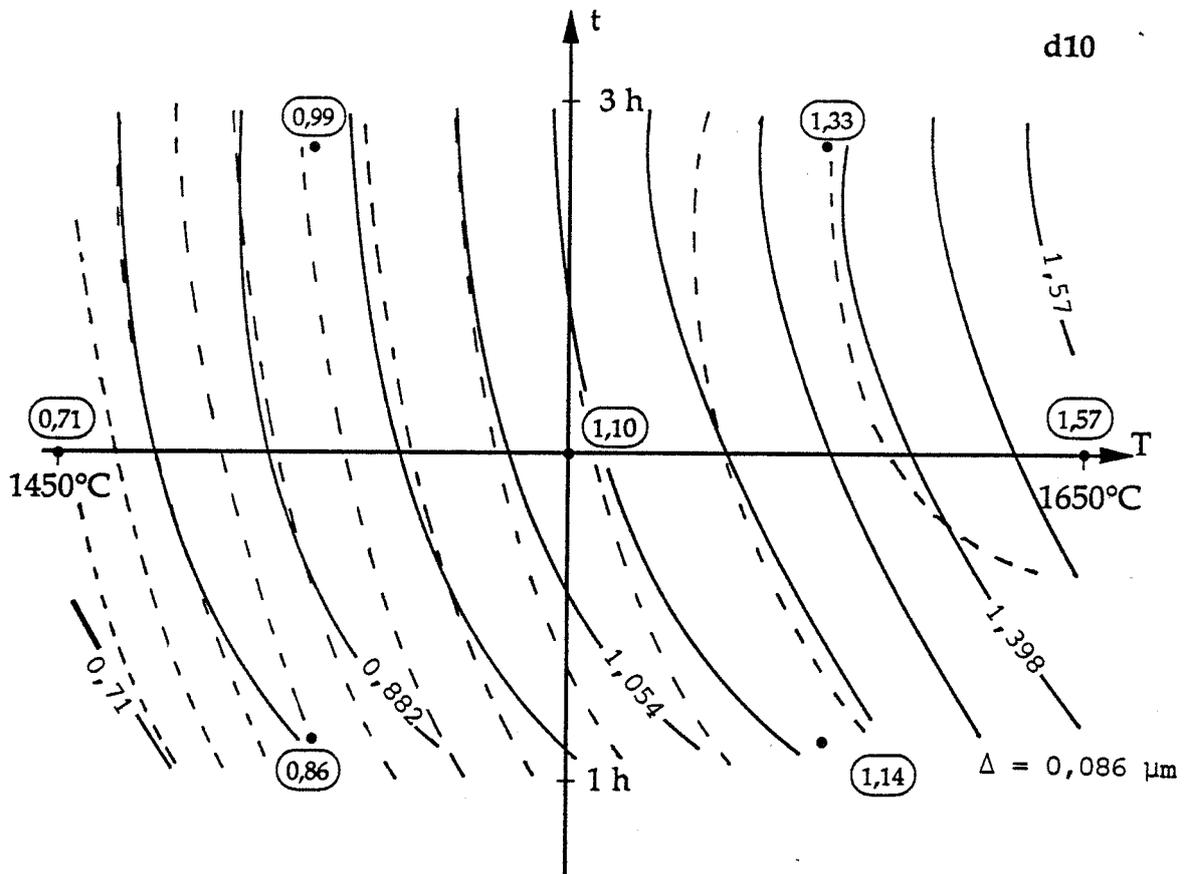
Réponse Y	Ymin - Ymax	(Ythéo. - Yexp.) _{max}
Densité	95,7-99,2 %	0,02 %
d10	0,71-1,57 μm	0,04 μm
d50	1,43-3,82 μm	0,05 μm
d90	2,31-7,86 μm	0,02 μm

Tableau V-10 : Ecart maximum relevé entre la valeur théorique Ythéo. donnée par le modèle et la valeur expérimentale Yexp. de la réponse Y. Les variations de la réponse dans le domaine sont précisées (Ymin - Ymax).

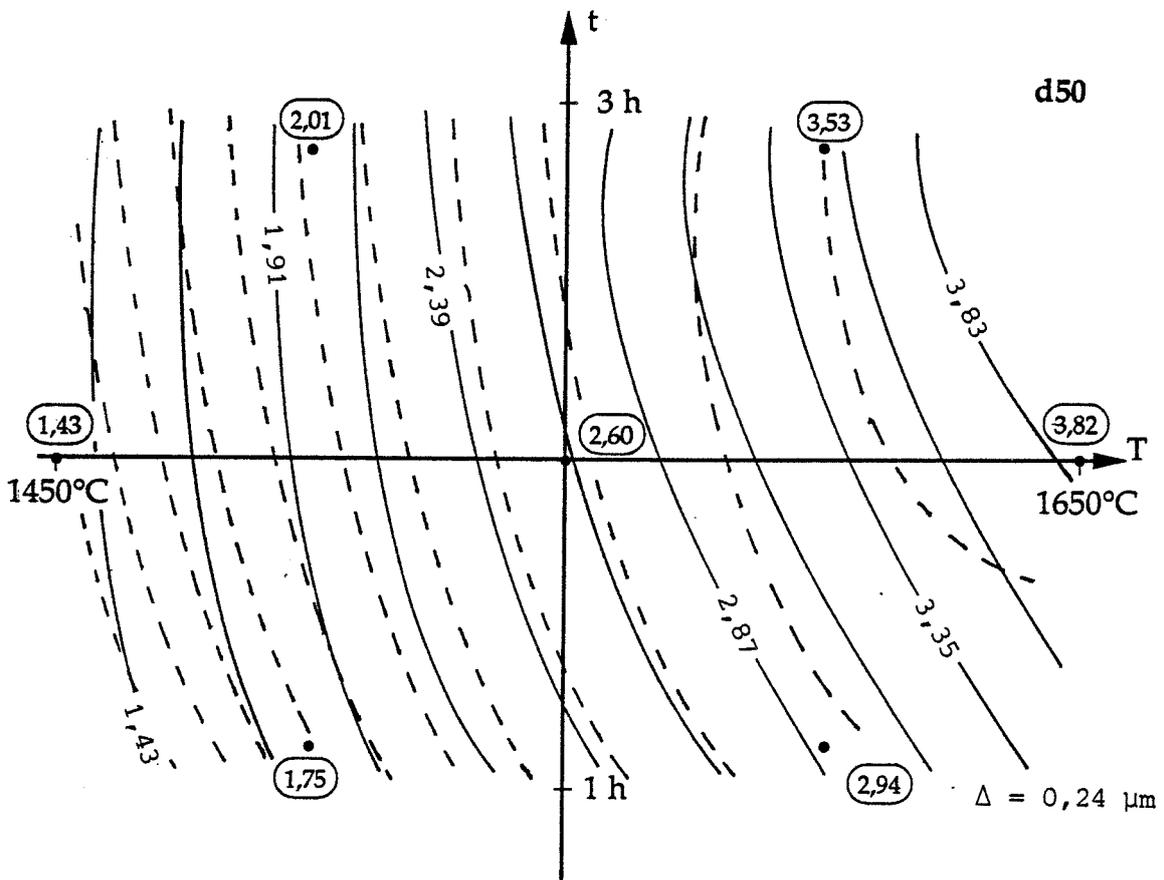


$$D = -160,08 + 0,30937 T + 5,087 t - 0,925 \cdot 10^{-4} T^2 - 0,149 t^2 - 0,271 \cdot 10^{-2} T t$$

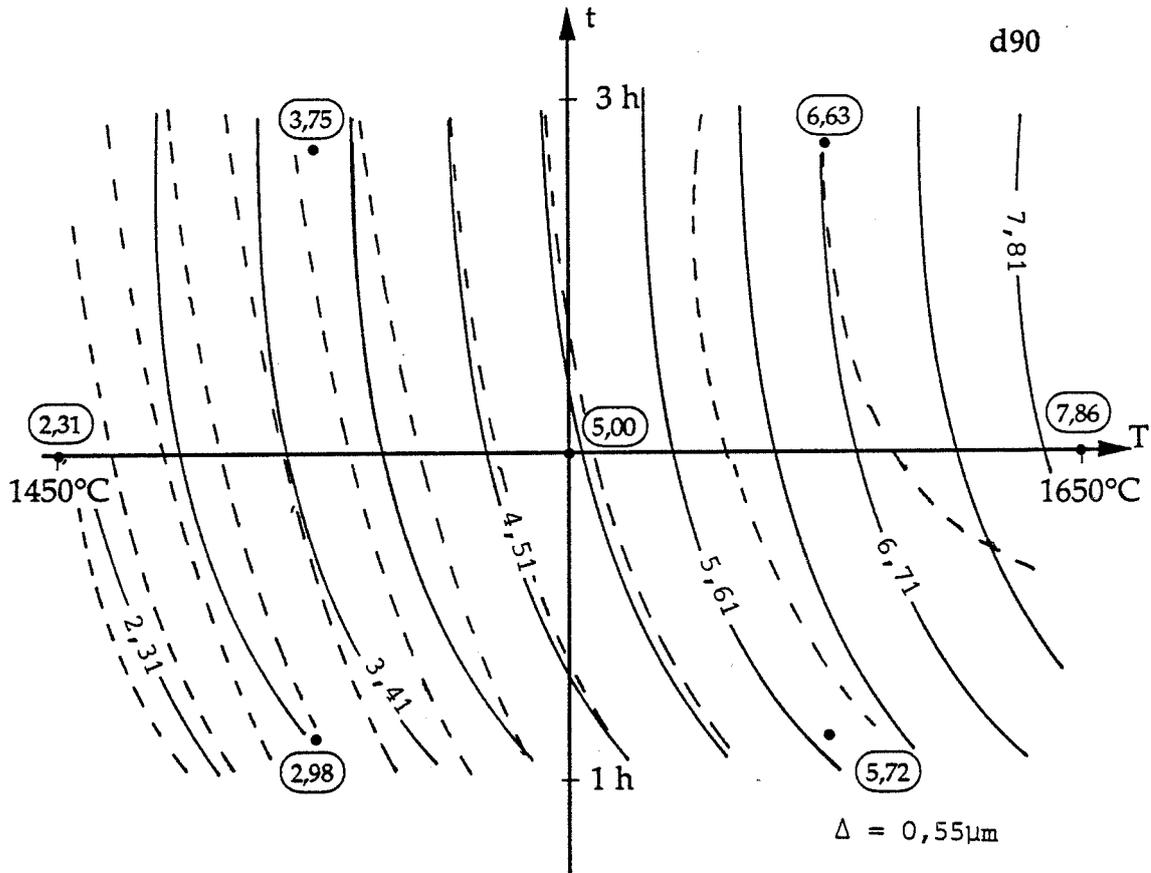
Figure V-39 : Evolution de la densité de l'alumine HR8 en fonction du temps et de la température de frittage : courbes d'isodensité tracées avec un modèle du 2ème degré. Les valeurs expérimentales sont précisées (valeurs encadrées). Δ est l'écart entre les courbes de niveaux.



$$d_{10} = 5,394 - 9,192 \cdot 10^{-3} T - 2,845 \cdot 10^{-1} t + 3,9998 \cdot 10^{-6} T^2 - 4,0002 \cdot 10^{-2} t^2 + 3,464 \cdot 10^{-4} T t$$

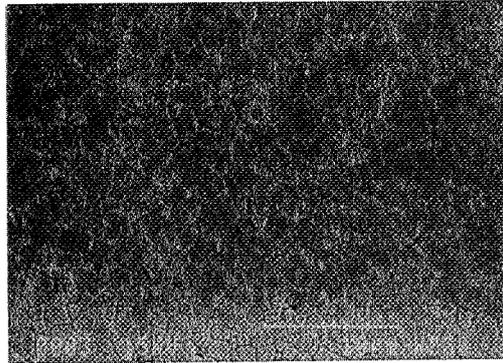


$$d_{50} = -5,588 + 9,229 \cdot 10^{-4} T - 2,448 t + 2,499 \cdot 10^{-6} T^2 - 6,500 \cdot 10^{-2} t^2 + 1,905 \cdot 10^{-3} T t$$



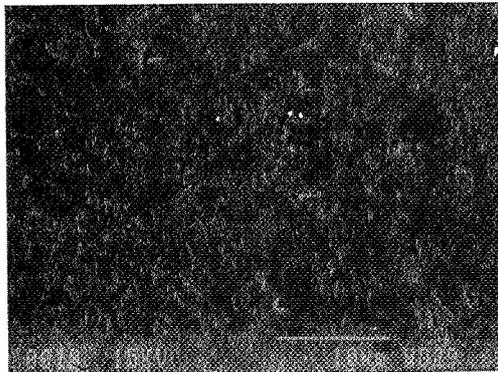
$$d_{90} = -17,578 - 10^{-4} T + 5,721 \cdot 10^{-1} t + 8,4997 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,35 \cdot 10^{-1} t^2 + 8,0829 \cdot 10^{-4} T t$$

Figure V-40 : Evolution de la microstructure de l'alumine HR8 en fonction du temps et de la température de frittage : courbes d'iso-d10, d'iso-d50 et d'iso-d90 tracées avec un modèle du 2ème degré. Les valeurs expérimentales exprimées en μm sont précisées (valeurs encadrées). Δ est l'écart entre les courbes de niveau. Les lignes en trait pointillé sont les courbes d'isodensité.



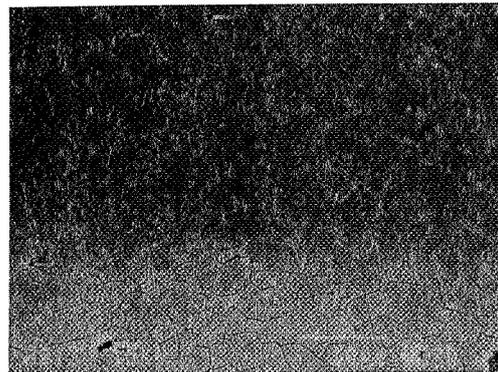
1500°C - 1 h

96,9%



1600°C - 1 h

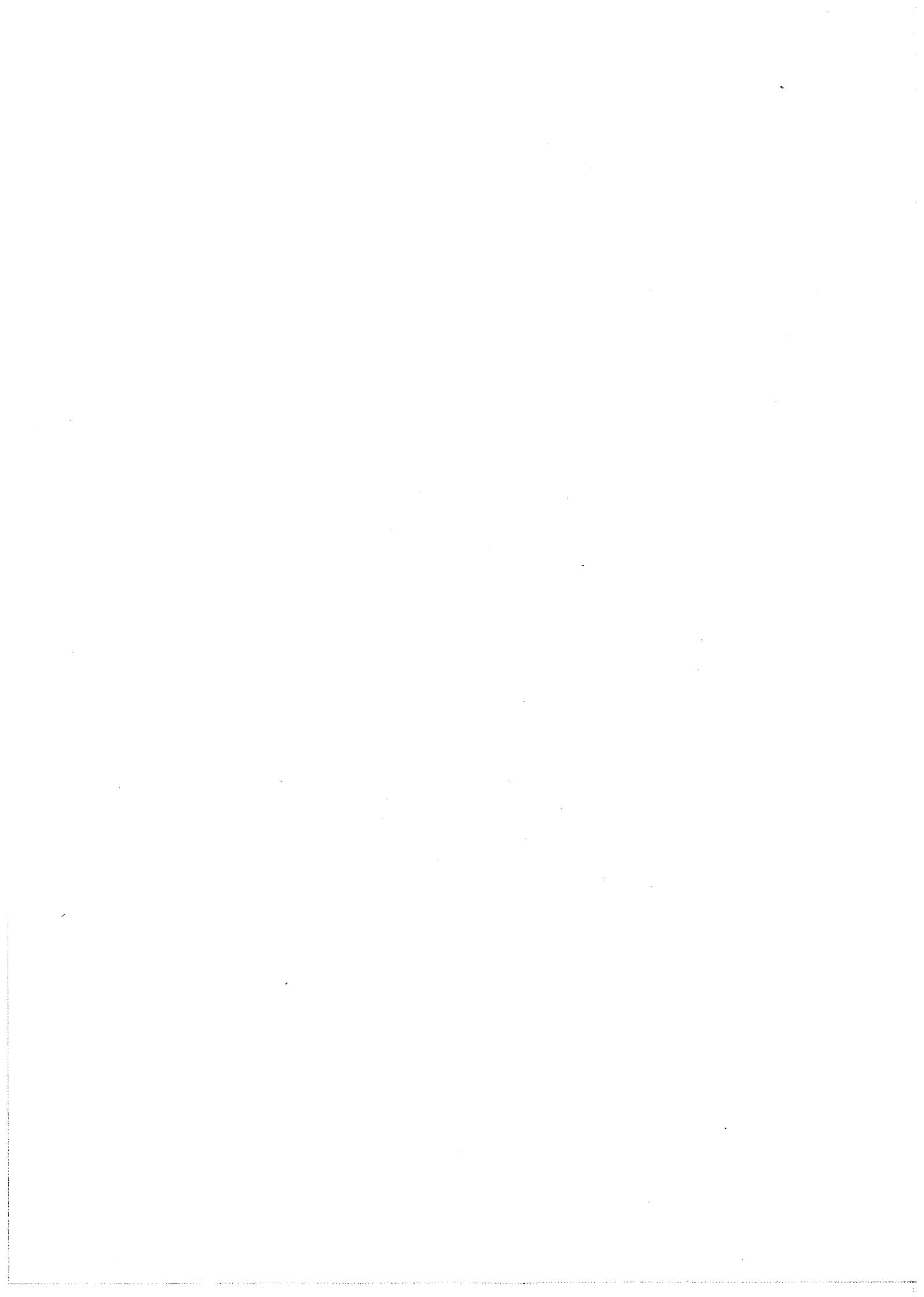
98,7%



1600°C - 3 h

99,0%

Figure V-41 - Microstructures de l'alumine HR8 frittée dans différentes conditions.



par la même densité frittée présenteront globalement la même microstructure. Au-dessous de 1500°C, le temps de frittage influence peu la microstructure (courbes d'iso-d50 verticales) Au-delà de 1600°C, à densité presque constante, la microstructure est sensible au temps et à la température de frittage. La figure V-41 présente la microstructure de cette alumine pour différentes densités.

L'évolution des courbes d'iso-d10 et d'iso-d90 est analogue à celle des courbes d'iso-d50, à ceci près :

- pour $T < 1525^{\circ}\text{C}$, les courbes d'iso-d10 sont plus horizontales que les courbes d'iso-d50. Le grossissement des grains les plus petits est plus sensible au temps de frittage que les grains de taille moyenne,

- pour $T > 1550^{\circ}\text{C}$ et $t > 2$ h, les courbes d'iso-d90 sont plus verticales que les courbes d'iso-d50. Comparativement aux grains de taille moyenne, le grossissement des grains les plus gros dépend plus de la température que du temps de frittage.

Pour valider ces observations, il serait nécessaire d'élargir le domaine d'exploration.

YAN et coll. ont établi des équations décrivant simultanément la densification et le grossissement se produisant au cours du stade final du frittage [YAN81]. Pour l'alumine étudiée, nous pouvons considérer que la densification est contrôlée par un mécanisme de diffusion intergranulaire et le grossissement de grains par la diffusion en surface des pores limitant la mobilité des joints de grain [BER86]. Dans ce cas, l'équation proposée est de la forme :

$$\rho = 1 - v_0 \left[\frac{G}{G_0} \right]^{-K\alpha}$$

ρ : densité

v_0 : porosité initiale

G : taille de grain

G_0 : taille de grain initiale

K : constante

α : rapport des cinétiques de densification et de grossissement de grain

$$\alpha = \frac{\delta_{gb} D_{gb} \gamma_s}{\delta_s D_s \gamma_{gb}}$$

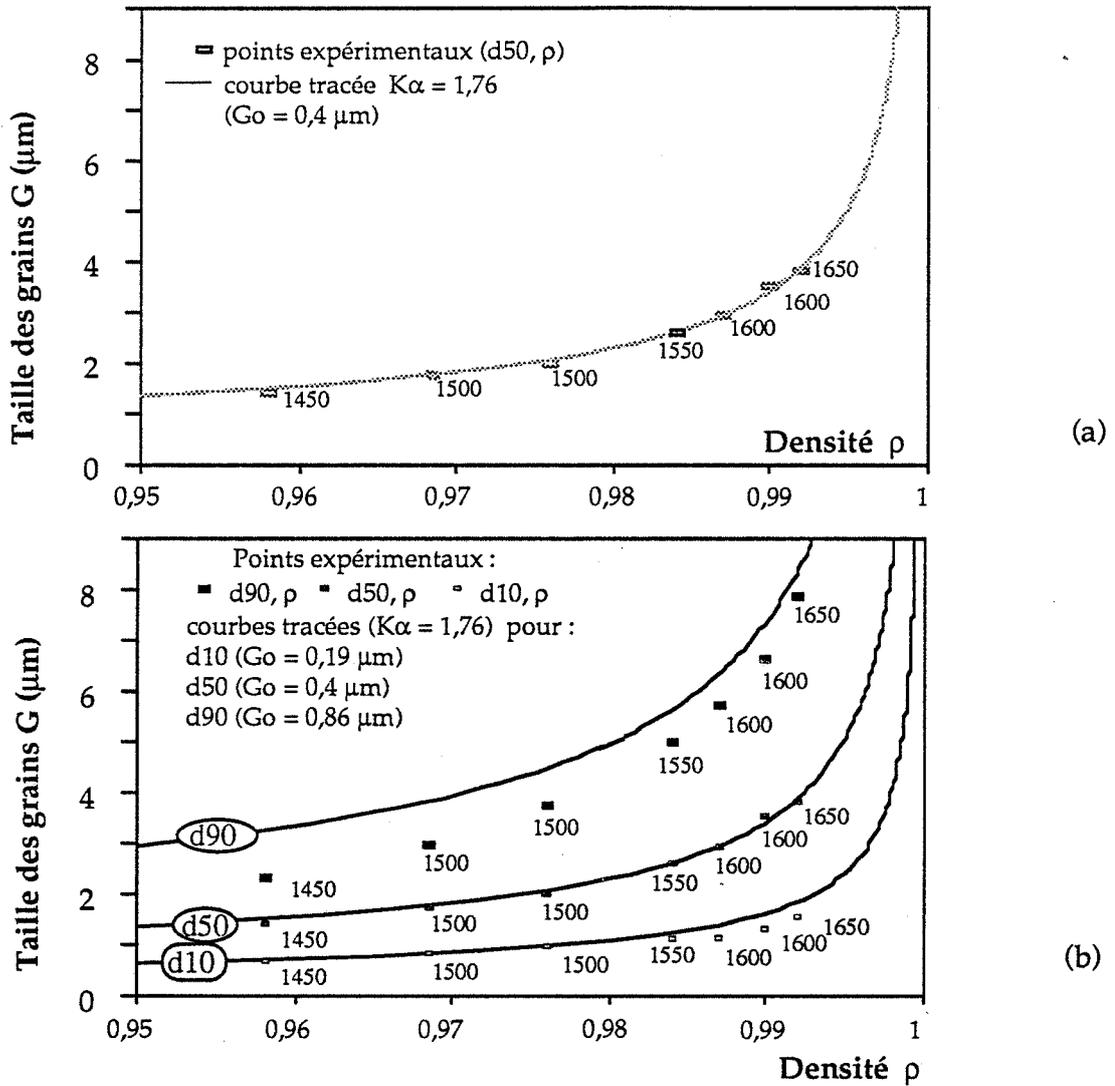


Figure V-42 : Utilisation du modèle de YAN et coll. [YAN81] à l'étude de la densification et de l'évolution microstructurale de l'alumine HR8 :

$$\rho = 1 - v_0 \left[\frac{G}{G_0} \right]^{-K\alpha}$$

G_0 = taille de grains initiale

v_0 = porosité initiale = 0,44

(a) ajustement de la courbe théorique aux valeurs expérimentales ($G = d50\rho$)

(b) application de l'équation ($K\alpha = 1,76$) aux valeurs expérimentales :

($G = d10, \rho$) ($G = d50, \rho$) ($G = d90, \rho$)

Pour chaque valeur expérimentale, la température de frittage (°C) est précisée .

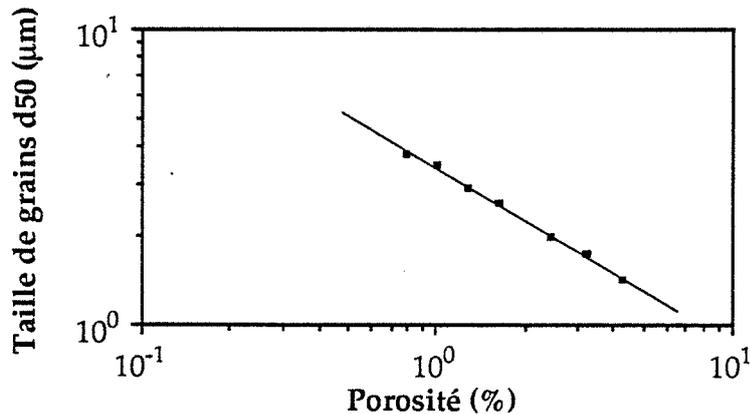


Figure V-43 : Tracé log-log de la taille des grains (d50) en fonction de la porosité résiduelle dans l'alumine HR8 frittée dans différentes conditions.

La trajectoire de frittage taille de grain-densité dépend donc de la densité à vert et de la température (par l'intermédiaire du terme α).

Pour l'alumine étudiée, les points expérimentaux obtenus par différentes températures de frittage sont corrélés par l'équation (fig. V-42-a) :

$$\rho = 1 - 0,44 \left[\frac{G}{0,4} \right]^{-1,76}$$

Dans l'intervalle de 1450 à 1650°C, le terme α est peu affecté par la température. Cette constatation laisse supposer que la microstructure ne dépend que des densités à vert et frittée.

Par ailleurs, le tracé log-log de la taille de grain d50 et de la porosité résiduelle P met en évidence une relation empirique de la forme (fig. V-43) :

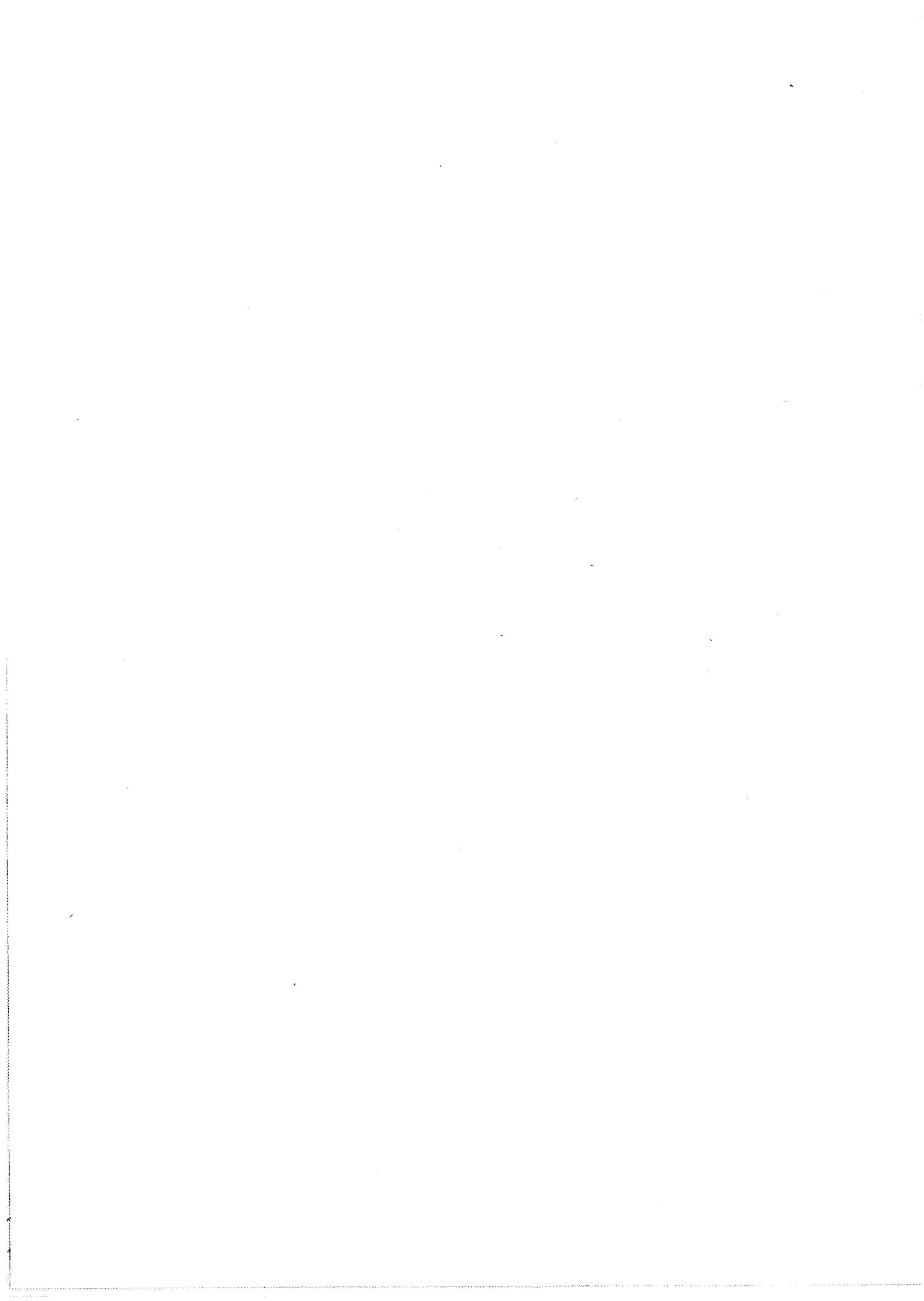
$$\log d50 = \log P + \text{constante}$$

en accord avec les travaux de BRUCH [BRU62] et de VENKATARAMAN et coll. [VEN89] qui suggèrent que, pour une densité à vert donnée, une combinaison taille de grain-densité frittée peut être obtenue pour différents couples température-temps de frittage.

L'exploitation du plan d'expérience a conduit à la même observation (courbes d'iso-densité et d'iso-d50 parallèles). Nous aurions pu valider d'une part cette constatation et d'autre part le plan d'expérience par la caractérisation expérimentale de la microstructure d'échantillons de même densité obtenus avec différents couples température-temps de frittage.

En considérant l'évolution des grains les plus petits et les plus gros (fig. V-42-b), nous constatons que le modèle ne s'applique pas à l'ensemble de la distribution. S'il prévoit un déplacement homothétique de la distribution granulométrique au cours de la densification, il apparaît expérimentalement qu'un frittage à basse température favorise une distribution granulométrique étroite alors qu'un frittage à haute température tend à l'élargir.

La microstructure de l'alumine HR8 dépend essentiellement de sa densité frittée. La taille moyenne de ces grains peut être fixée en sélectionnant la densité



frittée mais la largeur de la distribution granulométrique est affectée par la température de frittage.

Si la modélisation de la densification et de l'évolution microstructurale au cours du stade final d'une alumine ne présente pas un intérêt du point de vue théorique elle apparaît attrayante pour déterminer les conditions de frittage nécessaires pour obtenir un matériau fritté montrant des caractéristiques fixées : densité, taille moyenne des grains, largeur de la distribution granulométrique.

Cette modélisation peut s'étendre à l'étude d'autres paramètres de frittage : vitesse de chauffage, atmosphère ...

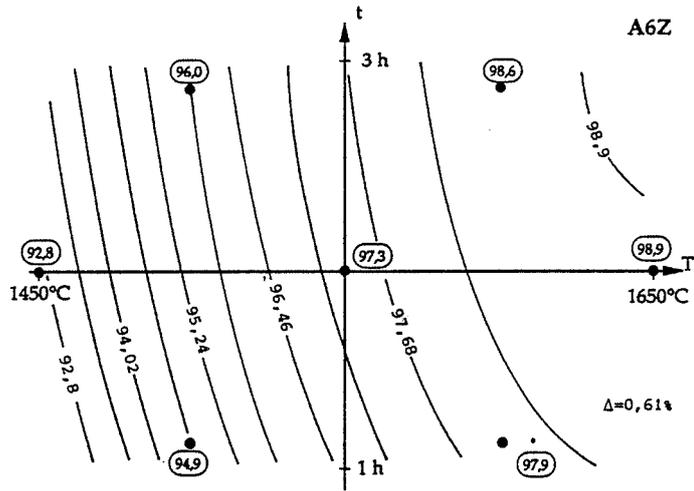
V-3-3 - Influence de la granulométrie des aluminés Ex-Alun

L'influence de la granulométrie des poudres sur leur densification est illustrée sur la figure V-44 où sont représentées pour chacune des aluminés A6Z, HR8 et SM8 les courbes d'isodensité obtenues en exploitant le réseau uniforme de Doehlert dans le domaine : $1550 \pm 100^\circ\text{C}$, 2 ± 1 h. La finesse de la poudre favorise sa densification et permet d'atteindre une densité maximale plus élevée.

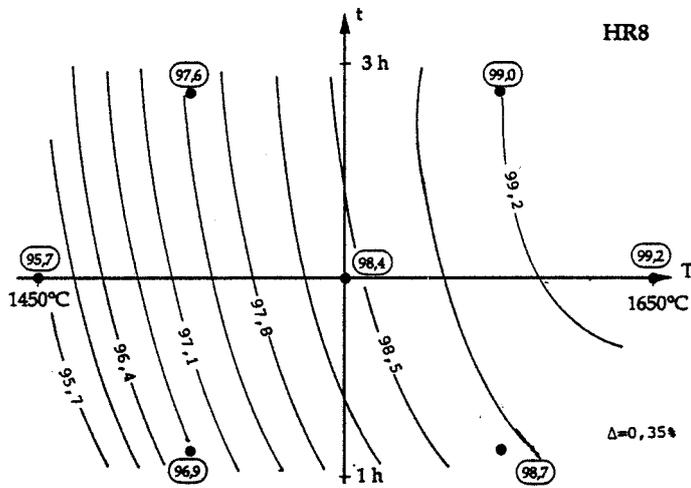
A même densité frittée ($\approx 98,6$ %), la présence de grains de forme allongée et de porosité intragranulaire sur les microstructures des aluminés A6Z et HR8 met en évidence un début de grossissement exagéré des grains (fig. V-45). Par ailleurs, la morphologie des grains montrant des facettes et la valeur proche de 180° des angles dièdres (formés par l'intersection des facettes avec les joints de grain environnant) traduisent la formation d'une phase liquide au cours du frittage.

La microstructure de l'alumine SM8 est homogène. Elle ne révèle pas de grossissement exagéré des grains ni de formation de phase liquide au cours du frittage. Notons que cette alumine, plus pure (60 ppm), a été frittée à plus basse température (1450°C) que les aluminés A6Z et HR8.

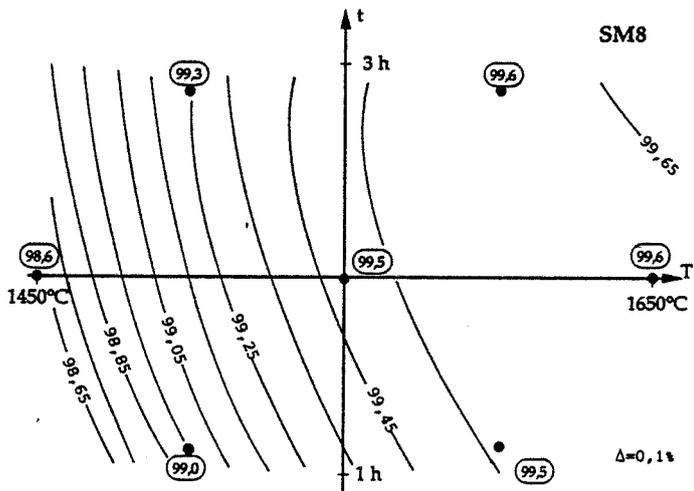
Le développement du grossissement anormal lié à l'augmentation de la granulométrie de la poudre se traduit par des distributions granulométriques plus larges et par un plus grand nombre de gros grains allongés (tab. V-11).



$$D = -313,465 + 0,4925 T + 5,5850 t - 1,475 \cdot 10^{-4} T^2 - 0,1651 t^2 - 0,2829 \cdot 10^{-2} T t$$



$$D = -160,08 + 0,30937 T + 5,087 t - 0,925 \cdot 10^{-4} T^2 - 0,149 t^2 - 0,271 \cdot 10^{-2} T t$$



$$D = -3,6525 + 0,1158 T + 2,3732 t - 0,35 \cdot 10^{-4} T^2 - 0,0535 t^2 - 0,1328 \cdot 10^{-2} T t$$

Figure V-44 : Evolution de la densité des alumines A6Z, HR8 et SM8 en fonction du temps et de la température de frittage : courbes d'isodensité tracées avec un modèle du 2ème degré. Les valeurs expérimentales sont précisées (valeurs encadrées). Δ est l'écart entre les courbes de niveaux.

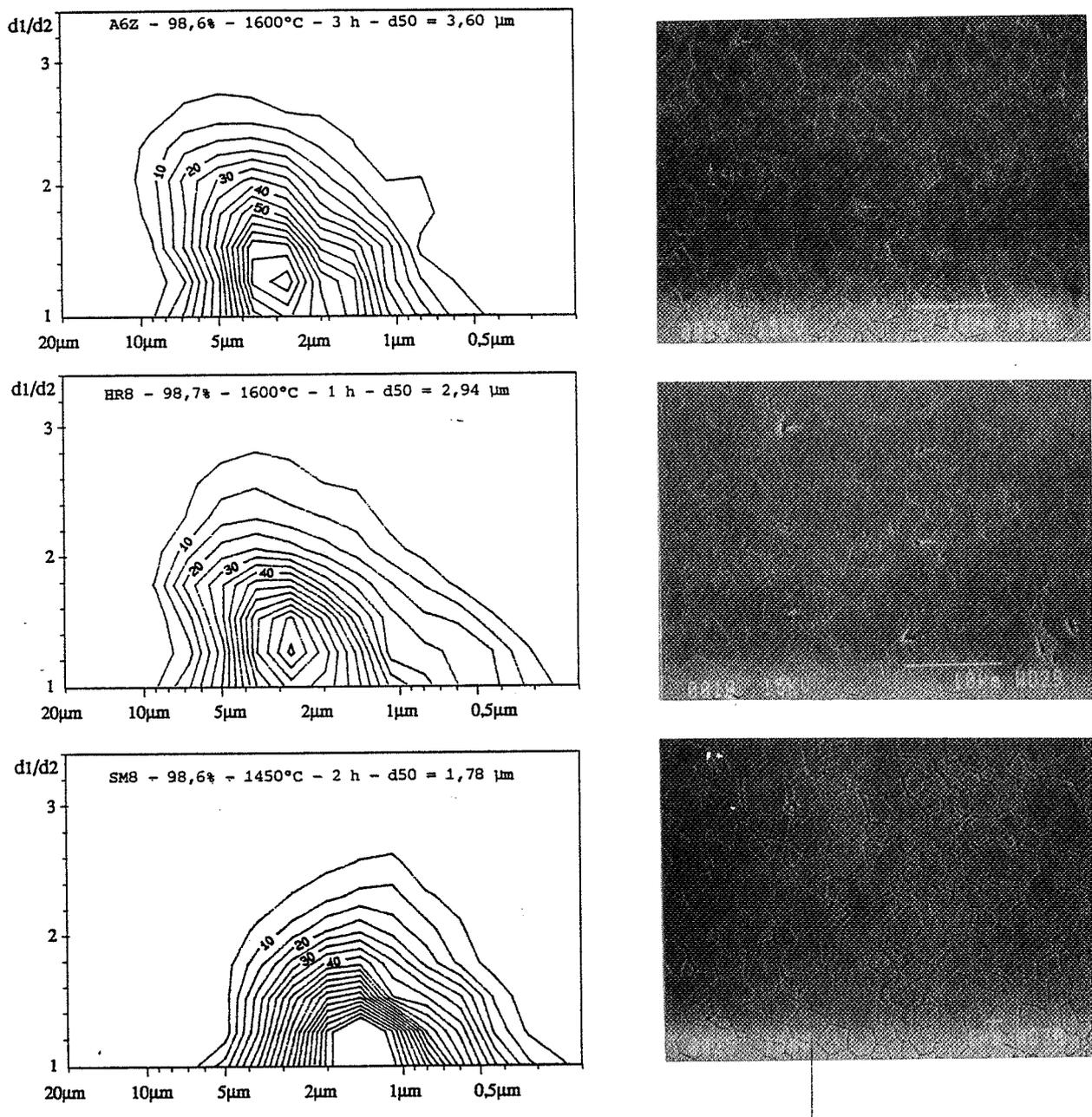


Figure V-45 : Courbes topographiques de distribution granulométrique des alumines A6Z, HR8 et SM8 de densité voisine (98,6 - 98,7%) et microstructures correspondantes.

	d10/d50	d90/d50	% de grains allongés (d1/d2 > 2)		
			Total	avec d > d50	avec d > d90
A6Z	0,47	1,96	17	6,6	1,10
HR8	0,39	1,95	13	4,5	0,42
SM8	0,49	1,85	9	1,5	0

Tableau V-11 : Comparaison des rapports d10/d50 et d90/d50 et de la quantité de grains allongés (par rapport au nombre total de grains) caractérisant les microstructures des alumines A6Z, HR8 et SM8 de densité voisine (98,6 - 98,7%).



La phase liquide formée à partir des impuretés présentes dans les poudres (≈ 100 ppm) peut contenir du calcium, du sodium, du silicium, du barium et de l'aluminium [HAN89], [SON90a], [KAY87]; elle favorise le développement des plans cristallographiques {0001} d'énergie minimale [BAT89].

La diminution de la granulométrie des poudres, en favorisant leur densification, permet d'abaisser la température et/ou le temps de frittage et de limiter ainsi le grossissement de grain; associée à une augmentation de la pureté de la poudre, elle aide à inhiber le grossissement exagéré de grains en évitant la formation de phase liquide au cours du frittage.

V-3-4 - Influence de l'ajout d'oxyde de magnésium

La densification et l'évolution microstructurale de l'alumine HR8 pure et dopée à 500 ppm en MgO sont comparées. Les compacts des deux poudres obtenus par compression à 400 MPa présentent des densités à vert voisines ($\approx 55\%$).

Si nous considérons le frittage de ces deux poudres à une température donnée, l'ajout de MgO (tab. V-12) :

- favorise la densification quelle que soit la température,
- limite le grossissement de grain à "basse" température (1450-1500°C),
- et accentue le grossissement de grain à "haute" température (1650°C).

L'étude microstructurale des échantillons frittés montre que :

- pour une densité frittée donnée, les microstructures de l'alumine dopée sont plus fines que celle de l'alumine pure (tab. V-12),
- l'ajout de MgO inhibe le grossissement exagéré des grains associé à l'augmentation de la densité ou de la température de frittage et conduit à des microstructures homogènes caractérisées par des distributions granulométriques resserrés (tab. V-12) et des grains équiaxes (fig. V-47),
- les microstructures d'alumine dopée ne présentent pas de grains facettés (fig. V-46).

L'effet positif de MgO sur la densification de l'alumine peut être interprété par une augmentation du coefficient de diffusion en volume ou intergranulaire [BER86], [ZHA87].

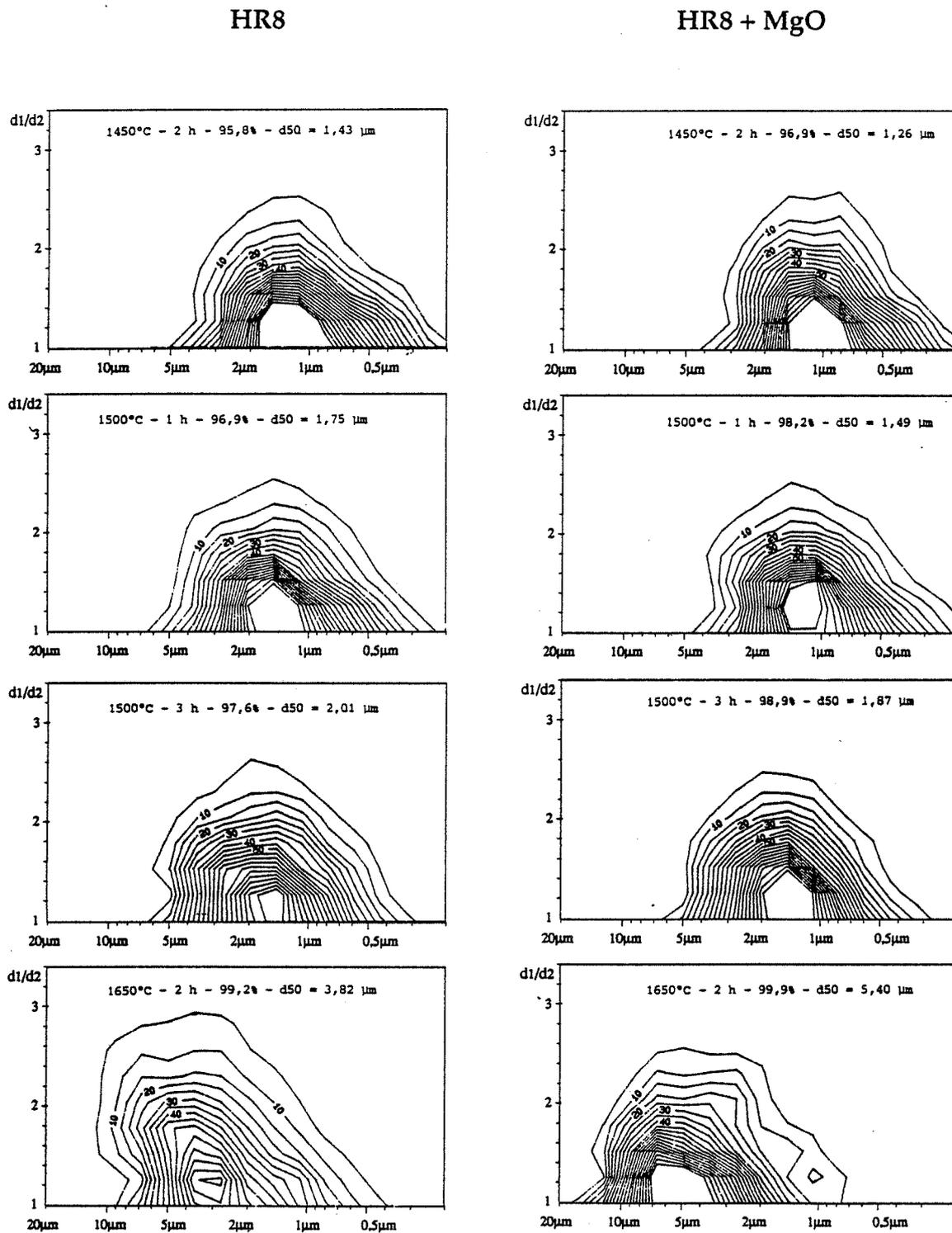
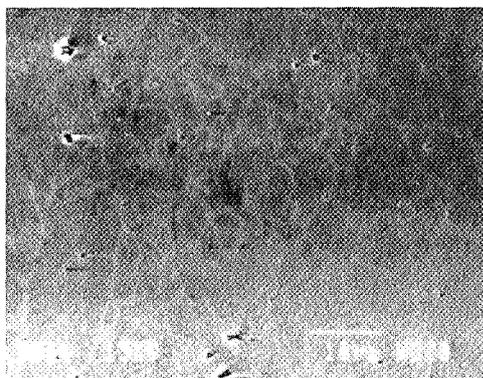


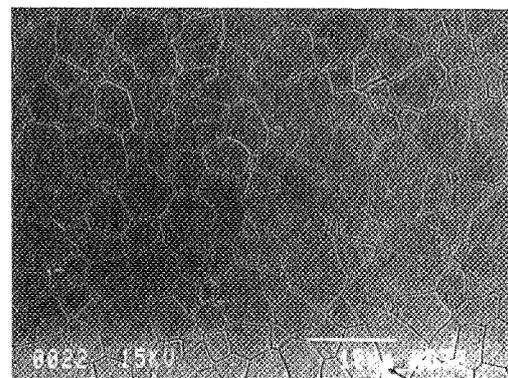
Figure V-47 : Influence de MgO sur la microstructure de l'alumine HR8 : courbes topographiques de distribution granulométrique de l'alumine pure ou contenant 500 ppm de MgO frittée dans différentes conditions.

Conditions de frittage		HR8 pure				HR8 + MgO			
T (°C)	t (h)	Densité (%)	d50 (µm)	d10/d50	d90/d50	Densité (%)	d50 (µm)	d10/d50	d90/d50
1450	2	95,8	1,43	0,50	1,62	96,9	1,26	0,55	1,64
1500	1	96,9	1,75	0,49	1,70	98,2	1,49	0,50	1,62
1500	3	97,6	2,01	0,49	1,87	98,9	1,87	0,51	1,72
1650	2	99,2	3,82	0,41	2,06	99,9	5,40	0,50	1,73

Tableau V-12 : Influence de l'ajout de MgO sur la densification et le grossissement de grain de l'alumine HR8.



(a)



(b)

Figure V-46 : Microstructures de l'alumine HR8 (a) pure et (b) contenant 500 ppm de MgO frittée à 1650°C pendant 2 h.

Au cours du frittage de l'alumine pure, nous pouvons supposer que le grossissement de grain est contrôlé par la migration des pores se déplaçant par un mécanisme de diffusion en surface [BER86].

A "basse" température (1450-1500°C), la teneur en oxyde de magnésium excède sa limite de solubilité dans l'alumine : 80 ppm à 1500°C [ROY68]. L'oxyde se retrouve sous forme de solution solide et d'inclusions de phase spinelle aux joints de grain et réduit fortement leur mobilité. L'augmentation du coefficient de diffusion en surface [BER86], [ROD90] favorise le déplacement des pores. La migration des joints de grains contrôle le mécanisme de grossissement de grain.

A "haute" température (1650°C), la limite de solubilité de MgO dans l'alumine est plus élevée : 300 ppm à 1650°C [ROY68]. L'oxyde présent uniquement sous forme de solution solide aux joints de grain réduit leur mobilité mais de façon moins spectaculaire qu'à "basse" température. Ainsi, le grossissement est contrôlé, comme dans l'alumine pure, par la migration des pores. L'augmentation du coefficient de diffusion en surface favorise leur déplacement et par conséquent, le grossissement de grain [BER86], [ROD 90]. Mais à densité identique, la microstructure de l'alumine dopée est plus fine que celle de l'alumine pure.

Un ajout de 500 ppm de MgO devrait excéder la limite de solubilité de cet oxyde dans l'alumine quelle que soit la température. Mais ceci serait vrai sans compter la volatilisation probable de l'oxyde au cours du frittage réalisé sans lit de poudre protecteur. Par ailleurs, la teneur indiquée est la teneur introduite et non la teneur effectivement présente dans la poudre.

L'effet combiné d'une diminution de la mobilité des joints de grain et d'une augmentation du coefficient de diffusion en surface favorise l'attachement pores-joints de grain [HAR84]. L'ajout de MgO inhibe ainsi le grossissement exagéré.

D'après HANDWERKER et coll. [HAN89], l'ajout de MgO augmente la solubilité des impuretés telle que le silicium et empêche la formation de phase liquide à l'origine des grains facettés.

T (°C)	t (h)	Densité (%)	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)	d10/d50	d90/d50	% de grains avec d1/d2 > 2
1450	3	93,40	/	/	/	/	/	/
1500	1	96,30	0,42	0,83	1,72	0,51	2,07	11
1500	5	98,05	0,54	1,04	2,18	0,52	2,10	14
1550	3	98,71	0,72	1,31	2,66	0,55	2,03	14
1600	1	98,88	0,92	1,84	4,33	0,50	2,35	15
1600	5	98,72	1,39	2,84	8,80	0,49	3,10	24
1650	3	98,51	1,70	3,90	11,49	0,44	2,95	25

Tableau V-13 : Influence de la température T et du temps t de frittage sur la densité et la microstructure de l'alumine P172SB.

Quelle que soit la température de frittage, l'oxyde de magnésium favorise la densification de l'alumine HR8. Son effet sur le grossissement de grains dépend de cette température et il est interprété en termes de différence de solubilité de l'oxyde de magnésium dans l'alumine induisant différents mécanismes de grossissement de grain. L'ajout d'oxyde de magnésium permet d'obtenir des microstructures fines et homogènes.

V-3-5 - Grossissement de grains et densification de l'alumine P172SB

L'évolution de la densité et de la microstructure de l'alumine P172SB en fonction de la température et du temps de frittage dans le domaine $1550 \pm 100^\circ\text{C}$, $3 \pm 2\text{h}20$ heures met en évidence deux zones de grossissement de grain (tab. V-13) :

- pour $T \leq 1550^\circ\text{C}$: la densité et la taille des grains augmentent avec la température et/ou le temps de frittage. La constance des paramètres d_{10}/d_{50} , d_{90}/d_{50} et du pourcentage de grains allongés met en évidence un grossissement de grain essentiellement normal. Les microstructures présentent quelques gros grains de forme équiaxe ou allongée (fig. V-48),

- pour $T \geq 1600^\circ\text{C}$: l'augmentation du temps et de la température de frittage provoque une dédensification et un grossissement de la microstructure. L'élargissement de la distribution granulométrique et le développement des grains allongés témoignent d'un grossissement de type anormal. Le nombre de grains facettés est conséquent et il croît avec le temps ou la température.

Pour une température supérieure ou égale à 1600°C , nous assistons simultanément à un développement du grossissement de grain anormal et à une dédensification de l'échantillon. La formation de porosité intragranulaire, résultant d'une séparation pores-joints de grain favorisée par une température élevée, ne peut pas justifier la chute de densité observée lors de l'augmentation du temps de frittage à 1600°C .

La dédensification d'échantillons d'alumine denses obtenus par pressage à chaud sous vide a déjà été observée lors du recuit de ces échantillons à haute température. Elle a été justifiée par l'élimination de gaz adsorbés à la surface des grains [RIC70] et par des phénomènes d'oxydation d'impuretés carbonés [BEN85b] ou d'ions Fe^{3+} [WAN80]. Lors du recuit sous air d'une alumine dense contenant

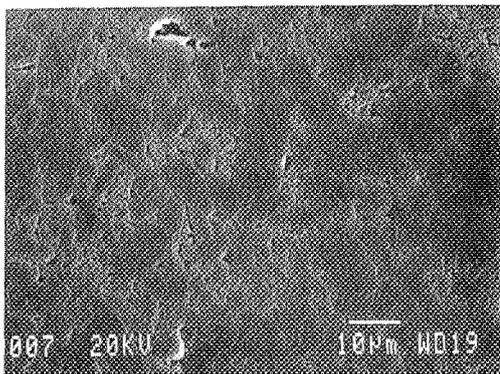
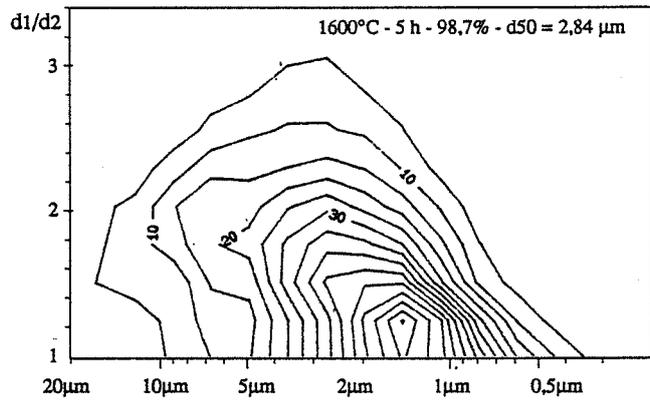
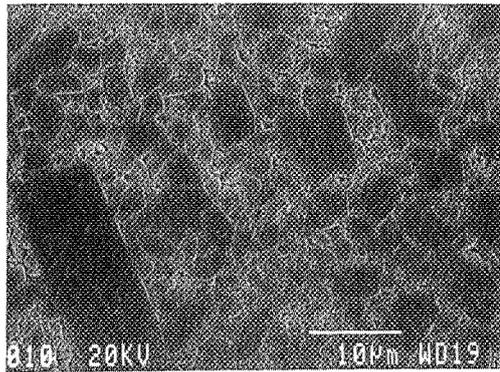
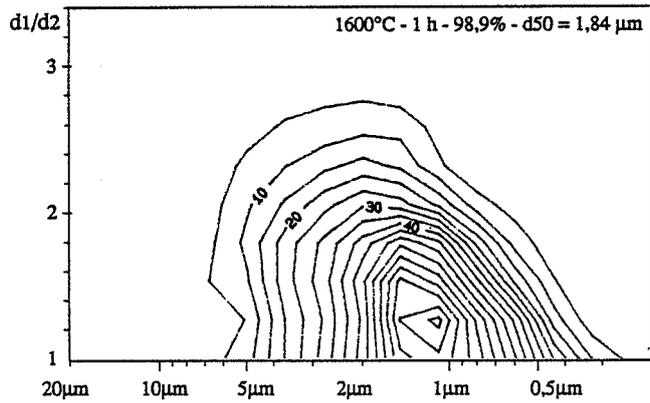
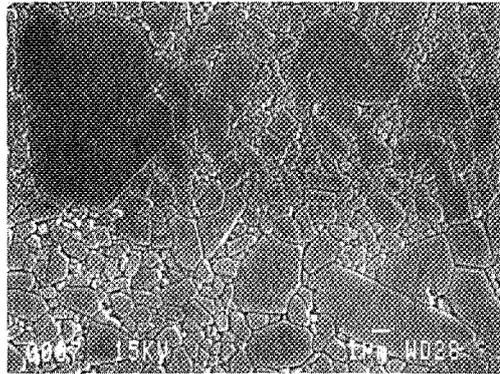
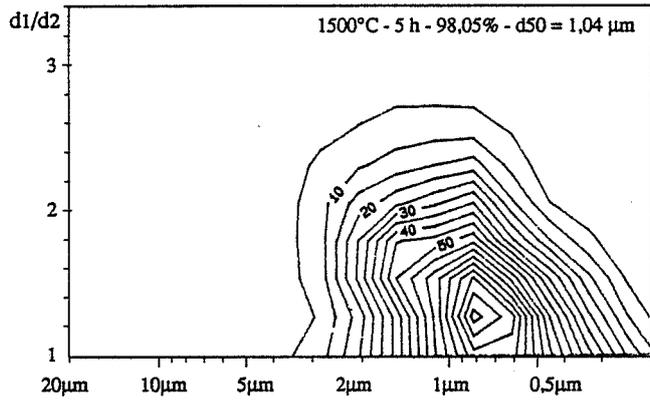
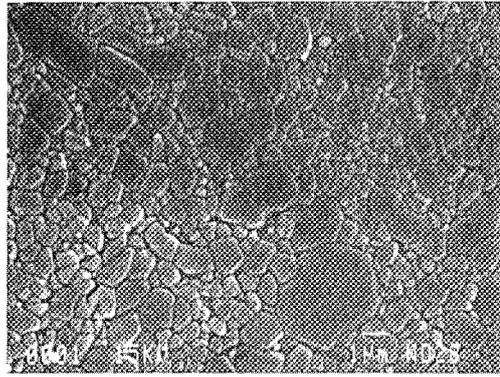
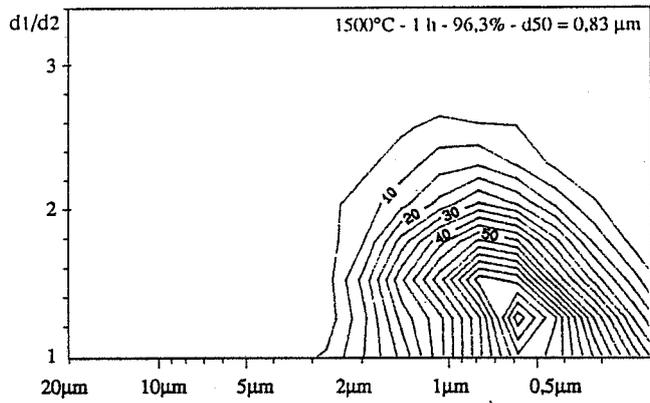
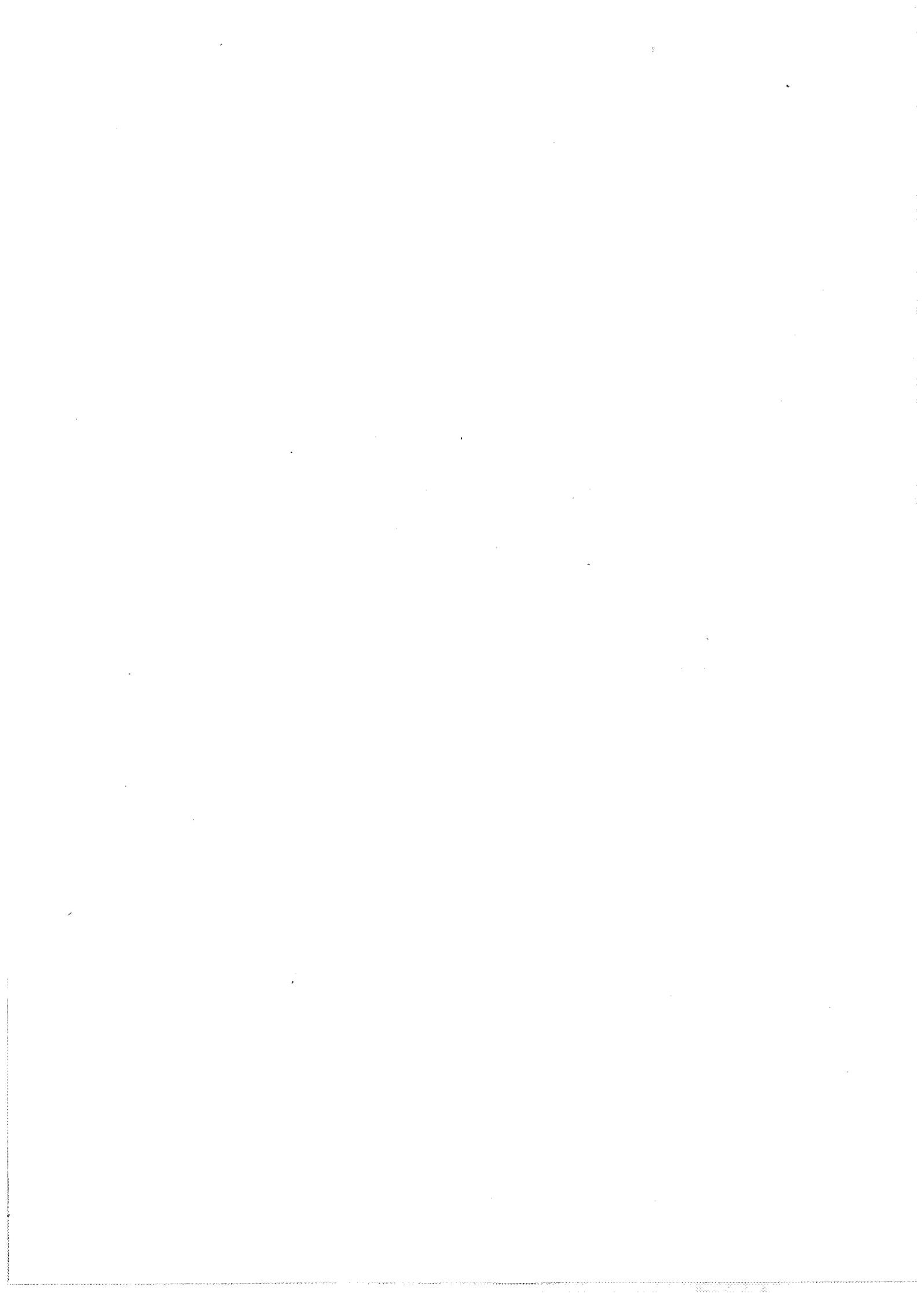


Figure V-48 : Courbes topographiques de distribution granulométrique de l'alumine P172SB frittée dans différentes conditions et microstructures correspondantes.



moins de 100 ppm d'impuretés, RODEL et coll. [ROD90b] ont noté que la formation de pores s'accompagnait de l'apparition de grains à facettes (mais non anormaux). Ils ont interprété la dédensification comme la conséquence d'une diminution d'énergie libre interfaciale du système par la formation de pores facilitant le développement de joints de grain à faible énergie.

Dans notre cas et avec les éléments dont nous disposons, l'interprétation de ce phénomène de dédensification est délicate. Etant donnée la teneur en impuretés de l'alumine P172SB, nous pouvons supposer l'existence d'une phase liquide. Mais nous ne pouvons pas préciser comment l'apparition de cette phase liquide, à l'origine du développement exagéré des grains facettés, induit une dédensification du matériau.

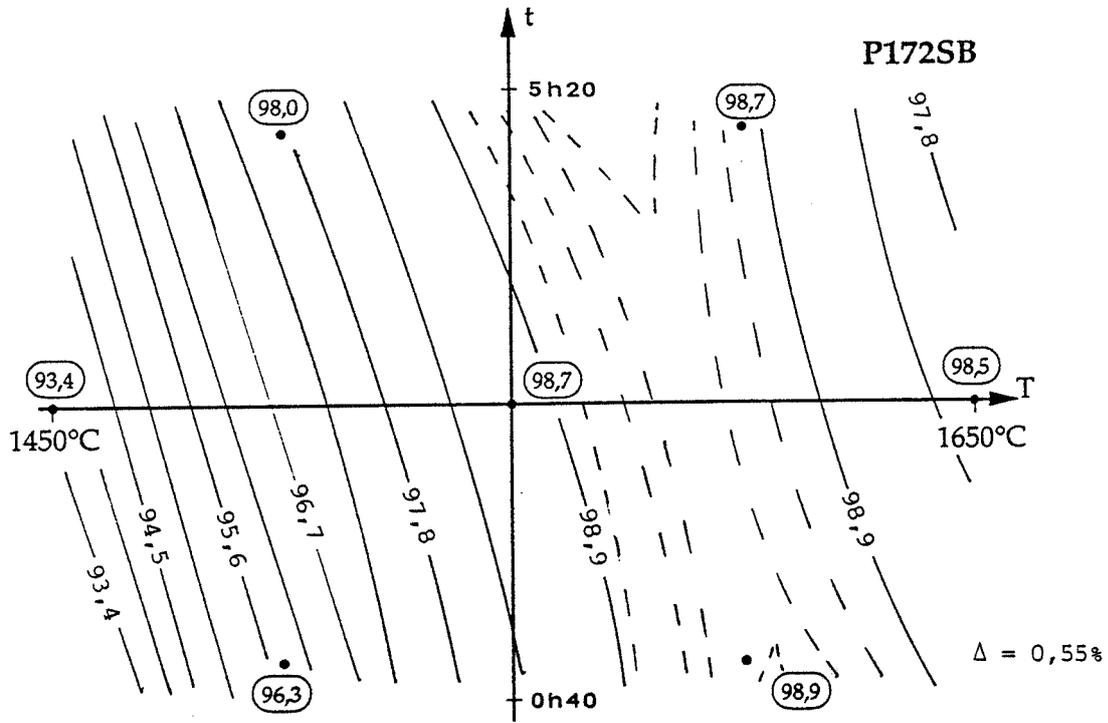
Pour l'alumine P172SB de pureté moyenne, la température de frittage est déterminante pour sa microstructure. Trop élevée ($> 1600^{\circ}\text{C}$), elle entraîne un grossissement exagéré des grains associée à une dédensification de l'échantillon.

V-3-6 - Comparaison des différentes alumines Bayer

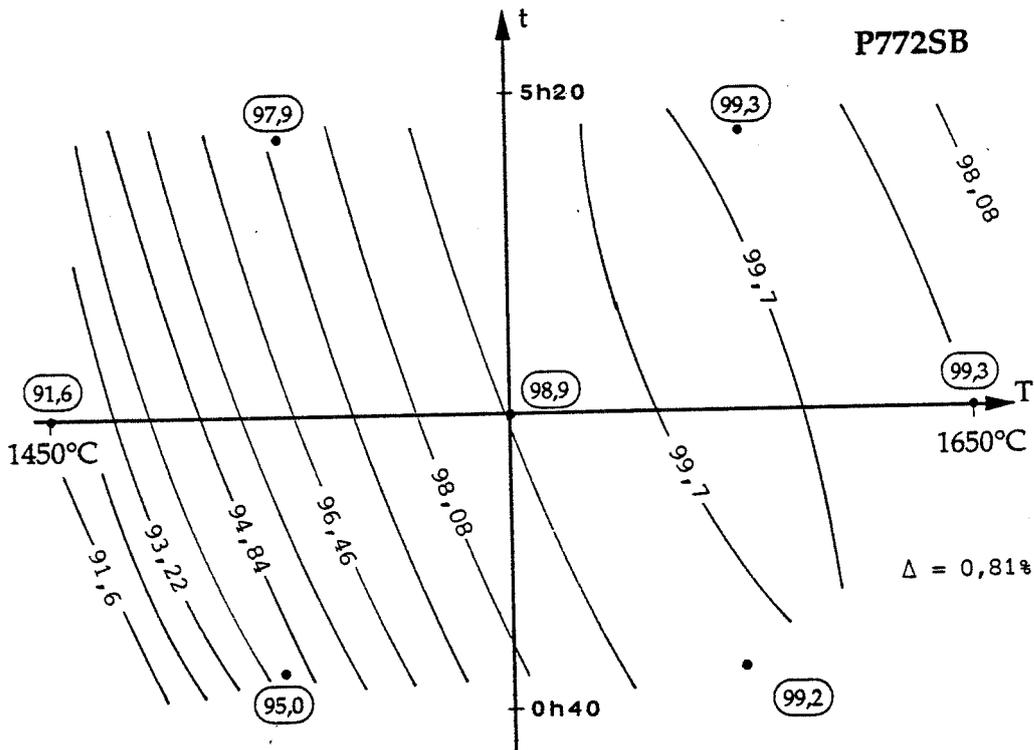
L'évolution de la densité des alumines P172SB, P772SB, XA1000SG et RC172DBM comprimées à 400 MPa (densité à vert comprise entre 58,6 et 60,9%) en fonction de la température et du temps de frittage est modélisée dans le domaine $1550 \pm 100^{\circ}\text{C}$, $3 \pm 2 \text{ h}$ par un polynôme du second degré (fig. V-49).

L'écart maximum observé entre les valeurs expérimentales et théoriques de la densité est 0,3%. Il est jugé satisfaisant.

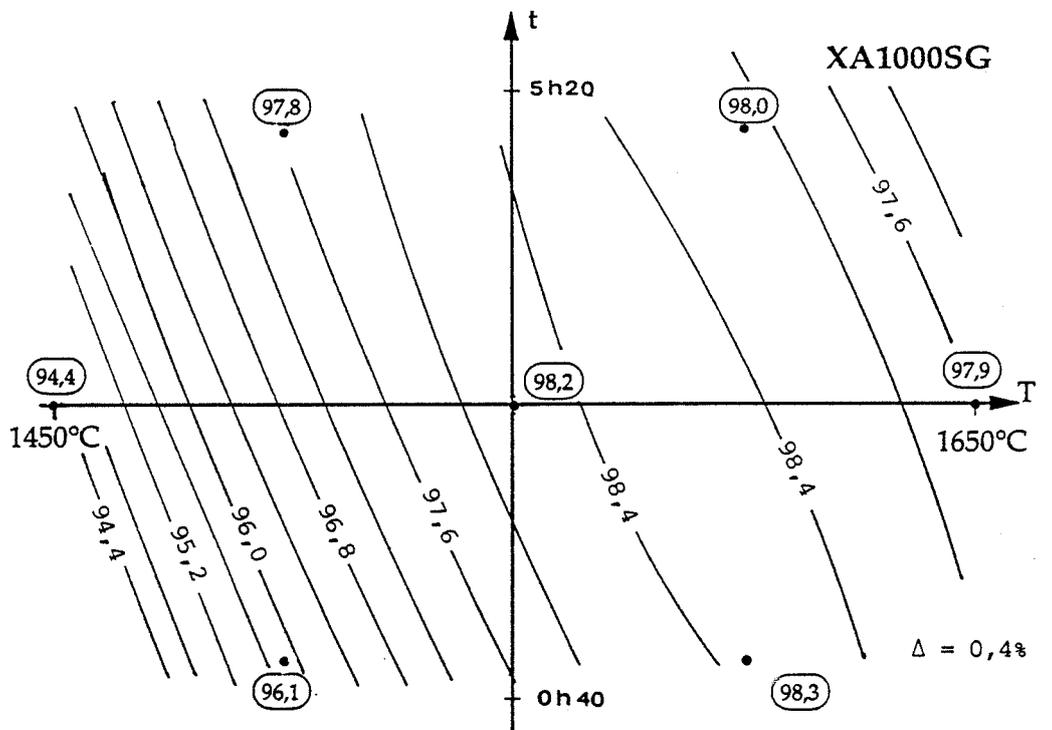
Pour les alumines P772SB, XA1000SG et RC172DBM, nous notons la présence d'un maximum de densité. Ce maximum est plausible si nous considérons l'éventualité d'une dédensification. La chute de densité perceptible sur les valeurs expérimentales de l'alumine XA1000SG confirme, dans ce cas, l'existence de ce maximum. Pour les alumines P772SB et RC172DBM, une vérification serait nécessaire pour préciser si la densité passe effectivement par un maximum quand on augmente le temps et/ou la température de frittage ou si elle atteint une valeur plateau.



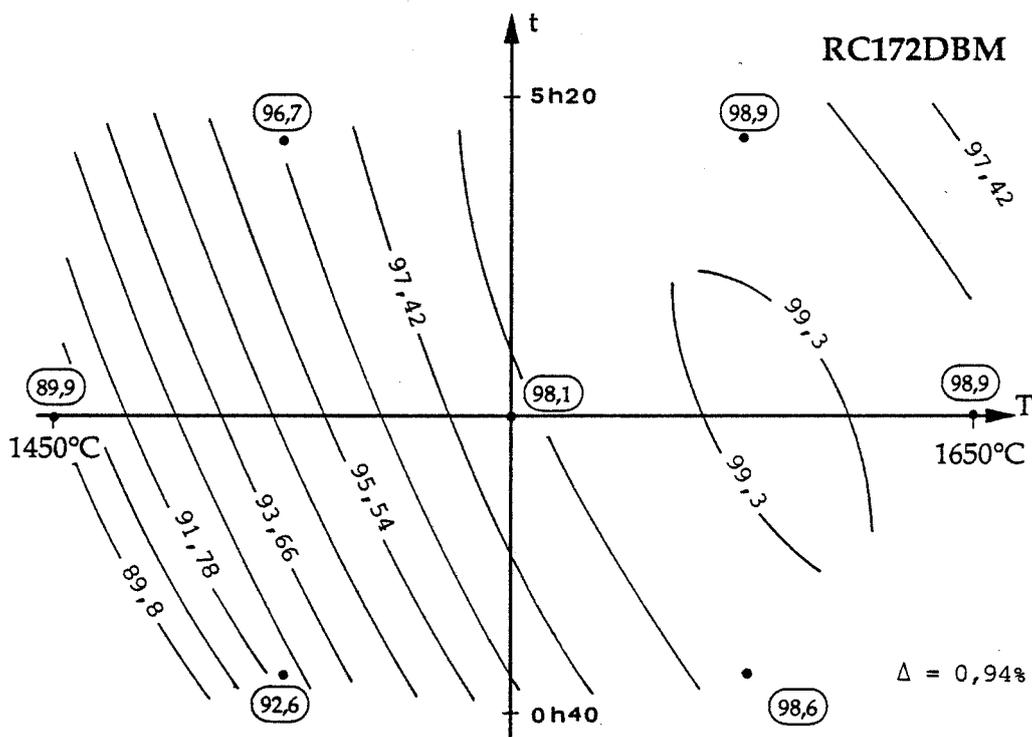
$$D = -576,94 - 862,52 \cdot 10^{-3} T - 696,69 \cdot 10^{-2} t - 275,5 \cdot 10^{-6} T^2 - 784,56 \cdot 10^{-5} t^2 + 465,1 \cdot 10^{-5} T t$$



$$D = -824,65 + 113,43 \cdot 10^{-2} T + 113,34 \cdot 10^{-1} t - 348 \cdot 10^{-6} T^2 - 512,95 \cdot 10^{-4} t^2 + 687,85 \cdot 10^{-5} T t$$



$$D = -437,09 + 659,45 \cdot 10^{-3} T + 791,30 \cdot 10^{-2} t - 203 \cdot 10^{-6} T^2 - 356,65 \cdot 10^{-4} t^2 - 485,09 \cdot 10^{-5} T t$$



$$D = -898,99 + 121,19 \cdot 10^{-2} T + 155,32 \cdot 10^{-1} t - 368 \cdot 10^{-6} T^2 - 126,96 \cdot 10^{-3} t^2 - 917,69 \cdot 10^{-5} T t$$

Figure V-49 : Evolution de la densité frittée D (%) des alumines Bayer en fonction de la température T (°C) et du temps t (h) de frittage dans le domaine 1550 ± 100°C, 3 ± 2 h 20. Δ est l'écart entre les courbes d'isodensité. Les valeurs des points expérimentaux sont notées (valeurs encadrées). Pour l'alumine P172SB, les courbes d'isodensité tracées en trait pointillé précisent l'évolution particulière de la densité entre 1550 et 1600°C.



Le modèle décrivant l'évolution de la densité en fonction du temps et de la température de frittage de l'alumine P172SB intègre bien la chute de densité observée expérimentalement mais il semble insatisfaisant entre 1550 et 1600°C.

Comparativement aux alumines P772SB et RC172DBM, les alumines XA1000SG et P172SB de plus forte surface spécifique se caractérisent à basse température (1450°C) par les meilleures densités. Mais leur densité maximale ne dépasse pas 99%. De plus, elles sont plus sensibles à la dédensification. Pour les poudres de pureté voisine produites par PECHINEY, la dédensification affecte l'alumine P172SB de plus faible granulométrie.

Après frittage à 1550°C pendant 3 heures, les alumines PECHINEY P172SB et P772SB ont les microstructures les plus fines (tab. V-14).

A densité voisine de 98%, obtenue pour différentes conditions de frittage, les microstructures des alumines P772SB et P172SB sont les plus homogènes (fig. V-50). La microstructure de l'alumine P172SB présente quelques gros grains allongés ou équiaxes. Des grains facettés apparaissent dans l'alumine XA1000SG.

Si nous considérons le fait que la dédensification et le grossissement exagéré des grains sont étroitement liés, les alumines XA1000SG et P172SB, de surface spécifique voisine de 10 m²/g, sont les plus sensibles au grossissement exagéré des grains. Dans ces poudres, les plus gros grains de la distribution ne respectent sans doute pas le critère de stabilité de Hillert (G étant la taille de grains) :

$$G_{\max} \leq 2 G_{\text{moyen}}$$

et entraînent le grossissement exagéré de la microstructure.

Si nous resserrons la distribution granulométrique de la poudre RC172DBM en éliminant les plus gros agglomérats par :

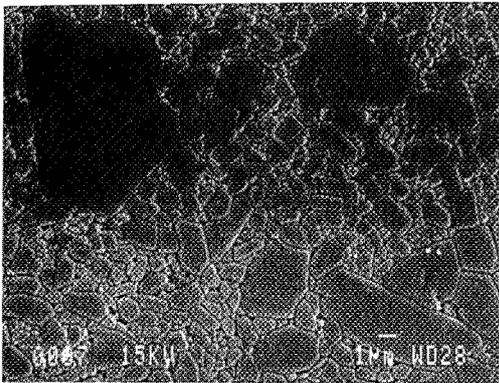
- centrifugation d'une suspension de poudre en milieu aqueux (pH = 3),
 - et récupération des fines particules par évaporation du surnageant,
- nous constatons (fig. V-51) :
- une amélioration de la densité frittée,
 - l'obtention d'une microstructure plus fine et plus homogène à une densité plus élevée,
 - pas de grossissement exagéré des grains.



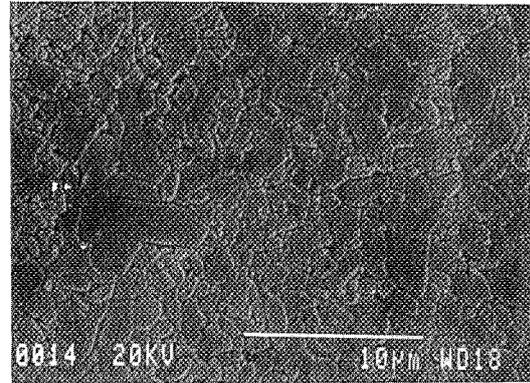
	Densité (%)	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)
P172SB	98,71	0,72	1,31	2,66
P772SB	98,92	0,60	1,44	3,41
XA1000SG	98,18	1,13	2,28	4,84
RC172DBM	98,11	0,72	1,64	3,59

Tableau V-14 : Densités et tailles de grain des alumines Bayer frittées à 1550°C pendant 3 h.

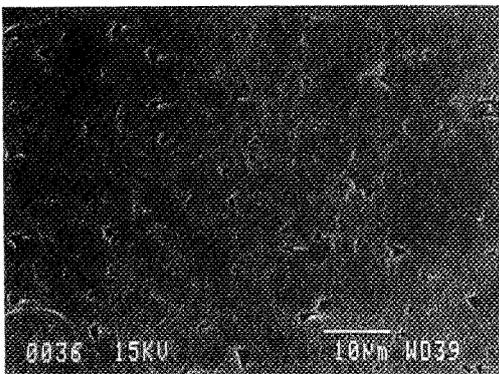
P172SB
 1500°C - 5 h
 98,05% - d50 = 1,04 µm



P772SB
 1500°C - 5 h
 97,86% - d50 = 1,29 µm



XA1000SG
 1600°C - 5 h
 98,01% - d50 = 3,52 µm



RC172DBM
 1550°C - 3 h
 98,11% - d50 = 1,64 µm

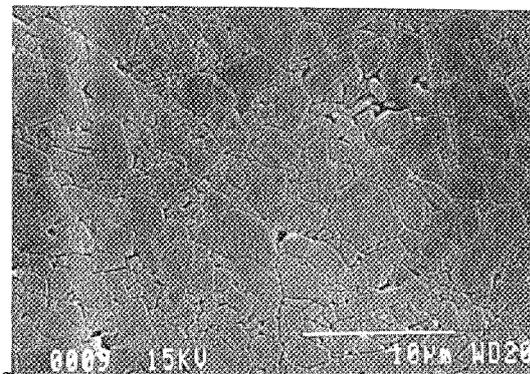


Figure V-50: Microstructures des alumines Bayer de densité voisine de 98% (frittées dans différentes conditions).

Ceci montre l'effet important de la distribution granulométrique de la poudre sur les phénomènes de grossissement de grains et de densification.

Bien qu'une étude comparative de l'évolution microstructurale de chacune des alumines n'ait pas été réalisée, nous pouvons tout de même conclure que l'alumine P772SB se révèle, du point de vue densité et microstructure, la plus intéressante .

La quantité de MgO présente dans ces poudres est élevée; elle peut atteindre, par exemple, 1100 ppm dans l'alumine P172SB. Mais cette quantité reste insuffisante pour inhiber le grossissement exagéré des grains. Nous pouvons également suspecter l'homogénéité de la distribution de l'oxyde de magnésium dans la poudre d'alumine.

Lors du stade final du frittage des alumines Bayer, un lien étroit apparaît entre les phénomènes de grossissement de grains et de densification. Les poudres de surface spécifique "élevée" présentent, pour de hautes températures de frittage, une tendance prononcée au grossissement exagéré de grains associée à une dédensification. Des études complémentaires sont nécessaires pour comprendre l'origine de ce phénomène de dédensification et les influences de la granulométrie et de la pureté de la poudre.

V-4 - Conclusions

Par l'étude et la comparaison du frittage de différentes alumines commerciales, nous venons de valider expérimentalement les critères définissant une poudre céramique idéale :

- granulométrie fine,
- distribution granulométrique étroite,
- particules de forme équiaxe et non agglomérées,
- pureté élevée.

Les effets bénéfiques d'une porosité initiale fine et d'une densité à vert élevée sont également vérifiés.

Poudre brute

Taille des agglomérats : 0,15 - 10 μm

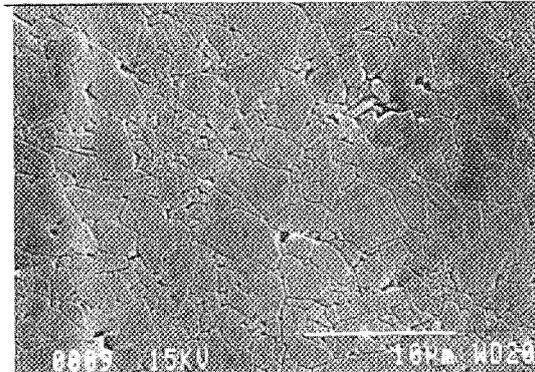
Densité à vert (400 MPa) : 59,6 %

Densité frittée : 98,1%

d10 = 0,72 μm

d50 = 1,64 μm

d90 = 3,59 μm



Poudre "classifiée"

Taille des agglomérats : 0,15 - 1 μm

Densité à vert (400 MPa) : 56,6 %

Densité frittée : 99,0%

d10 = 0,53 μm

d50 = 1,07 μm

d90 = 2,09 μm

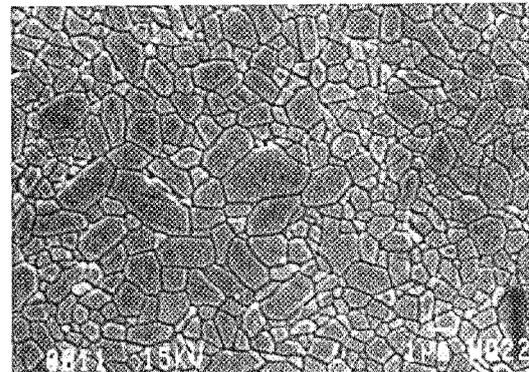


Figure V-51 : Influence de la largeur de la distribution granulométrique de la poudre sur la microstructure de l'alumine RC172DBM frittée à 1550°C pendant 3 h.



Les résultats obtenus dans l'étude de l'influence de l'ajout de MgO sur le grossissement de grain sont en accord avec les travaux de HARMER.

La présence de phases de transition ne se révèle pas néfaste au frittage d'alumines Ex-Alun.

Les alumines Bayer de surface spécifique voisine de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ présentent, pour des températures de frittage supérieures ou égales à 1600°C , une tendance au grossissement exagéré des grains associé à une chute de densité. Bien qu'il soit connu qu'un fort développement de ce grossissement limite la densité frittée maximale des alumines, il reste à interpréter ce phénomène de dédensification.



CONCLUSION

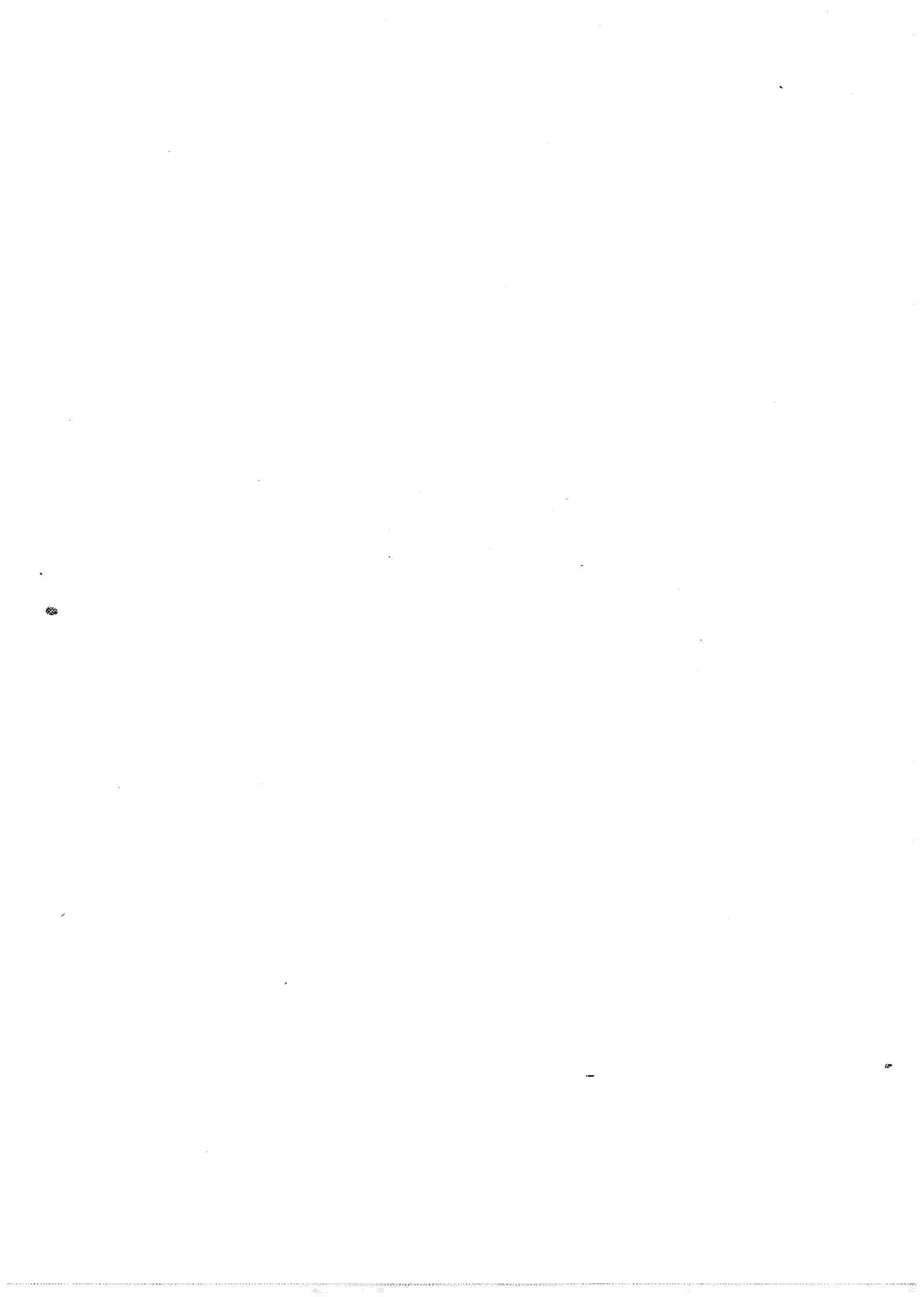
Les travaux exposés dans ce mémoire traitent de la frittabilité et de l'évolution microstructurale de la zircone yttrée et de l'alumine.

Nous avons étudié l'influence de la granulométrie de poudres de zircone dopées à 3 mole % en oxyde d'yttrium, produites par hydrolyse en phase vapeur du tétrachlorure de zirconium, sur leur compressibilité, leur frittabilité et sur leur stabilisation en phase quadratique. Dans la gamme de surface spécifique variant de 8 à 40 m²/g, nous avons mis en évidence que les poudres de granulométrie moyenne (12 à 18 m²/g) présentaient des propriétés céramiques intéressantes : faibles températures de frittage et retraits limités. Après frittage de ces poudres à des températures optimisées (1300-1350°C), le matériau est dense à plus de 98,5 % et se caractérise par une teneur en phase monoclinique inférieure à 10 %.

L'étude de la frittabilité de poudres de zircone dopées à l'oxyde d'yttrium synthétisées par pyrolyse d'acétates mixtes de zirconium et d'yttrium ou par réaction dans les sels fondus a dégagé l'importance de la structure poreuse de la poudre sur son comportement dilatométrique. En conditionnant l'élimination d'espèces adsorbées ou des résidus de pyrolyse, elle peut être à l'origine de phénomènes de gonflement ou de contraction volumique importante de l'échantillon à basse température. Les caractéristiques du matériau fritté : densité et teneur en phase monoclinique sont liées à l'état d'agglomération de la poudre. Le rôle de paramètres d'élaboration tels que la vitesse de pyrolyse ou la nature du liquide de rinçage sur les caractéristiques de la poudre synthétisée a été précisé.

La forte agglomération des poudres de zircone yttrée obtenues par pyrolyse d'acétates, responsable de leur mauvaise frittabilité, rend difficile leur utilisation en tant que poudre céramique.

La synthèse par réaction en milieu sels fondus se distingue par son originalité et conduit à des poudres de zircone yttrée ultrafines et densifiables.



Le comportement dilatométrique de poudres d'alumine α non agglomérées fait généralement apparaître un seul pic de densification. Les température et vitesse de densification associées à ce pic dépendent des conditions de mise en forme des poudres et des conditions thermiques lors du frittage. La bonne frittabilité et l'homogénéité microstructurale d'une alumine se traduisent par un pic de densification à basse température et de forte amplitude.

Le frittage d'alumines produites par le procédé Ex-Alun et contenant une quantité non négligeable en phase de transition (phase γ) se caractérise aux environs de 1100°C par une étape associée au frittage de l'alumine γ et à sa transformation en alumine α et à plus haute température, par une étape de densification de l'alumine α . Bien que la présence de cette phase γ favorise la frittabilité des poudres à basse température, elle ne permet pas d'abaisser la température de frittage nécessaire à une densification maximale. Par ailleurs, la microstructure de l'alumine frittée est indépendante de la teneur en phase γ de la poudre.

Lors du stade final du frittage d'une alumine Ex-Alun, peu sensible au grossissement exagéré des grains, la distribution granulométrique caractérisant sa microstructure présente une valeur moyenne imposée par la densité et non pas par les températures et temps de frittage. La largeur de la distribution est cependant affectée par ces paramètres de frittage.

Une faible densité à vert se révèle néfaste à l'évolution microstructurale des alumines Ex-Alun A6Z, A8Z, A15Z et A25Z. Elle conduit à des microstructures plus grossières et plus sensibles au grossissement exagéré des grains que dans le cas de fortes densités à vert.

La comparaison du comportement des alumines Ex-Alun A6Z, HR8 et SM8 a montré que la diminution de la granulométrie des poudres associée à une augmentation de leur pureté favorise la densification et assure au matériau des microstructures plus fines et plus homogènes.

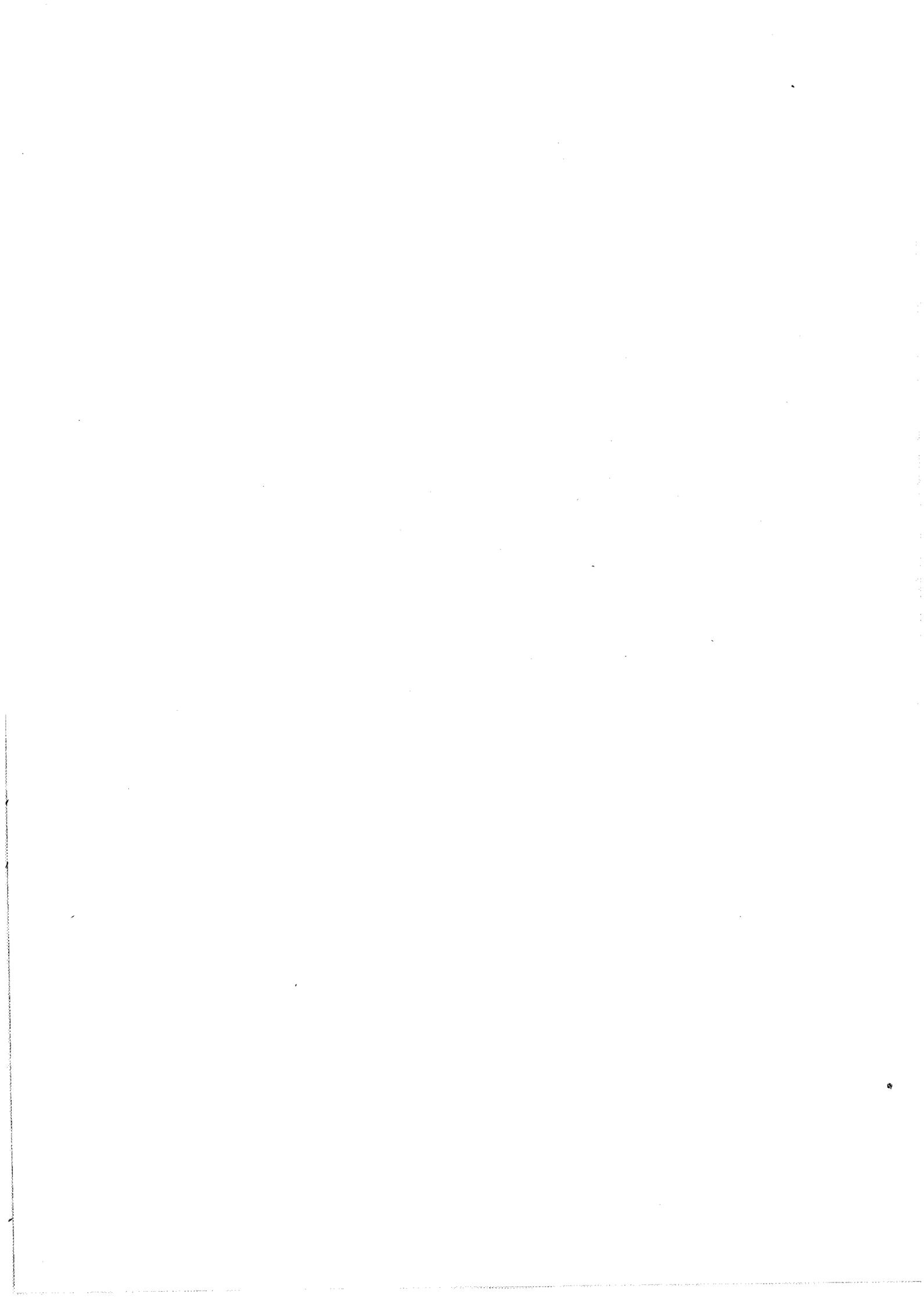
L'ajout d'oxyde de magnésium à une alumine Ex-Alun est bénéfique à sa densification. A densité frittée donnée, les microstructures d'une alumine dopée sont plus fines que celles de l'alumine pure. Le rôle de cet ajout dans le

grossissement de grain dépend de la température considérée. Ceci a été associé à des différences de solubilité de l'oxyde de magnésium dans l'alumine induisant différents mécanismes de grossissement de grain.

Le grossissement anormal se développe lors du stade final du frittage des alumines Bayer. Pour les poudres de surface spécifique voisine de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ et dans le cas de frittage à des températures supérieures ou égales à 1600°C , ce grossissement est associé à une dédensification des échantillons. L'origine de ce phénomène reste à préciser. Pour ces alumines, la teneur "élevée" en impuretés limite le rôle inhibiteur de grossissement de grain de l'oxyde de magnésium.

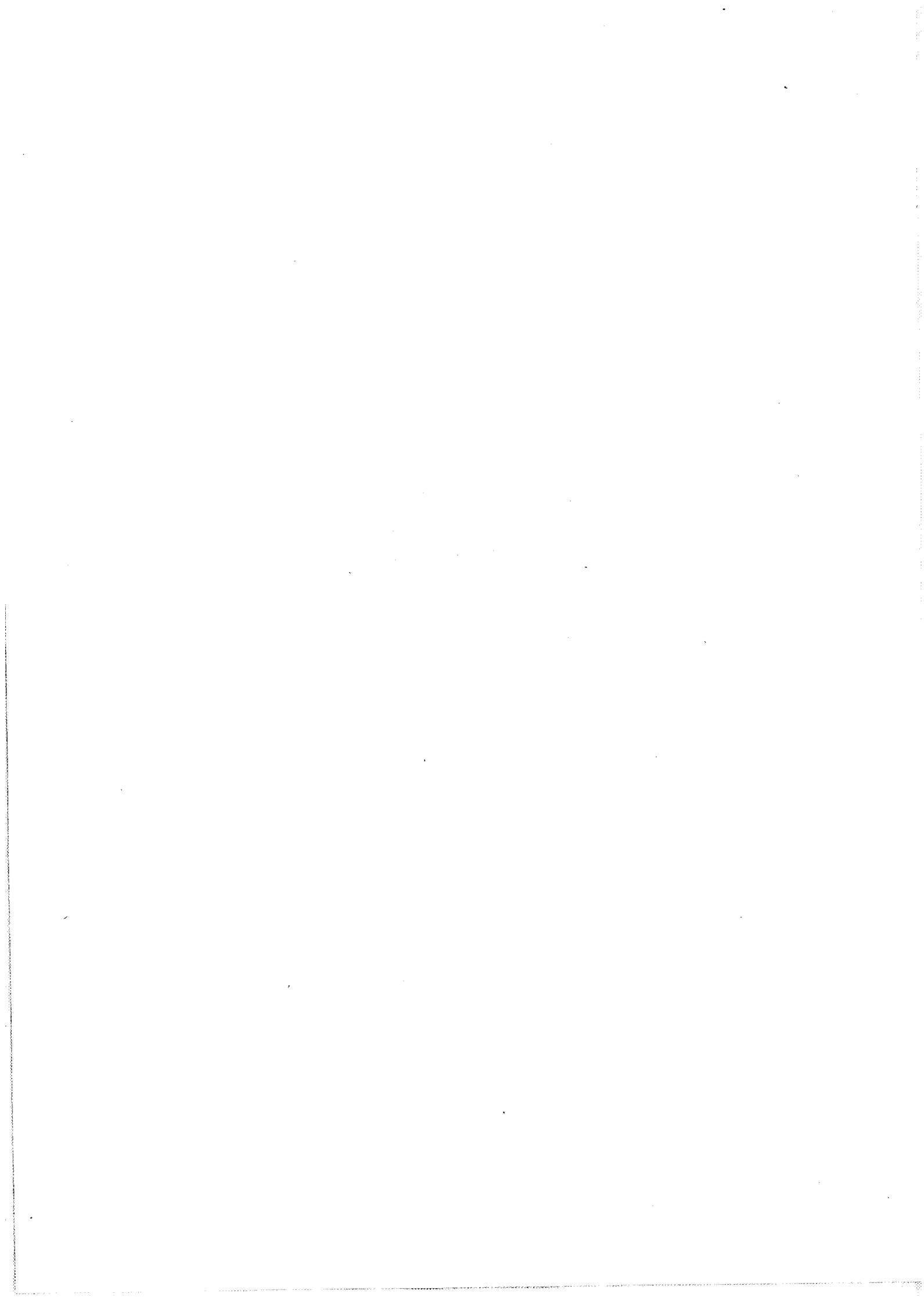
Après une tentative d'exploitation des modèles de frittage dans des conditions expérimentales réalistes, nous sommes confortés dans l'idée de la difficulté et de l'intérêt limité d'une telle entreprise. L'utilisation de plans d'expériences semble plus prometteuse; elle permet de décrire et, éventuellement, de prédire l'évolution de la densité ou de la microstructure d'un matériau en fonction de paramètres de frittage.

La technique de digitalisation originale mise en oeuvre dans ces travaux s'est révélée particulièrement attrayante dans l'étude quantitative des microstructures d'alumines frittées et ouvre la voie à des études plus fines de corrélation entre microstructures et propriétés d'un matériau.



ANNEXES

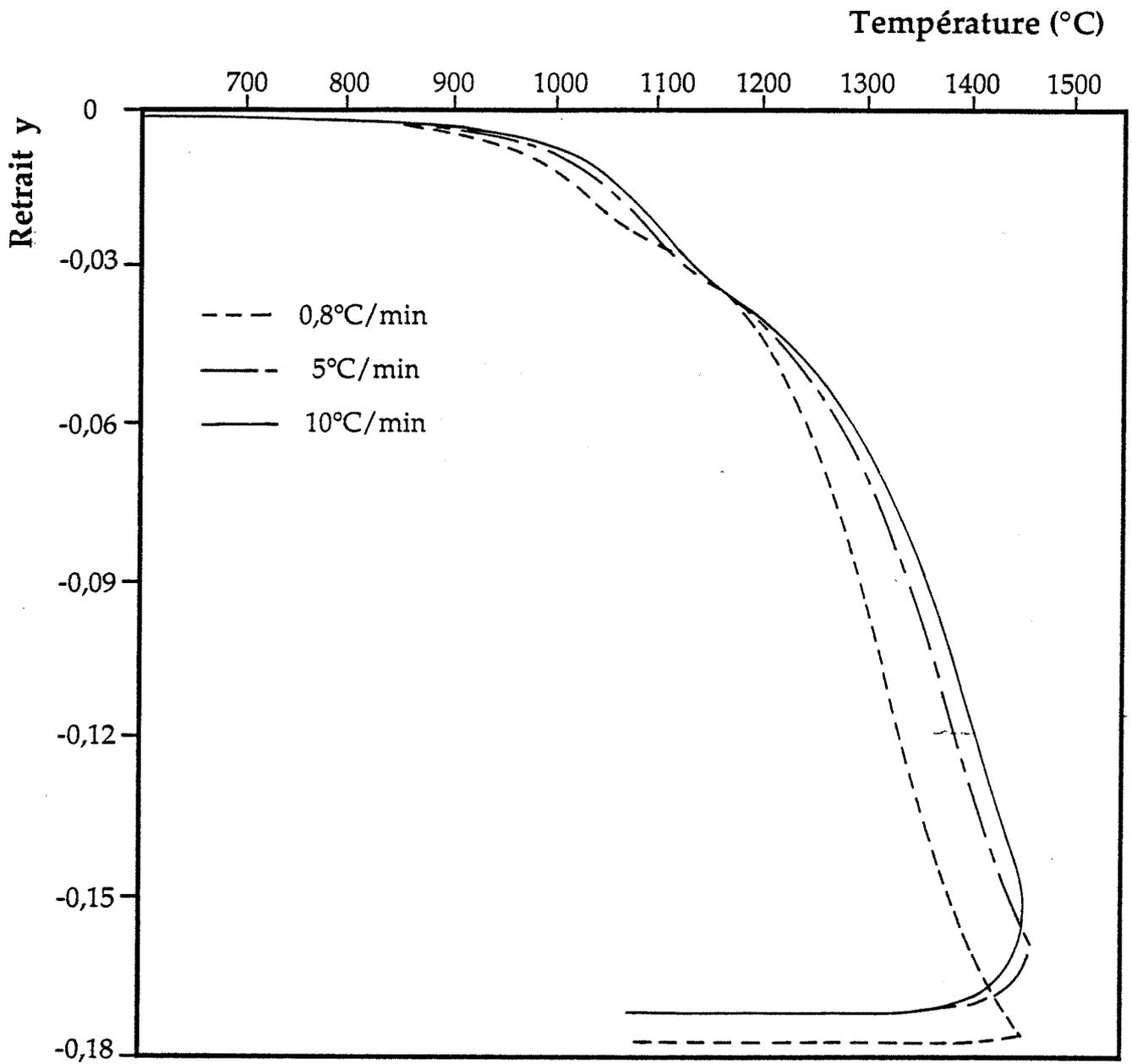
Comportement dilatométrique des aluminés



Les courbes dilatométriques et dilatométriques dérivées des différentes alumines sont regroupées dans ces annexes.

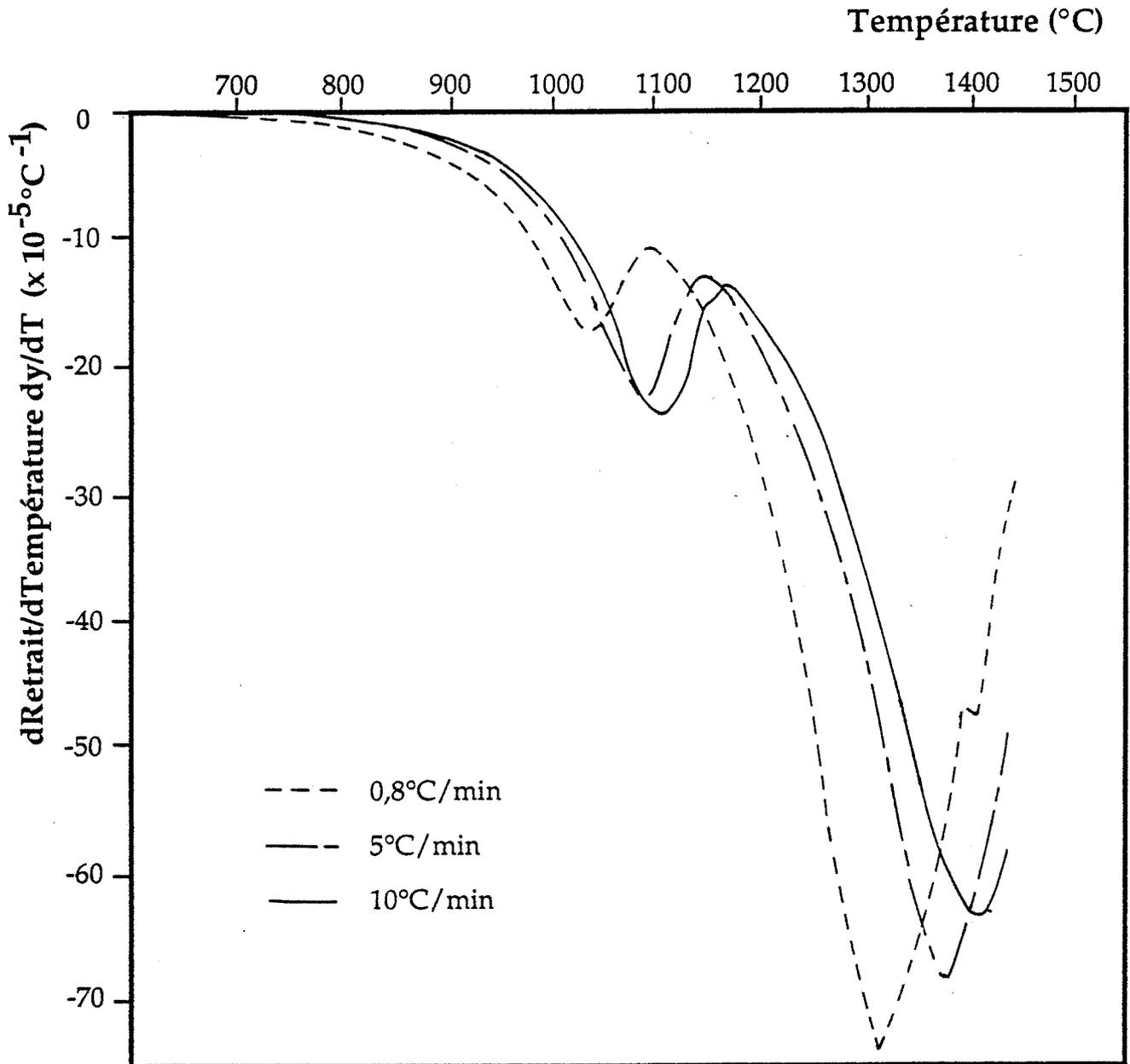
- Annexe I - Influence de la vitesse de chauffage sur le comportement dilatométrique de l'alumine A25Z.
- Annexe II - Influence de la densité à vert sur le comportement dilatométrique de l'alumine A25Z.
- Annexe III - Influence de la vitesse de chauffage sur le comportement dilatométrique de l'alumine SM8.
- Annexe IV - Influence de la densité à vert sur le comportement dilatométrique de l'alumine SM8.
- Annexe V - Influence de la vitesse de chauffage sur le comportement dilatométrique de l'alumine XA1000SG.
- Annexe VI - Influence de la densité à vert sur le comportement dilatométrique de l'alumine XA1000SG.
- Annexe VII - Influence de la teneur en phase γ sur le comportement dilatométrique des alumines Ex-Alun.
- Annexe VIII - Comportement dilatométrique des alumines Ex-Alun.
- Annexe IX - Comportement dilatométrique des alumines Bayer.
- Annexe X - Influence de l'ajout de MgO sur le comportement dilatométrique de l'alumine HR8.

ALUMINE A25Z



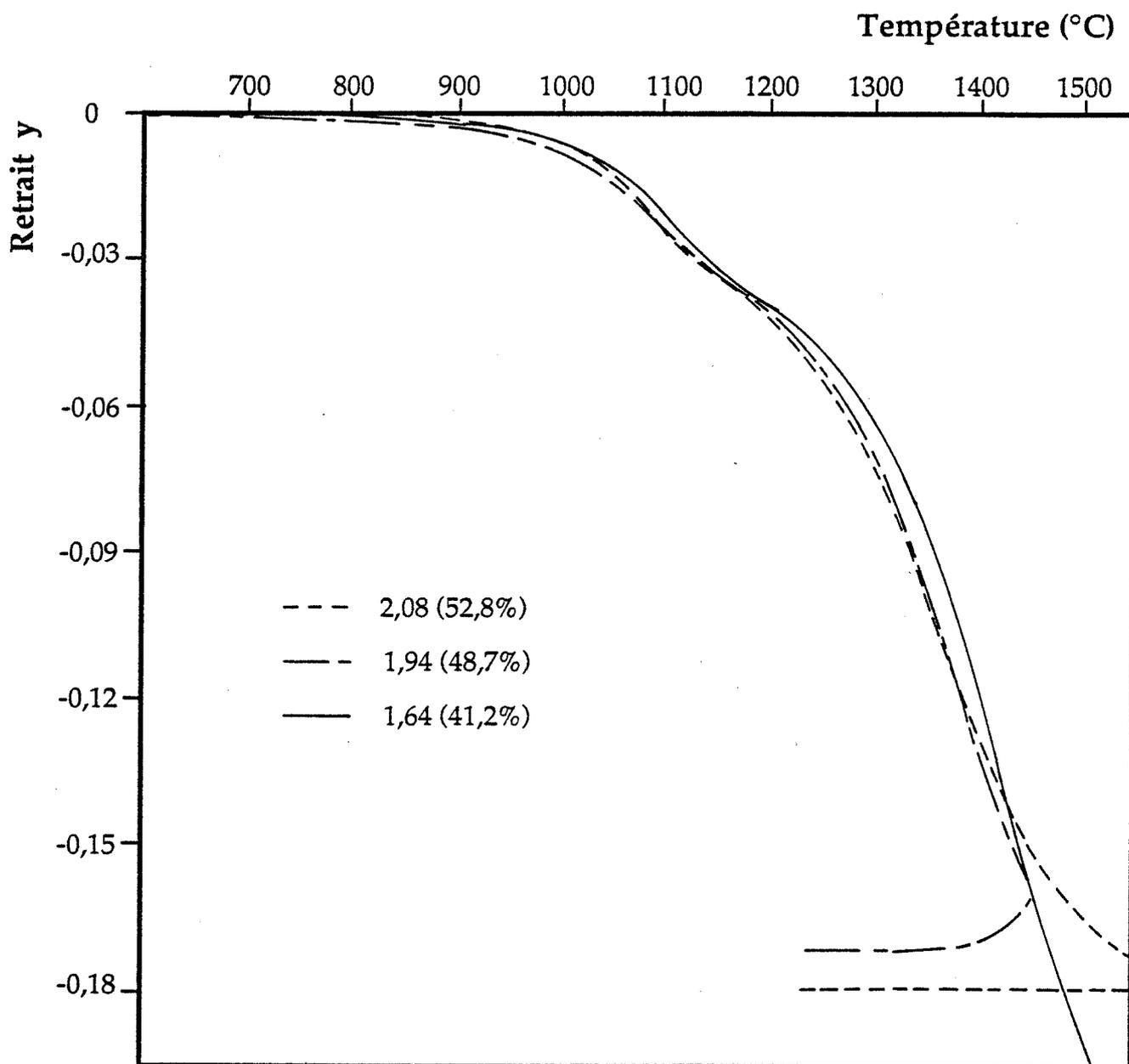
Annexe I.1 - Influence de la vitesse de chauffage sur le comportement dilatométrique de l'alumine A25Z (densité à vert : 1,94).

ALUMINE A25Z



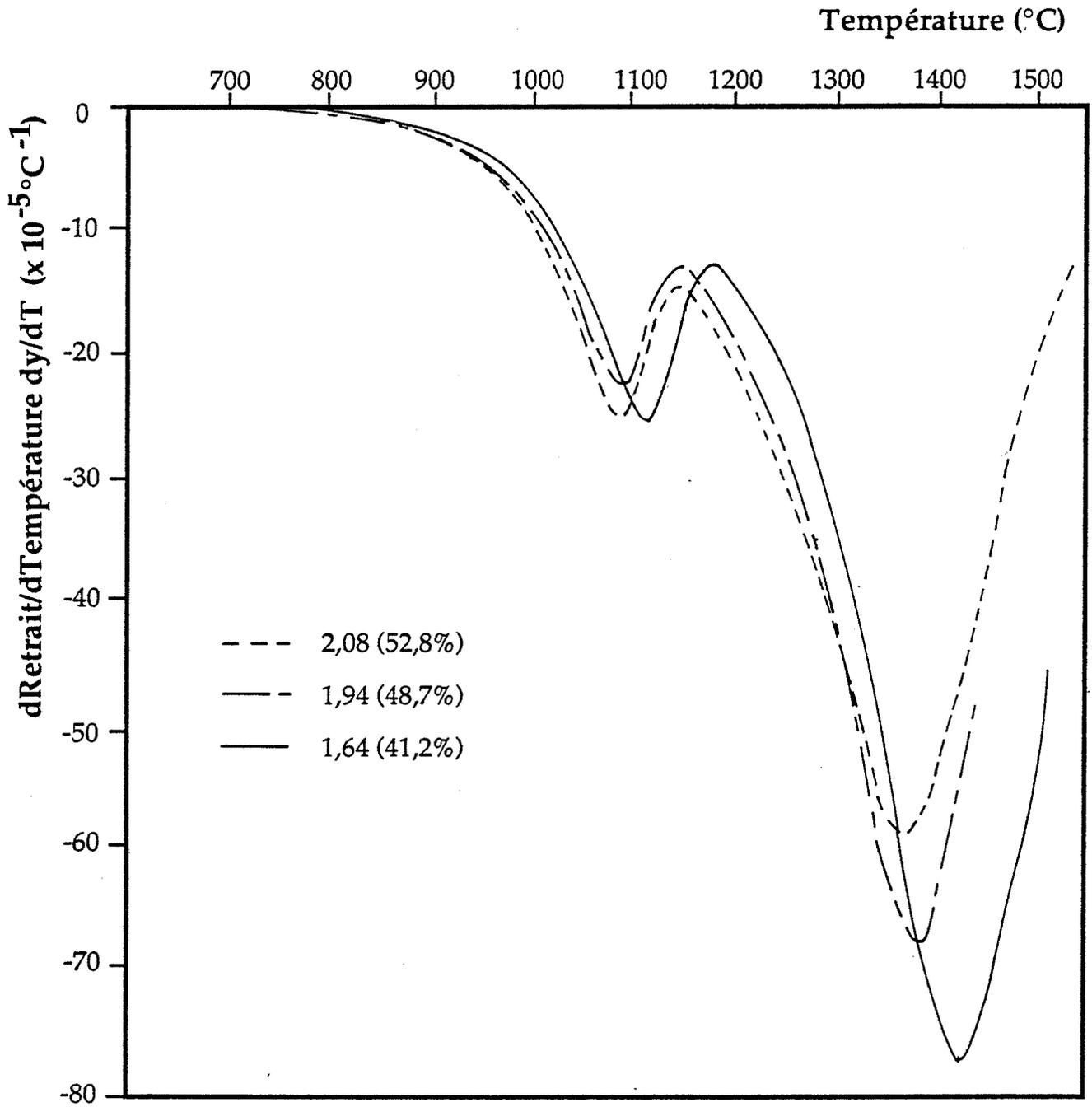
Annexe I.2 - Influence de la vitesse de chauffage sur le comportement dilatométrique de l'alumine A25Z (densité à vert : 1,94).

ALUMINE A25Z



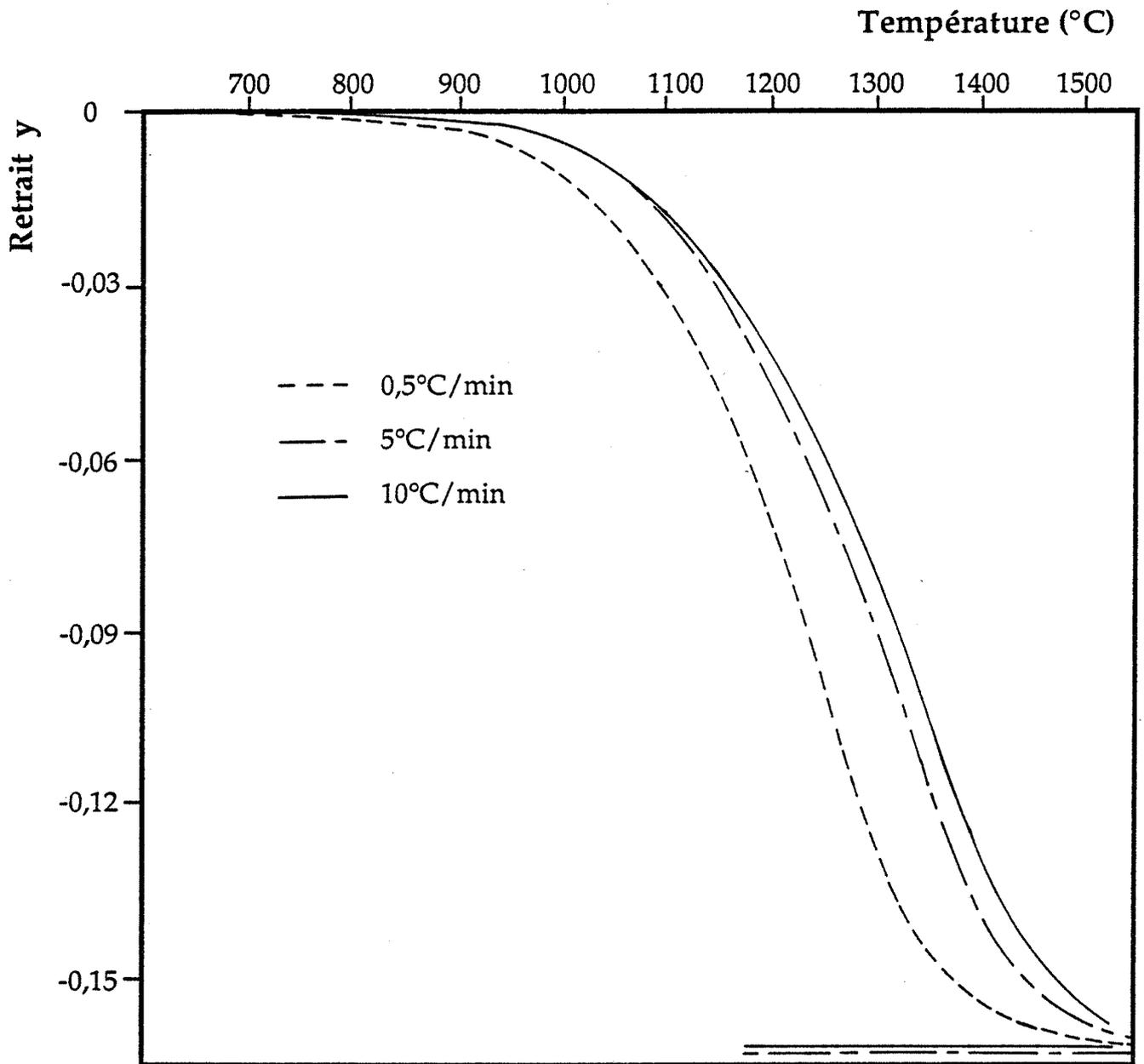
Annexe II.1 - Influence de la densité à vert sur le comportement dilatométrique de l'alumine A25Z (5°C/min).

ALUMINE A25Z



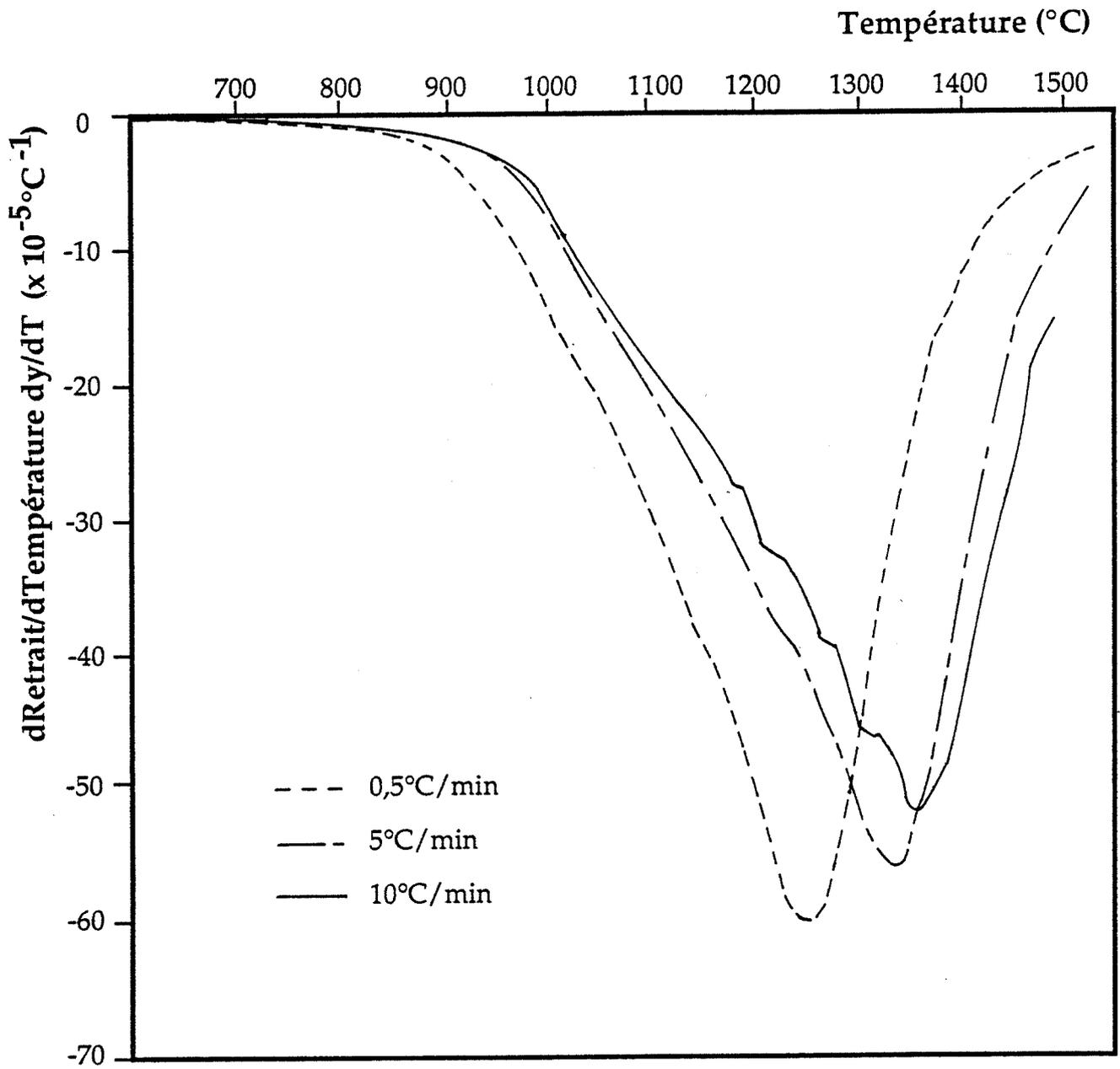
Annexe II.2 - Influence de la densité à vert sur le comportement dilatométrique de l'alumine A25Z (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$).

ALUMINE SM8



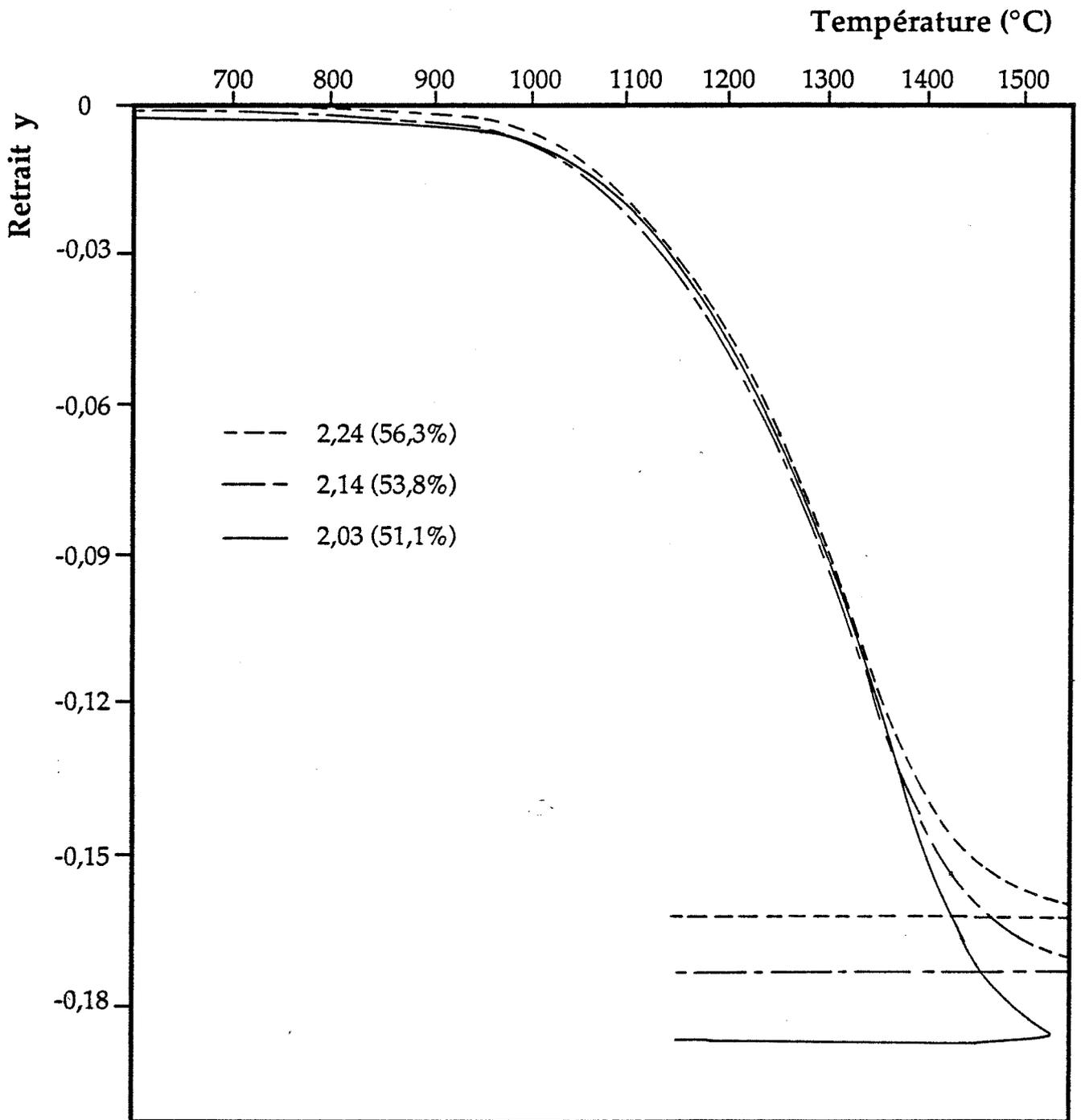
Annexe III.1 - Influence de la vitesse de chauffage sur le comportement dilatométrique de l'alumine SM8 (densité à vert : 2,20).

ALUMINE SM8



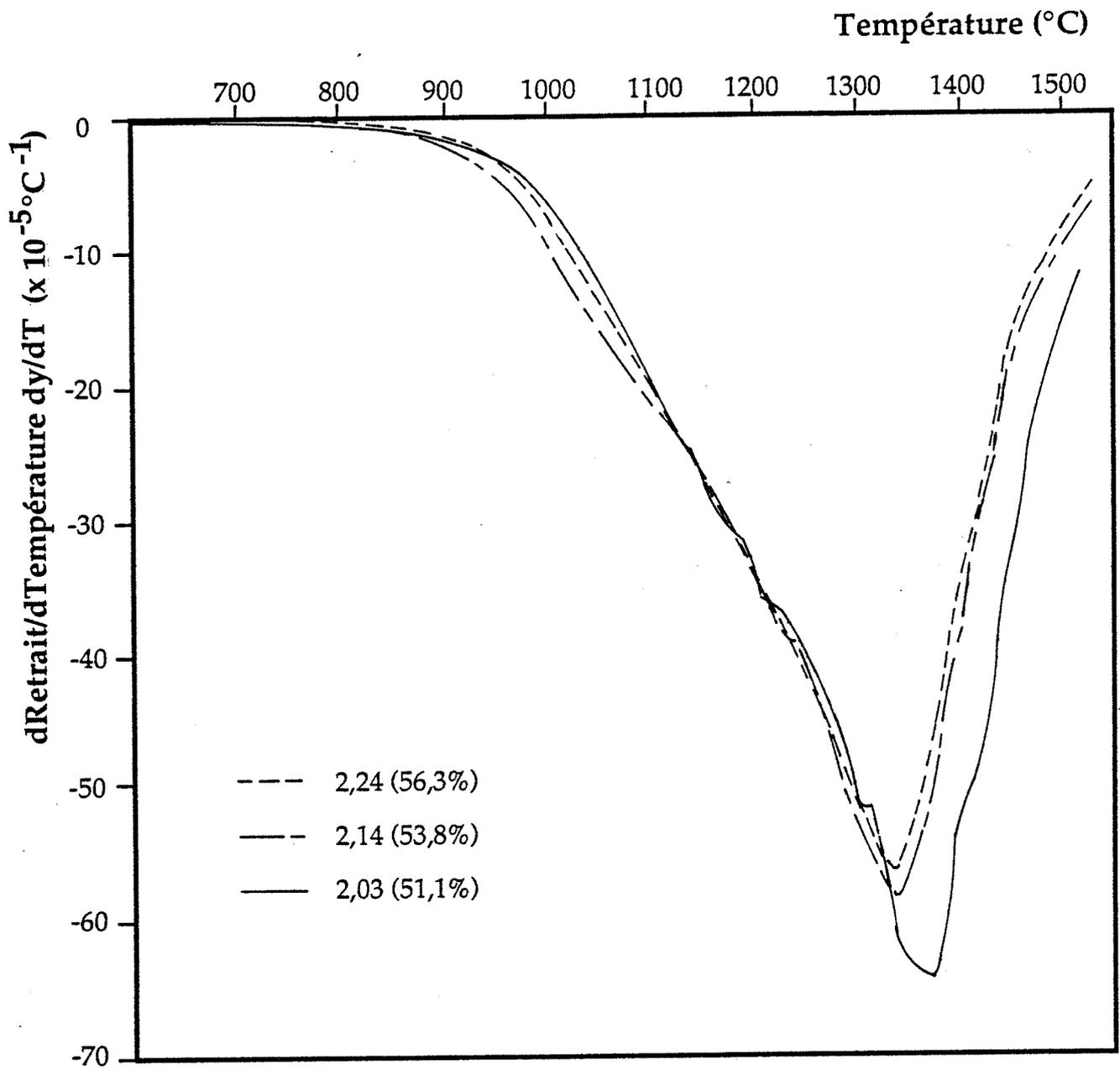
Annexe III.2 - Influence de la vitesse de chauffage sur le comportement dilatométrique de l'alumine SM8 (densité à vert : 2,20).

ALUMINE SM8



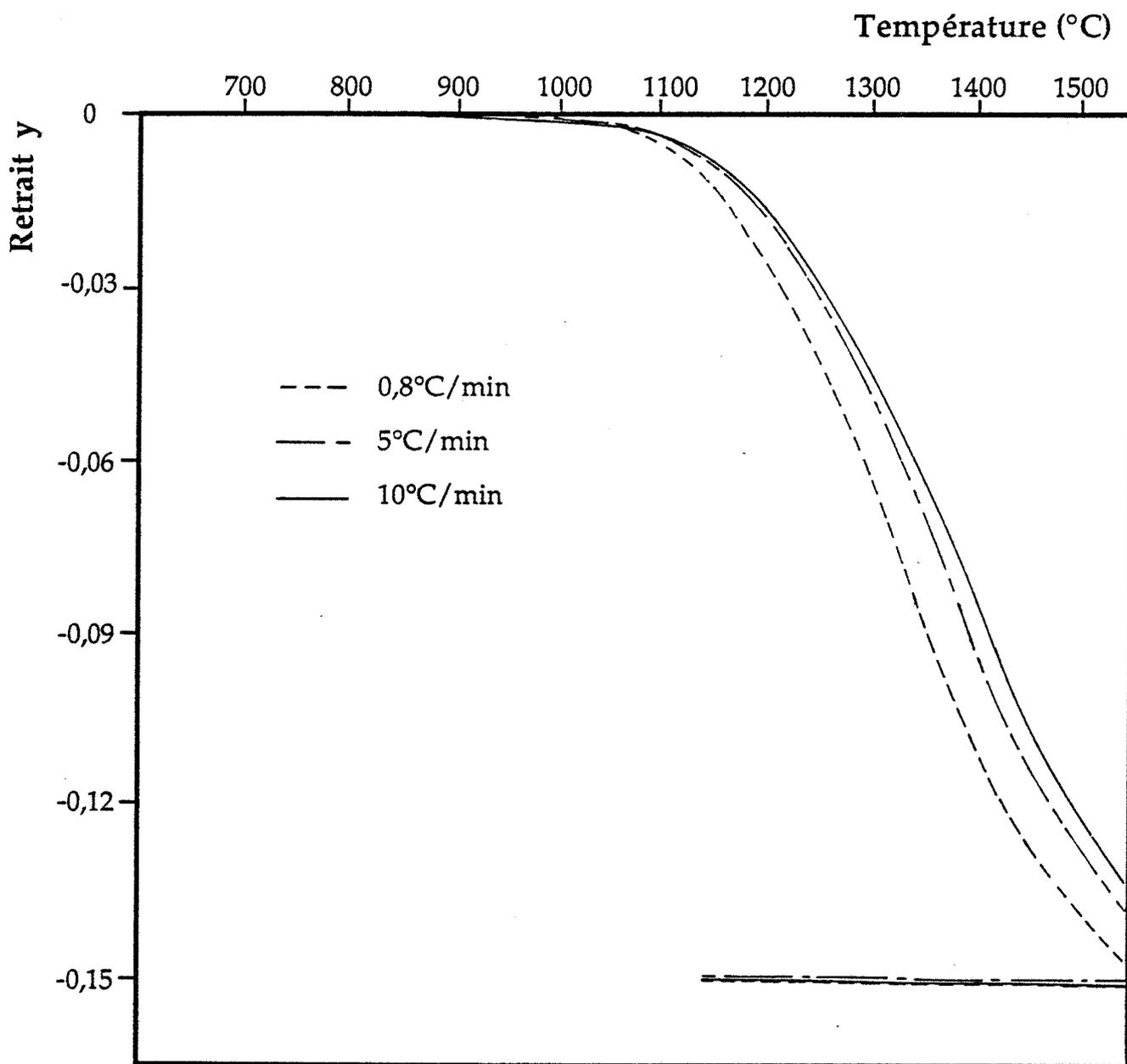
Annexe IV.1 - Influence de la densité à vert sur le comportement dilatométrique de l'alumine SM8 (5°C/min).

ALUMINE SM8



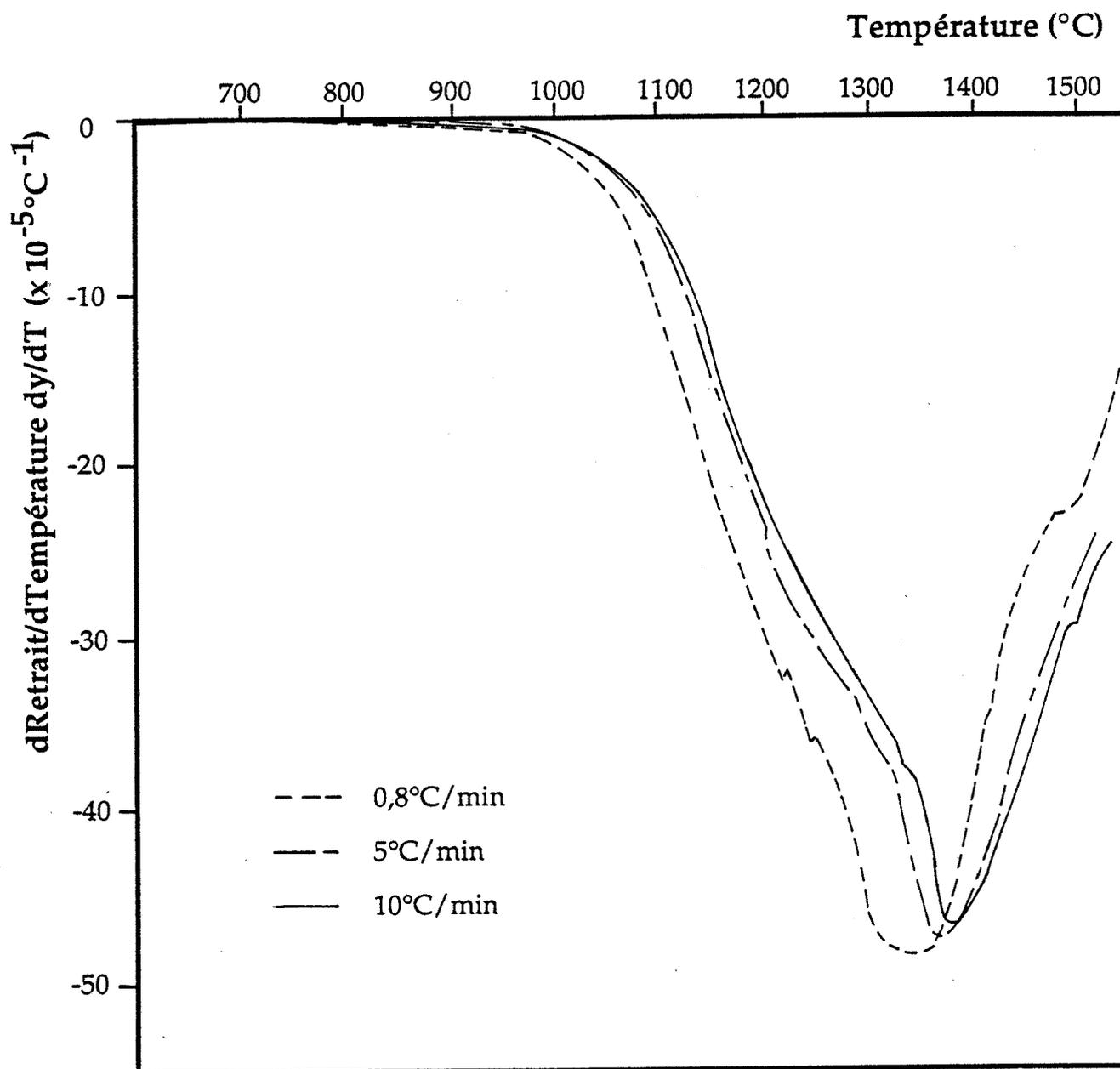
Annexe IV.2 - Influence de la densité à vert sur le comportement dilatométrique de l'alumine SM8 (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$).

ALUMINE XA1000SG



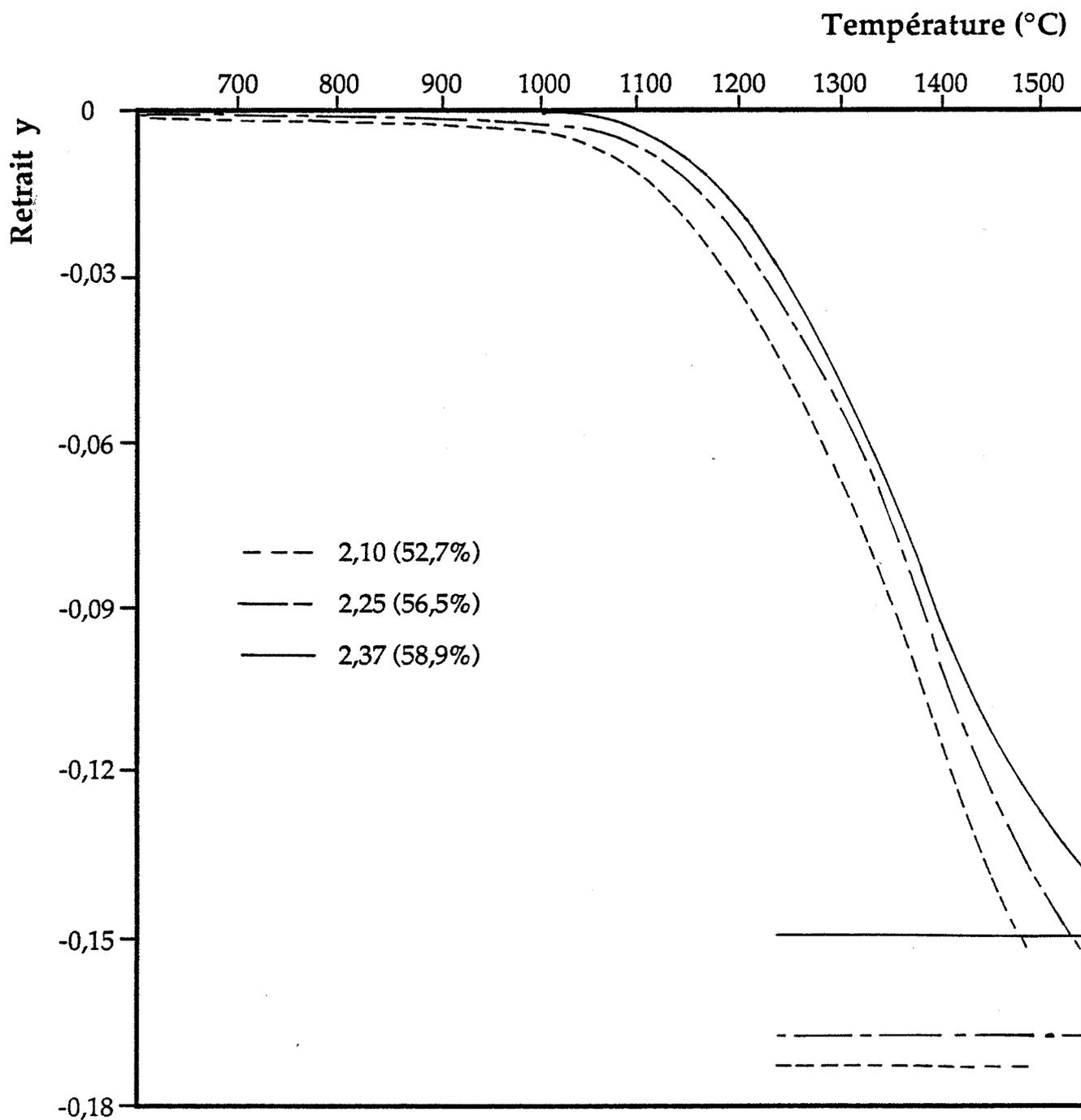
Annexe V.1 - Influence de la vitesse de chauffage sur le comportement dilatométrique de l'alumine XA1000SG (densité à vert : 2,35).

ALUMINE XA1000SG



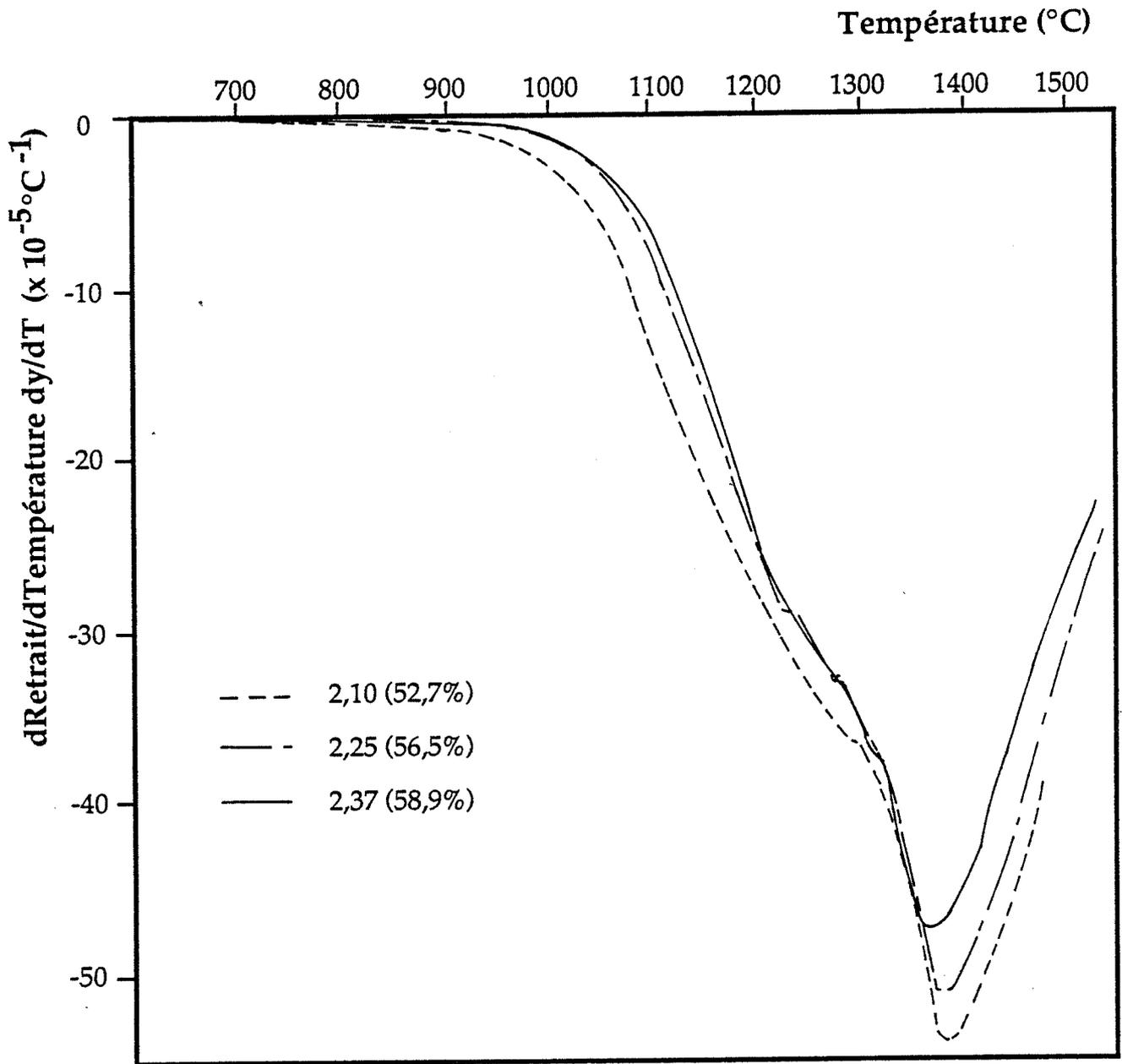
Annexe V.2 - Influence de la vitesse de chauffage sur le comportement dilatométrique de l'alumine XA1000SG (densité à vert : 2,35).

ALUMINE XA1000SG



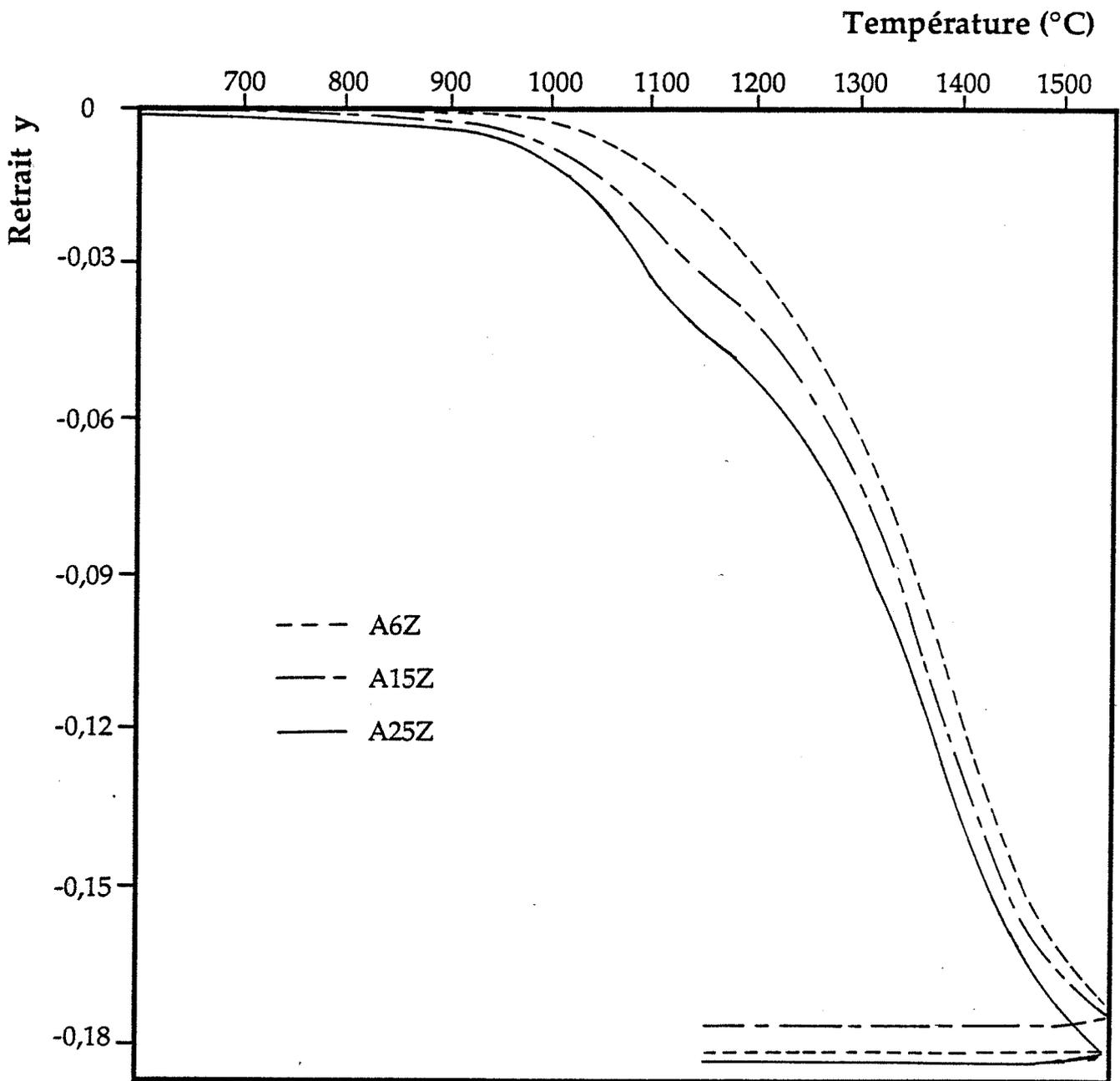
Annexe VI.1 - Influence de la densité à vert sur le comportement dilatométrique de l'alumine XA1000SG (5°C/min).

ALUMINE XA1000SG



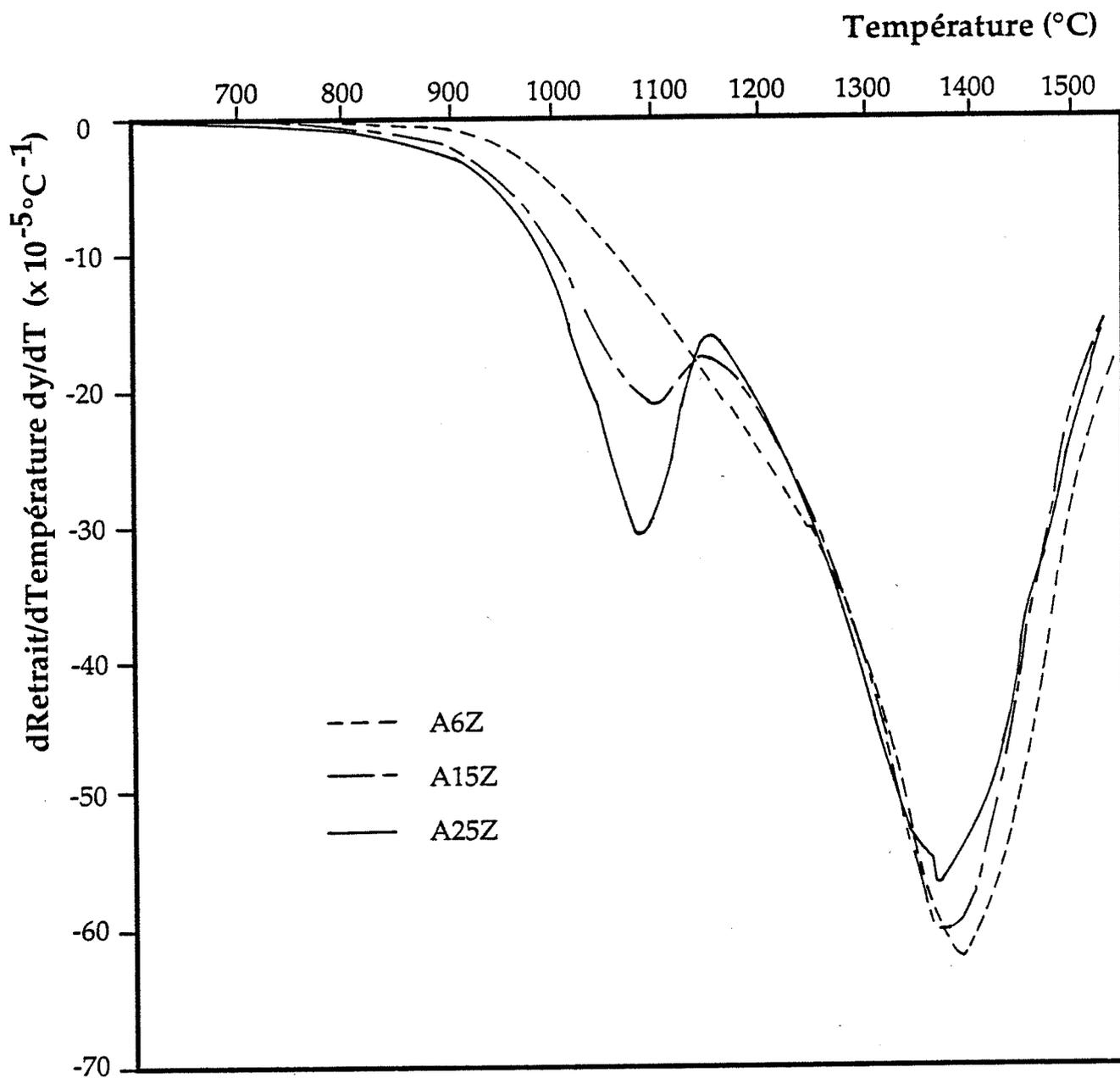
Annexe VI.2 - Influence de la densité à vert sur le comportement dilatométrique de l'alumine XA1000SG (5°C/min).

ALUMINES EXAL



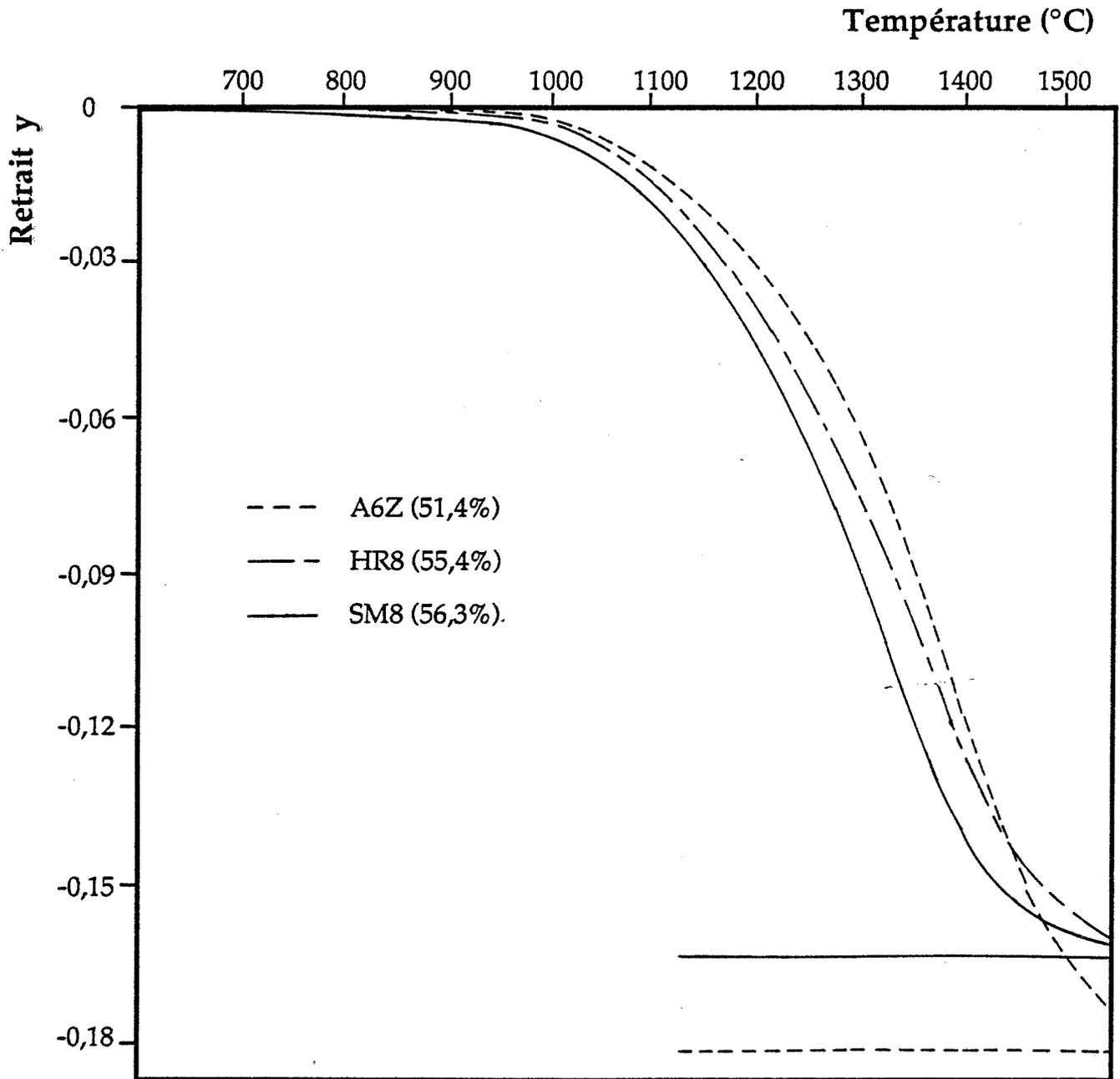
Annexe VII.1 - Influence de la teneur en phase γ sur le comportement dilatométrique des aluminés Exal (5°C/min, densité à vert : 2,05).

ALUMINES EXAL



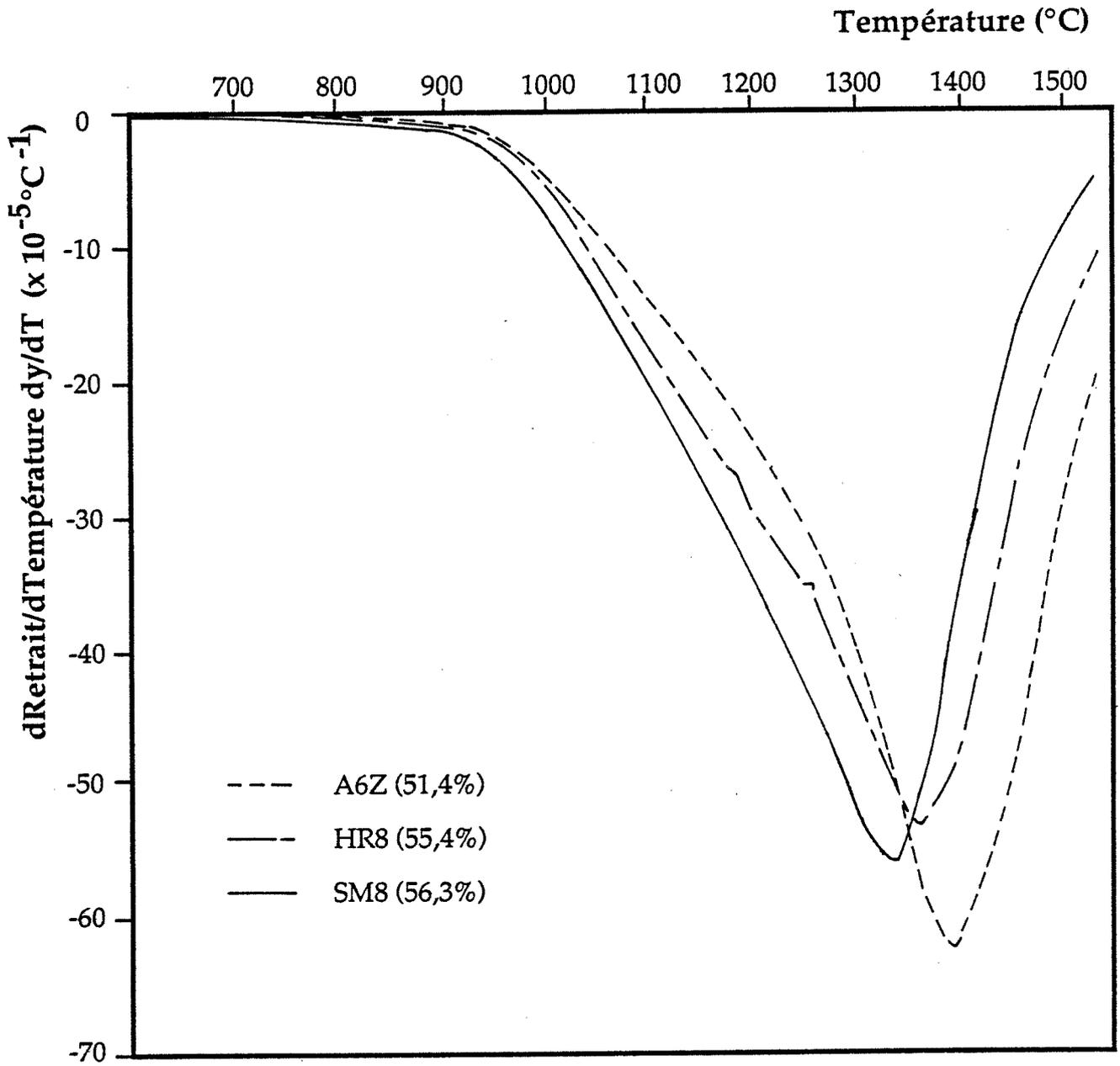
Annexe VII.2 - Influence de la teneur en phase γ sur le comportement dilatométrique des aluminés Exal ($5^\circ\text{C}/\text{min}$, densité à vert : 2,05).

ALUMINES EXAL



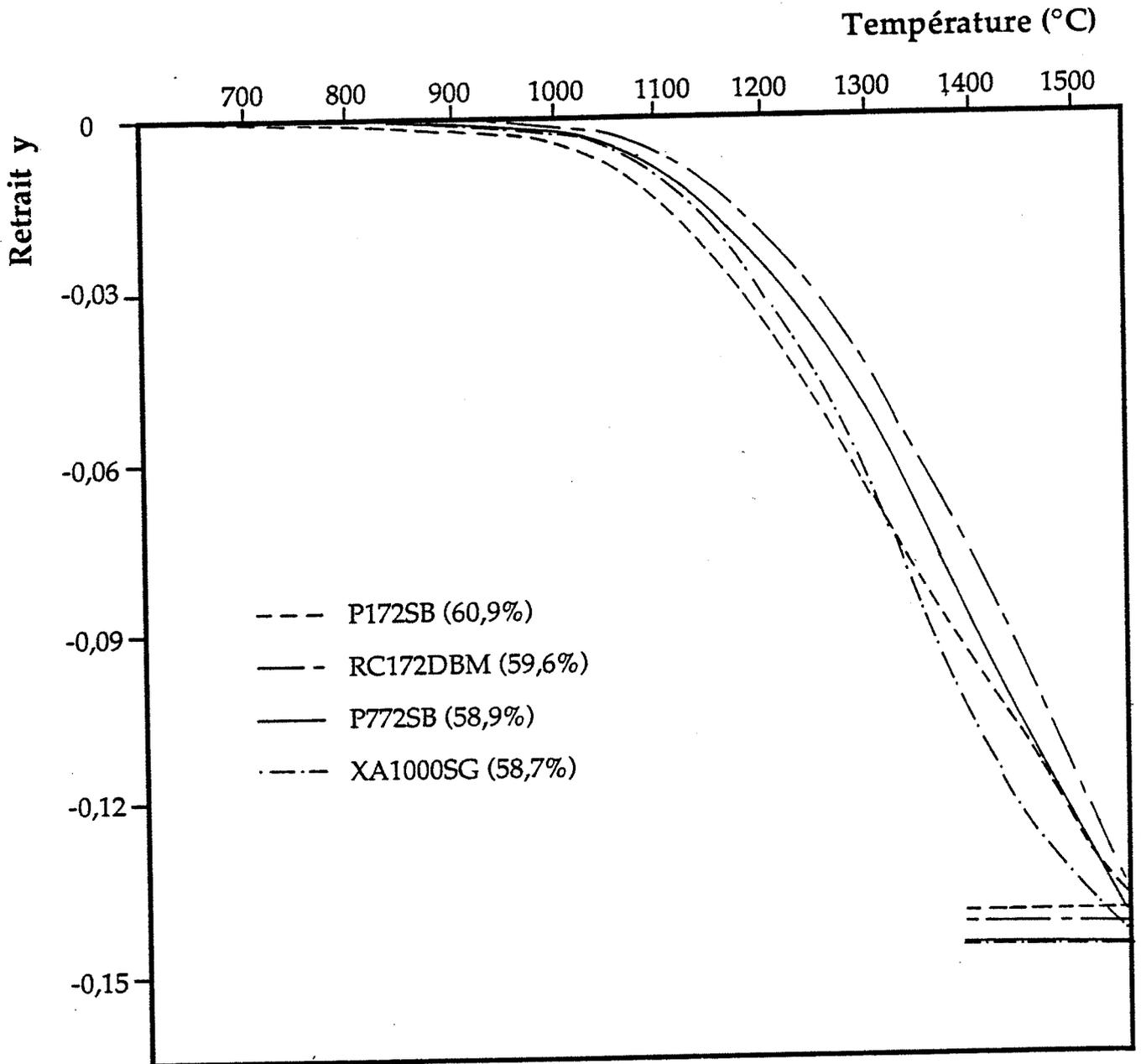
Annexe VIII.1 - Comportement dilatométrique des aluminés Exal comprimées à 400 MPa (5°C/min), leur densité à vert est indiquée entre parenthèses .

ALUMINES EXAL



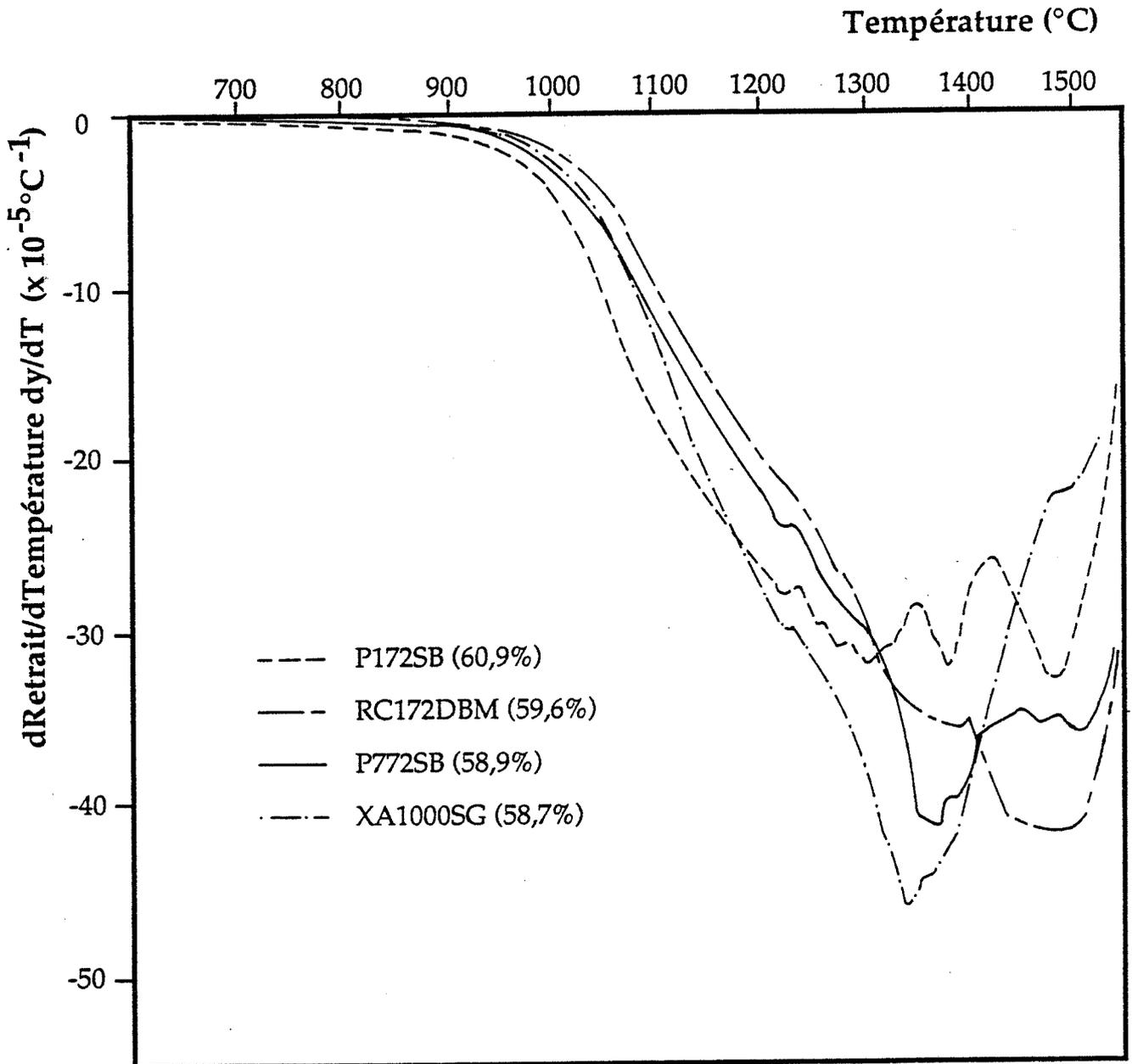
Annexe VIII.2 - Comportement dilatométrique des alumines Exal comprimées à 400 MPa (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$), leur densité à vert est indiquée entre parenthèses .

ALUMINES BAYER



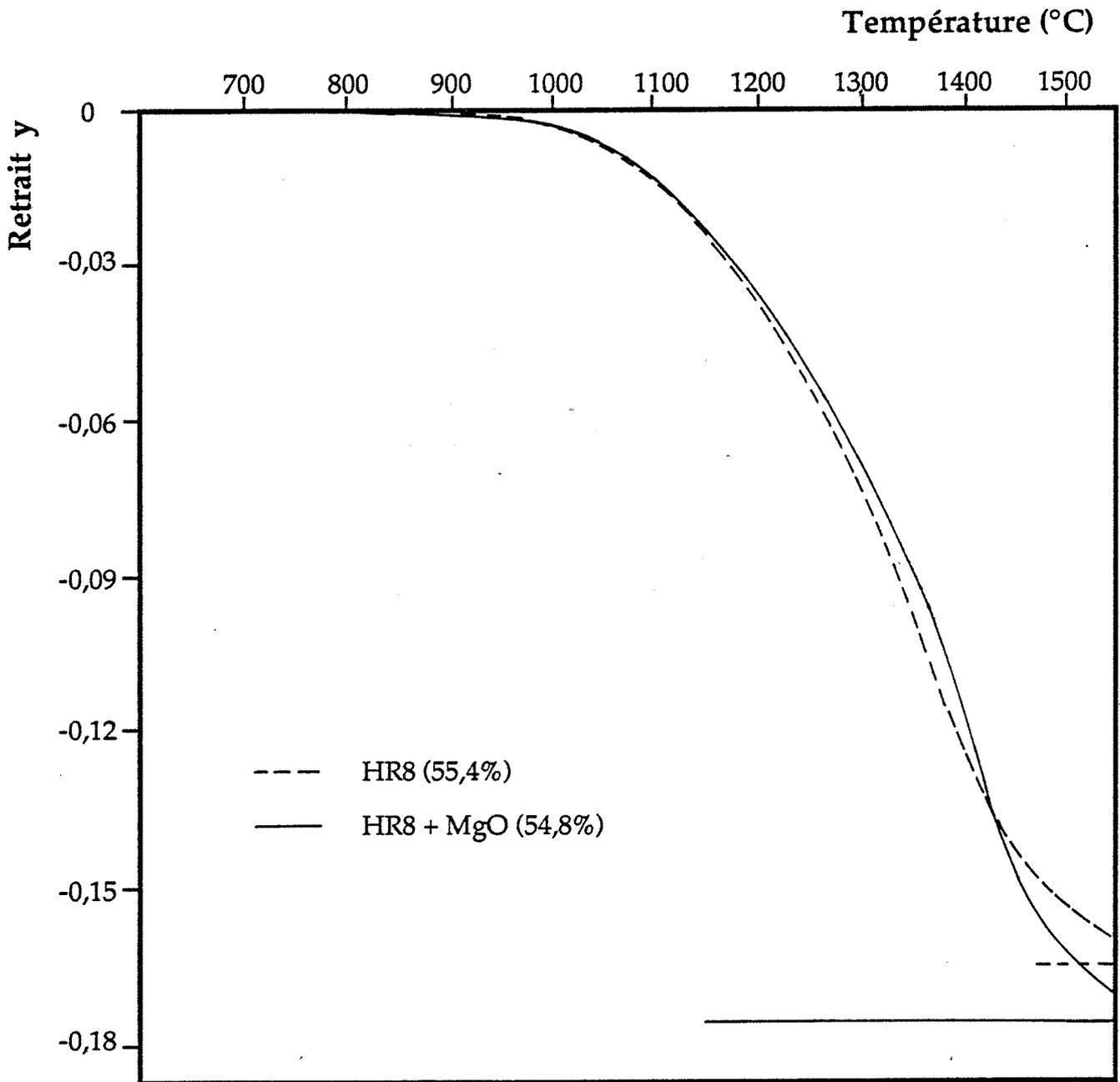
Annexe IX.1 - Comportement dilatométrique des aluminés Bayer comprimées à 400 MPa (1,4°C/min). La densité à vert des compacts est indiquée entre parenthèses.

ALUMINES BAYER



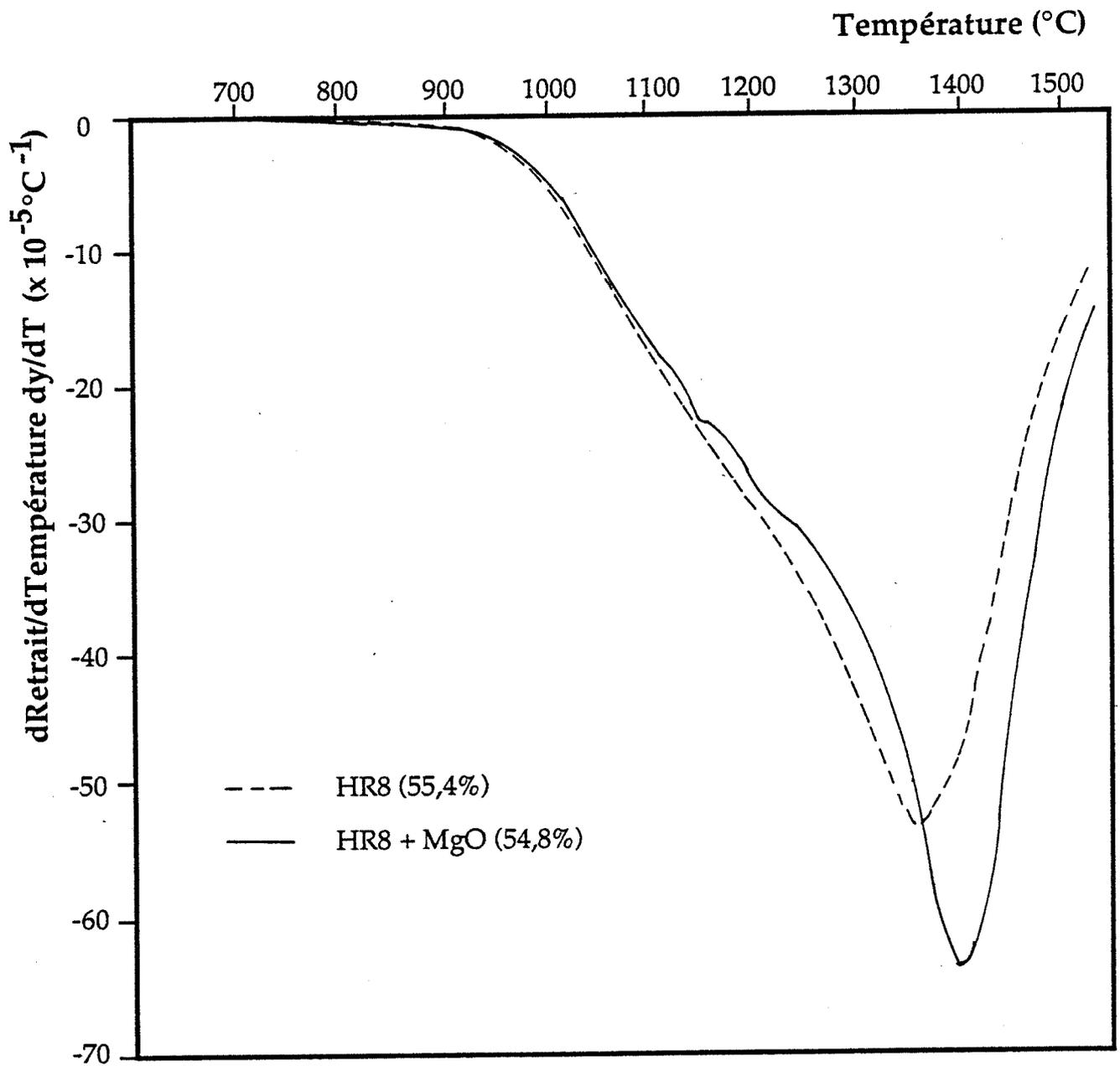
Annexe IX.2 - Comportement dilatométrique des alumines Bayer comprimées à 400 MPa (1,4 $^\circ\text{C}/\text{min}$). La densité à vert des compacts est indiquée entre parenthèses.

ALUMINE HR8



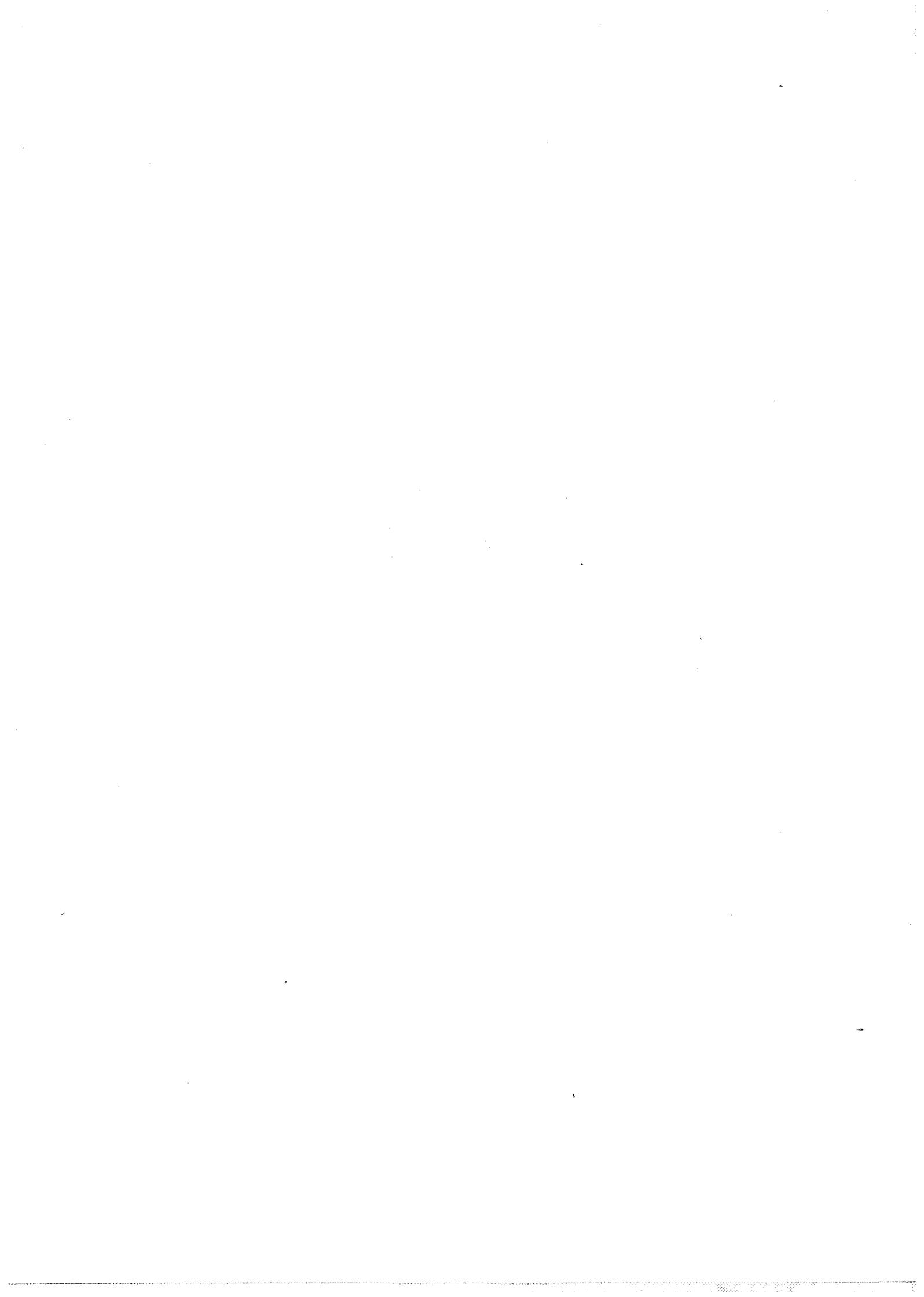
Annexe X.1 - Influence de l'ajout de MgO sur le comportement dilatométrique de l'alumine HR8 (5°C/min). La densité à vert des compacts est indiquée entre parenthèses .

ALUMINE HR8



Annexe X.2 - Influence de l'ajout de MgO sur le comportement dilatométrique de l'alumine HR8 (5°C/min). La densité à vert des compacts est indiquée entre parenthèses .

Références bibliographiques



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BAD76 : BADKAR P. A., BAILEY J. E., "The mechanism of Simultaneous Sintering and Phase Transformation in Alumina", J. Mater. Sci., 11, (1976), 1794-806.
- BAG70 : BAGLEY R. D., CUTLER I. B., JOHNSON D. L., "Effect of TiO₂ on Initial Sintering of Al₂O₃", J. Am. Ceram. Soc., 53 [3], (1970), 136-41.
- BAI85 : BAIK S., FOWLER D. E., BLAKELY J. M., RAJ R., "Segregation of Mg to the (0001) Surface of Doped Sapphire", J. Am. Ceram. Soc., 68 [5], (1985), 281-6.
- BAN68a : BANNISTER M.J., "Shape Sensitivity of Initial Sintering Equations", J. Am. Ceram. Soc., 51 [10], (1968), 548-53.
- BAN68b : BANNISTER M.J., "Sintering and Crystallite Growth in Thoria Gel", Tech. Rept. AAEC/TM464, (1968).
- BAR82 : BARRINGER E. A., BOWEN H. K., "Formation, Packing, and Sintering of Monodisperse TiO₂ Powders", J. Am. Ceram. Soc., 65 [12], (1982), C-199-C-201.
- BAT89 : BATEMAN C. A., BENNISON S. J., HARMER M. P., "Mechanism for the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing Small Amounts of a Liquid-Phase", J. Am. Ceram. Soc., 72 [7], (1989), 1241-4.
- BEN83 : BENNISON S. J., HARMER M. P., "Effect of MgO Solute on the Kinetics of Grain Growth", J. Am. Ceram. Soc., 66 [5], (1983), C-90-C-92.
- BEN85 : BENNISON S. J., HARMER M. P., "Grain-Growth Kinetics for Alumina in the Absence of a Liquid-Phase", J. Am. Ceram. Soc., 68 [11], (1985), C-22-C-24.
- BEN85b : BENNISON S. J., HARMER M. P., "Swelling of Hot-Pressed Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 68 [11], (1985), 591-7.
- BER86 : BERRY K. A., HARMER M.P., "Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al₂O₃", J. Am. Ceram. Soc., 69 [2], (1986), 143-9.

- BER89 : BERNACHE-ASSOLANT D., GAUTHIER G., DERIU P., "Réarrangement des Grains au cours du Frittage d'une Poudre Agglomérée", J. Chim. Phys., 86, (1989), 1343-67.
- BOS89 : BOS A., DEN EXTER P., WINNUBST A. J. A., DOESBURG E. B. M., BURGGRAAF A. J., VERINGA H. J., "The Production of Fine-Grained Pure Alumina and Zirconia-Alumina Composites", Euro-Ceramics, Vol.1, ed. Elsevier Applied Science, Londres et New York, (1989), 1.94-1.98.
- BRO82 : BROOK R. J., "Fabrication Principles for the Production of Ceramics with Superior Mechanical Properties", Proc. Br. Ceram. Soc., 32, (1982), 7-24.
- BRO88 : BRODHAG C., THEVENOT F., "Progress in Hot-Pressing : Transitory Phenomena during Temperature Changes", Ceramic Transactions, Vol. 1, American Ceramic Society Inc., (1988), 947-54.
- BRO89 : BRODHAG C., BACH J. P., THEVENOT F., DELETTER M., "Microstructure of Zirconia-toughened Alumina Obtained Through Different Precursor Routes", Mater. Sci. and Eng., A109, (1989), 53-9.
- BRU62 : BRUCH C. A., "Sintering Kinetics for the High Density Alumina Process", Ceramic Bulletin, 41 [12], (1962), 799-806.
- BUR73 : BURKE J. E., ROSOLOWSKI J. H., "Sintering", Report n°73 CRD 628, Technical Information Series General Electric, sept. 1973.
- BUR80 : BURKE J. E., LAY K. W., PROCHAZKA S., "The Effect of MgO on the Mobility of Grain Boundaries and Pores in Aluminum Oxides", Mat. Sci. Res., 13, (1980), 417-25.
- BUR85 : BURTIN P., "Transformation des Alumines de Transition en Alumine Alpha , Influence d'Eléments Etrangers sur la Stabilité des Alumines", Thèse n° 48 C. I., Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne, (1985).
- BUR87 : BURTIN P., "Influence of surface Area and additives on the Thermal Stability of Transition Alumina Catalyst Supports. I : Kinetic Data", Applied Catalysis, 34, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1987), 225-38.
- CAB50 : CABRERA N., Trans. Am. Inst. Min. Metall. Engrs, 188, (1950), 667.
- CAM88 : CAMERON C. P., RAJ R., "Grain-Growth Transition During Sintering of Colloidally Prepared Alumina Powder Compacts", J. Am. Ceram. Soc., 71 [12], (1988), 1031-35.

- CAN80 : CANNON R. M., RHODES W. H., HEUER A. H., "Plastic Deformation of Fine-Grained Alumina (Al_2O_3) : I, Interface Controlled Diffusional Creep", J. Am. Ceram. Soc., 63, (1980), 46-53.
- CAR78 : CARBONE T. J., REED J. S., "Dependance of Sintering Response with a Constant Rate of Heating on Processing-Related Pore Distribution", Ceramic Bulletin, 57 [8], (1978), 748-55.
- CAS90 : CASTEL B., "Les Alumines et leurs Applications", Techno-Nathan, (1990).
- CIZ68 : CIZERON G., "Le frittage sous son aspect physico-chimique", L'industrie céramique, 611, (1968), 713-29.
- CIZ74 : CIZERON G., DESSIEUX R., BARREAU G., "Processus Fondamentaux du Frittage en Phase Solide. Transposition aux cas d'Agglomérés", Séminaires Chim. Etat Sol., tome 8, Masson et Cie S.A., Paris, (1974), 73-89.
- COB58 : COBLE R. L., "Initial Sintering of Alumina and Hematite", J. Am. Ceram. Soc., 41, (1958), 55-62.
- COB61a : COBLE R. L., "Sintering Crystalline Solids. I, Intermediate and Final State Diffusion Models", J. Appl. Phys., 32 [5], (1961), 787-92.
- COB61b : COBLE R. L., "Sintering Crystalline Solids. II, Experimental Test Of Diffusion Models in Powder Compacts", J. Appl. Phys., 32 [5], (1961), 793-9.
- COB62 : COBLE R. L., "Sintering Alumina : Effect of Atmospheres", J. Am. Ceram. Soc., 45 [3], (1962), 123-7.
- COH84 : COHEN A., VAN DER MERWE C. P., KINGON A. I., "Effect of MgO Dopant Dispersing Method on Density and Microstructure of Alumina Ceramics", Advances in Ceramics, Vol. 10, (1984), 780-90.
- DAU88 : DAUZAT M., PIJOLAT M., SOUSTELLE M., "Influence of the Simultaneous Addition of Magnesium and Zirconium Cations on the Gamma-Theta-Alpha Transformation in Alumina", Science of Ceramics, Vol. 14, The Institute of Ceramics, Shelton, (1988), 491-5.
- DAU89 : DAUZAT M., "Evolution Thermique des Alumines de Transition. Modélisation", Thèse n° CD 28, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne, (1989).

- DER 91 : DERIU P., BERNACHE-ASSOLANT D., "Agglomérats et Agrégats de Nitrure d'Aluminium, Morphologie et Compressibilité", Rev. Int. Hautes Tempér. Réfrac., Fr., 27, (1991), 27-42.
- DIM83 : DiMILIA R. A., REED J. S., "Dependence of Compaction on the Glass Transition Temperature on the Binder Phase", Ceramic Bulletin, 62 [4], (1983), 484-8.
- DIS89 : DISTLER W., TOMANDL G., KOHL R., STIEGELSCHMITT A., "Processing of ZrO₂ Ceramics from Spherical Powders Obtained by Sol-Gel Process", Euro-Ceramics, Vol.1, Elsevier Applied Science, Londres et New York, (1989), 1.160-1.165.
- DOG86 : DOGAN F., ROOSEN A., HAUSNER H., "Agglomerate Formation, Compact Characteristics and Sintering Behaviour of Ceramic Powders", Journal de physique, Colloque C1, Vol. 47, (1986), C1-231-C1-235.
- DOR84 : DÖRRE E., HÜBNER H., Alumina, Processing, Properties, and Applications, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, (1984).
- DUB89 : DUBOIS B., CABANNES F., RUFFIER D., ODIER P., "Processing and Sintering Behaviour of 3Y-TZP prepared by a Spray Pyrolysis Method", Euro-Ceramics, Vol.1, ed. Elsevier Applied Science, Londres et New York, (1989), 1.431-1.435.
- DUR89 : DURAN P., RECIO P., JURADO J. R., PASCUAL C., MOURE C., "Preparation, Sintering, and Properties of Translucent Er₂O₃ - Doped Tetragonal Zirconia", J. Am. Ceram. Soc., 72 [11], (1989), 2088-93.
- DYN82 : F.W. DYNYS, J.W. HALLORAN, "Alpha Alumina Formation in Alum-Derived Gamma Alumina", J.Am.Ceram.Soc., 65 (9), (1982), 442-8.
- DYN83 : DYNYS F. W., HALLORAN J. W., "Compaction of Aggregated Alumina Powder", J. Am. Ceram. Soc., 66 [9], (1983), 655-9.
- DYN84a : DYNYS F. W., HALLORAN J. W., "Influence of Aggregates on Sintering", J. Am. Ceram. Soc., 67 [9], (1984), 596-601.
- DYN84b : DYNYS F. W., HALLORAN J. W., "Alpha Alumina Formation in Al₂O₃ Gels", Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, John Wiley & Sons, (1984), 142-51.

- ELH88 : EL-HOUTE S., M. EL-SAYED A., "Shrinkage Thermal Analysis (STA) for Characterizing the Sintering Behavior of Powder Compacts", Powder Metallurgy International, 20 [4], (1988), 20-2.
- ELS83 : EL SAYED ALI M., TOFT SØRENSEN O., MERIANI S., "Dilatometric Sintering Studies on Ceria - Zirconia Powders", Sciences of Ceramics, Vol. 12, (1983), 355-60.
- ENG70 : ENGELHARDT G., THÜMMLER F., "Kriechuntersuchungen unter 4-Punkt-Biegebeanspruchung bei hohen Temperaturen, II. Messungen an polykristallinem Aluminiumoxid", Ber. Dt. Keram. Ges., 47, (1970), 571-7.
- EVA82 : EVANS A. G., "Considerations of Inhomogeneity Effects in Sintering", J. Am. Ceram. Soc., 65 [10], (1982), 497-501.
- FIL87 : FILLIT R., HOMERIN P., SCHAFER J., BRUYAS H., THEVENOT F., "Quantitative XRD Analysis of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics, J. Mater. Sci., 22, (1987), 3566-70.
- FOL61 : FOLWEILER R. C., "Crep Behavior of Pore-Free Polycrystalline Aluminum Oxide", J. Appl. Phys., 32, (1961), 773-8.
- FRE45 : FRENKEL J., J. Phys. USSR, 9, (1945), 385.
- FUE76 : FUERSTENAU D.W., RAGHAVAN S., "Some Aspects of the Thermodynamics of Flotation", Flotation A.M. Gaudin, Memorial Volume, Vol.1, ed. AIME Inc., New York, (1976), 21-65.
- FUL53 : FULLMAN R. L., "Measurement of Particle Sizes in Opaque Bodies", Trans. AIME, Journal of Metals, (1953), 447-52.
- GAR65 : GARVIE R. C., "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", J. Phys. Chim., 69 [4], 1965, 1238-43.
- GAT85 : GATTUSO T. R., BOWEN H. K., "Processing of Narrow Size Distribution Alumina", Advances in Ceramics, Vol. 10, (1985), 644-50.
- GEN87 : GENUIST C., "Frittage et Maitrise de la Microstructure : Analyse d'un Modèle Théorique par Dilatométrie, Influence de la Définition du Cycle Thermique sur les Mécanismes de Transport et sur l'Evolution de la Microstructure", Thèse n° 148, Université de Rennes I, (1987).
- GEN88 : GENUIST C., HAUSSONNE J. M., "Sintering and Control Microstructure : Theoretical Models and Definition of the Sintering Schedule", Science of Ceramics, Vol. 14, The Institute of Ceramics, Shelton, (1988), 279-84.

- HAR89 : HARBACH F., NEEFF R., NIENBURG H., WEILER L., "Homogeneous Ceramic Components from Colloidal Suspensions", Ceramic Powder Processing Science, Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln, (1989), 609-16.
- HAU83 : HAUSSONNE J. M., SCHAEPELYNCK L., "Le début du Frittage d'une Céramique : Théories Existantes Exploitées au travers d'Analyses Dilatométriques", L'industrie Céramique, 772, (1983), 328-33.
- HEU70 : HEUER A. H., CANNON R. M., TIGHE N. J., "Plastic Deformation in Fine-Grain Ceramics", Ultrafine-Grain Ceramics, Syracuse University Press, New York, (1970), 339-65.
- HEU79 : HEUER A. H., "The Role of MgO in the Sintering of Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 62 [5-6], (1979), 317-8.
- HOM87 : HOMERIN P., "Préparation et caractérisation de matériaux céramiques à base d'alumine renforcés par une dispersion de zircone", Thèse N° 87ISAL0041, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (1987).
- HSU86 : HSUEH C.-H., EVANS A. G., McMEEKING R. M., "Influence of Multiple Heterogeneities on Sintering Rates", J. Am. Ceram. Soc., 69 [4], (1986), C1-64-C1-66.
- HWA87 : HWANG C.-S., NAKAGAWA Z., SUNG T.-H., OHYA Y., HAMANO K., "Effect of TiO₂ on the Initial Sintering of Al₂O₃", Report of the Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, n°12, (1987), 93-102.
- IKE78 : IKEGAMI T., TSUTSUMI M., MATSUDA S. I., SHIRASAKI S. I., SUZUKI H., "A Model of Densification with Simultaneous Grain Growth, J. Appl. Phys., 49 [7], (1978), 4238-41.
- IKE87 : IKEGAMI T., "Microstructural Development during Intermediate and Final Stage Sintering", Acta Metall., 35 [3], (1987), 667-75.
- IKE88 : IKEGAMI T., "An Apparent Sintering Mechanism Depending on the Fabrication History of a Powder", Nippon Seramikkusu Gakujutsu Ronbunshi, 96 [10], (1988), 1037-9.
- IKE89 : IKEGAMI T., "A Model for Initial Sintering of Sinterable Al₂O₃", Nippon Seramikkusu Gakujutsu Ronbunshi, 97 [7], (1989), 767-70.
- INA90 : INADA S., KIMURA T., YAMAGUCHI T., Ceramics International, 16, (1990), 369-70.

- JEB90 : JEBROUNI M., "Elaboration de zircons et de dispersions alumine-zircone par réaction dans les sels fondus et caractérisation", Thèse N° 169-90, Université Claude Bernard-Lyon I, (1990).
- JOH63a : JOHNSON D. L., CUTLER I. B., "Diffusion Sintering : I, Initial Stage Sintering Models and their Application to Shrinkage of Powder Compacts", J. Am. Ceram. Soc., 46, (1963), 545-50.
- JOH63b : JOHNSON D. L., CUTLER I. B., "Diffusion Sintering : I, Initial Stage Sintering of Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 46, (1963), 541-45.
- JOH64 : JOHNSON D. L., CLARKE T. M., "Grain Boundary and Volume Diffusion in the Sintering of Silver", Acta Met., 12, (1964), 1173-9.
- JOH69 : JOHNSON D. L., "New Method of Obtaining Volume, Grain-Boundary and Surface Diffusion Coefficient from Sintering Data", J. Appl. Phys., 40, (1969), 192-200.
- JOH70 : JOHNSON D. L., "A General Model for the Intermediate Stage of Sintering", J. Am. Ceram. Soc., 53 [10], (1970), 574-7.
- JOH78 : JOHNSON W. D., COBLE R. L., "A Test of Second-Phase and Impurity -Segregation models for MgO-Enhanced Densification of Sintered Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 61, (1978), 110-4.
- JON90 : JONES L.S., NORMAN C.J., "Dehydration of Hydrous Zirconia with Methanol", J. Am. Ceram. Soc., 71 [4], (1988), C-190-C-191.
- JOR64 : JORGENSEN P. J., WESTBROOK J. H., "Role of Solute Segregation at Grain Boundaries during Final-Stage Sintering of Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 47, (1964), 332-8.
- JOR67 : JORGENSEN P. J., Sintering and Related Phenomena, ed. Gordon & Breach, New York, (1967), 401-22.
- KAL90 : KALISZEWSKI M.S., HEUER A.H., "Alcohol Interaction with Zirconia Powders", J. Am. Ceram. Soc., 73 [6], (1990), 1504-9.
- KAT89 : KATANIC-POPOVIC J., ZEC S., "Influence of Additives on Surface and Structure Stabilization of Gamma Al₂O₃", Euro-Ceramics, Vol.1, ed. Elsevier Applied Science, Londres et New York, (1989), 1.451-1.454.
- KAY87 : KAYSSER W. A., SPRISLER M., HANDWERKER C. A., BLENDALL J. E., "Effect of a Liquid Phase on the Morphology of Grain Growth in Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 70 [5], (1987), 339-43.

- KEL89 : KELLET B.J., LANGE F.F., "Thermodynamics of densification : I, sintering of simple particle arrays, equilibrium configurations, pore stability and shrinkage", J. Am. Ceram. Soc., 72 [5], (1989), 725-34.
- KES65 : KESKI J. R., CUTLER I. B., "Effect of Manganese Oxide on Sintering of Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 48 [12], (1965), 653-4.
- KES68 : KESKI J. R., CUTLER I. B., "Initial Sintering of $Mn_xO-Al_2O_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., 51 [8], (1968), 440-4.
- KIN55 : KINGERY W. D., BERG M., "Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion", J. Appl. Phys., 26, (1955), 1205-12.
- KIN67 : KINGERY W. D., FRANCOIS B., "The Sintering of Crystalline Oxides, I. Interactions Between Grain Boundaries and Pores", (1967), 471-97.
- KNO76 : KNÖZINGER H., "Specific Poisoning and Characterization of Catalytically Active Oxide Surfaces", Advances in Catalysis, Vol. 25, Academic Press, New York, (1976), 184-271.
- KOF72 : KOFSTAD P., Non-stoichiometry, Diffusion and Electrochemical Conduction in Binary Metal Oxides, Wiley and Sons, New York, (1976), 162-4.
- KOO62 : KOOY C., "Anisotropic Exaggerated Grain Growth and Sintering in $MnFe_2O_4$ and $Y_3Fe_5O_{12}$ ", Science of Ceramics, Vol. 1, Academic Press, New York, (1962), 21-34.
- KRE84 : KRELL A., SICKERT G., "Effect of Residual γ -Alumina Powders on Workability and Sintering Behavior as well as Mechanical Properties of Sintered Corundum", Silikattechnik, 35 (7), (1984), 204-7.
- KUC49 : KUCZYNSKI G. C., J. Appl. Phys., 20, (1949), 1160.
- KUC59 : KUCZYNSKI G. C., ABERNETHY L., ALLAN J., "Sintering Mechanisms of Aluminum Oxide", dans : Kinetics of High Temperature Processes, John Wiley and Sons, New York, (1959), 163-72.
- KUC73 : KUCZYNSKI G. C., "Pore Shrinkage and Ostwald Ripening", Mater. Sci. Res. 6, Plenum Press, (1973), 217-24.
- KUM85 : KUMAGAI M., MESSING G. L., "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α -Alumina Seeding", J. Am. Ceram. Soc., 68 [9], (1985) 500-5.

- LAN82 : LANGE F.F., "Transformation Toughening. Part I : Size Effects Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformations", J. Mater. Sci., 17, (1982), 225-34.
- LAN83a : LANGE F. F., "Formation of Crack-like Voids and Agglomerate Mobility due to Differential Sintering", Ceramic Powders, Elsevier scientific Publishing Company, Amsterdam, (1983), 635-49.
- LAN83b : LANGE F. F., DAVIS B. I., "Sinterability of ZrO₂ and Al₂O₃ powders : the Role of Pore Coordination Number", Advances in Ceramics, Vol. 12, (1984), 699-713.
- LAN84 : LANGE F.F., "Sinterability of Agglomerated Powders", J. Am. Ceram. Soc., 67 [2], (1984), 83-9.
- LAN89 : LANGE F.F., KELLETT B.J., "Thermodynamics of densification : II, grain growth in porous compacts and relation to densification, J. Am. Ceram. Soc., 72 [5], (1989), 735-41.
- LUK78 : LUKASIEWICZ S. J., REED J. S., "Character and Compaction Response of Spray-Dried Agglomerates", Ceramic Bulletin, 57 [9], (1978), 798-805.
- MAR75 : MARUYAMA T., KOMATSU W., "Surface Diffusion of Single-Crystal Al₂O₃ by Scrath-Smoothing Method", J.Am.Ceram.Soc., 58, (1975), 338-9.
- MCA86 : McARDLE J. L., MESSING G. L., "Seeding with γ -Alumina for Transformation and Microstructure Control in Boehmite-Derived α -Alumina", J.Am.Ceram.Soc., 69 (5), (1986), C-98-C-101.
- MIR88 : MIRANZO P., MOYA J. S., "Effect of Titania Solid Solution on the Dynamic Sintering of Alumina Powder", Science of Ceramics, Vol. 14, The Institute of Ceramics, Shelton, (1988), 243-8.
- MOC73 : MOCELLIN A., KINGERY W. D., "Microstructural Changes During Heat Treatment of Sintered Al₂O₃", J. Am. Ceram. Soc., 56 [6], (1973), 309-14.
- MON79 : MONAHAN R. D., HALLORAN J. W., "Single-Crystal Boundary Migration in Hot-Pressed Aluminum Oxide", J. Am. Ceram. Soc., 62 [11-12], (1979), 564-7.
- MOR70 : MORIYOSHI Y., KOMATSU W., "Kinetics of Initial Sintering with Grain Growth", J. Am. Ceram. Soc., 53 [12], (1970), 671-5.
- MOR73 : MORIYOSHI Y., KOMATSU W., "Kinetics of Initial Combined Sintering", Yogyo Kyokai Shi, 81, (1973), 102-7.

- NIE72 : NIESZ D. E., BENNETT R. B., SNYDER M. J., "Strength Characterization of Powder Aggregates", Ceramic Bulletin, 51 [9], (1972), 677-80.
- OCC84 : OCCHIONERO M. A., HALLORAN J. W., "The Influence of Green Density upon Sintering", Sintering and Heterogeneous Catalysis, Plenum Press, New York and London, (1984), 89-102.
- OIS60 : OISHI Y., KINGERY W. D., "Self Diffusion of Oxygen in Single-Crystal and Polycrystalline Aluminum Oxide", J. Chem. Phys., 33, (1960), 480-6.
- ONO78 : ONODA G. Y., HENCH L. L., "Physical Characterization Terminology", Ceramic Processing Before Firing, Wiley & Sons, New York, (1978), 35-7.
- PAL62 : PALADINO A. E., KINGERY W. D., "Aluminum Ion Diffusion in Aluminum Oxide", J. Chem. Phys., 37, (1962), 957-62.
- PAM83 : PAMPUCH R., HABERKO K., "Agglomerates in Ceramic Micropowders and their Behaviour on Cold Pressing and Sintering", Ceramic Powders, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1983), 623-34.
- PEE75 : PEELEN J. G. J., "Influence of MgO on the Evolution of the Microstructure of Alumina", Mater. Sci. Res., Vol. 10, (1975), 443-53.
- PIJ87 : PIJOLAT M., DAUZAT M., SOUSTELLE M., "Influence of Additives and Water Vapour on the Transformation of Transition Aluminas into Alpha Alumina", Thermochemica Acta, 122, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1987), 71-7.
- PIN54 : PINES B. Ya., Usp. Fiz. Naukss., 52, (1954), 501.
- PRE72 : PRENDERGAST I. D., BUDWORTH D. W., BRETT N. H., "Densification and Grain Size Control in Alumina", Trans. Brit. Ceram. Soc., 71 [1], (1972), 31-6.
- PRO70 : PROCHAZKA S., COBLE R. L., "Surface Diffusion in the Initial Sintering of Alumina : I, II and III", Physics of Sintering, Vol. 2, (1970), n°1 : 1-18, n°2 : 1-14, n°2 : 15-34.
- RAJ72 : RAJA RAO W., CUTLER I. B., "Initial Sintering and Surface Diffusion in Al₂O₃", J. Am. Ceram. Soc., 55 [3], (1972), 170-1.

- RAJ73 : RAJA RAO W., CUTLER I. B., "Effect of Iron Oxide on the Sintering Kinetics of Al_2O_3 ", J. Am. Ceram. Soc., 56 [11], (1973), 588-93.
- RAM84 : RAMAN S. V., DOREMUS R. H., GERMAN R. M., "Characterization and Initial Sintering of a Fine Alumina Powder", Sintering and Heterogeneous Catalysis, Vol.16, Plenum Press, (1984), 253-64.
- REA90 : READEY M.J., LEE R.R., HALLORAN J.W., HEUER A.H., "Processing and Sintering of Ultrafine $\text{MgO} - \text{ZrO}_2$ and $(\text{MgO}, \text{Y}_2\text{O}_3) - \text{ZrO}_2$ Powders", J. Am. Ceram. Soc., 73 [6], (1990), 1499-503.
- REE80 : REED D. J., WUENSCH B. J., "Ion Probe Measurement of Oxygen Self-Diffusion in Single-Crystal Al_2O_3 ", J. Am. Ceram. Soc., 63, (1980), 88-92.
- RHO81 : RHODES W.H., "Agglomerate and Particles Size Effects on Sintering Ytria-Stabilized Zirconia", J. Am. Ceram. Soc., 64 [1], (1981), 19-22.
- RIC70 : RICE R. W., "Fabrication and Characterization of Hot-Pressed Al_2O_3 ", Naval Research Laboratory, Washington, D. C., AD-709 556, (1970).
- RIN89 : RINN G., SCHMIDT H., "Preparation of Y-Doped Zirconia by Emulsion Technique", Ceramic Powder Processing Science, Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln, (1989), 221-8.
- ROB66 : ROBERTSON W. M., CHANG R., Mater. Sci. Res., Vol. 3, Plenum Press, New York, (1966), 49-60.
- ROB69 : ROBERTSON W. M., EKSTROM F. E., Mater. Sci. Res., Vol. 4, Plenum Press, New York, (1969), 271-81.
- ROC67 : ROCKLAND J. G. R., "The Determination of the Mechanism of Sintering", Acta Metall., 15, (1967), 277-86.
- ROD90 : RÖDEL J., GLAESER A. M., "Pore Drag and Pore-Boundary Separation in Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 73 [11], 3302-12.
- ROD90b : RÖDEL J., GLAESER A. M., "Anisotropy of Grain Growth in Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 73 [11], 3292-301.
- ROO84 : ROOSEN A., HAUSNER H., "Sintering Kinetics of ZrO_2 Powders", Advances in Ceramics, Vol. 12, American Ceramic Society, Columbus, (1984), 714-26.

- ROO88 : ROOSEN A., BOWEN H. K., "Influence of Various Consolidation Techniques on The Green Microstructure and Sintering Behavior of Alumina Powders", J. Am. Ceram. Soc., 71 [11], (1988), 970-7.
- ROS73 : ROSOLOWSKI J. H., GRESKOVICH C., "Analysis of Pore Shrinkage by Volume Diffusion during Final Stage Sintering", J. Appl. Phys., 44 [4], (1973), 1441-50.
- ROY68 : ROY S. K., COBLE R. L., "Solubilities of Magnesia, Titania, and Magnesium Titanate in Aluminum Oxide", J. Am. Ceram. Soc., 51, (1968), 1-6.
- SAC82 : SACKS M. D., PASK J. A., "Sintering of Mullite-Containing Materials : II, Effects of Agglomeration", J. Am. Ceram. Soc., 52 [2], (1982), 70-7.
- SAK82 : SAKKA Y., JOSHI Y., ANDO K., J. Mater. Sci., 17, (1982), 3101.
- SAM87 : SAMDI A., "Préparation, caractérisation, stabilisation de poudres de zircone finement divisées destinées à l'élaboration de céramiques à hautes performances", Thèse N° 92-87, Université Claude Bernard-Lyon I, (1987).
- SAM88a :: SAMDI A., GROLLIER BARON Th. , DURAND B., ROUBIN M., "Préparation, par hydrolyse de solutions aqueuses, d'acétates mixtes de zirconium et d'yttrium précurseurs de zircons dopés à l'yttrium finement divisées", Ann. Chim. Fr., 13, (1988), 517-526.
- SAM88b : SAMDI A., GROLLIER BARON Th. , DURAND B., ROUBIN M., "Elaboration de poudres finement divisées à partir d'acétates de zirconium amorphes", Ann. Chim. Fr., 13, (1988), 471-482.
- SCH51 : SCHWED P., Trans. Am. Inst. Min. Metall. Engrs, 191, (1951), 245.
- SHA68 : SHACKELFORD J. F., SCOTT W. D., "Relative Energies of (110) Tilt Boundaries in Aluminum Oxide", J. Am. Ceram. Soc., 51, (1968), 688-92.
- SHA86a : SHAW N. J., BROOK R. J., "Structure and Grain Coarsening During the Sintering of Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 69 [2], (1986), 107-110.
- SHA86b : SHAW T., "Liquid Redistribution during Liquid Phase Sintering", J. Am. Ceram. Soc., 69 [1], (1986), 27-34.
- SHE88 : SHELLEMAN R. A., MESSING G. L., "Liquid-Phase-Assisted Transformation of Seeded γ -Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 71 [5], (1988), 317-22.

- SMI86 : SMITH A., CALES B., BAUMARD J.F., "Preparation of Dense Tetragonal Zirconia Ceramics from ZrO₂ Micropowders", Science of Ceramics, Vol. 13, (1986), C1-237-C1241.
- SMI87 : SMITH A., BAUMARD J.F., "Sinterability of Tetragonal ZrO₂ Powders", Am. Ceram. Soc. Bull., 66 [7], (1987), 1144-48.
- SON90a : SONG H., COBLE R. L., "Origin and Growth Kinetics of Platelike Abnormal in Liquid-Phase-Sintered Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 73 [7], (1990), 2077-85.
- SON90b : SONG H., COBLE R. L., "Morphology of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 73 [7], (1990), 2086-90.
- SPR80 : SPRISLER M., KAYSSER W. A., HUPPMANN W. J., PETZOW G., "Influence of MgO on Liquid Phase Sintering of Al₂O₃", Science of Ceramics, Vol. 10, Deutsche Keramische Gesellschaft, (1980), 321-6.
- STE86 : STEVENS R., An Introduction to Zirconia, Magnesium Elektron Publication n°113, Twickenham (UK), (1986).
- VAN80 : VAN DE GRAAF M. A. C. G., KEIZER K., BURGGRAAF A.J., "Influence of Agglomerate Structures in Ultra-Fine Substituted Zirconia Powders on Compaction and Sintering Behaviour", Science of Ceramics, Vol. 10, Deutsche Keramische Gesellschaft, (1980), 85-92.
- VAN83 : VAN DE GRAAF M. A. C. G., TER MAAT J. H. H., BURGGRAAF A.J., "Microstructural Development during Pressing and Sintering of Ultra Fine Zirconia Powders", Ceramic Powders, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1983), 783-94.
- VAN84 : VAN DE GRAAF M. A. C. G., BURGGRAAF A.J., "Wet Chemical Preparation of Zirconia Powders : their Microstructure and Behavior", Advances in Ceramics, Vol. 12, American Ceramic Society, Columbus, (1984), 744-65.
- VAN85 : VAN DE GRAAF M. A. C. G., TER MAAT J. H. H., BURGGRAAF A.J., "Microstructure and Sintering Kinetics of Highly Reactive ZrO₂-Y₂O₃ Ceramics", J. Mat. Sci., 20, (1985), 1407-18.
- VEN89 : VENKATARAMAN K. S., DiMILIA R. A., "Predicting the Grain-Size Distributions in High-Density, High-Purity Alumina Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 72 [11], (1989), 33-9.

- VIG79 : VIGUIE J. C., GRITTI O., GAUD P., "Expansion Curves and Structure of Microdispersed Zirconia", *Compte rendu C.E.N. Grenoble/D.M.G.*, N°65/85, (1985).
- VIN74 : VINK H. J., "Scientific Understanding of the Manufacture and Properties of Solid Oxidic Industrial Materials", *Defects and Transports in Oxides*, Plenum Press, New York et Londres, (1974), 127-38.
- WAN90 : WANG H. A., KRÖGER F. A., "Pore Formation during Oxidative Annealing of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}$ and Slowing of Grain Growth by Precipitates and Pores", *J. Mat. Sci.*, 15, (1980), 1978-86.
- WAR62 : WARSHAW S. I., NORTON F. H., "Deformation Behavior of Polycrystalline Aluminum Oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, (1962), 479-86.
- WHI74 : WHITTEMORE O. J., SIPE J. J., "Pore Growth during the Initial Stages of Sintering Ceramics", *Powder Technology*, Vol. 9, Elsevier Sequoia S. A., Lausanne, (1974), 159-64.
- WIL66 : WILCOX P. D., CUTLER I. B., "Strength of Partly Sintered Alumina Compacts", *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, (1966), 249-52.
- WON79 : WONG B., PASK J. A., "Models for Kinetics of Solid State Sintering" *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 [3-4], (1979), 138-41.
- WOO72 : WOOLFREY J. L., BANNISTER M. J., "Non Isothermal Techniques for Studying Initial Stage Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 [8], (1972), 390-4.
- YAN81 : YAN M. F., "Microstructural Control in the Processing of Electronic Ceramics", *Mater. Sci. Eng.*, 60, (1983), 275-81.
- YAN83 : YAN M. F., CANNON R. M., BOWEN H. K., CHOWDHRY U., "Effect of Grain Size on Sintered Density", *Mater. Sci. Eng.*, 48, (1981), 53-72.
- YEH88a : YEH T.-S., SACKS M. D., "Low- Temperature Sintering of Aluminum Oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [10], (1988), 841-4.
- YEH88b : YEH T.-S., SACKS M. D., "Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [12], (1988), C-484-C-487.
- YEN72 : YEN C. F., COBLE R. L., "Spheroidization of Tubular Voids in Al_2O_3 Crystals at High Temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, (1972), 507-9.

- YOU70 : YOUNG W. S., CUTLER I. B., "Initial Sintering with Constant Heating Rate", J. Am. Ceram. Soc., 53 [12], (1970), 659-63.
- YOU82 : YOUSHAU R. A., HALLORAN J. W., "Compaction of Spray-Dried Powders", Ceramic Bulletin", 61 [2], (1982), 227-30.
- ZHA87 : ZHAO J., HARMER M. P., "Sintering of Ultra-High Purity Alumina Doped Simultaneously with MgO and FeO", J. Am. Ceram. Soc., 70 [12], (1987), 860-6.
- ZHA88a : ZHAO J., HARMER M. P., "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development : I, Matrix Pores", J. Am. Ceram. Soc., 71 [2], (1988), 113-20.
- ZHA88b : ZHAO J., HARMER M. P., "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development : II, First- and Second-Generation Pores", J. Am. Ceram. Soc., 71 [7], (1988), 530-39.
- ZHE89 : ZHENG J., REED J. S., "Effects of Particle Packing Characteristics on Solid-State Sintering", J. Am. Ceram. Soc., 72 [5], (1989), 810-17.

Les travaux exposés dans ce mémoire ont fait l'objet des publications suivantes :

DESCEMOND M., BRODHAG C., THEVENOT F., "Sinterability of γ phase containing alumina powders", Ceramic Powder Processing Science, Ed. Hausner H., Messing G.L., Hirano S., Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln, (1989), 705-12.

DESCEMOND M., BRODHAG C., THEVENOT F., "Sintering Behavior of 3 mole % yttrium doped chemically synthesized zirconia", 7th International Symposium on Ceramics, Zirconia 88, Advances in Zirconia Science and Technology, Bologna (Italy), December 1988.

DESCEMOND M., BRODHAG C., THEVENOT F., "Quantitative microstructure evaluation, correlation with processing of alumina", Structural ceramics-Processing, Microstructure and Properties", Ed. Bentzen J.J., Bilde-Sorensen J.B., Christiansen N., Horsewell B., Ralph B., Riso National Laboratory, Roskilde, (1990), 237-42.

DESCEMOND M., DURAND B., JEBROUNI M., BRODHAG C., THEVENOT F., ROUBIN M., "Characteristics and sintering behavior of 3 mol.% $Y_2O_3-ZrO_2$ Powders Synthetized by reaction in molten salts", Proposée à Journal of Materials Science.

DESCEMOND M., DURAND B., SAMDI A., BRODHAG C., THEVENOT F., ROUBIN M., "Influence of elaboration conditions on the densification of zirconia powders obtained from acetates"; *ibid.*

N° d'ordre : 58 MD

Nom : Maryse DESCEMOND

Sujet : Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde.
Application à l'alumine et à la zircone yttrée.

Spécialité : SCIENCES et GENIE des MATERIAUX

Mots clés : alumine, zircone yttrée, frittage, grossissement de grains,
microstructure, dilatométrie, métallographie quantitative.

Résumé : La frittabilité et le développement microstructural de différentes poudres de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium et d'alumine sont étudiés.

Les poudres de zircone de surface spécifique moyenne obtenues industriellement par hydrolyse en phase vapeur du tétrachlorure de zirconium, frittées à une température optimale (1300-1350°C), conduisent à des matériaux denses contenant très peu de phase monoclinique.

La mauvaise frittabilité des poudres de zircone, élaborées par pyrolyse d'acétates mixtes de zirconium et d'yttrium, est reliée à leur forte agglomération.

La synthèse de zircone par réaction dans les milieux sels fondus produit des poudres très fines et densifiables.

Une granulométrie fine, une faible teneur en impuretés, une densité à vert élevée et l'addition d'oxyde de magnésium favorisent la densification des poudres d'alumine Ex-Alun. Ces paramètres contribuent aussi à l'obtention d'un matériau fritté ayant une microstructure fine et homogène.

En fin de frittage des alumines Ex-Alun, les caractéristiques (densité, microstructure) des échantillons ne dépendent pas de façon significative de la teneur en phases de transition (alumine "gamma") des poudres.

En l'absence de grossissement exagéré des grains, la valeur médiane de la distribution en nombre de la taille des grains d'une alumine frittée est corrélée à la densité de l'échantillon.

Au cours du stade final du frittage des alumines Bayer, le grossissement exagéré des grains se développe. Pour les poudres les plus fines, ce grossissement est accompagné d'une chute de densité.