

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF
UFAS (ALGERIE)

THESE

Présentée à la faculté des sciences de l'ingénieur
Département d'optique et de mécanique de précision

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Optique et mécanique de précision

Présentée par : **BELHOUCHE HOCINE**

***ELBORATION ET CARACTERISATION
D'UN COMPOSITE A DISPERSOIDES A
BASE D'ALUMINE ET DE ZIRCON***

Soutenue le : 11/06/2008

Devant la commission d'examen :

Dr. K. LOUCIF

MC. U.F.A SETIF

Président

Pr. N. BOUAOUADJA

Prof. U.F.A SETIF

Rapporteur

Dr. M. HAMIDOUCHE

M.C. U.F.A. SETIF

Co-Rapporteur

Dr. F. GHELDANE

MC. U. ANNABA

Examineur

Dr. A. R. BOUZID

MC. CU. BORDJ B.A.

Examineur

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

- Mes parents
- Ma femme
- Mon fils Mohamed
- Mes chers frères et sœurs

Hocine

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire GEMPPM-MATEIS (Matériaux Ingénierie & Sciences) de l'INSA de Lyon, au sein de l'équipe Céramiques et composites dirigé par le professeur Jérôme CHEVALIER.

Je prie Monsieur Gilbert FANTOZZI, Professeur émérite à l'INSA de Lyon de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour l'orientation qu'il a su donner à mon travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mes directeurs de thèse, les professeurs Noureddine BOUAOUADJA et Mohamed HAMIDOUCHE de l'université de Sétif, pour avoir assuré la direction de ce travail, et pour m'avoir apporté tous les moyens nécessaires au bon déroulement de ces travaux de thèse.

Je remercie sincèrement monsieur Vincent GARNIER, Maître de conférence à l'INSA de Lyon pour sa gentillesse et les discussions scientifiques qui m'ont été d'un grand apport pour l'analyse des résultats.

Il m'est tout à fait agréable d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Kamal LOUCIF, professeur à l'université de Sétif pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de présider mon Jury de Thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à Mr. Farid GHELDANE (Maître de conférence à l'université de Annaba) et Mr. Abderrazak BOUZID (Maître de conférence au centre universitaire de Bordj Bou-Arerridj) pour avoir accepté de juger ce travail et pour les discussions constructives dont ils ont bien voulu me faire profiter.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire MATEIS (Enseignants, Chercheurs, Techniciens, Secrétaires) et aux collègues du laboratoire matériaux non métalliques de l'université de Sétif (Enseignants, Chercheurs, Thésards,...).

Enfin, ce travail n'aurait pas vu le jour sans l'aide de ma famille et je remercie tout en particulier mes parents, ma femme, mes frères et mes sœurs.

Merci à tous.....

RESUME

La mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$) est très utilisée dans l'industrie des céramiques traditionnelles ou thermomécaniques. Ses atouts résident dans ses nombreuses propriétés avantageuses telles que: la haute température de fusion et le faible coefficient de dilatation thermique. En plus, la mullite est un candidat sérieux pour de nouvelles applications comme matériau d'ingénierie à haute température du fait de sa bonne tenue au fluage. L'un des problèmes majeur de la mullite est sa faible ténacité. Parmi les méthodes de renforcement, l'incorporation de particules de zircone (ZrO_2) dans la matrice mullitique comme dispersoïdes. Dans ce cas, on exploite, comme mécanisme de renforcement, la transformation de phase de la zircone (tétragonale $\leftrightarrow$ monoclinique).

Dans ce travail, nous avons substitué l'alumine- α par la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ pour élaborer un composite à dispersoïdes mullite-zircone. Tout d'abord, nous avons étudié la poudre de départ (gibbsite) pour mieux comprendre les transformations de phases. Nous avons montré, par analyse thermogravimétrique, que le problème de fissuration des échantillons élaborés à partir de la gibbsite est directement lié au dégagement brutal de l'eau de structure. On a rencontré le même problème dans le cas du mélange gibbsite-zircon. Ensuite nous avons substitué la poudre de gibbsite par une gibbsite partiellement déshydratée (Boehmite : AlOOH), pour remédier à ce problème. Enfin, on a préparé le composite mullite-zircone à partir de la Boehmite et du zircon. La densité apparente et la porosité ouverte ont été mesurées par la méthode d'Archimède. Une étude microstructurale a été faite par microscopie électronique à balayage. Les spectres de diffraction des rayons X ont confirmé la décomposition totale du zircon et la formation du composite mullite-zircone pour un frittage à 1500°C pendant 2h. Les résultats de la résistance à la rupture et de la ténacité, mesurées par flexion à quatre points, ont montré que les propriétés mécaniques de ce composite sont directement liées à la microstructure qui est contrôlée par les conditions d'élaboration (température et temps de cuisson). A travers ces résultats, nous avons mis en évidence la possibilité d'élaborer par frittage-réaction le composite mullite-zircone à partir de la boehmite (en remplacement de d'alumine- α) et du zircon (ZrSiO_4). Ce composite présente des propriétés mécaniques fort intéressantes.

Mots clés : Elaboration, Caractérisation, Gibbsite, Boehmite, Zircon, Frittage-réaction, Mullite-zircone, Propriétés mécaniques.

Table des matières

Remerciements.....	i
Résumé.....	ii
Table des matières.....	iii
Introduction.....	01
<u>Chapitre 1 GENERALITES SUR LES CERAMIQUES</u>	
1.1- DEFINITION.....	04
1.2- CARACTERISTIQUES ESSENTIELLES DES CERAMIQUES.....	04
1.2.1- Propriétés des céramiques.....	05
1.2.2- Applications des céramiques.....	05
1.3- ELABORATION DES CERAMIQUES.....	06
1.3.1- Broyage des poudres.....	09
1.3.2- Mise en forme.....	09
1.3.2.1- Compaction sèche des poudres.....	09
a- Le pressage uniaxial.....	10
b- Le pressage isostatique.....	11
1.3.2.2- Coulage en barbotine.....	11
1.3.3- Dispersion des suspensions céramiques.....	12
1.3.4- Surfaces des solides en milieu aqueux (origine de la charge de surface).....	14
1.3.5- Cas des composites mullite- zircone.....	16
1.3.6- Le frittage.....	17
a) Frittage en phase solide.....	18
Les différents stade de la densification (Frittage).....	19
b) Frittage avec phase liquide.....	19
c) Les mécanismes de diffusion.....	20
<u>Chapitre 2 LES ALUMINES</u>	
2.1- CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DE L'ALUMINIUM.....	22
2.2- PRINCIPAUX MINERAIS D'ALUMINE (historique de leur découverte).....	22
2.3- HYDROXYDES D'ALUMINIUM.....	23
2.3.1- Trihydrates d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$	23
2.3.2- Monohydrates d'alumine $\text{AlO}(\text{OH})$	24
2.4- GIBBSITE ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$).....	24
2.4.1- Eau de constitution.....	25

2.4.2- Structure des groupements hydrargilite.....	25
2.5- BOEHMITE (γ -AlOOH).....	25
2.6- RELATION ENTRE TEMPERATURE DE DESHYDRATATION ET STRUCTURES DES ALUMINES.....	26
2.7- ALUMINE- α	27
2.7.1- Structure cristallographique.....	27
2.7.2- Synthèse (Procédé BAYER).....	29
2.7.3- Caractéristiques des hydroxydes.....	33
2.7.4- Calcination des alumines hydratées.....	33
2.7.5- Ajouts à l'alumine- α	39
<u>Chapitre 3 LA MULLITE- ZIRCON</u>	
3.1 - SYSTEME ZrO_2 - SiO_2 (ZIRCON).....	42
3.2- SYSTEME Al_2O_3 - SiO_2 (MULLITE).....	42
3.3- LA ZIRCON.....	45
3.3.1- Structure des phases de la zircone.....	46
a) Zircone monoclinique.....	46
b) Zircone quadratique.....	48
c) Zircone cubique.....	50
3.3.2- Stabilisation de la zircone quadratique (SZ).....	51
a) Stabilisation par dopage chimique.....	51
b) Stabilisation sous pression.....	52
3.3.3- Mécanismes dans les zircons partiellement stabilisés (PSZ).....	54
3.4- SYSTEME Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 (COMPOSITE MULLITE-ZIRCON).....	55
3.5- RENFORCEMENT DES CERAMIQUES THERMOMECHANIQUES.....	57
3.6- RENFORCEMENT DES CERAMIQUES A BASE DE MULLITE.....	63
3.7- PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES Mullite-Zircone.....	64
<u>Chapitre 4 MATERIAUX ET PROCEDURE EXPERIMENTALE</u>	
4.1- ELABORATION.....	69
4. 1. 1 - Poudres de départ utilisées.....	69
a) Poudre de gibbsite et de boehmite.....	69
b) Poudre de zircon.....	70
4.1.2 - Préparations des échantillons.....	70
4.1.3 - Broyage et homogénéisation.....	71
4.1.4 - Séchage et tamisage.....	71

4.1.5 - Mise en forme des échantillons.....	72
4.1.6 - Frittage conventionnel.....	72
4-2 - METHODES DE CARACTERISATION.....	72
<u>A) Caractérisation physico-chimique et microstructurale.....</u>	<u>72</u>
4.2.1 - Analyses granulométriques.....	72
4.2.2 - Suivi du frittage par dilatométrie.....	73
4.2.3 - Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie.....	74
4.2.4 - Mesure des densités absolues, à cru et après densification.....	75
4.2.5 - Diffraction des rayons X.....	76
4.2.6 - Observation microstructurale.....	78
<u>B) Caractérisation mécanique.....</u>	<u>78</u>
4.2.7 - Microduretés Vickers.....	78
4.2.8 - Module d'Young.....	78
4.2.9 - Résistance à la rupture.....	79
4.2.10 - Ténacité.....	80

Chapitre 5 CARACTERISATION DE LA GIBBSITE, BOEHMITE ET

MELANGE GIBBSITE-ZIRCON

5.1.1 - Analyse granulométrique.....	83
5.1.2- Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie.....	84
5.1.3- Analyse dilatométrie.....	86
5.1.4- Analyse par diffraction des rayons X.....	89
5.1.5- Problème de fissuration.....	92
5.1.6- Conclusion partielle.....	93
5.2- Mélange Gibbsite-Zircon.....	93
5.2.1- Analyse granulométrique.....	94
5.2.2- Préparation du mélange.....	95
5.2.3- Analyse thermique différentielle.....	95
5.2.4- Etude dilatométrie.....	96
5.2.5- Identification des phases.....	98
5.2.6- Etude microstructurale.....	100
5.2.7- Synthèse.....	101
5.3.1- Caractérisation de la boehmite.....	101
a- Analyse granulométrique.....	101
b- Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie.....	102

c- Analyse dilatométrique.....	104
d- Etude microstructurale.....	106
Conclusion.....	106

Chapitre 6 ELABORATION DU COMPOSITE MULLITE-ZIRCON

6.1- ELABORATION DU COMPOSITE MULLITE –ZIRCON.....	109
6.1.1- Analyse granulométrique du mélange (boehmite + zircon).....	110
6.1.2- Analyse granulométrique des mélanges (Alumine (X) + zircon).....	111
6.1.3- Analyse thermogravimétrique.....	112
6.1.4- Analyse thermique différentielle.....	113
6.1.5- Analyse dilatométrique.....	114
6.1.6- Identification des phases présentes dans les différents échantillons au terme du cycle thermique.....	117
6.1.7- Etude microstructurale.....	124
6.1.8- Synthèse.....	127
6.2- ELABORATION DES COMPOSITES ZSM, ZSMZ, MZ et AMZ.....	128
6.2.1- Analyse dilatométrique des mélanges [X% boehmite + Y% zircon].....	128
6.2.2- Etude par DRX des mélanges [X% boehmite + Y% zircon].....	131
6. 2.3- Etude des phases formées au terme du cycle thermique des mélanges [X% boehmite + Y% zircon].....	132

Chapitre 7 CARACTERISATION DU COMPOSITE MULLITE-ZIRCON

7.1- EFFET DE LA VITESSE DE CHAUFFE.....	140
7.2- ESSAIS DE RETRAIT ET ETUDE COMPARATIVE DE L'INCIDENCE DE L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE.....	141
7.3- DENSITE ABSOLUE.....	146
7.4- IDENTIFICATION DES PHASES AU TERME DU CYCLE THERMIQUE.....	147
7.5- CYCLE DILATOMETRIQUE CUMULE.....	149
7.6- CARACTERISATION DU COMPOSITE FRITTE SOUS DIFFERENTS CONDITIONS.....	151
7.6.1- Densité apparente.....	151
7.6.2- Porosité ouverte.....	151
7.6.3- Module d'Young.....	153
7.6.4- Dureté.....	153
7.6.5- Contrainte à la rupture.....	154
7.6.6- Ténacité.....	155

7.6.7- Observations microstructurales des microfissures.....	157
CONCLUSION GENERALE.....	158
BIBLIOGRAPHIE.....	161

INTRODUCTION

A coté des utilisations classiques des céramiques, de nouveaux domaines d'emploi sont apparus pour les céramiques dites techniques ou spéciales. Leurs fonctions sont définies par leurs propriétés qui sont elles mêmes fonction de leurs microstructures fixées par les conditions d'élaboration. On les utilise dans différents domaines technologiques : écrans thermiques, isolants électriques, pièces de structures dans les moteurs thermique, réfractaires, en tant que combustibles nucléaires et dans les prothèses osseuses...

Le problème majeur des céramiques réside dans leur fragilité, c'est-à-dire une tendance à se rompre brutalement, sans déformation plastique appréciable. Cette fragilité est accentuée par la présence de défauts et microfissure dont la taille est de quelques dizaines de microns. La rupture des céramiques est toujours causée par la propagation de ces microfissures ou défauts sous l'effet des différentes sollicitations (thermiques ou mécaniques). Pour remédier à cet inconvénient, l'une des solutions les plus adéquates est l'élaboration de céramiques composites à disperseoïdes. Elles sont basées sur la dispersion d'une ou plusieurs phases dans la matrice de façon à créer une interaction avec les fissures lors de leur propagation et de ralentir ainsi leur propagation. Parmi les composites à dispersoïdes (céramique-céramique), la plus connue est incontestablement la mullite-zircone.

L'objectif principal, de ce travail, est la préparation d'un composite mullite-zircone à partir de matières premières sans additifs chimiques. Nous essaierons aussi de substituer une alumine hydratée à l'alumine- α lors du frittage réactif avec du zircon.

Ce travail est divisé en 7 chapitres complémentaires.

Le premier chapitre est consacré à un rappel des notions de bases sur les céramiques ainsi qu'à la présentation des techniques et méthodes d'élaboration de ces matériaux. Il traite également des problèmes susceptibles d'être rencontrés lors de leur fabrication.

Le second chapitre présente quelques notions bibliographiques concernant les aluminates hydratés (gibbsite, boehmite, les aluminates de transitions et l'alumine- α ,...). Nous avons aussi inséré un résumé des procédés de fabrication des céramiques. Un soin particulier est apporté à la compréhension des transformations de phases de ces aluminates.

Le chapitre trois est réservé à une étude des systèmes ZrO_2-SiO_2 , $Al_2O_3-SiO_2$ et $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$, ainsi qu'aux transformations de phases de la zircone. Il est achevé par une étude des mécanismes de renforcement des céramiques par une phase dispersée.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les matières premières et les méthodes expérimentales utilisées dans ce travail.

Le chapitre cinq est consacré à la présentation du mode d'élaboration des matériaux étudiés, en particulier les poudres de départ, et à leurs caractéristiques générales.

Dans le chapitre six, nous analysons les résultats expérimentaux et les effets de différentes sources d'alumine, sur les mécanismes d'élaboration. Ce chapitre permettra notamment de mettre en évidence la possibilité de fabriquer par frittage- réaction le composite mullite- zircon à partir de la boehmite (en remplacement de d'alumine- α) et du zircon (ZrSiO_4).

Le dernier chapitre traite la caractérisation physico-chimique et mécanique du composite mullite-zircon élaboré à partir de la boehmite et du zircon. Nous exposerons les réponses aux interrogations soulevées lors de cette étude.

Enfin, nous concluons cette thèse par les points essentiels auxquels on a abouti et par les perspectives qu'elle ouvre d'un point de vue scientifique et industriel (les applications).

Chapitre 1
GENERALITES SUR LES CERAMIQUES

1.1- DEFINITION

La racine grecque du mot céramique est *kéramos* qui signifie argile. Du point de vue de leur composition chimique et de leur structure, les céramiques sont des matériaux solides de synthèse, non organique (hors précurseurs carbonés et liants) et non métalliques (ce qui correspond à la meilleure définition des céramiques) [King 75] [Cher 89], et qui peuvent éventuellement englober les verres qui sont essentiellement des oxydes ou halogénures non cristallisés, mais qui ne présentent pas d'ordre à grande distance.

Les céramiques sont parmi les matériaux les plus utilisés par l'homme, et sont obtenus par cuisson à haute température. Les céramiques sont formées d'un ensemble de grains consolidés à la suite d'un traitement thermique approprié. Si, pendant des millénaires, elles ont été réalisées par application de règles et de recettes transmises par la tradition et améliorées peu à peu, elles ont gardé un « rôle passif » (briques réfractaires, récipients ou revêtements) jusqu'à l'apparition de la science des céramiques.

Le phénomène de *céramisation* commence à être compris, et les chercheurs ont entrepris d'analyser et de modéliser les étapes de la fabrication. Grâce aux connaissances scientifiques acquises, il est possible de réaliser des modèles mathématiques permettant de visualiser et de simuler les étapes d'élaboration pour comprendre et maîtriser la fragilité du matériau.

1.2- CARACTERISTIQUES ESSENTIELLES DES CERAMIQUES

Les matériaux céramiques présentent une caractéristique essentielle par rapport aux autres matériaux: ***les atomes ou constituants de leur réseau cristallin sont en général très solidement liés entre eux*** par des liaisons fortes.

Du point de vue de leur structure, les matériaux céramiques occupent une place particulière par rapport aux polymères organiques. D'une façon générale, le principal paramètre qui différencie ces matériaux est le type de liaison chimique, ou en d'autres termes, la structure électronique. Les céramiques sont surtout à liaison ionique ou covalente (ionocovalente), les polymères organiques sont à liaison covalente et les métaux présentent la liaison métallique (Figure 1.1).

Dans la majorité des céramiques oxydes (Al_2O_3 , ZrO_2 , UO_2 , TiO_2 ...), les liaisons sont du type ionique. Les cations métalliques cèdent leurs électrons aux anions d'oxygène. Il n'y a pas a priori d'électrons disponibles jusqu'à des températures élevées pour la conductibilité électronique. Il en découle des particularités générales remarquables, dues à ce type de

liaison: température de fusion élevée, inertie chimique, barrière thermique, grande dureté accompagnée malheureusement de son point faible : une grande fragilité.



Figure 1.1 : Différentes liaisons des matériaux [Berr 90].

1.2.1- Propriétés des céramiques

Compte tenu de cette remarque, toutes les céramiques présentent des caractéristiques similaires dues à la nature de ces liaisons atomiques :

- haut module d'élasticité
- faible réactivité chimique, bonne tenue à la corrosion
- haute température de fusion
- conductibilité thermique généralement faible
- fluage par plasticité le plus souvent négligeable, tout au moins à l'ambiante
- bonne résistance à l'usure
- charge de rupture pouvant être élevée, etc....

Leur grand défaut est leur fragilité. Cette fragilité se manifeste de diverses manières :

- absence de ductilité : les céramiques sont rarement déformable plastiquement
- une faible ténacité : c'est-à-dire leur inaptitude à résister à la propagation des défauts critiques : le facteur K_{IC} des céramiques n'est généralement que de quelques $MPa\sqrt{m}$.
- un dernier inconvénient de cette fragilité est la rupture par chocs thermiques, qui est un problème crucial pour les céramiques fonctionnant à des températures variables.

1.2.2- Applications des céramiques

Les progrès accomplis dans la conception et la fabrication de nouvelles microstructures ont permis aux céramistes d'imaginer des classes entières de matériaux nouveaux dont les propriétés exceptionnelles ne sont égalées par aucun autre matériau métallique ou organique. De ce fait, les céramiques ont joué et continueront à jouer un rôle important, voire critique,

dans le développement des produits nouveaux, des procédés de fabrication originaux, et dans l'industrie toute entière.

Les céramiques thermomécaniques sont en train de prendre une place grandissante de part leur potentiel d'usage à des températures supérieures à celles des métaux, de leurs alliages et des super alliages [Petz 83, Kear 80, Deck 81], comme on peut le remarquer d'après le tableau 1.1. Leurs aptitudes à résister aux milieux les plus sévères (corrosion et hautes températures) leur confèrent un large domaine d'utilisation (mécanique, énergétique, réfractaires, usinage,...). L'exemple le plus spectaculaire de ce type d'application correspond à celui des moteurs et turbines où les expériences d'augmentation des températures de fonctionnement ont conduit à de multiples études [Wach 82, Kamo 80, Moir 81].

En électronique [Shan 74, Shan 71] les céramiques sont utilisées en tant que pièces pour mémoires magnétiques, sans lesquels la rapidité des ordinateurs modernes n'aurait pu être atteinte ou dans un grand nombre de substrats. En médecine les céramiques sont utilisées comme des pièces pour les prothèses chirurgicales, par exemple : les prothèses de la hanche [Bout 71, Bout 81, Mall 87].

Matériaux	T max. d'utilisation °C
Carbure de silicium	1400
Nitrure de silicium	1400
Alumine-zircone	1200
Mullite-zircone	1000
Titanate d'aluminium	800
Super-alliage base nickel HA 8077	1150
- - - - IN 100	1050
- - - - cobalt MAR M 609	1050

Tableau 1.1: Température maximale d'utilisation de certaines céramiques [Petz 83, Kear 80, Deck 81].

1.3- ELABORATION DES CERAMIQUES

L'art de céramiste consiste à réaliser dans la même opération le matériau et la pièce, alors que le métallurgiste produit d'abord des lingots qui, dans un second temps, sont mis en forme. En général, le cycle d'élaboration d'un produit céramique comprend trois étapes principales : la préparation de la poudre, la mise en forme puis un traitement thermique appelé frittage. Chacune de ces étapes peut être une source potentielle de défauts.

Il existe plusieurs types de défauts qui sont introduits lors des phases de l'élaboration et qui persistent lors de la densification. Ces défauts microstructuraux pénalisent par la suite les propriétés mécaniques des céramiques. C'est pourquoi il est important de bien maîtriser toutes les phases de l'élaboration.

Un bilan de différents types de défauts susceptibles d'être créés pour chaque étape de l'élaboration est donné au tableau 1.2. Les agglomérats et les agrégats qui sont les défauts les plus communs sont définis au tableau 1.3. Ces agglomérats et agrégats sont constitués de particules élémentaires (particule dure constituée de cristallites, figure 1.2).

La voie liquide est indispensable pour réaliser des mélanges homogènes. Elle facilite d'autre part l'élimination des défauts contenus dans les poudres et l'ajout d'adjuvants. Pour obtenir une suspension exempte d'agglomération, la dispersion des poudres doit être réalisée de telle sorte que les particules soient soumises à des forces empêchant leur rapprochement à des distances trop faibles. Cependant ceci ne suffit pas et des broyages sont généralement nécessaires pour éliminer les agglomérats, en particulier les agrégats.

Pour réaliser la mise en forme, le pressage à sec est la méthode mieux adaptée aux grandes séries. Pour favoriser le remplissage des matrices de pressage et limiter les défauts créés à cette occasion, les poudres devront être préalablement granulées : l'atomisation constitue un procédé industriel efficace mais complexe, qui reste limité aux grandes quantités.

Phases d'élaboration	Types de défauts
Poudre	Agglomérats, agrégats, Inclusion organiques, Inclusion inorganiques, Impuretés solubles, autres impuretés,...
Traitement des poudres	Agglomérats, agrégats, pollutions diverses (poussières, broyages,...), création des phases liantes (cf. hydroxydes dans alumines), granulats de forme et résistance mal contrôlée, agglomération de phase (composites),...
Mise en forme	Gradients de densité dans les crus, porosité résiduelle de grande taille et/ou inhomogène, fissuration des crus,...
Frittage	Grossissement de grains, frittage différentiel, fissuration (déliantage), création de porosité (de frittage ou production de réactants gazeux), ségrégation,...

Tableau 1.2: Bilan des différents types de défauts susceptibles d'être créés pour chaque étape de l'élaboration [Jora 91].

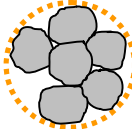
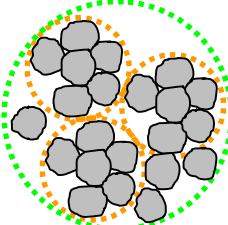
Dénomination	Description	Nature des liaisons	Taille	Aspect	Obs.
Cristallite	Cristal de dimensions extrêmement réduites.	Atomiques	1 - 10 nm		D.R.X
Particule élémentaire	C'est la plus petite particule pouvant être individualisée par des moyens physiques de dispersion sans création de nouvelles interfaces par fragmentation	Atomiques	10 nm - 1 µm		D.R.X M.E.T
Agrégat	Particule dure et pratiquement non poreuse constituée de particules élémentaires avec une forte énergie de cohésion	Chimiques	0,1 - 10 µm		M.E.T M.E.B Granulo
Agglomérat	Amas moins résistant et plus poreux constitué d'agrégats et de cristallites avec une faible énergie de cohésion	Van der Waals	10 - 100µm		M.E.T M.E.B Granulo

Tableau 1.3: Définition des différentes particules effectives contenues dans les poudres céramiques [Jora 91].

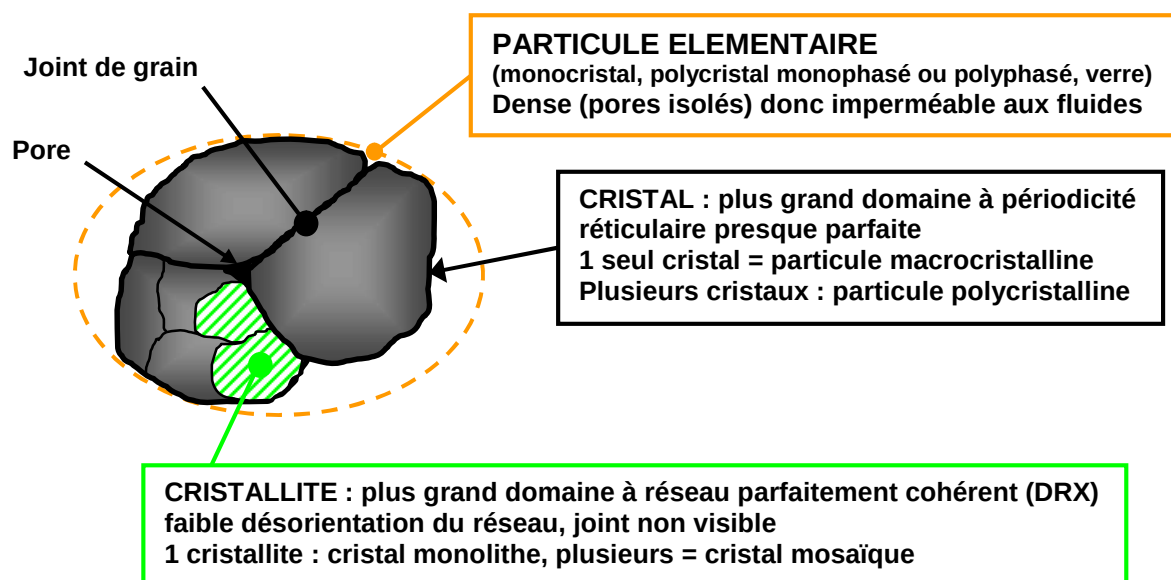


Figure 1.2: Aspect d'une particule élémentaire [Jora 91].

1.3.1- Broyage des poudres

Le but du broyage est d'augmenter la réactivité de la poudre (surface spécifique) en vue de son frittage. Les principaux mécanismes de broyage sont la rupture par impact et l'usure par frottement (attrition). Les différentes techniques de broyage sont recensées dans le tableau 1.4. La taille moyenne finale des particules dépend de la technique utilisée. Au-delà d'un certain temps de broyage, la taille des particules n'évolue plus, car l'énergie apportée n'est plus suffisante pour casser les particules de plus en plus fines qui contiennent de moins en moins d'amorces de rupture [Boch 01].

L'attrition est un broyage à fort rendement énergétique mettant en jeu des phénomènes de cisaillement et d'usure par frottement. Pour une consommation d'énergie faible, par rapport aux autres techniques de broyage, l'attrition permet d'obtenir assez facilement des poudres sub-microniques dont les particules présentent une morphologie plus équiaxe qu'avec les autres techniques.

En général, l'attriteur est constitué d'une jarre en téflon, remplie à environ 80% de la poudre à broyer mélangée à des billes de broyage. Les billes sont généralement en zircone, alumine ou carbure de tungstène. On utilise généralement mélange 50/50 de billes de diamètre 1 mm et 2 mm. Le rapport entre la masse de billes et la masse de la poudre à broyer (taux de charge) est en général proche de 10 pour 1. Le mélange est mis en rotation à l'aide d'une pale dont la vitesse de rotation peut aller de quelques dizaines à quelques milliers de tours par minute. Le broyage peut être effectué à sec ou bien en milieu humide. La présence d'eau diminue l'efficacité du broyage mais permet d'évacuer plus facilement la chaleur dégagée par les frottements entre la poudre et les billes.

Technique	Mécanisme de broyage
Tourne-jarres	Impact
Broyeur à marteaux	Impact
Broyeur planétaire	Impact
attrition	Frottement, cisaillement

Tableau 1.4 : Techniques de broyage couramment employées [Boch 01].

1.3.2- Mise en forme

1.3. 2.1- Compaction sèche des poudres

Dans cette technique, les poudres sont successivement versées dans un moule en acier, sous une faible compression exercée. Généralement, Ce procédé est suivi par une pression

isostatique. Ce dernier peut être envisagé pour la fabrication de pièces de formes complexes. En effet il s'applique aussi avec la technique du pressage isostatique, et de façon industrielle.

En général, l'aptitude d'une poudre au pressage se caractérise en premier lieu par la variation de la densité relative d'un échantillon en fonction de la pression appliquée, la mesure de la densité s'effectuant soit au cours du pressage proprement dit, soit après extraction de l'échantillon du moule.

a) Le pressage uniaxial

On admet généralement que la séquence des étapes intervenant lors du pressage d'une poudre atomisée est la suivante [Boch 01]:

Stade I: Le réarrangement des granules;

Stade II: La déformation ou la fragmentation, des granules, conduit à l'élimination de la macroporosité entre les granules que nous désignerons aussi par porosité intergranulaire. La déformation des granules, les uns contre les autres, forme des interfaces planes, qui peuvent être visualisées sur les surfaces des échantillons pressés.

Stade III: Sous des pressions plus élevées, il y a élimination de la microporosité initialement présente à l'intérieur des granules, par réarrangement ou fragmentation des particules. Cette microporosité sera aussi appelée porosité intragranulaire. Dans ce stade, seul le réarrangement des particules à l'intérieur des granules, et éventuellement leur rupture sous une très forte pression, peut expliquer la diminution de la porosité intragranulaire

Ces étapes sont illustrées sur les figures 1.3 et 1.4.

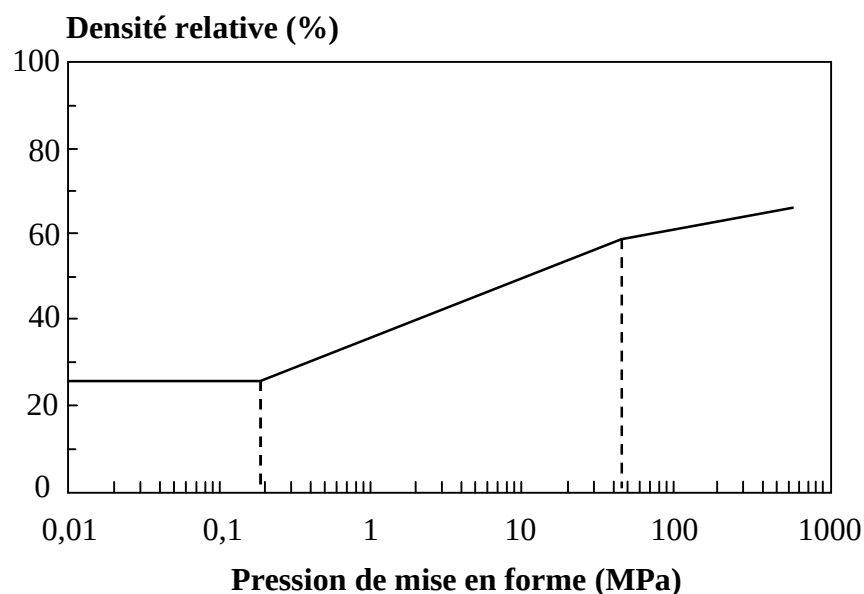


Figure 1.3 : Evolution de la densité en fonction de la pression de mise en forme [Boch 01].

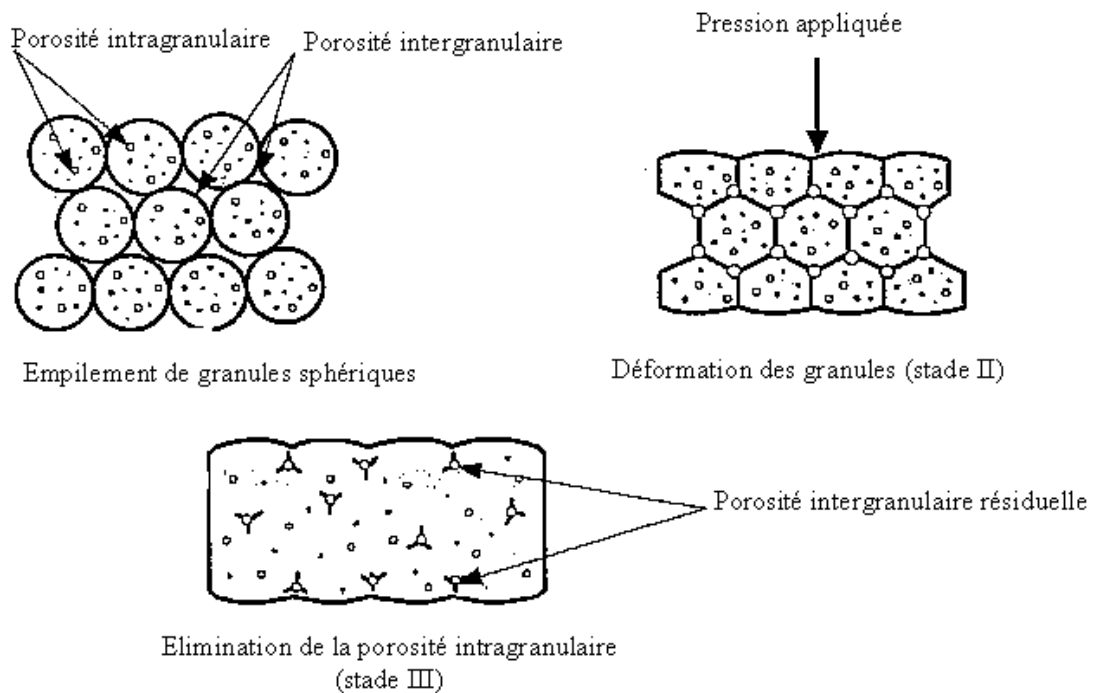


Figure 1.4 : La disparition progressive de la porosité intergranulaire et de la porosité intragranulaire durant le pressage de la poudre atomisée [Boch 01].

b) Le pressage isostatique

Le pressage isostatique est employé pour la réalisation de pièces difficiles à obtenir en pressage uniaxial: pièces présentant une direction allongée (tubes), pièces de forme complexes et/ou de volume important. Cette méthode de pressage offre l'avantage de conduire à une répartition homogène de la pression au sein de la pièce et est donc également utilisée pour élaborer des pièces nécessitant une densité en cru élevée et très uniforme (billes de roulement et de broyage, prothèses médicales).

1.3.2.2- Coulage en barbotine

Le coulage en barbotine (slip casting) consiste à couler une suspension dans un moule poreux qui va rainer le liquide grâce aux forces capillaires, laissant un tesson (couche de poudre compacte) sur la surface du moule. Après séchage, on obtient le corps en cru. Donc le coulage se décompose en deux étapes essentielles :

- formation du tesson ou « prise » ;
- consolidation du tesson ou « raffermissement ».

La filtration, c'est-à-dire la formation du tesson lors du coulage, peut être considéré comme un processus d'élimination d'une partie de l'eau de la barbotine; cette eau migre à travers la couche du tesson déjà formé, sous l'effet:

- du pouvoir de succion du plâtre (coulage classique) ;
- ou d'une pression appliquée sur la barbotine (coulage sous pression).

1.3.3- Dispersion des suspensions céramiques

La désagglomération et la dispersion des particules céramiques sont fondamentales dans les procédés de mise en forme, que ce soit par voie liquide, plastique ou sèche. Il s'agit d'obtenir une distribution homogène et un système stable de particules individuelles, ou partiellement agglomérées dans le cas du coulage de céramiques traditionnelles, dans un liquide ou dans une phase, généralement organique et de viscosité plus élevée.

La dispersion d'une poudre dans un solvant met en jeu trois étapes :

- le mouillage de la surface de la poudre par le liquide, qui est généralement de l'eau pour les céramiques de type oxyde.
- la désagglomération préalable à la dispersion correspond à la rupture des agglomérats « mous » en particules élémentaires ou en agrégats « durs » de particules élémentaires. Une action mécanique est nécessaire à la désagglomération.
- la stabilisation de l'état de dispersion vis-à-vis de la sédimentation et de la réagglomération.

Le dispersant peut jouer un rôle dans ces trois étapes. Dans la première, il peut abaisser l'énergie d'interface solide/liquide en améliorant le mouillage. Le dispersant rend également l'étape de broyage plus efficace. Enfin, il permet d'obtenir une suspension stable, en évitant la réagglomération et la sédimentation.

En plus du dispersant, d'autres additifs organiques sont généralement introduits dans la formulation de la suspension céramique en vue d'améliorer un certain nombre de propriétés du produit céramique [Prab 01] [Cao 00]. Parmi ces additifs, le liant permet d'améliorer les propriétés mécaniques des produits céramiques crus et favoriser ainsi l'agglomération des grains [Huha 00]. Il s'agit en général, d'un polymère neutre de masse molaire moyenne peu élevée (de 10 000 à 50 000).

Le liant est introduit à des teneurs massiques comprises entre 0,5 et 3% par rapport à la poudre céramique. Ces matières organiques sont éliminées lors du traitement thermique ultérieur. Si l'on veut éviter l'emprisonnement de gaz lors du frittage, pendant la fermeture des pores, la concentration du liant ne doit pas être trop grande [Agni 92]. Il faut noter que les liants sont appelés à satisfaire un compromis: les granules devront être suffisamment doux pour se déformer facilement au pressage et ne pas induire une macroporosité dans la pièce

cru, qui ne sera pas résorbable au frittage, mais aussi suffisamment durs pour conserver leur intégrité entre l'atomisation et la mise en œuvre par pressage.

Les plastifiants sont utilisés pour abaisser la température de transition vitreuse du liant au moins au voisinage de la température de pressage. Ce sont en général des molécules organiques de faibles masses moléculaires : les polyéthylènes glycols. Il s'agit en fait de polymères de masse molaire moyenne ($M_w \approx 500-1500$) et par conséquent leur tension de vapeur est plus faible que celle des molécules légères. Leur compatibilité avec des liants hydrosolubles a souvent été discutée [Saka 93], mais l'expérience prouve que leur présence diminue effectivement la température de transition vitreuse de la plupart des liants hydrosolubles tel que l'alcool polyvinylique.

En conséquence, l'adsorption du liant sur la surface céramique sera faible par rapport à celle du dispersant et la majorité du liant introduit reste libre dans le milieu suspensif, ce qui entraîne une hétérogénéité dans la distribution du liant dans le produit céramique lors du séchage des suspensions. La conséquence directe est qu'il faut introduire une grande quantité de liant dans la formulation céramique pour obtenir les propriétés mécaniques recherchées pour le produit cru, ce qui engendre plusieurs problèmes :

- Une augmentation sensible du prix de revient des produits céramiques,
- Une limitation dans la teneur en matière sèche de la suspension à cause de l'augmentation de la viscosité en présence du liant,
- Une perte d'énergie non négligeable lors du séchage des suspensions non concentrées,
- Une difficulté dans le déliantage et un risque de fissuration des produits céramiques crus.

Les meilleurs résultats sont enregistrés lorsque la température de transition vitreuse (T_g) est légèrement inférieure à la température ambiante, ce qui permet au liant d'être suffisamment mou dans les conditions de pressage, sans pour autant causer une trop grosse perte en résistance à cru de l'échantillon pressé [Gura 87].

Une bonne solution pour diminuer T_g d'un liant est de le mélanger à un plastifiant [Nies 84]. L'usage de plastifiants permet de réduire la tendance des céramiques crues, contenant un ou plusieurs liants, à se fissurer au cours du séchage ou du déliantage. Ces ajouts diminuent les frictions internes entre les particules et augmentent la fluidité des mélanges "poudre-liant".

Le couple liant-plastifiant le plus utilisé pour l'alumine-zircon est le poly vinyl alcool (PVA)-poly éthylène glycol (PEG) (voir Tableau 1.5). Si la quantité du PVA diminue ou celle du PEG augmente, la résistance mécanique de l'échantillon ainsi que sa température de transition T_g diminuent mais sa densité augmente.

PVA/PEG (% massique)	T _g à 50% d'humidité (°C)
100/0	47
80/20	37
60/40	22
40/60	18
20/80	17

Tableau 1.5: Température de transition du PVA en fonction de la concentration en PEG [Nies 84].

D'autres additifs comme les mouillants, antimousses et fongicides sont souvent utilisés à faibles concentrations. La teneur en matière sèche des suspensions doit donc être aussi élevée que possible. Les dispersants permettent l'obtention de suspensions concentrées dont la viscosité reste compatible avec l'injection dans la buse de l'atomiseur, c'est à dire de l'ordre de 300 mPa.s. Le dispersant permet d'améliorer le degré de dispersion d'une suspension en mettant en œuvre différents mécanismes (électrostatique, stérique ou électrostérique).

1.3.4- Surfaces des solides en milieu aqueux (origine de la charge de surface)

Lorsqu'une particule minérale est mise en suspension dans un liquide, des charges électriques apparaissent à sa surface. La charge de surface d'une particule dépend à la fois de sa nature et du milieu qui l'entoure. En milieu liquide, cette charge est liée à l'ionisation des groupes chimiques situés à la surface, ainsi qu'à l'adsorption d'espèces ioniques (cations anions, tensioactifs). L'étude de ces milieux fait appel à la science des *colloïdes*.

Les atomes, situés en surface, perdent certains de leurs voisins, ce qui implique l'apparition des charges électriques (+ et -) en surface. Dans les oxydes, la charge superficielle est due à l'ionisation de groupements acido-basiques sous l'effet du pH de la solution (ex : Si-OH ou Al-OH dans les argiles). Dans le cas de la silice, l'apparition de charges sur les surfaces correspondant au plans de clivage lors d'un broyage dans l'eau va se faire selon la séquence représentée à la figure 1.5. Selon le pH de la solution, une charge positive, négative ou neutre apparaît à la surface des particules [Park 62]. Le tableau 1.6 résume ces effets dans le cas de la silice, de l'alumine et de la zircone.

La surface des particules d'oxydes est constituée de groupements hydroxyles (M-OH_{surface}) dont le caractère amphotère permet, selon le pH, de libérer ou de capter des protons. Les réactions d'échanges à la surface hydratée de l'oxyde, à l'origine de l'établissement de la

charge électrique superficielle, sont :

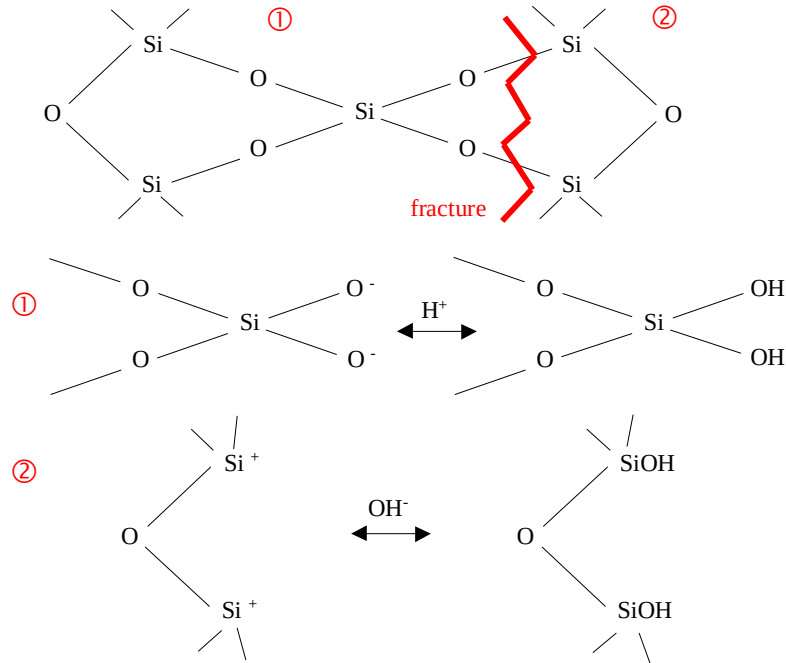
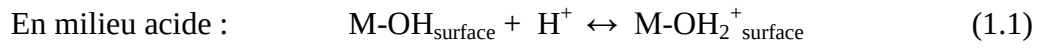


Figure 1.5: Mécanismes d'apparition des charges de surface en fonction du pH dans le cas de particules de silice immergées dans l'eau [Jora 91].

Acide	Neutre	Basique
$\equiv \text{Si OH}_2^+$ pH < 2-3	$\equiv \text{Si OH}$ pH = 2-3 = pH_0 [Hass 66]	$\equiv \text{Si O}^-$ pH > 2-3
$= \text{Al OH}_2^+$ pH < 8,7	$= \text{Al OH}$ pH = 8,7 = pH_0 [Rice 77]	$= \text{Al O}^-$ pH > 8,7
$\equiv \text{Zr OH}_2^+$ pH < 4,4	$\equiv \text{Zr OH}$ pH = 4,4 = pH_0 [Lang 89]	$\equiv \text{Zr O}^-$ pH > 4,4

Tableau 1.6: Effets du pH de la solution sur la charge apparaissant à la surface des particules [Jora 91].

Ces équilibres sont à l'origine de l'apparition d'une charge électrique superficielle. Le pH pour lequel les charges positives et négatives s'annulent exactement est appelé point de charge nulle (**PCN**). Pour cette valeur de pH, la surface est globalement neutre (figure 1.6). Il rend compte du caractère acido-basique de la surface. Le PCN peut être défini en terme pKa des réactions (1) et (2) :

$$\text{PCN} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_{(1)} + \text{pKa}_{(2)}) \quad (1.3)$$

La valeur du PCN est liée à la nature de l'oxyde et dépendra directement de la polarisation du groupe OH par le cation M de l'oxyde. Un cation de charge élevée (Si^{4+}) conduira à une surface acide et à un PCN faible. Le PCN de la silice (SiO_2) est de l'ordre de 2. Le PCN de l'alumine (Al_2O_3), avec un cation trivalent (Al^{3+}) est de l'ordre de 9 [Boch 01].

La valeur du PCN dépend de la polarisation des groupes de surface, de la structure cristalline et de la morphologie des particules ; exemple :

Magnétite : **PCN (pH)** = 6,5 ; Rutile : **PCN (pH)** = 5,8 – 6,7 ; Quartz : **PCN (pH)** = 2,0 – 3,7 ; Zircon : **PCN (pH)** = 4,0 – 5,8 ; Calcite : **PCN (pH)** = 8,2 ;.....

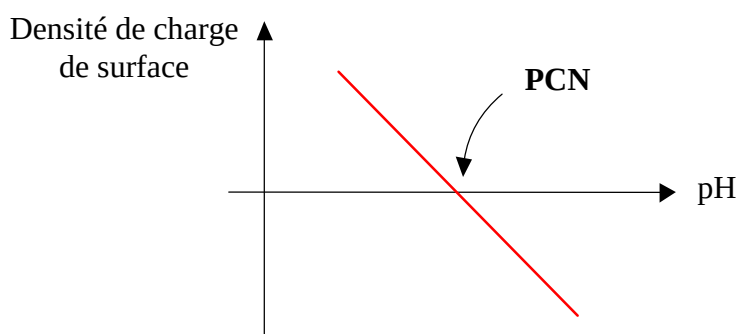


Figure 1.6: Évolution de la charge de surface d'un oxyde en fonction du pH.

Le point de charge nulle caractérise donc globalement le caractère acido-basique de la surface du matériau. Pour un $\text{pH} < \text{PCN}$, la charge de la surface est positive et pour un $\text{pH} > \text{PCN}$, elle est négative.

1.3.5- Cas des composites mullite- zircon

Le problème le plus souvent rencontré dans la littérature est la présence d'agrégats dans la microstructure du composite fritté. Ces agrégats sont présents dès l'étape de dispersion. En général le point isoélectrique (PIE) de l'alumine- α est égal 9 [Smit 95]. Dans ce cas, le

potentiel zêta croît légèrement avec l'augmentation du pH. Par contre, le point isoélectrique du zircon est égale 5 [More 88-91]. GARRIDO et al. [Garr 01-a,b,c] ont étudié les comportements rhéologiques des suspensions alumine- α + zircon. Ils ont montré que le potentiel zêta négatif du zircon croît fortement jusqu'à -80 mV avec l'augmentation du pH jusqu'à 10. Ils ont observé aussi que l'addition de 0,24% de dispersant à pH 9 était appropriée pour obtenir une suspension stable (basse viscosité) dans le cas de mélange. L'ajustement du pH à 10,4 est nécessaire pour obtenir des suspensions plus stables (la gibbsite et la boehmite sont plus stable à pH supérieure à 11) [Brui 97].

1.3.6- Le frittage

Les céramiques sont des matériaux présentant des températures de fusion élevées (rendant impossible le coulage), une grande fragilité (façonnage par déformation impossible) et une grande dureté (rendant difficile l'usinage). Lors de la phase de frittage, l'échantillon mis en forme se densifie avec une perte de la porosité, tout en gardant sa forme.

Ce traitement thermique est réalisé à une température inférieure à la température de fusion, afin de conserver une certaine tenue mécanique. On peut alors définir simplement le frittage comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants. Lors de la cuisson, l'augmentation de la densité de la pièce s'opère par retrait volumique. Au cours du traitement, si l'agitation thermique est suffisante pour permettre la diffusion de la matière, deux phénomènes coexistent simultanément : le soudage des grains et le grossissement, responsable de la réduction de surface. On distingue communément trois étapes dans le frittage qui se produisent successivement pendant la montée en température et le palier de frittage :

- réarrangement et collage des particules, quelques fois favorisés par la présence d'une phase liquide,
- densification et élimination des porosités intergranulaires,
- grossissement des grains et élimination progressive des porosités fermées.

Il existe deux types de frittage :

- en phase liquide lorsqu'une partie de la matière atteint la fusion, on a alors des phénomènes de viscosité et de mouillabilité qui entrent en jeu,
- en phase solide lorsqu'il n'y a pas fusion, ce sont alors uniquement les défauts ponctuels qui interviennent.

Pour améliorer la densification, le traitement thermique est souvent réalisé sous pression.

a) Frittage en phase solide

Au cours de ce type de frittage, tous les constituants restent à l'état solide et la densification résulte alors de la soudure et du changement de la forme des grains. La densification, lorsqu'elle a lieu au cours du frittage en phase solide, se produit en trois étapes d'après la courbe isotherme de l'évolution de la densité relative en fonction du temps (Figure 1.7) :

- La formation des ponts, entre les grains, qui se termine vers une densité relative de 0,65;
- L'élimination de la porosité ouverte qui se déroule entre des valeurs de densité relatives de 0,65 et 0,92 ;
- L'élimination de la porosité fermée jusqu'à la fin du frittage, cette dernière étape est la plus difficile.

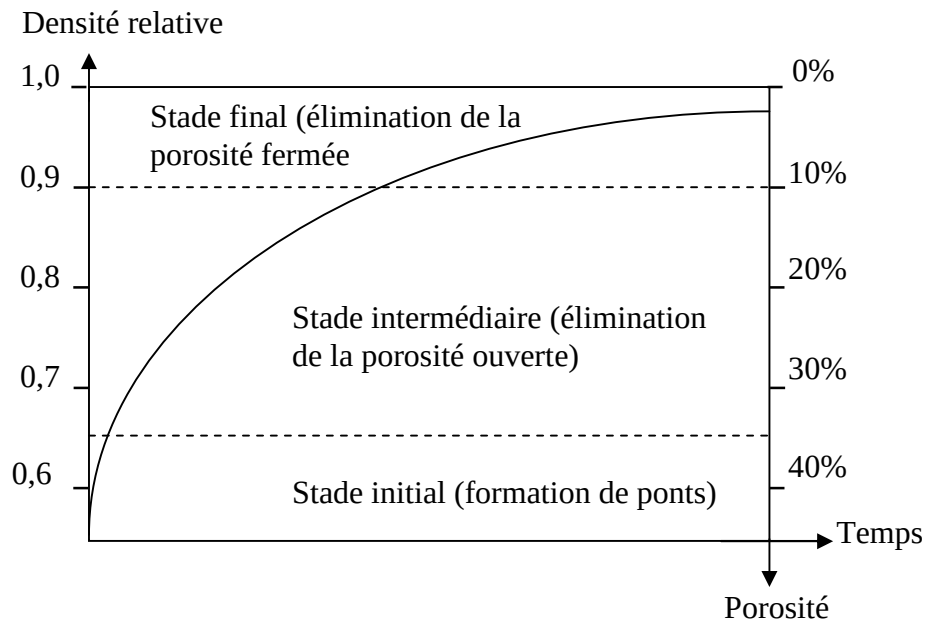


Figure 1.7 : Les différents stades de densification [Desc 91].

Plusieurs mécanismes de transport de la matière vers le pont peuvent intervenir lors de la première étape du frittage, on distingue :

- Les transports gazeux par évaporation-condensation ou par diffusion gazeuse qui conduisent la matière de la surface des grains vers le pont;
- La diffusion superficielle de la matière issue de la surface des grains;
- La diffusion en volume de la matière issue de la surface des grains;
- La diffusion en volume de la matière issue des joints de grains;
- La diffusion aux joints de grains de la matière issue des joints de grains;

- La déformation plastique dans le volume.

Dans tous les cas, les transports gazeux et les transports superficiels conduisent à une simple consolidation de la pièce tandis que les diffusions en volume et aux joints de grains permettent en plus une densification de la pièce.

Les différents stades de la densification (Frittage)

Les différentes techniques de mise en forme des poudres de céramique, permettent d'obtenir un comprimé possédant une densité relative allant de 40 à 60 % de la densité théorique. Le frittage a alors pour but de faire croître les liaisons entre les grains, consolidant ainsi le matériau.

Trois étapes, dont chacune recouvre partiellement la suivante, peuvent être distinguées afin de décrire l'évolution du matériau (Figure 1.7) :

- Pour une densité relative inférieure à 65% ($D_R < 65\%$) de la densité théorique, des liaisons (joints de grains) se forment, créant une certaine tenue mécanique. Les grains ne sont plus séparés, édifiant un squelette traversé de pores ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte),
- Pour $65\% < D_R < 92\%$, les pores ouverts diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés (porosité fermée),
- Pour $92\% < D_R < 100\%$, les pores étant isolés dans la matrice, cette dernière étape consiste à éliminer la porosité fermée.

b) Frittage avec phase liquide

Ce procédé d'élaboration est utilisé depuis le début du 20^{ième} siècle. Plusieurs études ont été réalisées sur les principes du frittage en phase liquide, mais, il reste des zones d'ombre à cause de la complexité des systèmes étudiés. Pour ce qui est des mélanges de matières premières argileuses, il y a d'abord une étape de pré-frittage jusqu'à 950°C. Chaque minéral argileux évolue alors de façon individuelle, les interactions n'intervenant qu'au delà de cette température. La présence d'alcalin ou d'alcalino-terreux dans les formulations initiales peut modifier fortement la température d'apparition d'une phase liquide dans les céramiques au cours du frittage. Cette dernière, même en très faible quantité, va accentuer fortement les phénomènes de densification.

Compte tenu de la complexité des interactions entre phases dans les céramiques, la présence d'un liquide est souvent difficile à mettre en évidence étant donné que plusieurs mécanismes peuvent alors être en compétition. La compréhension des phénomènes impliqués dans le frittage en phase liquide nécessite une bonne maîtrise de l'influence du cycle

thermique, du temps de palier et de la granulométrie des poudres sur la microstructure et les propriétés du produit final.

c) Les mécanismes de diffusion :

Si nous considérons deux sphères liées (joint de grains, souvent assimilé à un tore), il existe des gradients de contraintes aux interfaces, qui agissent en faveur du frittage.

Il se produit alors un transfert de matière. La diffusion n'aura pas les mêmes conséquences sur l'évolution microstructurale de l'échantillon suivant le chemin privilégié par la matière.

Deux types d'effet peuvent être mis en évidence :

- La coalescence à densité constante, due à la diffusion superficielle (surface des grains) ou à la diffusion en phase gazeuse ; la consolidation se fait par formation de joint de grains, sans changement de dimension (le centre des grains reste immobile),
- La consolidation avec retrait, dû à la diffusion aux joints de grains ou à la diffusion en volume ; la matière vient du centre des joints, imposant que peu à peu les centres se rapprochent : il y a à la fois consolidation et retrait volumique.

Trois sources de matière sont envisageables :

- le volume ;
- la surface ;
- les joints de grains.

Pour optimiser le frittage, il faut donc privilégier les mécanismes de diffusions en volume et aux joints de grains. Cependant, densification et croissance de grains sont deux phénomènes en compétition lors du frittage, le grossissement de grains étant inévitable.

Chapitre 2
LES ALUMINES

2.1- CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DE L'ALUMINIUM

Pour comprendre la formation des composés alumineux que l'on connaît dans la nature, il est utile de considérer d'abord les particularités de l'atome Al. Son numéro atomique est 13, et sa masse 26,974. Son rayon atomique est de 1,4286 Å. C'est un élément amphotère qui peut aussi bien jouer le rôle de base que le rôle d'acide [Erha 73].

L'aluminium est l'un des éléments les plus abondants (8%) sur l'épaisseur de la croûte terrestre. Il est placé derrière l'oxygène (47%) et le silicium (28%) et devant le fer (5%). Étant très réducteur, il ne se présente jamais dans la nature sous forme métallique, mais sous des formes plus complexes [Bern 90, Pasc 62]: hydroxydes, oxyhydroxydes, oxydes mixtes,....

L'aluminium natif n'existe pas dans la nature et Al ne forme pas non plus de carbonates. Il entre par contre dans le réseau de beaucoup de silicates, où la petitesse de ses ions lui permet de figurer aussi bien dans le centre des tétraèdres d'oxygène qui caractérisent l'édifice de silicates primaires (aluminium tétracoordonné), que dans les hexaèdres des silicates phylliteux (aluminium hexacoordonné).

Un point fondamental à considérer est celui de la genèse des composés alumineux. C'est l'altération pédogénétique qui est seule responsable de la formation des hydroxydes d'alumine (origine exogène). On ne connaît en effet aucun matériau hydroxyde d'alumine, dont on puisse penser qu'il pourrait être d'origine magmatique ou simplement hydrothermale. Par contre, la formation des hydrosilicates de néoformation peut être d'origine hydrothermale ou fumerollienne (origine endogène), bien que là aussi la grande masse des argiles, les sables argileux, les marnes, etc. soient certainement d'origine exogène. C'est au cours de la pédogenèse que la plupart de ces matériaux se sont formés, avant d'être remaniés et déposés sous forme de sédiments divers [Erha 73].

2.2- PRINCIPAUX MINERAIS D'ALUMINE (historique de leur découverte)

On peut dire que ce sont les bauxites qui constituent jusqu'ici les principaux minerais d'alumine utilisés à cause du fait qu'ils contiennent leur alumine sous forme d'hydroxydes facilement extractibles. L'historique de la découverte des bauxites est intéressant à évoquer.

Les premières roches à hydroxydes d'alumine furent découvertes en France par P. Berthier (1821), près du village les Baux (région d'Arles), d'où fut tiré le nom de bauxite donné depuis à toutes les formations qui peuvent être utilisées comme minerais d'aluminium.

Après les premières utilisations des bauxites pour la fabrication de l'alumine, l'industrie s'est appliquée à trouver de nouveaux gisements parmi les formations latéritiques si répandues dans les pays tropicaux, dont le sous-sol est composé de roches cristallines

éruptives ou métamorphiques (granite, gneiss, basalte, etc.). Elle n'a pas eu beaucoup de peine à les trouver, car parmi les sols latéritiques il existe d'énormes surfaces de roches, tellement riches en hydroxydes d'alumine (et pauvre en Si) qu'elles constituent de magnifiques gisements d'alumine. Conformément à la terminologie industrielle, ces roches sont appelées également bauxites, mais pour les distinguer des bauxites sur calcaires, on précise qu'il s'agit de bauxites latéritiques [Erha 73].

2.3- HYDROXYDES D'ALUMINIUM

On connaît aujourd'hui d'une façon très précise les différents hydroxydes d'alumine qui entrent dans la composition des bauxites latéritiques et des bauxites de karst. Alors qu'autrefois, on ne pouvait reconnaître leur présence que grâce à l'analyse chimique globale et à l'interprétation minéralogique de ses résultats et de ceux de l'observation microscopique. Les minéralogistes disposent aujourd'hui de moyens nouveaux pour déterminer les différents hydroxydes d'alumine ou autres constituants. C'est l'analyse aux rayons X qui permet de déterminer la structure des minéraux cryptocristallins qui sont trop petits pour être reconnus au microscope optique. Les analyses, thermique différentielle et thermopondérale permettent de caractériser les différents minéraux hydroxylés par la température variable à laquelle ces minéraux lâchent leur eau de structure. Enfin, la spectrométrie infrarouge permet de reconnaître la nature des molécules présentes. Ces différentes techniques indiquent l'appartenance d'un matériau à l'état cryptocristallin ou amorphe.

Les hydroxydes d'alumines cristallisées, reconnues jusqu'ici dans des matériaux bauxitiques, diffèrent entre eux, notamment par leur structure atomique et par des teneurs variables en eau de constitution [Erha 73].

2.3.1- Trihydrates d'alumine Al (OH)₃

Les hydroxydes d'alumine représentent la moitié des tonnages d'alumine utilisée dans le monde. Il existe plusieurs variétés métastables et différentes phases hydratées. A l'état naturel, l'aluminium, l'oxygène et l'hydrogène se combinent pour donner lieu à trois structures polymorphes de trihydroxyde d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$) telles que : la gibbsite (hydrargilite) $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, la bayérite $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ et le nordstrandite $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$. Ces structures se différencient par leur système cristallin : alpha, bêta, gamma. Le minéral le plus fréquemment rencontré est la gibbsite. La bayérite est le minéral que l'on obtient dans le procédé Bayer. Par vieillissement, ce minéral se transforme d'ailleurs en gibbsite.

Dans les trihydroxydes, les octaèdres sont disposés en un réseau plan de couronnes hexagonales de formule globale $\text{Al}(\text{OH})_3$ formant deux plans d'atomes d'oxygène en réseau hexagonal compact enserrant un plan d'atomes d'aluminium occupé aux 2/3. Les 3 trihydroxydes diffèrent par la séquence de ces feuillets. La séquence est (AB BA AB BA...) pour l'hydrargillite, (AB AB AB AB....) pour la bayérite (plus compacte, donc plus stable et plus dense) et enfin la nordstrandite présente une séquence intermédiaire (AB BA BA AB....). Les feuillets sont liés par des ponts hydrogène.

2.3.2- Monohydrates d'alumine $\text{AlO}(\text{OH})$

Les systèmes cristallins d'alumine monohydratée ou oxyhydroxydes ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou AlOOH), sont au nombre de deux : la boehmite $\gamma\text{-AlOOH}$ et le diaspoire $\alpha\text{-AlOOH}$. A ces structures il faut ajouter les deux formes synthétiques de gel amorphe et de gel de pseudo-boehmite.

Dans les oxyhydroxydes, les octaèdres sont disposés en doubles chaînes droites avec lesquelles seront édifiés les réseaux de boehmite (feuillets liés par des ponts hydrogène) ou de diaspoire (atomes d'oxygène communs aux doubles chaînes donnant un réseau plus compact, donc une densité et une dureté plus grandes). Ces réseaux bien que différents répondent à la même formule globale: AlOOH .

Les trihydroxydes se décomposent à partir de 200°C , les oxyhydroxydes à partir de 450°C pour donner des alumines de transition. Au delà de 1100°C , les alumines de transition se transforment en oxyde ou alumine calcinée. Au-delà de 1600°C , l'alumine calcinée compactée se densifie en un bloc continu (frittage) en alumine tabulaire ou en céramiques. À 2050°C , l'alumine calcinée fond pour donner le corindon fondu.

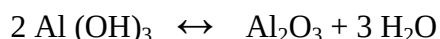
Industriellement, trois structures d'hydroxydes sont synthétisées : l'hydrargillite, la boehmite et la bayerite. Deux autres variétés, celles-ci mal structurées, sont également fabriquées : le gel amorphe et le gel de pseudo boehmite.

2.4- GIBBSITE ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$)

La gibbsite est un hydroxyde d'aluminium qui cristallise dans la phase monoclinique ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, groupe spatial : $\text{P2}_1/\text{b}$: $a=8,64 \text{ \AA}$, $b=5,07 \text{ \AA}$, $c=9,72 \text{ \AA}$, $\beta=85^\circ 26'$) [Mega 43]. Sa structure contient des doubles couches d'ions: des hydroxydes (les deux couches sont étroites et empilées dans un réseau hexagonal (HCP) et des atomes d'aluminium qui se trouvent dans les sites octaédriques à l'intérieur des couches de structure hexagonale (suivant une périodicité ABBA) [Ingr 96].

2.4.1- Eau de constitution

En fait, il s'agit non pas de molécules d'eau mais de groupements OH intégrés dans la structure cristalline et liés à la composition chimique du composé. L'élimination de deux OH donne lieu à la formation d'une molécule d'eau et à la libération d'un atome d'oxygène qui reste lié à l'ensemble de la molécule ($2 \text{ OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$), ce qui entraîne la formation d'un nouveau corps [Joue 90]. Cette destruction de la molécule primitive peut conduire à un équilibre monovariant tel que :



2.4.2- Structure des groupements hydrargilite

Dans l'hydrargilite, les cations sont disposés en un réseau hexagonal plan non centré, c'est-à-dire en un réseau dans lequel les centres des mailles hexagonales restent vides, ce qui entraîne une dissymétrie dans la distribution des liens valentiels quand elle est associée au réseau hexagonal des tétraèdres de silice. Ce type de structure est dit dioctaédrique [Joue 90].

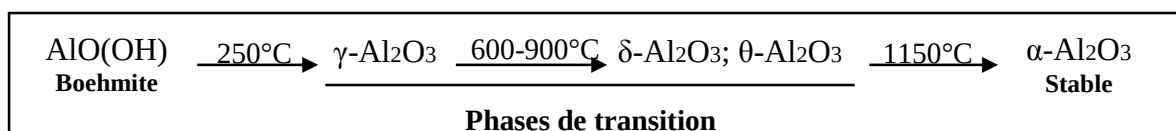
2.5- BOEHMITE ($\gamma\text{-AlOOH}$)

Le nom de Boehmite a été donné par J. de Lapparent à ce monohydrate, en l'honneur du chimiste allemand Boehme qui l'avait obtenu au laboratoire. De Lapparent a observé le minéral en question dans de nombreux matériaux [Erha 73].

La boehmite cristallise dans la phase orthorhombique ($\gamma\text{-AlOOH}$, groupe spatial : Cmc₂m : $a=2,87 \text{ \AA}$, $b=12,20 \text{ \AA}$, $c=3,69 \text{ \AA}$). La structure de boehmite contient des atomes d'aluminium situés dans les sites octaédriques (forment des couches très complexes). Les atomes d'hydrogène sont présents dans des groupes d'hydroxyle (c-à-d. attachés avec les atomes d'oxygène en dessus et en dessous des couches). Par contre, les atomes d'oxygène sont empilés dans une structure cubique (CC) [Ingr 96].

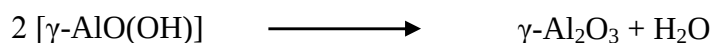
En général, la boehmite se transforme en une phase solide plus stable. Cette évolution implique des modifications chimiques, des transformations cristallographiques de la matière solide et une réorganisation du réseau du solide ainsi que de la géométrie des porosités. La formation des phases métastables peut avoir lieu (phase cristalline de transition ou phase vitreuse) avant la cristallisation de la phase thermodynamiquement la plus stable [POUL 02].

Les phases de transitions formées lors du chauffage de la boehmite sont généralement les suivantes :



Les densités des alumines de transition (3.67, 3.65 et 3.58 g/cm³ respectivement pour γ , δ et θ) et de la boehmite (3.07 g/cm³) sont inférieures à celle de l'alumine- α (3.99 g/cm³) [Poul 02].

Pendant la 1^{ère} étape, lors de la formation de l'alumine de transition γ , il y a déshydratation de la boehmite (γ -AlO(OH)) par combinaison des groupes OH à la surface de chaque couche atomique suivant la réaction ci-dessous:



Cette déshydratation de la boehmite est topotactique, c'est-à-dire que la structure du cristal se transforme sans destruction de la morphologie du cristal d'origine. Les deux autres alumines de transition (θ et δ) sont obtenues par réorganisation des cations et sont très similaires en structure. Elles sont aussi toutes deux, obtenues de manière topotactique mais avec des changements dans la structure de la porosité de manière à accommoder la densification [Poul 02].

En ce qui concerne la porosité, la perte d'eau de la 1^{ère} étape du procédé d'obtention d'alumine- α a pour conséquence la striction du matériau. Le départ de ces feuillets d'eau laisse une porosité finement divisée. Petit à petit, ces pores sont absorbés par les plus gros.

2.6- RELATION ENTRE TEMPERATURE DE DESHYDRATATION ET STRUCTURES DES ALUMINES

Les températures de déshydratation données aussi bien par la méthode de la thermobalance que par celle de l'analyse thermique différentielle conduisent à mettre en évidence l'action de la structure des minéraux sur leur température de déshydratation. Les températures de déshydratation des hydrates d'alumine s'établissent comme suit :

- Gibbsite (hydrargilite) Al (OH)₃.....240 à 380°C
- Bayérite Al (OH)₃.....240 à 380°C
- Diaspore Al O (OH).....410 à 570°C
- Boehmite Al O (OH).....450 à 580°C

Ceci montre que les trihydrates perdent leur eau à une température inférieure aux monohydrates. Les températures de début et de fin de déshydratation sont assez délicates à évaluer. Les températures concernant la zone de déshydratation ont été déterminées arbitrairement par l'intersection des tangentes aux courbes de début, de fin et de période de déshydratation active données par la thermobalance [Joue 90].

En général on peut conclure :

- 1) Que les minéraux à couche trioctaédrique sont plus stables que les minéraux à couche dioctaédrique correspondants. Ainsi l'hydrate de magnésie (brucite) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est plus stable que les aluminés hydratés. Ceci peut être attribué au fait que les liens valentiels sont plus harmonieusement répartis dans l'architecture cristalline dans le cas de la couche trioctaédrique centrée du type brucite que dans celle de la couche dioctaédrique non centrée du type hydrargilite.
- 2) Que le minéral est d'autant plus stable qu'il possède une structure plus symétrique. Ainsi la brucite et l'hydrargilite à deux couches, qui présentent leurs hydroxyles sur la face externe du réseau sont décomposés à plus basse température que les minéraux à trois couches où les OH sont à l'intérieur de la structure.
- 3) Pour les espèces dérivées par substitution, le minéral est d'autant plus stable que le cation substitué sera mieux enveloppé par les oxygènes fixés au sommet du polyèdre dont il occupe le centre. La stabilité maximum est obtenue lorsque l'ion central est exactement enveloppé par ces oxygènes. Il en résulte que la température minimum de déshydratation est fonction de la grosseur de l'ion substitué et de sa faculté de déformabilité. La substitution de Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} diminue la stabilité chez les minéraux à couche trioctaédrique, car ces ions de plus petit diamètre ($\text{Mg}^{+2} = 0,78 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{+3} = 0,67 \text{ \AA}$, $\text{Al}^{+3} = 0,50 \text{ \AA}$) sont moins entourés et peu déformables. Chez les minéraux à couche dioctaédrique la substitution de Mg^{+2} par Al^{+3} ou de Fe^{+3} par Al^{+3} aura un effet contraire. C'est ainsi que les montmorillonites et les illites libèrent leur eau vers 980 et 930°C contre 850°C pour la pyrophyllite.
- 4) Les minéraux dont les feuillets neutres ne sont accolés que par des forces de Van der WAALS sont moins stables que les minéraux à feuillets non saturés liés les uns aux autres par une couche électriquement active. Par ailleurs, pour un minéral défini par sa structure, les températures de déshydratation varient avec sa texture. La dislocation interne des cristaux avec failles, clivage, cassure des liaisons entre feuillets, etc...diminue la température de déshydratation. Le minéral voit sa stabilité diminuée et sa réactivité augmentée par des altérations mécaniques qui augmentent sa surface spécifique [Joue 90].

2.7- ALUMINE- α

2.7.1- Structure cristallographique

L'alumine α ou corindon cristallise dans le système rhomboédrique. La structure rhomboédrique est généralement représentée dans un repère hexagonal dont le rapport c/a dépend des paramètres l et α de la maille rhomboédrique [Jora 91].

Le groupe spatial de la phase α est $R\bar{3}c$. La maille élémentaire, un rhomboèdre de paramètre $a=0,5126$ nm et $\beta=55^\circ 17'$, est défini pour le motif Al_4O_6 . On simplifie parfois cette représentation en considérant le réseau de l'oxygène qui définit une structure hexagonale compacte (les atomes d'oxygène suivent une périodicité ABAB). Dans une telle structure, l'aluminium n'occupe que $2/3$ des sites octaédriques [Loue 03], le tiers restant est constitué de sites vacants, ce qui entraîne une légère distorsion de la maille hexagonale (figure 2.1).

Selon la position du site cationique vacant dans la couche, trois types de couches de cations peuvent être définies notées a, b, c. 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 (figure 2.2) selon la séquence AaBbAcBaAbBcA [Jora 91].

La densité théorique d'une mole d'alumine peut être calculée à partir des paramètres de maille : elle a été évaluée à $3,9852 \text{ g/cm}^3$ par PHILIPS et al. en 1980 [Phil 80], avec $a=0,475923$ et $c=1,299208$ nm.

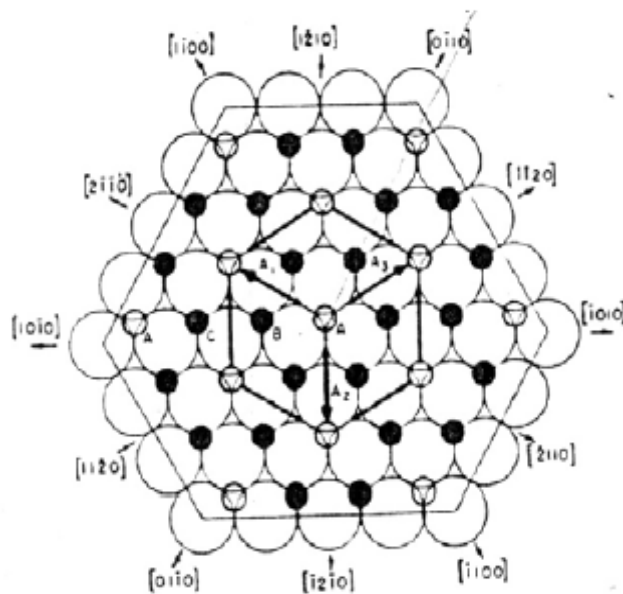


Figure 2.1 : Représentation du plan basal de l'alumine- α (réseau d'ions oxygène avec les ions aluminium en petits cercles pleins et les sites vides en petits cercles vides) et de ses directions cristallographiques principales [Lee, 85].

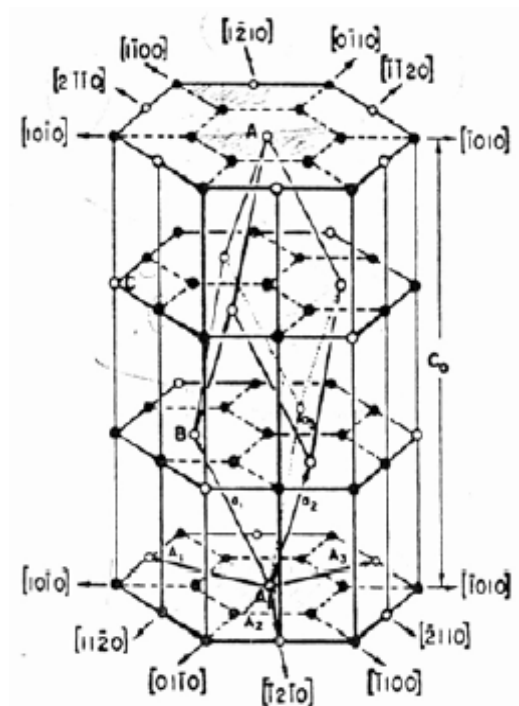


Figure 2.2 : Représentation de la maille primitive rhomboédrique de l'alumine- α (vecteurs de base a_i) et de la maille hexagonale (vecteurs de base A_i) [Lee, 85].

2.7.2- Synthèse (Procédé BAYER)

Aujourd'hui plus de 99 % des alumines à usage céramique sont issues du procédé BAYER. Il fournit des produits à faibles coûts, mais toutefois la pureté est limitée à environ 99,98 %. Pour les applications nécessitant un haut degré de pureté, l'emploi de poudres issues du procédé ALUN est impératif. Leur coût est alors très supérieur à celui du procédé BAYER.

Les principales impuretés contenues dans les alumines BAYER sont d'une part la soude NaOH, résultant du milieu sodique utilisé pour la dissolution, et les diverses impuretés Fe, Ca, Si,...provenant du minerai. La plus grande part de la soude est prisonnière du réseau cristallin. Elle sera d'autant plus faible que la croissance des cristallites aura été plus lente, ce qui est obtenu au détriment de la productivité. Le reste de la soude en surface des particules croît avec leur finesse. Il est lavable à l'eau éventuellement acidifiée [Jora 91].

En 1888, le docteur Karl Joseph BAYER développe un procédé d'extraction d'alumine de la bauxite qui, encore aujourd'hui, reste le principal moyen de production industrielle de l'alumine. Ce procédé fut mis en œuvre pour la première fois en 1893, par la société "L'alumine pure", à Gardanne (sud de la France), localité à la fois proche de la bauxite et du charbon nécessaire à l'apport thermique.

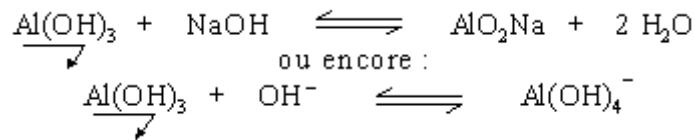
Le procédé BAYER (Figure 2.3) consiste tout d'abord à broyer la bauxite afin d'obtenir des grains de diamètre inférieur à 315 μm . Ce broyage est nécessaire pour augmenter la surface de contact entre la liqueur et la bauxite et améliorer le rendement de la réaction d'attaque. La liqueur recyclée provient de l'étape de filtration de l'hydrate après précipitation. Cette liqueur reçoit un apport de soude (NaOH) et chaux (CaO) avant le broyage afin de se situer dans les conditions d'attaque et de la rendre plus "agressive" vis-à-vis de la bauxite. Le recyclage permanent de la liqueur et plus généralement de l'eau est à l'origine du synonyme du procédé BAYER : « Cycle BAYER ». Le mélange bauxite-liqueur est une suspension rouge (ou pulpe) qui est envoyée dans les autoclaves d'attaque.

Le mélange bauxite-liqueur provenant du broyage (ou pulpe) est préchauffé puis envoyée dans les autoclaves d'attaque pendant plusieurs heures. La température et la pression à laquelle est soumise la pulpe dans les autoclaves dépend de la bauxite et du type de procédé. Une bauxite hydrargillitique peut s'attaquer à pression atmosphérique tandis que quelques dizaines de bars et plus de 250°C sont nécessaires pour solubiliser l'alumine présente dans une bauxite diasporique. L'alumine se solubilise dans la liqueur sous forme d'aluminate de soude tandis que certains composés se déposent sous forme de tartres insolubles et rendent nécessaire un entretien régulier des autoclaves d'attaque. La pulpe est diluée à la sortie de l'attaque afin d'en faciliter la décantation.

Au cours de l'étape d'attaque du procédé BAYER, deux phénomènes se produisent :

- Dissolution de l'alumine contenue dans la bauxite.
- Formation de résidus solides : les boues rouges.

Voici la réaction principale du procédé BAYER :



Cette réaction est réversible suivant les conditions de pression et de température. Les conditions d'attaque déplacent l'équilibre vers la droite et permettent la solubilisation de l'alumine présente dans la bauxite. D'autres composés se solubilisent et sont à l'origine des impuretés de l'alumine issue du procédé BAYER (figure 2.3). Les boues sont composées des corps insolubles provenant de la bauxite et de silicoaluminates formés lors de l'attaque.

La décantation et le lavage des boues sont nécessaires pour séparer les deux phases de la pulpe:

- La liqueur contenant l'aluminate de soude
- Les boues appauvries en alumine.

La séparation des boues et de la liqueur composant la pulpe s'effectue par décantation. Les particules solides tombent au fond du bac de décantation (plusieurs dizaines de mètres de diamètre) et sont extraites par pompage vers le lavage des boues. La liqueur surnageante est filtrée puis envoyée à la précipitation.

Après certains traitements appropriés, La liqueur est refroidie, diluée avec l'eau de lavage des boues rouges puis envoyée dans d'immenses bacs agités (plusieurs milliers de m³). L'hydrate d'alumine précipite lentement de bac en bac au fur et à mesure que la température diminue. Les grains d'hydrate sont maintenus en suspension afin de ne pas décanter au fond des bacs. Au dernier bac de précipitation, on récupère la suspension surnageante.

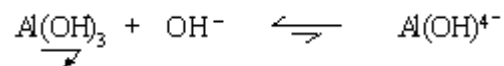
La liqueur est ensuite filtrée afin de séparer l'hydrate humide et la liqueur appauvrie en alumine. Celle-ci est alors envoyée à l'attaque de la bauxite où elle sera enrichie en soude et chaux. La cinétique de précipitation est très lente (plusieurs dizaines d'heures), ce qui explique l'utilisation de bacs de très grand volume. En effet pour un débit de liqueur donné, un grand volume correspond à un grand temps de séjours dans les bacs de précipitation.

Afin d'accélérer la cinétique de précipitation de l'hydrate, 90% de l'hydrate humide récupéré après filtration est recyclé puis utilisé en tant qu'amorce de cristallisation.

L'hydrate d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$ produit est ensuite filtré, lavé, essoré avant stockage. Il peut être commercialisé tel quel ou bien calciné en alumine Al_2O_3 .

La cristallisation de l'hydrate d'alumine (sous forme d'hydrargillite) est une étape complexe du procédé. Les mécanismes de cristallisation font intervenir nucléation, croissance et agglomération, ce qui rend la conduite délicate. Les conditions de précipitation détermineront la granulométrie, la morphologie et la quantité d'impuretés de l'hydrargillite et donc de l'alumine calcinée.

La précipitation est obtenue par dilution et refroidissement de la liqueur. Ces conditions permettent de déplacer l'équilibre suivant vers la gauche :



Plusieurs facteurs agissent sur l'équilibre et la vitesse de précipitation :

- La température
- La concentration en soude
- La concentration en alumine
- L'amorce d'hydrargillite.

Dans certains procédés, les grains les plus fins sont susceptibles de s'agglomérer (procédé Américain). La morphologie des grains obtenus est liée à la présence, ou non, de cette étape d'agglomération. En présence des seuls phénomènes de nucléation et croissance (cycle Européen) des grains à structure dite « radiale » sont obtenus [Bern 90].

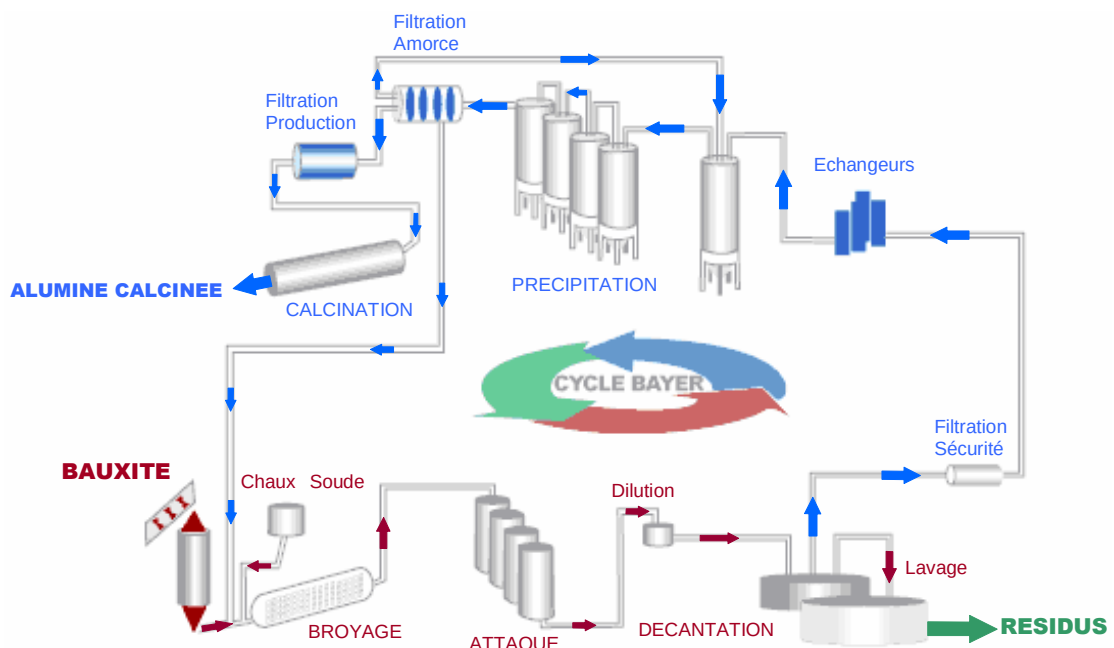


Figure 2.3 : Synthèse de l'alumine par procédé BAYER [Bern 90].

Après cristallisation, l'hydrate est transformé par calcination à haute température ($T > 1100^{\circ}\text{C}$). Le produit obtenu est constitué des diverses phases de transition, et de la phase α . La proportion relative de chacune de ces phases dépend : de la température de calcination, de la technologie de four employé, et dans une moindre mesure des caractéristiques physico-chimiques du trihydrate.

La décomposition du trihydrate en alumine se fait sous la forme d'une transformation topotactique (maintien de la morphologie initiale du cristal) : l'arrangement des ions oxygène des radicaux OH est conservé lors de la déshydratation sans être affecté par le réarrangement des ions Al. L'orientation cristallographique du trihydrate est donc conservée jusqu'à la phase finale agglomérée où la structure est détruite.

La morphologie et la taille des cristallites d'alumine- α sont dépendantes de la température et du temps de séjour, des impuretés de l'hydrate de départ, et minéralisateur utilisé. L'ajout de minéralisateurs spécifiques à chaque fabricant est destiné à réduire la concentration en Na_2O et à contrôler la taille des grains. Cela conduit à des morphologies spécifiques et caractéristiques : le fluor donne des cristallites plats hexagonaux, le bore des formes plus arrondies,... En outre, le mode de décomposition d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ et le chemin de décomposition (figure 2.3) sont particulièrement importants.

Dans le cas d'une « sous calcination », le produit, partiellement transformé en phase alpha, aura une surface spécifique élevée, résultant de la microporosité du résidu d'alumine de transition. D'après certains auteurs [Floc 78], les aluminés de transition doivent être considérés comme une source de contamination qui affecte les propriétés des céramiques : le frittage important de ces particules ultrafines à basses températures est ensuite limité de façon drastique par leur transformation en phase α [Badk 76, Rama 84]. BACH [Bach 87] a effectivement observé une mauvaise aptitude au frittage de poudres d'alumine sol-gel incomplètement transformées en phase α . En fait DESCEMOND et al. [Desc 89] ont montré que les aluminés de transition ont un effet négligeable sur la cinétique globale de frittage si les densités à cru initiales sont identiques.

Finalement, il semble que la présence de phase de transition a un effet néfaste surtout sur les étapes d'élaboration préliminaires au frittage, et sur la cinétique de frittage dans le stade final :

- Elles ont tendance à se réagglomérer facilement ce qui limite l'efficacité des broyages.
- Elles absorbent de grandes quantités de liants, dispersants... Leur dissolution

importante en milieux aqueux (formation de AlOH [Nies 78] affecte la viscosité des barbotines et leur séchage [Kain 67, Dyny 81].

- Elles réduisent la compactibilité des poudres aux basses pressions [Desc 89].
- Les agglomérats de phase de transition frittent plus tôt et provoquent un retrait différentiel, amplifié par la transformation vers la phase α plus dense, initiateur de fissures circonférentielles limitant la densité finale atteinte à quelques % de la densité théorique [Badk76, Kuma 85].

2.7.3- Caractéristiques des hydroxydes

Le tableau 2.1 rassemble les principales caractéristiques des hydroxydes :

Forme	Formule chimique	Système cristallo-graphique	Domaine de stabilité	Densité	Dureté Mohs	Ténacité	Indice de réfraction
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Monoclinique	$< 100^\circ\text{C}$	2,42	2,5-3,5	Tenace	1,57-1,59
Bayérite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Monoclinique	$< 100^\circ\text{C}$	2,53	Non connu	Tenace	1,58
Boehmite	AlOOH	Orthorhobique	$100\text{-}350^\circ\text{C}$	3,01	3,5-4	Très tenace	1,65-1,67
Diaspore	AlOOH	Orthorhobique	$100\text{-}350^\circ\text{C}$	3,44	6,5-7	Fragile	1,70-1,75

Tableau 2.1: Caractéristiques générales des hydroxydes d'aluminium.

2.7.4- Calcination des aluminés hydratés

Toutes les aluminés hydratés se transforment en alumine- α après calcination à haute température ($1000\text{-}1200^\circ\text{C}$). Cette phase α est la plus stable sous des conditions normales. Les monohydrates et les trihydrates forment premièrement des phases transitoires métastables avant de se transformer en phase α . La gibbsite forme successivement des aluminés de transition de type χ ($\geq 300^\circ\text{C}$) et κ ($\geq 800^\circ\text{C}$) alors que la boehmite transite par les phases γ ($\geq 500^\circ\text{C}$), δ ($\geq 850^\circ\text{C}$), θ ($\geq 1050^\circ\text{C}$) avant de se transformer en alumine α vers 1150°C . Par contre, la bayérite transite par les phases η (300°C) et θ ($\geq 850^\circ\text{C}$). Le diaspore ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) est le seul hydrate qui conduit directement à l'alumine α vers 500°C [Raje 99]. L'apparition des aluminés de transition est une conséquence de l'énergie de surface associée aux phases. L'énergie de surface de l'alumine- α est plus grande que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. L'augmentation de la surface spécifique au-dessus de $175 \text{ m}^2/\text{g}$ de l'alumine stabilisera la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Mcha 97]. Le matériau « abaisse » son énergie en adoptant une forme métastable convenable. Généralement, les phases de transition coexistent avec les phases de précurseurs.

Une calcination à température élevée conduit à une croissance exagérée des grains de la phase α . Après frittage, une faible densification est obtenue, ce qui se répercute négativement sur les caractéristiques mécaniques du produit. Pour remédier à cela (abaisser la température de formation de l'alumine α), des traitements appropriés des poudres hydrates de départ sont possibles [Kano 00]. Un pré traitement de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) par broyage abaisse la température de transformation de l'ordre de 250°C . L'énergie accumulée lors de la fragmentation des grains et leur distorsion facilite la nucléation de la phase α . Un ajout d'une quantité de la phase α dans l'hydrate précurseur facilite la transformation des alumines de transition. Le broyage combiné à l'ajout d'une poudre α , diminue encore plus la température de la transformation pour un mélange à 50% de gibbsite et d'alumine α [Kano 00]

Dans le cas d'une poudre de gibbsite à gros grains, la vitesse d'évacuation de son eau de structure est moins rapide, par conséquent, la boehmite peut se former. La transformation microstructurale d'une alumine transitoire en phase α cristallisée se déroule selon un processus de deux étapes [Ross 01]: nucléation suivie d'un mécanisme de grossissement. La formation de la phase stable α requiert une énergie d'activation élevée, ce qui nécessite une haute température [Palk 98].

En général, les alumines de transitions ont des structures mal cristallisées et moins connues. Leurs caractéristiques structurales sont comme suit:

Les phases $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ contiennent des atomes d'oxygène qui forment des structures hexagonales compactes. La phase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ est représentée par des pics diffus (bombage) du spectre de diffraction des rayons X et contient un grand nombre de défauts d'empilement [Ingr 96].

Les phases $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ forment des structures spinelles lacunaires avec les atomes d'aluminium dans les sites tétraédriques et octaédriques.

La proportion des atomes d'aluminium dans les sites tétraédriques augmente avec l'augmentation des températures de calcination de la gibbsite et de la boehmite.

La boehmite se transforme en : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (calcination à 450°C), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (calcination à 750°C) et $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (calcination à 1000°C) [Ingr 96].

La transformation de la gibbsite suit deux chemins :

- a) En passant par la boehmite ($60\text{-}300^\circ\text{C}$), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($500\text{-}850^\circ\text{C}$), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($850\text{-}1050^\circ\text{C}$) et $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($1050\text{-}1150^\circ\text{C}$).
- b) En passant par $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($300\text{-}500^\circ\text{C}$) et $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($800\text{-}1150^\circ\text{C}$).

La transformation de la gibbsite en fonction de la température dans les deux cas (a) et

(b) donne à la fin la phase α -alumine qui est la phase la plus stable.

La transformation dépend de plusieurs facteurs (la taille des particules de gibbsite, l'humidité, la vitesse de chauffe, la pression, le temps de maintien et la méthode de chauffage).

V. J. INGRAM-JONES et al. [Ingr 96] ont étudié de très près les conséquences des facteurs de calcination. Ils ont trouvé que la calcination des poudres de grosses tailles de particules peut suivre deux chemins de déshydratation :

a) gibbsite, boehmite, γ , δ , θ , α - Al_2O_3 .

b) gibbsite, χ , κ , α - Al_2O_3

[Le chemin (a) est le plus prédominant].

Alors que la calcination flash de gibbsite très fine (0,5 μm) pendant 5h à 820°C donne seulement les phases : γ , δ , et θ - Al_2O_3 . Il est évident que la présence de χ - Al_2O_3 engendre un changement de phase; donc il est difficile de déterminer la nature des phases particulières qui sont produites au cours de la transition vers 820°C.

En outre, les rayons X révèlent que la déshydratation de la gibbsite fine par calcination normale donne les phases suivantes : χ , κ , α - Al_2O_3 . Par contre, la calcination flash de la gibbsite par le dispositif EXON donne seulement la phase χ - Al_2O_3 , tandis que la calcination flash par le dispositif INSA montre qu'il y a un changement de phase de χ - Al_2O_3 vers γ - Al_2O_3 . L'identification de l'ordre de déshydratation de la gibbsite fine décomposée sous vide (flash calcination) est donnée comme suit : χ , γ , δ , θ , α - Al_2O_3 .

De plus, les analyses de la DRX de la gibbsite grossière calcinée par la technique flash confirment la transformation de phase ou bien le passage du ($\chi \rightarrow \gamma$) et l'absence de la phase κ - Al_2O_3 . L'absence de la phase κ - Al_2O_3 dans le cas de la calcination flash est également confirmée par les analyses des spectres RMN [Ingr 96].

On peut résumer cette étude par la figure 2.4 suivante :

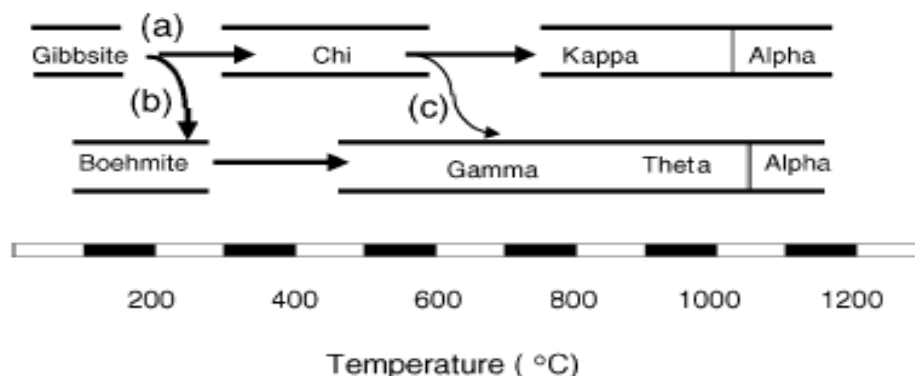


Figure 2.4: Les chemins de déshydratation de la gibbsite [Ingr 96]:
 (a) Calcination des petites particules ($< 10 \mu\text{m}$) dans l'air sec.
 (b) Calcination des grosses particules ($> 100 \mu\text{m}$) dans l'air humide.
 (c) Calcination flash de la gibbsite.

Dans un autre travail, B. WHITTINGTON ET ILIVESKI [Whit 04] ont montré que la gibbsite calcinée rapidement (calcination flash) après 30 secondes à 970°C contient principalement la phase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec une petite quantité de la boehmite et la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La concentration de χ diminue avec l'augmentation de la température, alors que la concentration de γ et θ augmente. Cependant, la concentration maximale de la boehmite est inférieure à 30%. Par ailleurs, la calcination de la gibbsite par la même méthode avec un temps plus long donne la phase gamma. Cette phase est probablement formée à partir de la boehmite ou bien de l'alumine Chi, par la suite la phase γ se transforme pour donner l'alumine θ (pour un temps de calcination supérieur à 1 min) et ensuite la phase α (pour un temps de calcination supérieur à 60 min). Ils ont montré aussi la présence de la phase kappa dans ces échantillons avec une très faible quantité [Whit 04].

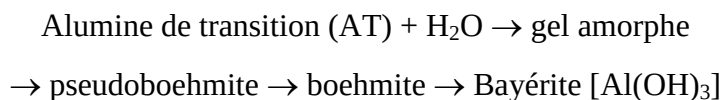
Un traitement thermique très lent de la poudre d'alumine qui contient (66 % chi) donne la phase gamma [une montée de température de 400 jusqu'à 700°C avec une vitesse de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, donne 51% de l'alumine gamma et 47% de $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$].

La calcination de la gibbsite avec une faible vitesse de montée en température, à partir de l'ambiante jusqu'à 400°C , donne 91% d'alumine Chi et 9% de boehmite. Cependant, la calcination de cette poudre, à partir de 400°C jusqu'à 700°C , avec une faible vitesse de chauffe ($0,5^\circ\text{C}$) produit 33% de l'alumine gamma et 67% d'alumine Chi.

Par contre, une poudre qui contient 8% d'alumine gamma et 92% d'alumine Chi montre que la phase Chi ne se transforme jamais en phase gamma [Whit 04].

VAIDA ET THAKKAR [Vaid 01] ont étudié la transformation des phases pendant l'hydratation de la phase Rho ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}$). La phase Rho a été préparée à partir de la gibbsite très fine par échauffement dès l'ambiante jusqu'à 250°C avec une vitesse de chauffe égale 20°C/h pendant 12 h sous une pression constante inférieure de 0,01 mmHg. Ensuite, l'échantillon a été refroidi sous vide et placé immédiatement dans un récipient sec étanche. L'alumine Rho peut se transformer sous différentes conditions d'hydratation en boehmite de 0 jusqu'à 50%, gibbsite de 0-15% et bayérite de 0-100%. Une observation remarquable a été faite sur la transformation directe de la gibbsite en bayérite (60-80%) pendant le processus d'hydratation d'alumine rho. La transformation de la pseudo-boehmite en phase gamma a été faite à 465°C, tandis que la boehmite cristallisée et formée pendant la déshydratation de la gibbsite se transforme en gamma vers 540°C. La boehmite microcristalline obtenue par hydratation de la phase Rho se converti en phase gamma à 525°C.

MISTA ET WRZYSZCZ [Mist 99] ont montré la formation des gels d'alumine amorphe au cours du contact surfacique des aluminés de transition avec l'eau. La réhydratation des phases transitoires donne généralement la bayérite selon l'équation suivante :



En général, ces transformations dépendent de la température, du temps et du pH du milieu.

Les aluminés de transition sont obtenues dans cette étude par calcination flash de la gibbsite (échauffement de 400 - 800°C pendant 1s).

Les Aluminés de transition obtenues de cette façon sont différentes des produits obtenus par la calcination normale de la gibbsite. Elles sont fortement défectueuses et sont caractérisées par une augmentation de l'énergie de la surface et présentent une réactivité chimique plus élevée [MIST 99].

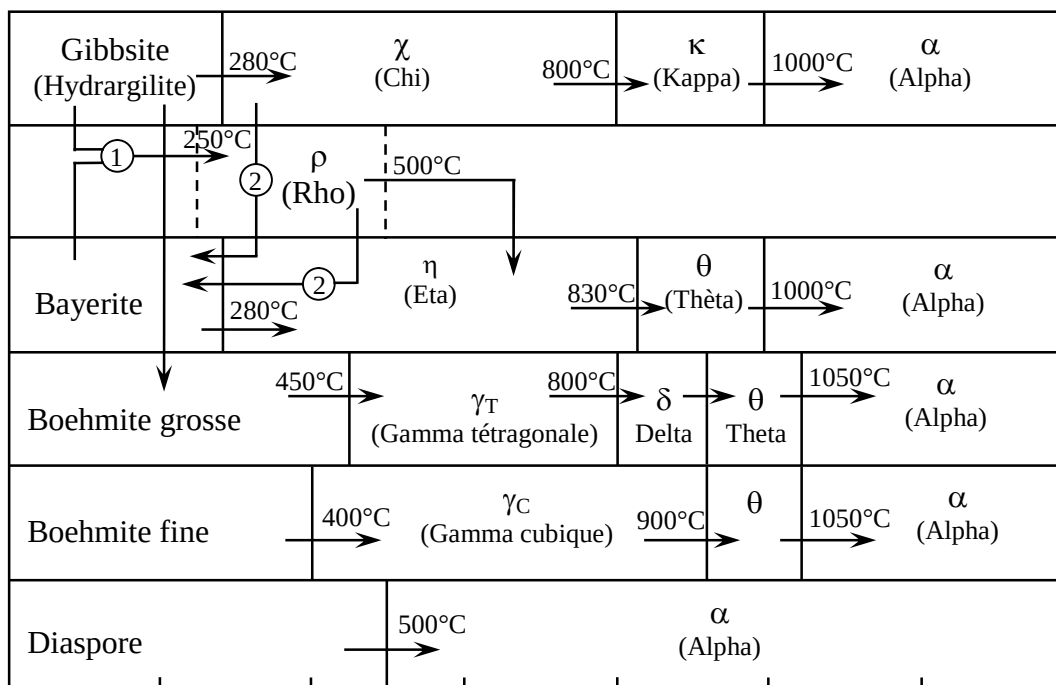
C. CHYE YONG ET J. WANG [Chye 01] ont étudié l'activation mécanique de la poudre de gibbsite. Ils ont confirmé la formation de boehmite après 15 h de broyage très énergétique (900 tpm). Après 40 h, toute la poudre de gibbsite se transforme en boehmite.

JANG ET AL. [Jang 00] ont confirmé la formation de la boehmite et leurs phases de transition (γ , δ et θ) à partir de la gibbsite grossière ($\sim 64 \mu\text{m}$) et la formation des phases transitoires χ et κ à partir de la gibbsite très fine ($\leq 10 \mu\text{m}$). Ils ont supposé que la formation

de boehmite dans le cas des particules très grosses est liée aux molécules d'eau qui ne peuvent pas se dégager rapidement hors de ces particules pendant la décomposition de la gibbsite.

On peut synthétiser hydro-thermiquement la boehmite à partir du gel de la gibbsite sous des conditions bien déterminées (préparation de gel, synthèse hydrothermique à 200°C pendant 6 h sous pression de vapeur d'eau égale à 7-91 MPa), la formation de boehmite commence après 3h de traitement thermique [Tsuc 00].

KOGURE [Kogu 99] a montré que la gibbsite peut se déshydrater par irradiation du faisceau électronique en formant la phase Chi dans le cas des particules très fines et la boehmite (AlOOH) dans le cas des grosses particules. La figure 2.5 résume les différentes transformations microstructurales selon les conditions expérimentales [Cast 90].



- ① Décomposition sous vide ou décomposition « flash ».
- ② Alumines Chi et Rho se réhydratent en bayerite.

Figure 2.5 : Séquences de déshydratation sous air des oxydes d'aluminium hydratés [Cast 90].

D'après la littérature, l'alumine- α ne se forme pas avant que la phase de transition du précurseur atteigne une certaine taille. ILER [Iler 61] avait aussi trouvé que la phase α avait tendance à croître presque immédiatement après nucléation et que certains petits grains d'alumine- α étaient entourés par une phase d'apparence vitreuse. Pour lui, cela était lié à

l'existence entre 2 cristaux de même composition mais de structures différentes, semblables à un liquide eutectique comme cela se passe pour la silice pure. D'autres chercheurs [Hira 87] ont étudié les caractéristiques à hautes températures d'alumines de transition ultra-fines. Il a trouvé que pour ces petites particules (< 100 nm), la transformation en alumine- α a lieu à 1335°C au lieu de 1000°C habituellement. Il a aussi montré que pour les alumines de transition, le changement de taille des particules n'est pas significatif comparé à celui de la phase α qui, une fois nucléée, peut atteindre rapidement jusqu'à 10 fois sa taille initiale. Ceci montre que pour maintenir une petite taille de grain dans le matériau final, les alumines de transition qui croissent plus lentement sont plus adaptées que les germes d'alumine- α .

De manière générale, la présence de particules d'alumines α ou γ affecte énormément le procédé de transformation de la boehmite vers l'alumine- α .

2.7.5- Ajouts à l'alumine- α

KUMAGAI ET MESSIN [Kuma 85] ont ajouté à une solution de 20% en poids de boehmite (dans de l'eau, $\text{pH} = 2,5$) des particules d'alumine- α ($d_{0,5} = 0,1\mu\text{m}$) en quantités allant de 0,1 à 10% en poids. Ils ont montré que seulement de petites quantités d'ajout (dès 1,5% en poids) suffisent pour accélérer la transformation de l'alumine θ en α . Ils ont de plus suggéré que la cinétique de transformation correspond au mélange de deux étapes : la 1^{ère} résultant d'une nucléation contrôlée et d'une croissance, tandis que la 2^{ème} et dernière étape de transformation consiste en un processus de croissance similaire à celui observé dans les échantillons sans ajout de poudres.

Toutefois, les résultats les plus importants sont relatifs à la densification. Plus les particules ajoutées sont nombreuses (Figure 2.6) ou petites (Figure 2.7) et plus l'effet sur la densification est grand conduisant ainsi à une densité finale plus élevée, [Kuma 85]). Il est aussi important de considérer que outre les ajouts d'alumine- α , la solution de départ ne contenait que 0,2% de TiO_2 , connu pour augmenter la diffusion ionique dans l'alumine.

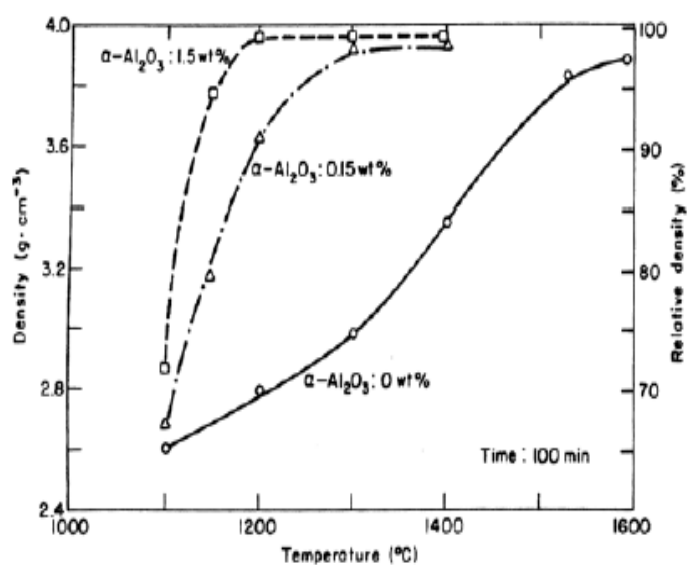


Figure 2.6 : Densité des aluminés obtenues à base de gels avec différents ajouts de poudre d'alumine- α en fonction de la température de frittage (100 min) [Kuma 85].

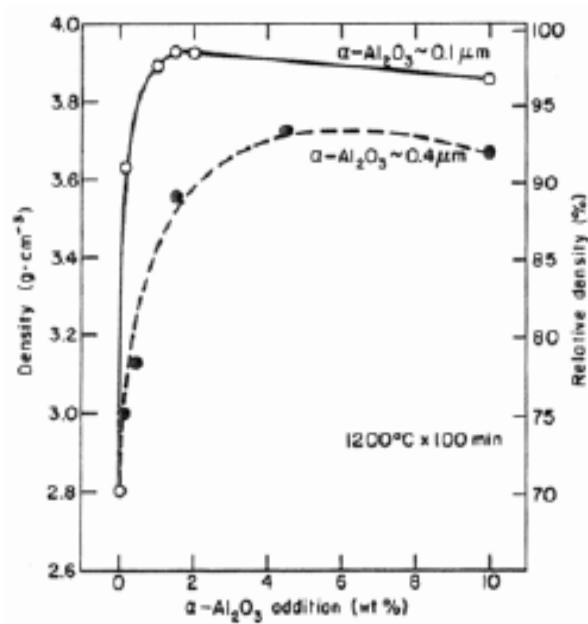


Figure 2.7 : Densité des aluminés obtenues à base de gels avec ajouts de poudre d'alumine- α de différentes tailles en fonction de la température de frittage (100 minutes) [Kuma 85].

Chapitre 3
LA MULLITE- ZIRCONE

3.1 - SYSTEME $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (ZIRCON)

Le zircon est une céramique de type silicate de zirconium (ZrSiO_4). Dans la nature, il se trouve en faibles pourcentages dans les sédiments de sable avec d'autres minéraux (ilménite, rutile et monazite). Les bonnes caractéristiques du zircon lui ont conféré un large domaine d'utilisation (réfractaires, abrasifs,...) [Thom 89]. Il est bien établi que dans le système $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, il n'existe qu'un seul composé de formule ZrSiO_4 (Figure 3.1).

Ce dernier se dissocie vers une température de 1750°C [Shi 97]. En réalité, la dissociation commence à une température plus basse (1538°C). La présence d'impuretés diminue la température de dissociation. Le degré de dissociation dépend de la température et du temps de maintien à cette température. La vitesse de refroidissement influe sur la quantité dissociée après retour à la température ambiante. En effet, il y a recombinaison si on laisse les produits un temps suffisant à une température convenable ($T = 1230^\circ\text{C}$ à 1538°C). Les produits de la dissociation sont la silice (vitreuse ou cristobalite) et la zircone (monoclinique à l'ambiante).

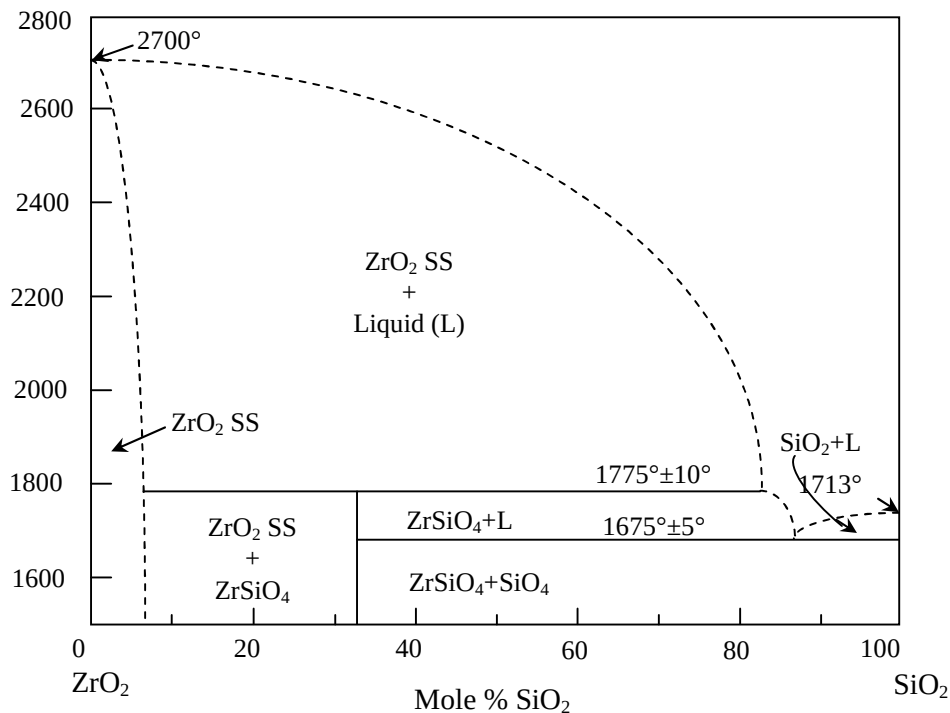


Figure 3.1: Diagramme de phase $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$.

3.2- SYSTEME $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MULLITE)

La mullite est le silicate d'aluminium le plus important. Son utilisation est très large dans l'industrie céramique. Cependant, la mullite est très rare à l'état de minéral naturel, sauf dans quelques endroits dont l'île écossaise de « MULL », d'où est tiré le nom mullite [Skoo 88]. La mullite est le seul composé cristallisé stable dans le système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ de la

température ambiante jusqu'aux températures élevées. Sa composition chimique se situe dans l'intervalle $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ et $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Durant le 20^{ème} siècle, un grand nombre de diagramme d'équilibre du système alumine-silice a été proposé. Schneider [Schn 94] a fait une synthèse de ces travaux. Dans notre cas nous nous limiterons à l'essentiel de ces diagrammes (figure 3.2).

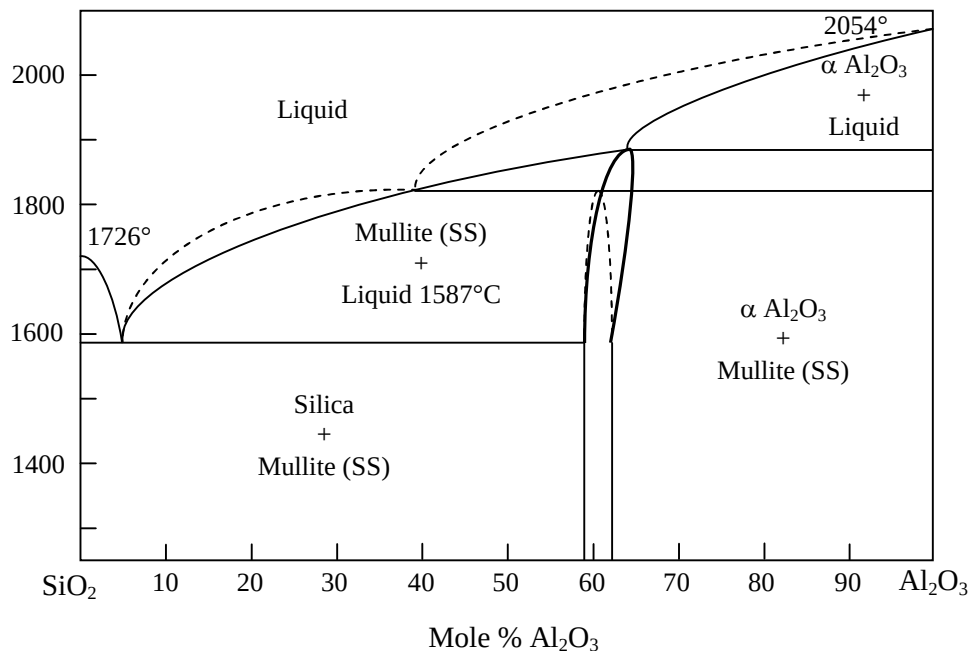


Figure 3.2: Diagramme de phase de KLUG (lignes discontinue-sombre) et AKSAY (ligne continue claire) (alumine-silice) superposés [Schn 94].

La différence entre les différents diagrammes réside dans l'existence ou non d'un point de fusion congruent ou incongruent. Les limites des solutions solides de la mullite sont aussi des points sur lesquels se sont penchés de très près les différents chercheurs.

L'attrait de la mullite réside dans ses caractéristiques de résistance mécanique à haute température dans un domaine où les matériaux métalliques ne peuvent plus être utilisés.

La mullite a été largement utilisée dans divers domaines industriels (exemple: comme réfractaire) à cause de ses nombreuses propriétés avantageuses telles que [Skoo 88][Hami 97-a]:

- Une grande réfractivité.
- Un fluage assez bas.
- Faible coefficient de dilatation.
- Faible conductivité thermique.
- Bonne stabilité chimique.

- Assez bonne résistance aux chocs thermiques.

En plus, le développement récent de mullite de haute pureté, a fait de ce matériau un candidat sérieux pour de nouvelles applications comme matériau d'ingénierie à haute température. La mullite semble bien convenir pour une utilisation dans les moteurs céramiques et les turbines à gaz.

La mullite cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial Pbam et les dimensions de la maille élémentaire sont les suivants : $a = 7,55 \text{ \AA}$, $b = 7,69 \text{ \AA}$ et $c = 2,88 \text{ \AA}$ [Came 77]. Sa structure complexe accomode les variations de stoechiométrie (de $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ à $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) grâce à la présence de lacunes d'oxygène [Epic 91]. La structure de la mullite (2 :1 et 3 :2) différent seulement en termes d'occupation de certains sites atomiques. Cette structure consiste en une chaîne d'octaèdres AlO_6 , ayant des arrêtes en commun, allant parallèlement à l'axe C (figure 3.3). Ces chaînes sont traversées par une lignée de tétraèdres AlO_4 , formant ainsi une double chaîne allant parallèlement à l'axe C.

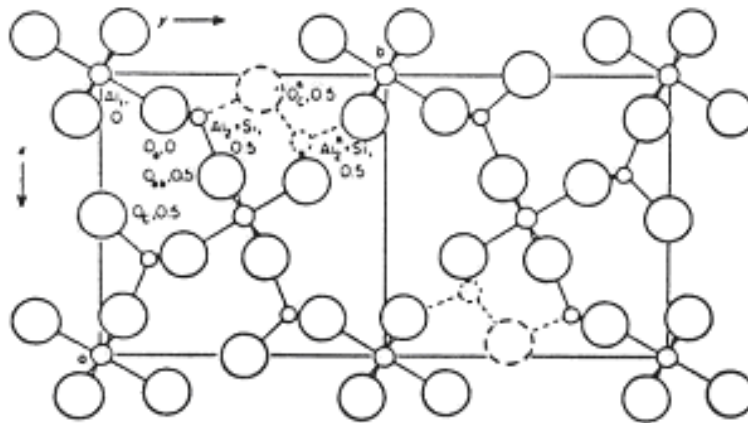


Figure 3.3: Projection sur le plan (001) de la structure de mullite [Ghel 88].

Par comparaison à l'alumine, la mullite est un peu plus légère ($\rho \approx 3,2 \text{ g/cm}^3$) et très dure. Sa dureté est comprise entre 10 et 15 GPa selon les poudres de départ et les conditions d'élaboration. Elle diminue de l'ordre de 30% en passant de la température ambiante à 900°C [Koll 89]. La mullite possède un module d'élasticité (module d'Young) très élevé ($E \approx 250 \text{ GPa}$), une résistance mécanique en flexion ($\sigma_F \approx 250 \text{ MPa}$) et une ténacité ($K_C \approx 2,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$). Sa dilatation thermique est également moindre ($\alpha_{20-1000^\circ\text{C}} \approx 6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Ce coefficient évolue légèrement quand la température augmente, ce qui améliore la résistance aux chocs thermiques. Sa résistance mécanique chute beaucoup moins rapidement quand la température augmente que dans le cas de l'alumine: La plupart des céramiques de type mullite ont une

résistance mécanique à 1300°C proche de celles mesurées à l'ambiante, certaines mullites avec des ségrégations vitreuses ont même un pic de résistance mécanique vers 1300°C. Ces caractéristiques font de la mullite un matériau de choix pour les applications réfractaires, en particulier là où il faut considérer des attaques par la silice ou les silicates, car dans ce cas, un réfractaire d'alumine réagirait pour former de la mullite.

Concernant son comportement thermomécanique, un certain nombre de laboratoires ont mené des recherches sur ses caractéristiques à haute température [Hami 96-a] [Hami 96-b] [Torr 97] [Kanz 85].

En fonction de la température, deux comportements distincts ont été observés [Schn 94]. Pour le premier cas, la mullite présente un maximum de résistance à haute température. Pour le second, la contrainte à la rupture diminue continuellement en fonction de la température. Ces deux comportements sont directement liés à la microstructure.

Enfin, on notera que les caractéristiques de la mullite monolithique sont souvent modestes pour certaines applications potentielles en particulier, comme matériau thermomécanique. Par conséquent, il est indispensable de développer de nouvelles céramiques à base de mullite possédant tous ses avantages (neutralité chimique, corrosion, réfractivité) mais avec des caractéristiques mécaniques accrues. Dans ce cadre, différents mécanismes de renforcement des céramiques, plus particulièrement de la mullite, ont été étudiés et développés [Clau 80] [Boch 85] [Di Ru 80] [Pena 83].

3.3- LA ZIRCONÉ

La zircone présente des transitions de phases qui furent longtemps considérées comme des inconvénients pour ses applications, mais qui, depuis 1975, se confirment comme des possibilités fort intéressantes pour leur exploitation [Somi 88]. Malgré son module d'Young assez faible (200 GPa) et sa résistance au fluage plus que modeste, la zircone est largement utilisée comme renfort des matériaux céramiques en raison de son très haut point de fusion (2680°C), de sa stabilité chimique et de la possibilité de renfort par transformation de phase martensitique comme nous allons le détailler ci-dessous.

Le système Zr-O est caractérisé par l'existence d'un seul oxyde stable : la zircone comme le montre le diagramme de phase Zr-O de la figure 3.4. Il s'agit d'un composé souvent non stoechiométrique qui répond à la formule ZrO_{2-x} .

A pression atmosphérique, la zircone possède 3 formes allotropiques:

- α - ZrO_2 de structure monoclinique ($T < 1170^\circ C$)
- β - ZrO_2 de structure quadratique ($1170^\circ C < T < 2300^\circ C$)

- γ -ZrO₂ de structure cubique ($T > 2300^\circ\text{C}$).

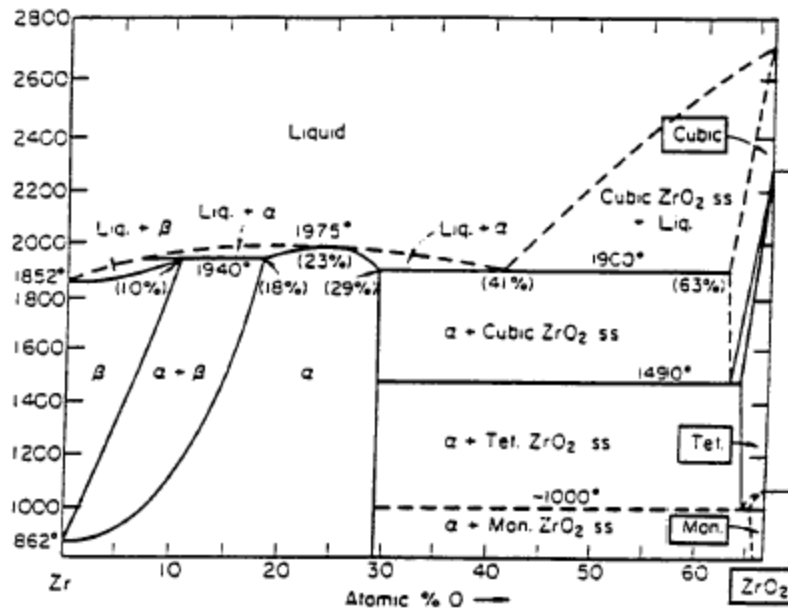


Figure 3.4: Diagramme de phase Zr-O [Garz 89].

Cristallographiquement, ces trois phases sont très proches les unes des autres. La phase cubique est de structure type fluorine CaF₂, et les deux autres peuvent être considérées comme résultant de distorsions de cette maille du fait d'un léger déplacement des atomes, plus important dans le cas la zirconite monoclinique que dans celui de la zirconite quadratique.

La phase, thermodynamiquement, stable à la température ambiante est la forme monoclinique. Mais l'on peut néanmoins observer aussi à cette température les phases quadratique et cubique qui sont normalement des formes "haute température".

3.3.1- Structure des phases de la zirconite

a) Zirconite monoclinique

La zirconite monoclinique (α -ZrO₂) appartient au groupe d'espace P2₁/c. Le nombre d'unités formulaires par maille est de 4, et les atomes sont tous en position dite générale dans la notation de Wyckoff [McCU 59] [Smit 65] [Hann 85] (figure 3.5). Suivant les auteurs, et surtout suivant la nature de l'échantillon, les paramètres de maille de α -ZrO₂ varient légèrement.

L'originalité de la forme monoclinique de la zirconite réside dans le fait que le Zirconium y est en coordinence VII (figure 3.6). Si l'on considère en effet le rapport des rayons ioniques, censé gouverner la structure adoptée par les solides cristallins, on se rend compte que la

zircon, tout en se situant dans la limite supérieure du domaine ($r_c/r_{aVI} = 0,53$; $r_c/r_{aVIII} = 0,61$), devrait adopter la structure rutile ($0,414 < r_c/r_a < 0,732$), donc une coordinence VI pour le zirconium. Si l'on regarde maintenant une liste des dioxydes classés par rayon cationique croissant (tableau 3.1), on peut remarquer que la zircon se situe juste à la limite entre les oxydes de type rutile et ceux de type fluorine (coordinence VIII) [5]. L'ion Zr^{4+} semble donc être trop gros pour que la zircon adopte la structure rutile, et trop petit pour qu'elle adopte la structure fluorine. En fait, la zircon adopte une structure fluorine, déformée de telle façon que les anions, trop gros, aient suffisamment de place, d'où la coordinence VII.

Cette structure peut être représentée par une alternance de plans de type fluorine contenant des ions oxygène (O_{II}) en coordinence tétraédrique et de plans contenant des ions oxygène (O_I) en coordinence triangulaire [McCU 59]. Ces plans sont parallèles aux plans de la famille $\{100\}$.

Il semble malgré tout que dans cette structure le réseau anionique soit trop « à l'étroit », ce qui provoque une déformation des anions et surtout une tendance à développer des lacunes d'oxygène car ces dernières augmentent ainsi l'espace disponible pour les anions restants.

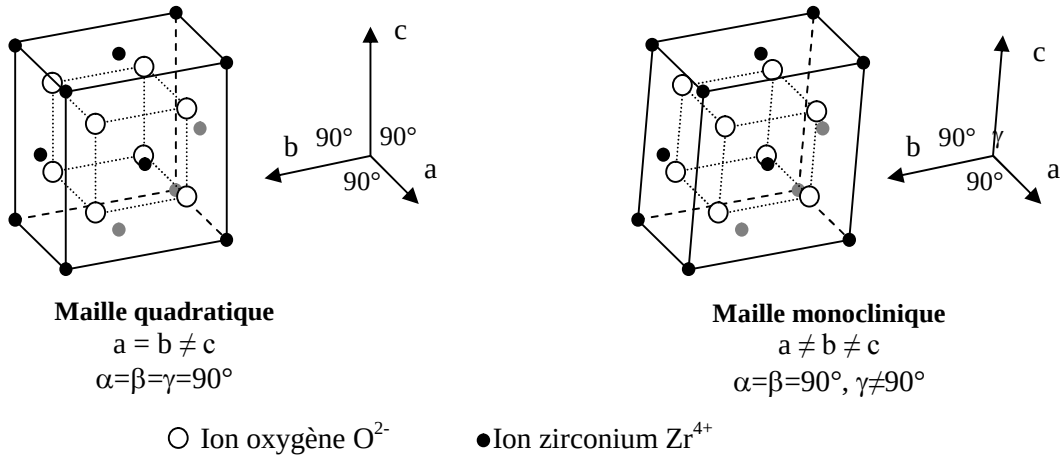


Figure 3.5: Mailles quadratique et monoclinique de la zircon.

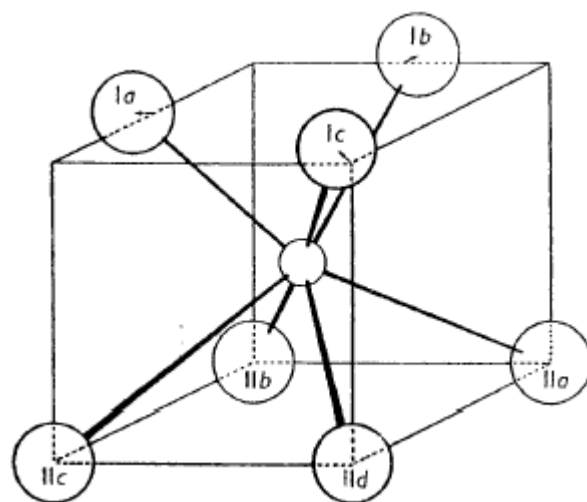


Figure 3.6: Polyèdre de coordination idéalisé dans ZrO_2 monoclinique de l'atome de Zr (baddeleyite) [McCU 59].

Oxyde	« r » cationique (nm) [Shan 76]	Structure
SiO_2	0,026	Quartz
GeO_2	0,039/0,053	Quartz/Rutile
TiO_2	0,0605	Rutile
SnO_2	0,069	Rutile
ZrO_2	0,078	Fluorine déformée
PrO_2	0,096	Fluorine
CeO_2	0,097	Fluorine
UO_2	0,100	Fluorine
ThO_2	0,105	Fluorine

Tabeau 3.1: Rayon cationique et structure de quelques dioxydes [Shan 76].

b) Zircon quadratique

La transformation de phase $\alpha\text{-ZrO}_2 \rightarrow \beta\text{-ZrO}_2$ à haute température a été largement étudiée dans la littérature. Elle a lieu dans un intervalle de températures de 1000°C à 1200°C, au sein duquel les deux phases peuvent coexister [Teuf 62] [Subb 74] [Rysh 60] (figure 3.7). La température de transformation est très affectée par la stoechiométrie et la pureté de ZrO_2 . Or, la zirconne forme des solutions solides avec un grand nombre d'oxydes métalliques. C'est

pourquoi, d'une étude à une autre, et suivant l'atmosphère considérée (oxydante, neutre ou réductrice), cet intervalle peut varier, ainsi que les paramètres de maille de $\beta\text{-ZrO}_2$ à une température donnée [Alde 85].

Ce processus est réversible et sujet à une forte hystérésis d'environ 300°C puisque la transformation inverse $\beta\text{-ZrO}_2 \rightarrow \alpha\text{-ZrO}_2$ commence vers 900°C et s'étale sur un domaine de température plus restreint [Boys 91]. La forme $\beta\text{-ZrO}_2$, de haute température de la zircon, ne peut être maintenue par trempe à température ambiante. Enfin, des relations d'orientation existent entre les cristallites des deux formes allotropiques, lors de la transformation [Boys 91] [Subb 74]. Fort de l'ensemble de ces observations, associées à d'autres expériences, Subbarao [Subb 74] a montré que le processus de changement de phase était de type martensitique. Frey et Boysen [Frey 90] ont montré, par la suite, que la transformation comprend en fait deux étapes: Elle est d'abord displacive, puis martensitique. Ils ont également montré que la transformation inverse présente quelques différences en ce qui concerne le processus, notamment que les relations d'orientation a/p ne sont pas les mêmes [Boys 91].

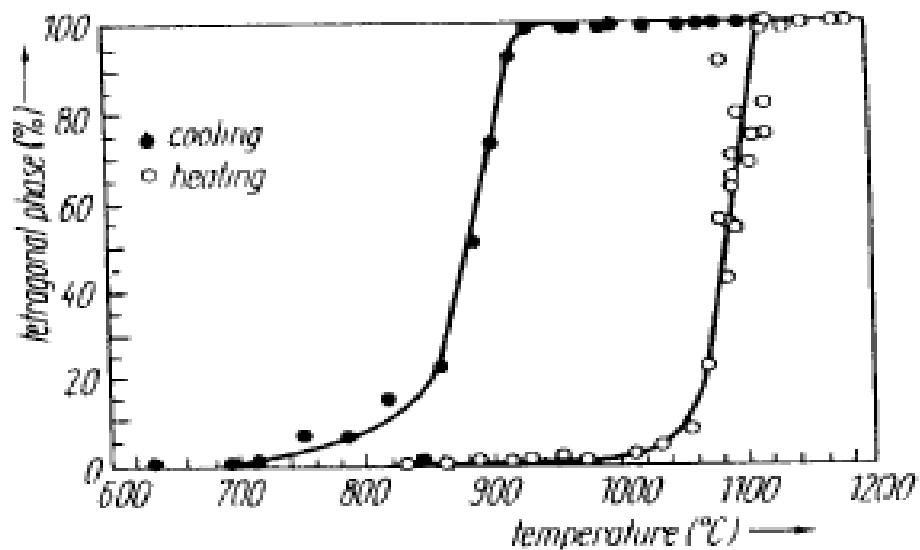


Figure 3.7: Transformation monoclinique-quadratique dans la zircon [Subb 74].

La zircon $\beta\text{-ZrO}_2$ "haute température" appartient au groupe d'espace $P4_2/nmc$ et compte 2 unités formulaires par maille. La coordinence du Zr est de 8. Pour garder une analogie pratique avec la structure fluorine CaF_2 , à faces centrées, les paramètres de maille et les indices de la zircon quadratique sont souvent décrits en termes de maille quadratique

faces centrées, plutôt que «maille centrée» conventionnelle, en référence au sous-réseau cationique (figure 3.5). Les paramètres des deux descriptions sont reliés de la façon suivante :

$$a_{fc} = a_c \cdot \sqrt{2}, \quad c_{fc} = c_c$$

Suivant la description, les indices des plans (hkl) et des axes cristallographiques [uvw] changent également :

$$(hkl)_{fc} = M (hkl)_c \quad \text{et} \quad [uvw]_{fc} = M [uvw]_c \quad \text{avec :} \quad M = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

c) Zircon cubique

Si l'on augmente encore la température, la phase quadratique β se transforme à son tour en phase cubique γ -ZrO₂. L'existence de cette phase et son domaine de stabilité sont controversés [Webe 62]. Elle a été mise en évidence par Smith et Cline [Smit 62] avec une température de transition de $2285 \pm 15^\circ\text{C}$. Subbarao annonce quant à lui une température de transition de 2370°C , mais là encore les différences entre échantillons peuvent conduire à une grande diversité de résultats.

γ -ZrO₂ appartient au groupe d'espace Fm3m et compte 4 unités formulaires par maille. Il s'agit d'une structure de type fluorine dans laquelle les ions Zr⁴⁺ sont en coordinence 8 (figure 3.8).

Il convient également de noter que, si la phase monoclinique est un isolant, la mobilité anionique augmente fortement dans les formes de haute température, et la zirconne devient alors un conducteur électronique et ionique.

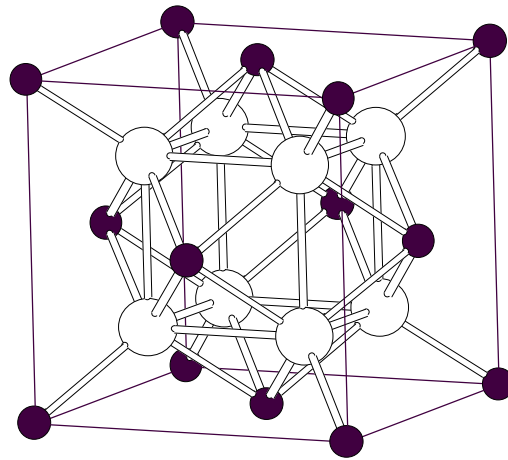


Figure 3.8: Maille cubique de la zirconne (structure fluorine) [Bouv 00].

3.3.2- Stabilisation de la zircone quadratique (SZ)

A température ambiante et sous la pression atmosphérique, l'unique forme thermodynamiquement stable de la zircone est α -ZrO₂ de structure monoclinique. Cependant, il existe de nombreux cas où l'on peut observer β -ZrO₂, voire γ -ZrO₂ à température ambiante. Ces formes, que l'on ne devrait observer qu'à hautes températures, sont soit stabilisées à "long terme" par un processus particulier, soit fortement métastables. Dans ce dernier cas, elles se transforment spontanément en zircone monoclinique, en quelques mois à température ambiante, ou en quelques secondes sous l'effet d'un broyage ou d'un chauffage. De nombreuses interprétations ont été avancées pour expliquer l'existence de ces phases en dehors de leur domaine de température. Elles impliquent entre autre le dopage chimique, les effets de pression, les effets de taille de grain ou encore les impuretés ou les lacunes d'oxygène, comme nous allons le voir ci-dessous.

a) Stabilisation par dopage chimique

La solution la plus connue pour stabiliser une forme "haute température" de la zircone consiste à doper celle-ci chimiquement. Ce procédé est issu de la technologie des oxydes réfractaires. De fait, l'oxyde de zirconium est un matériau particulièrement intéressant pour l'industrie des hautes températures du fait de ses propriétés thermiques remarquables. La température de fusion de la zircone est en effet très élevée (2680°C) et celle-ci possède de plus une grande inertie chimique. Les transformations de phase de ZrO₂ en fonction de la température sont réversibles. Mais la brusque variation de volume des grains, qu'elles entraînent ($\Delta V/V \approx 3$ à 5%) lors de la transformation monoclinique/quadratique (figure 3.9), est très néfaste à la cohésion et provoque une fragilisation de la structure de l'oxyde. Si on veut limiter les problèmes liés aux changements de phase dans le matériau, il s'avère intéressant de stabiliser la structure "haute température" (cubique ou quadratique), à température plus basse [Reyr 89].

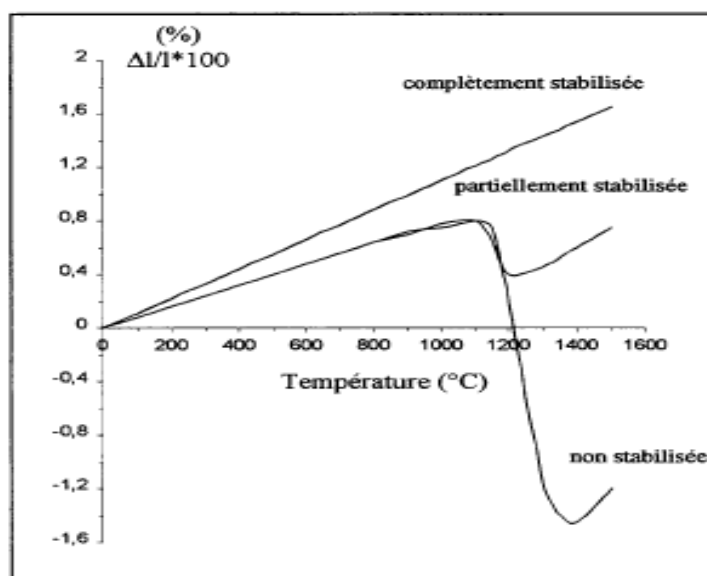


Figure 3.9: Courbe de dilatation de la zircone [Reyr 89].

Cette stabilisation s'obtient grâce à un dopage de la matrice ZrO_2 avec des ions alcalins (Mg^{2+} , Ca^{2+}) ou des terres rares (Y^{3+}) de rayon ionique voisin et de valence inférieure à ceux du zirconium (Zr^{4+}). En effet, l'ion métallique que nous appellerons M^{2+} ou M^{3+} se substitue dans le sous-réseau cationique à un ion Zr^{4+} ce qui crée un déficit en charges positives. Pour compenser ce déficit, il se crée parallèlement des lacunes d'ions O^{2-} qui augmentent le volume disponible pour les anions dans la structure, d'où une stabilisation des formes à coordinence plus élevée. Ce mécanisme, responsable de la stabilisation des phases quadratique et cubique, confère également à la zircone une certaine conductivité ionique.

Suivant le cation utilisé et la quantité, la stabilisation peut être partielle ou totale. En partant de synthèses à basse température, J. Stöcker a montré que, suivant la nature de l'oxyde d'addition, la maille cristalline évolue soit vers une maille franchement quadratique (c/a très différent de 1), soit vers une maille cubique [Stoc 60]. Les oxydes de cette 2^{ème} catégorie sont des oxydes de métaux bivalents ou trivalents. Mais, ces solutions cubiques, bien que stables à haute température, se décomposent à température moyenne suivant une réaction de type eutectique. La stabilité de l'oxyde est alors d'autant plus grande que la température de l'eutectique est basse. CaO , MnO et MgO sont les oxydes qui répondent le mieux à cette condition.

b) Stabilisation sous pression

La stabilisation de la zircone $\beta\text{-ZrO}_2$ sous haute pression est encore un sujet très controversé. Selon les cas, la forme obtenue sous haute pression est soit de type quadratique

soit de type orthorhombique. De plus, les domaines de stabilité indiqués sont parfois nettement différents. Comme la phase β -ZrO₂ possède une densité plus élevée que celle de la phase α -ZrO₂, il semblerait logique de penser qu'elle soit stabilisée sous pression. C'est ce qu'affirme Whitney [Whit 62]. A partir de données thermodynamiques, l'auteur a calculé la courbe d'équilibre pression- température de la transformation α -ZrO₂ $\rightarrow$ β -ZrO₂ et a trouvé une pente de $-3,02 \cdot 10^3$ °C/MPa (Figure 3.10). S. Block et al. [Bloc 85] a stabilisé la zircone quadratique, à partir d'une pression de 4 GPa, qu'ils ont nommé tII en référence à la forme haute température tI. Cette structure serait de symétrie plus basse que P4₂/nmc. Elle se transformerait au-dessus de 16,6 GPa en phase de type cotunnite (PbCl₂) appartenant au système orthorhombique. Cette progression leur paraît tout à fait logique puisqu'on passe ainsi d'une coordinence 7 à une coordinence 8, puis 9, en augmentant la pression. D'après leurs expériences, le point triple pour des valeurs croissantes de pression et température serait à T = 596°C $\pm$ 18°C et P = 2,26 GPa $\pm$ 0,2 GPa; et il serait à T = 535°C $\pm$ 25°C et P = 1,70 GPa $\pm$ 0,28 GPa pour des valeurs décroissantes.

Il semble maintenant admis que les formes de hautes pressions sont en fait des structures orthorhombiques jusqu'à des températures de l'ordre de 500°C. H. Arashi et al. ont en effet montré, par microscopie Raman sur de la zircone pressée dans une cellule à enclume de diamant, que la transformation de phase réversible, qui se produit à 3,7 GPa (3,2 GPa en sens inverse), conduit à un composé de symétrie plus basse que le système quadratique et qu'il s'agit en fait d'une phase orthorhombique [Aras 82]. Ils ont par la suite fait état d'une deuxième transformation à 13 GPa conduisant à un composé de structure orthorhombique, puis d'une troisième à 35 GPa conduisant à un composé de structure quadratique, et ce jusqu'à 60 GPa. Par contre, des études menées par l'équipe de J. M. Léger [Lege 93], jusqu'à des pressions de l'ordre de 50 GPa, mettent en évidence 3 transitions successives à 10, 25 et 42 GPa correspondant à la formation de 3 phases orthorhombiques différentes dénommées orthorhombique I, II et III. Elles ne confirment l'existence ni d'une phase de type cotunnite, ni d'une phase de type quadratique. D'après ces données, le point triple (α -ZrO₂/ β -ZrO₂/ortho-ZrO₂) correspondrait à une température de l'ordre de 600°C et à une pression de l'ordre de 8 GPa.

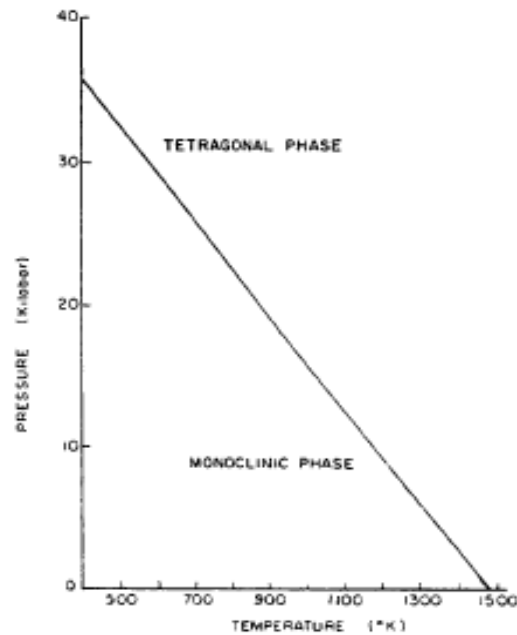


Figure 3.10: Diagramme de phase de la zircon [Whit 62].

3.3.3- Mécanismes dans les zircons partiellement stabilisés (PSZ)

Dans les matériaux partiellement stabilisés, donc composés de grains de phases différentes, on observe un renforcement structural faisant appel aux tensions internes de la structure. Si la stabilisation chimique vise à maintenir la cohérence de la structure interne, la stabilisation mécanique a pour conséquence d'augmenter la ténacité de la matrice. Ce renforcement se fait selon deux mécanismes, la microfissuration et la transformation sous tension.

Dans le premier mécanisme, lorsque les grains quadratiques dispersés dans une matrice cubique stable se transforment en grains monocliniques en dessous de la température de transition, la brusque augmentation de volume qui s'ensuit crée un réseau de microfissures. Ces microfissures s'opposent à la propagation d'autres fissures par dissipation d'énergie et confèrent donc à la matrice une plus grande ténacité. Mais elles contribuent néanmoins à un certain affaiblissement de la structure cristalline du matériau et donc à sa résistance mécanique en général.

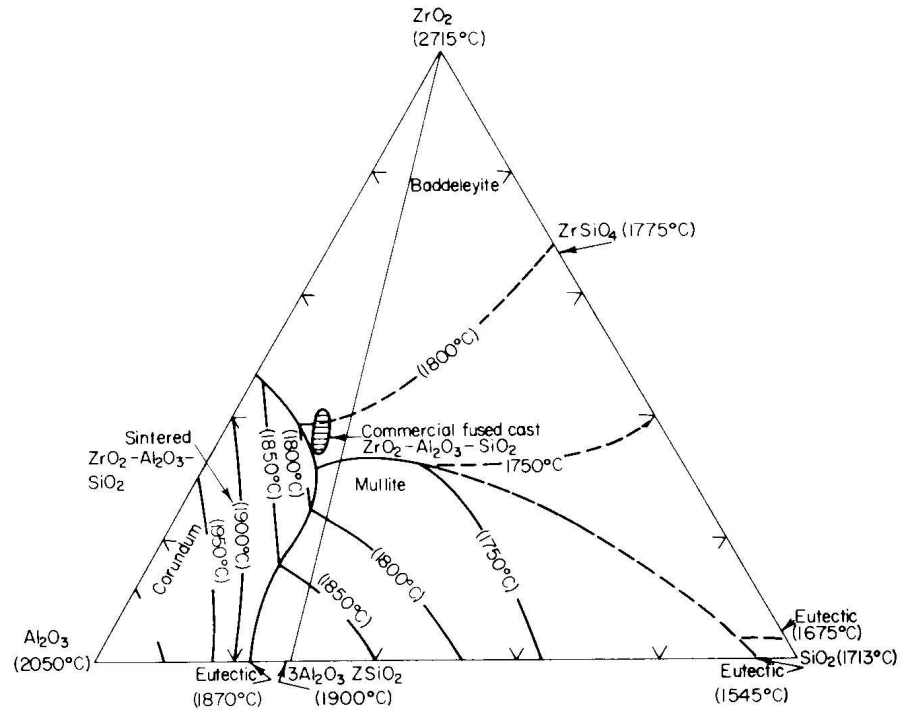
Le second mécanisme de transformation sous tension met en jeu une matrice composée (au dessus de la température de transformation quadratique/monoclinique) de gros grains parsemés de petits grains. Lors de la transformation, quand la température décroît, les gros grains quadratiques changent de phase et l'augmentation de volume provoquée génère un champ de contrainte dans lequel les petits grains sont inclus. Sous l'effet de cette contrainte

ils restent sous forme quadratique. Mais, lorsque la propagation d'une fissure leur impose un champ de tension, il passent alors à l'état monoclinique et opposent à la propagation de la fissure une tension de compression.

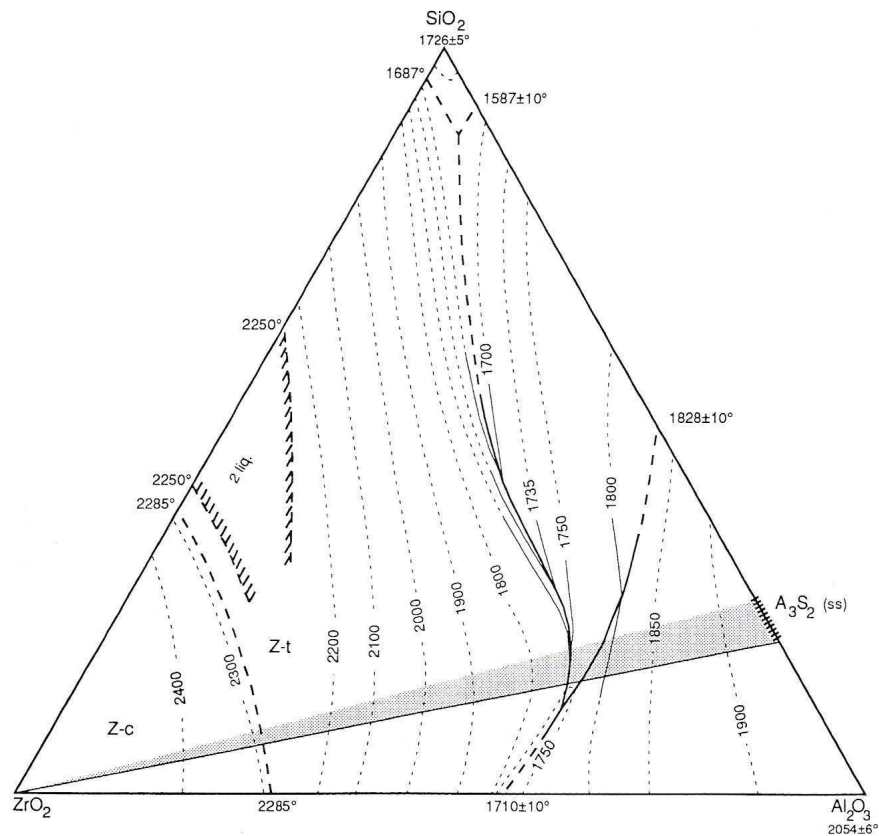
3.4- SYSTEME $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (COMPOSITE MULLITE-ZIRCONE)

Le premier diagramme de phase du système AZS (Figure 3.11a) date de 1956 et a été développé par Budnikov et Litvakovskii [Budn 56]. Ce diagramme d'équilibre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (Figure 3.11a) montre l'inexistence de composés ternaires à partir de ces oxydes. On note l'existence de deux composés binaires qui sont : la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$) et le Zircon (ZrSiO_4). Il apparaît ainsi une transformation eutectique composé de : 58% Al_2O_3 + 11% SiO_2 + 31% ZrO_2 (% masse). Cet eutectique a un point de fusion à 1700°C [Weas 77].

Les compositions usuelles des réfractaires électrofondus AZS se retrouvent aux alentours de l'eutectique ternaire (situé dans le triangle alumine-zircone-mullite), qui correspond à un mélange de 15,6% de silice, 53,2% d'alumine et 31,2% de zircone (% massiques). Les diagrammes binaires relatifs au système ternaire AZS ont par la suite connu des modifications qui ont conduit à une restructuration du diagramme ternaire. Il s'agit par exemple de celui de Greca et al. [Grec 92] qui reprennent en particulier les résultats obtenus sur le binaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ par Aksay et Pask. [Aksa 75]. Ces derniers considèrent le caractère incongruent de la fusion de la mullite, de même que la présence d'un domaine de solution solide situé entre les compositions 3:2 et 2:1 de la mullite. Dès lors, le diagramme obtenu (Figure 3.11b) présente plutôt une succession de lignes de conjugaison (matérialisées par le triangle grisé), définissant un domaine de compositions entre le pôle ZrO_2 et le domaine de solution solide de la mullite.



(a)



(b)

Figure 3.11: Diagrammes de phase du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (AZS) établis par Budnikov et Litvakovskii (a) [Budn 56] et par Greca et al. (b) [Grec 92].

3.5- RENFORCEMENT DES CERAMIQUES THERMOMECHANIQUES

Les matériaux céramiques sont très sensibles aux petits défauts et aux petites fissures et que leurs ténacités sont faibles. Plusieurs types de renforcement peuvent être mis à profit pour améliorer leur ténacité, on cite les renforcements suivants :

- Par transformation de phase.
- Par branchement.
- Par microfissuration.
- Par fibres.
- Par fibres et microfissuration.
- Par transformation de phase et microfissuration.

Le terme « céramique renforcées par transformation » est généralement synonyme de « céramiques renforcées par la zircone » puisque le renforcement est réalisé presque exclusivement à l'aide de ZrO_2 [Clau 87]. Rappelons qu'à l'état pur, la zircone présente l'inconvénient de subir avec la température une série de transformations allotropiques.

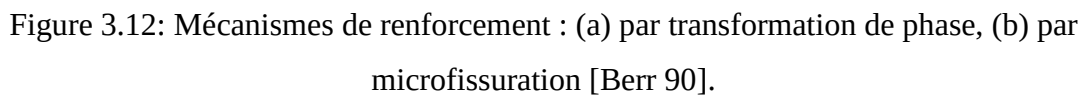
L'évolution de la zircone vers l'état monoclinique peut se produire sous l'effet de contraintes associées à la propagation d'une fissure et l'augmentation de volume qu'accompagne la transition de phase freine alors la propagation de la fissure par compression (Figure 3.12). Ainsi, si l'on disperse des particules de zircone tétragonale dans une matrice céramique, une fissure qui arrive au voisinage d'un grain de zircone engendre la transformation $t \rightarrow m$ et donc l'expansion de la particule de zircone: il en résulte une compression locale de la matrice, qui resserre les lèvres de la fissure et de ce fait arrête sa propagation (Figure 3.12a). Si par contre, on disperse des particules de zircone non stabilisée dans les poudres avant frittage, lors du refroidissement qui suit ce dernier, la transformation $t \rightarrow m$ se produit et l'expansion qui en résulte fissure la matrice céramique autour de la particule de zircone (Figure 3.12b). Si cette fissuration est bien contrôlée (microfissuration) on dispose alors d'un second moyen de renforcement des céramiques par la zircone [Berr 90].

L'incorporation de particules de zircone (ZrO_2) comme dispersoïdes a fait l'objet de nombreuses théories [Boch 82, Heue 81, Evan 77, Lang 82]. Pour notre part, on exploite, comme mécanisme de renforcement, la transformation de phase de la zircone (tétragonale $\leftrightarrow$ monoclinique).

La condition pour que la transformation $t \rightarrow m$ des inclusions tétraogonales au sein d'une matrice élastique se produise peut s'écrire :

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = \Delta G_C + \Delta U_d + \Delta U_s < 0 \quad (3.1)$$

- $\Delta G_{t \rightarrow m}$, la variation d'énergie libre par unité de volume.
- ΔG_C , la variation d'énergie libre chimique par unité de volume.
- ΔU_d est la variation d'énergie élastique (énergie de déformation).
- ΔU_s est la variation d'énergie de surface (inclusion par rapport à la matrice).


$$|\Delta G_C| > \Delta U_d + \Delta U_s \quad (3.2)$$
$$D > D_C = \frac{6(\gamma_m - \gamma_t r)}{|\Delta G_C| - \Delta U d} \quad (3.3)$$

Où : $\gamma_{m,t}$: énergie de surface par unité d'aire respectivement pour les états m et t.

$r = A_t / A_m$: A_t, A_m surfaces des interfaces pour m et t.

La transformation $t \rightarrow m$ des particules peut être accompagnée d'une microfissuration et/ou d'un maclage (figure 3.13) qui introduisent un terme d'énergie superficielle et diminuent les contraintes associées au changement de forme et de volume, donc ΔU_d . Dans ces conditions, D_C est modifié.

L'analyse thermodynamique développée par Lange, permet d'évaluer la contribution de la transformation des particules de zircone à la ténacité [Lang 82].

Considérons à partir de l'analyse d'Irwin, le travail W_T nécessaire pour refermer une fissure d'une longueur « unité » :

$$W_T = \Delta W_1 + \Delta W_2 \quad (3.4)$$

avec :

- ΔW_1 le travail de fermeture de la fissure.
- ΔW_2 le travail pour retransformer les particules monocliniques en quadratiques dans la zone d'influence sur les inclusions de zircone de la fissure.

En ce qui concerne le premier terme, pour une longueur Δa de fissure, il est égale à :

$$\Delta W_1 = 2R \Delta a V_p (|\Delta G_C| - f \Delta U_d) \quad (3.5)$$

Où : V_p est la fraction volumique des particules, R est la taille de la zone transformée, et $(|\Delta G_C| - f \Delta U_d)$ est le travail pour transformer de $m \rightarrow t$ un volume unité de matériau.

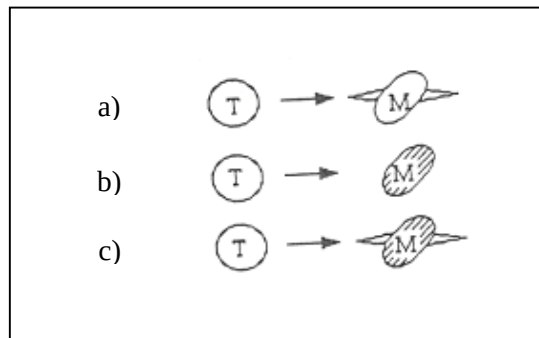


Figure 3.13: Modes de renforcement par la zircone [Berr90].

- a) Transformation + microfissuration
- b) Transformation + maclage
- c) Transformation + maclage + microfissuration

Le deuxième terme correspond simplement à la fermeture de la fissure sur une longueur Δa . Il est donné par :

$$\Delta W_2 = G_0 \Delta a \quad (3.6)$$

Où G_0 est l'énergie unitaire de propagation de la fissure dans le matériau sans transformation.

Ceci permet d'accéder à l'énergie unitaire de propagation de la fissure G_C :

$$G_C = \frac{\Delta W}{\Delta a} = \frac{\Delta W_1}{\Delta a} + \frac{\Delta W_2}{\Delta a} = G_0 + 2R V_p (|\Delta G_C| + f \Delta U_d) \quad (3.7)$$

$$\text{D'où :} \quad K_{IC} = \left[\frac{E_C G_C}{1 - \nu_C^2} \right]^{1/2} = \left[K_0^2 + \frac{2R V_p E_C (|\Delta G_C| - f \Delta U_d)}{1 - \nu_C^2} \right]^{1/2} \quad (3.8)$$

Avec :

- E_C : le module de Young du composite
- R : la taille de la zone transformée (zone d'influence de la fissure)
- V_p : la fraction volumique de particules de zircon
- K_0 : la ténacité de la matrice dans la zone transformée
- ν_C : le coefficient de Poisson

Ce résultat montre que la contribution de la transformation $t \rightarrow m$ des particules, sous l'effet de la contrainte appliquée, est proportionnelle à la fraction volumique V_p de particules t , au module élastique du matériau composite E_C , au terme $(\Delta G_t - m_C - f \Delta U_d)$ et à la taille de la zone transformée. Lange [Lang 82] suppose que la taille de la zone transformée est du même ordre de grandeur que celle des inclusions ($R \approx D$). Par conséquent, la ténacité augmentera avec la taille des particules. Ainsi, apparaît l'intérêt d'obtenir un état contraint pour le maximum de particules à l'état tétragonale.

La taille des particules ainsi que la densité des macles ont été étudiées explicitement par A.G. Evans et al. [Evan 80] [Evan 81] [Port 79]. Ils ont proposé une relation montrant que la variation de la ténacité est fonction de la taille des particules et qu'elle est maximale pour une taille critique. Cette taille critique est égale à :

$$\zeta = \frac{D_C}{d} = \frac{0,27(\gamma_T / \Delta V)^2}{\Delta G_C / E \Delta V^2 - 0,14} - 2,4 \quad (3.9)$$

D_c : le diamètre critique des particules

d : la longueur des macles

γ_T : la déformation de cisaillement associée à chaque macle

L'augmentation de la ténacité dans un matériau, associée à la transformation $t \rightarrow m$ des particules peut être calculée et on aura :

$$G_C = \frac{G_0}{1-\zeta} \quad (3.10)$$

$$\text{avec : } \zeta = 2V_p (\Delta V / \gamma_T)^2 \frac{(2,4 + \zeta)(2,4 + \zeta_C)}{\zeta_C - \zeta}$$

Cette relation montre que la variation de la ténacité est cette fois fonction de la taille des particules $\zeta = D/d$ et qu'elle est maximale pour $\zeta = \zeta_C$. Evans et al. [Evan 80] [Evan 81] ont calculé la ténacité avec une distribution de taille de particules caractérisée par un paramètre de forme :

$$K_f = \frac{a}{b} \left[\frac{b^2 - C^2}{a^2 - C^2} \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

(a, b, c, sont les semi axes de la particule ellipsoïde) et un paramètre d'échelle D_0 . Les résultats obtenus sont indiqués sur la figure 3.14. On note un pic de ténacité pour une taille voisine de D_c . Ce pic varie sensiblement avec la largeur de la distribution: la ténacité augmente quand cette largeur décroît (ou bien K augmente).

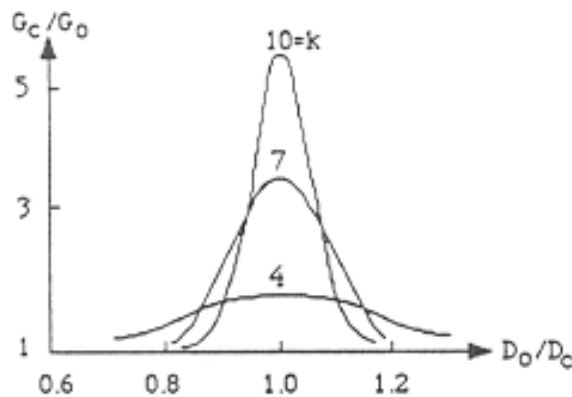


Figure 3.14: Variation de la ténacité en fonction de la taille des particules pour différentes valeurs du facteur de forme [Evan 81].

Claussen et al. [Clau 81] proposent une analyse différente, à partir d'une approche basée sur la densité d'énergie absorbée par les mécanismes de renforcement en front de fissure. L'augmentation de la ténacité est due à la fois à un mécanisme de microfissuration, dans la zone active en fond de fissure, et à la transformation $t \rightarrow m$. Ce mécanisme dépend de la taille et de la répartition des particules [Clau 76-a] [Clau 77] [Clau 78] [Clau 80] [Clau 81].

Suivant la taille des particules, plusieurs phénomènes peuvent se produire. Toutefois, seules les particules dont la taille est supérieure à D'_C subissent la transformation $t \rightarrow m$ lors du refroidissement et provoquent une fissuration de la matrice. Cette taille critique est égale à :

$$D'_C = \frac{8\gamma_s}{P^2[(1+\nu_m)/E_m + 2(1-2\nu_p)/E_p]} \quad (3.12)$$

γ_m : énergie superficielle

Où les indices m et p indiquent la matrice et la particule respectivement. Les particules qui ont une taille inférieure à D'_C , pour lesquelles la microfissuration n'apparaîtra que sous l'effet simultané des contraintes internes et de la contrainte en fond de fissure due à la contrainte appliquée [Clau 81].

L'optimisation de l'augmentation de la ténacité due à la microfissuration est obtenue en :

- Minimisant la taille et la largeur de la distribution des particules D (D doit être inférieur à D'_C)
- Optimisant la valeur de la fraction volumique des particules (éviter l'agglomération et les particules trop proches pour éviter la microfissuration spontanée)
- Plaçant les particules aux joints de grains de la matrice
- Augmentant le module d'élasticité et l'énergie superficielle des joints de grains [Berr 90].

Globalement, il apparaît donc préférable de favoriser le renforcement par transformation de phase de la zircone ($t \rightarrow m$). L'augmentation des caractéristiques des céramiques dépend de deux paramètres qui semblent les plus importants:

- 1) La fraction volumique de la phase tétragonale de la zircone. Ainsi, la ténacité et la résistance à la rupture croissent avec la fraction volumique de la zircone tétragonale dans la matrice.
- 2) La taille des particules: On note une certaine contradiction entre les résultats de Claussen et la théorie de Lange. D'après ce dernier, la ténacité augmente avec la taille des particules mais les résultats de Claussen sur l'alumine-zircone montre bien que la ténacité est d'autant plus importante que le diamètre moyen des particules est faible.

Pour les zircons qui ne sont pas stabilisés, la transformation $t \rightarrow m$, au refroidissement entraîne une microfissuration qui pénalise la contrainte à la rupture au profit de la ténacité.

3.6- RENFORCEMENT DES CERAMIQUES A BASE DE MULLITE

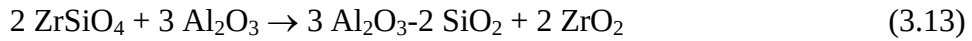
Claussen [Clau 77] a été le pionnier à transposer ce renforcement par des précipités de zircon à d'autres matériaux, les cas les mieux connus sont ceux du renforcement de l'alumine et de la mullite. Il est bien établi que les propriétés de la mullite peuvent être améliorées par l'incorporation d'une deuxième phase. En l'absence d'une transformation de phase, le renforcement peut être causé par le mécanisme de pontage. En effet, au passage de la fissure, les ponts qui se forment entre les deux lèvres de celle-ci, fait augmenter la ténacité de la céramique.

Dans le cas d'une transformation de phase, les céramurgistes exploitent le changement de phase de la zircon (tétragonale $\leftrightarrow$ monoclinique). Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de volume engendrant ainsi des contraintes de compression qu'il faudra surmonter pour faire propager la fissure.

Il a été aussi mentionné [Boch 87] que les contraintes résiduelles de compression, dues à la différence entre les coefficients de dilatation de la matrice et de la seconde phase, peuvent induire une amélioration des propriétés mécaniques.

Le frittage réactif [Boch 87] [Boch 90] [Giry 87] [Rodr 85] d'un mélange de poudres de silice, d'alumine et de zircon peut être adopté. L'emploi d'un mélange de poudres de zircon ($ZrSiO_4$) et d'alumine permet par ailleurs de préparer une mullite renforcée par des dispersions de zircon (ZrO_2). La difficulté est d'éviter la présence de ségrégations de silice le long des joints de grains, ce qui dégraderait la résistance au fluage. Le pic de résistance mécanique (une grandeur qui est mesurée en appliquant une charge pendant une durée brève, tandis que le fluage implique des temps longs) à 1300°C est dû à de telles ségrégations, ici bénéfiques, car elles relaxent les concentrations de contraintes et donc elles atténuent les manifestations de la fragilité.

Les composites mullite zircon ont déjà fait l'objet de nombreuses études liées à la possibilité d'amélioration des propriétés par rapport à la mullite. Par ailleurs, la zircon facilite le frittage de la mullite et retarde le grossissement des grains conduisant à une microstructure plus uniforme [Proc 83]. Trois voies principales d'élaboration sont envisageables: le frittage d'un mélange de poudres de mullite et de zircon, le frittage réaction d'alumine, de silice et de zircon ou le frittage réaction d'alumine et de zircon selon la réaction suivante [Di Ru 80]:



Nous avons résumé l'essentiel des résultats déjà publiés concernant ce processus. L'un des aspects, principalement étudiés, du frittage réactif concerne la cinétique de la réaction qui est caractérisée par la décomposition du zircon en zircone et silice, et la formation de la mullite. Zografou [Zogr 86] et Boch [Boch 85] ont étudié respectivement l'influence de la qualité de l'alumine et du zircon utilisés sur le processus. Ces chercheurs n'ont pas pu séparer les étapes de réaction et de densification.

Claussen et Jahn [Clau 80] ont aussi étudié le renforcement de la mullite par la zircone. Les auteurs ont mis en évidence que l'incorporation de la zircone (ZrO_2) dans une matrice mullitique ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) induit un renforcement notable par changement de phase et microfissuration. Ils ont préparé ce composite (mullite-zircone) par le frittage-réaction d'alumine et de zircon (ZrSiO_4) par deux étapes séparées; la première concerne le frittage à 1450°C pendant 2h, et la deuxième est la réaction à 1600°C pendant un temps bien défini. Au cours de la deuxième étape, la réaction de l'alumine et du zircon a lieu pour former le composite mullite-zircone.

Les phases transitoires qui apparaissent et les effets des différents ajouts, pouvant accélérer la réaction, comme le MgO , le CaO , le TiO_2 , Y_2O_3 ou le SrO , ont aussi été étudiés [Pena 83] [Mira 85] [Melo 85] [Joli 86] [Kini 94]. Ces ajouts en créant une phase transitoire qui peut être liquide, comme pour le MgO ou le CaO , accélèrent la réaction et vont aussi modifier la microstructure, conduisant ainsi à la formation de grains de mullite allongés. Ils peuvent aussi modifier la composition de la phase vitreuse intergranulaire, où même celle des cristaux formés en entrant en solution solide, comme c'est le cas pour TiO_2 ou Y_2O_3 dans les grains de zircone, et permettent généralement un frittage à plus basse température.

3.7- PROPRIETES MECANQUES DES COMPOSITES Mullite-Zircone

On se propose dans cette section de résumer le comportement mécanique des composites mullite-zircone. Le tableau 3.2 [Carb 97] résume les valeurs des propriétés mécaniques obtenues, par les différents auteurs. Ces résultats mettent en évidence la dispersion des propriétés mécaniques obtenues sur ces produits. La contrainte à la rupture évolue entre 86 et 610 MPa et la ténacité entre 2 et $5,25 \text{ MPa}\sqrt{m}$.

Additifs	Elaboration frittage	Composition	Propriétés (T° amb.)	Réf.
MgO (1,8 %) ^b	1500°C/15min. 1500°C/30min. 1500°C/2 h.	75% mullite/25% ZrO ₂ ^a 56% mullite/26% Al ₂ O ₃ /18% ZrO ₂ 72% Al ₂ O ₃ /11% mullite/17% ZrO ₂	σ_f : 270 - K _{IC} : 4,6 σ_f : 315 - K _{IC} : 4,75 σ_f : 330 - K _{IC} : 5,25	[Oran 85]
MgO	1500°C/0,25 h. 1450°C/1,5 h.	2ZrSiO ₄ /3Al ₂ O ₃ /0,3 (Al ₂ O ₃ +MgO) ^c 2ZrSiO ₄ /3Al ₂ O ₃ / (Al ₂ O ₃ +MgO)	σ_f : 329±8 - K _{IC} : 4,6 σ_f : 258±26 - K _{IC} : 4,46	[Mira 85]
CaO	1425°C/2 h. 1450°C/2 h.	4ZrSiO ₄ /4Al ₂ O ₃ /CaO ^c 4ZrSiO ₄ /3,37Al ₂ O ₃ /0,37CaO	σ_f : 235±30 - K _{IC} : 4,3 σ_f : 270±15 - K _{IC} : 4,4	[Pena 85]
TiO ₂	1500°C/1 h. 1500°C/2 h.	2ZrSiO ₄ /4Al ₂ O ₃ /TiO ₂ ^c 2ZrSiO ₄ /3,25 Al ₂ O ₃ /0,25 TiO ₂	σ_f : 250±21 - K _{IC} : 4,7 σ_f : 310±23 - K _{IC} : 4,9	[Melo 85]
Sans	1550°C/6 h.	Al ₂ O ₃ /zircon ^c : 1,1 - 1,5 - 2	σ_f : 200-350	[Henn 86]
Y ₂ O ₃ (0-10%) ^b MgO 1,8% ^b	1500°C 15 à 240 min	Stoechiométrie	E: 116 - 163 K _{IC} : 2,5 - 4,7	[Joli 86]
Sans	1600°C/2 h.	Stoechiométrie	σ_f : 190-310 K _{IC} : 3,3 – E: 220	[Boch 85]
MgO 1,8 % ^b TiO ₂ 9,4 % ^b	Prifrittage 1000°C/ 2h. 1500°C/ 15min.	Stoechiométrie + MgO Stoechiométrie + TiO ₂	σ_f : 270±20 - K _{IC} : 4,6 σ_f : 289±70 - K _{IC} : 3,5	[Desc 91]
Sans	1600°C/ 4h. 1580°C/ 4h.	Al ₂ O ₃ /zircon : 1,5 (MZ) Al ₂ O ₃ /zircon : 2 (MZA)	σ_f : 215 - K _{IC} : 3,75 σ_f : 230 - K _{IC} : 3,9	[Torr 93]
Sans	Préfrittage 1450°C/ 2h. 1650°C/ 15min.	zircon / Al ₂ O ₃ ^b : 70/30, 74/26, 77/23, 84/16, 90/10, 94/6	σ_f : 400 - 650 K _{IC} : 3,2 - 3,8	[Kubo 94]
Mélange de poudres mullite et zircone	1610°C/ 2 h.	mullite + zircone (0 à 25 % en volume)	σ_f : 86 - 128 K _{IC} : 2 - 2,6 E: 151 - 192	[Qimi 86]

[σ_f (MPa), K_{IC} (MPa $\sqrt{m}$), E (GPa)]

a : fractions volumiques / b: fraction pondérales

c : fractions molaires.

Tableau 3.2: Comparaison des résultats obtenus sur différents types de mullite-zircone [Carb 97].

Cependant, l'analyse des travaux montre que le comportement mécanique des matériaux de type mullite-zircone dépend fortement de la microstructure et de la méthode d'élaboration. Quelques études [Osen 85][Joli 86][Moya 83] ont été consacrées à l'amélioration de la contrainte à la rupture et de la ténacité de la mullite-zircone (notée MZ) élaborée par frittage-réactif.

Osendi et al. [Osen 85] et Moya et al. [Moya 83] ont observé que la contrainte à la rupture et la ténacité, du composite MZ élaboré par un processus de frittage-réaction, augmentent avec l'augmentation de la teneur en zircone. Ils suggèrent que le renforcement du composite MZ, avec l'augmentation de ZrO_2 , ne peut pas être expliqué seulement par le mécanisme de la transformation de phase de $t-ZrO_2$ induite sous contrainte. Un mécanisme de renforcement aux joints de grains s'est produit à cause de la présence d'une solution solide entre les grains de zircone et ceux de mullite qui empêchent l'avancée d'une fissure.

Joliet et al. [Joli 86] ont étudié l'effet de l'addition de Y_2O_3 dans le composite MZ élaboré par un processus de frittage-réaction. Leur étude est basée sur l'idée qu'une dispersion de particules fines de zircone métastable dans la matrice mullite améliore les propriétés mécaniques à cause du phénomène du renforcement par la transformation de phase de la zircone. Ils observent que la quantité de zircone stabilisée ($t-ZrO_2$) capable de se transformer augmente avec la quantité de Y_2O_3 jusqu'à 5% Mole mais avec une ténacité restant pratiquement constante. Cependant, ils observent qu'au-delà de 5% Mole de Y_2O_3 la phase quadratique capable de se transformer diminue et disparaît à 10% Mole de Y_2O_3 , ce qui conduit à une diminution de la ténacité. Ils observent que l'addition de Y_2O_3 conduit à la stabilisation de $t-ZrO_2$ par la formation d'une solution-solide ($ZrO_2 - Y_2O_3$) et une quantité de Y_2O_3 égale à 10% Mole conduit à une stabilisation complète.

Kubota et al. [Kubo 93] ont étudiée l'influence du rapport alumine - silice sur les propriétés mécaniques à température ambiante dans le cas d'un composite mullite-zircone élaboré par un procédé de frittage-réaction. Le rapport Al_2O_3/SiO_2 du composite est contrôlé par une variation de composition de la matière première (zircon synthétique / alumine). Ils ont observé que la résistance du composite n'est pas fortement liée au rapport Al_2O_3/SiO_2 sauf si le rapport est tel qu'une phase secondaire cristalline de Al_2O_3 (et ZrO_2) est finement dispersée dans la matrice. Dans ce dernier cas, la contrainte à la rupture augmente avec la quantité de Al_2O_3 et atteint un maximum (~ 700 MPa) à un rapport de Al_2O_3/SiO_2 égale à 90/10 (zircon synthétique / alumine = 11/56,4) où les volumes de la phase cristalline de la mullite et d'alumine sont pratiquement les mêmes. Ils ont constaté que cette augmentation de la contrainte à la rupture est liée à trois phénomènes. Premièrement, la taille des grains de la

matrice mullitique diminue avec la dispersion de la phase cristalline de Al_2O_3 . Deuxièmement, les grains de Al_2O_3 et de ZrO_2 , finement dispersés dans les grains de mullite, forment une nano-structure. Enfin, plus probablement la ténacité à température ambiante augmente par la présence de la phase secondaire de Al_2O_3 et de ZrO_2 , ces deux dernières phases ont des coefficients de dilatation thermiques plus grands que ceux de la matrice.

Kubota et al. [Kubo 94] ont étendu leurs investigations aux hautes températures. Ils ont comparé les résultats obtenus entre deux composites dont la différence réside dans le précurseur zircon (synthétique et naturel). Le composite élaboré avec le zircon naturel montre une diminution continue de la contrainte à la rupture avec l'augmentation de la température comme cela a été observé par Torrecillas [Torr 90]. Le composite élaboré à l'aide du zircon synthétique montre un comportement différent, la contrainte à la rupture reste élevée à toutes les températures par rapport à celle obtenue à partir du zircon naturel. Cependant, leurs microstructures restent pratiquement les mêmes. Les auteurs constatent que les impuretés supplémentaires, qui existent dans le composite élaboré avec le zircon naturel, entraînent cette diminution de la contrainte à la rupture.

Le comportement de ce composite élaboré avec le zircon synthétique dépend du rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Pour un composite dont le rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ égal à 74/26, pour lequel la matrice est composée seulement de mullite (absence de phase secondaire d'alumine ou de zircone), la contrainte à la rupture reste pratiquement constante jusqu'à 1500°C.

Chapitre 3

MATERIAUX ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

4.1- ELABORATION

4. 1. 1 - Poudres de départs utilisées

a) Poudre de gibbsite et de boehmite

Dans cette étude, nous avons principalement utilisé comme poudre de départ une alumine trihydratée (gibbsite : $\text{Al}(\text{OH})_3$) de couleur blanche rosâtre. Elle est commercialisée par la société algérienne (Diprochim). Sa morphologie présente une répartition régulière où les agglomérats les plus gros sont formés par des gros grains ($\sim 10 \mu\text{m}$). La taille moyenne de cette poudre est de l'ordre de $70 \mu\text{m}$ (figure 4.1). La densité absolue de la poudre brute de gibbsite est de $2,425 \text{ g/cm}^3$. La poudre de boehmite (AlOOH) est obtenue par déshydratation partielle de la poudre de gibbsite. On obtient aussi les alumines de transitions (γ , δ - θ) et la phase la plus stable (alumine- α) par une calcination de la poudre de gibbsite à haute température. Les compositions chimiques des poudres sont données dans le tableau 4.1.

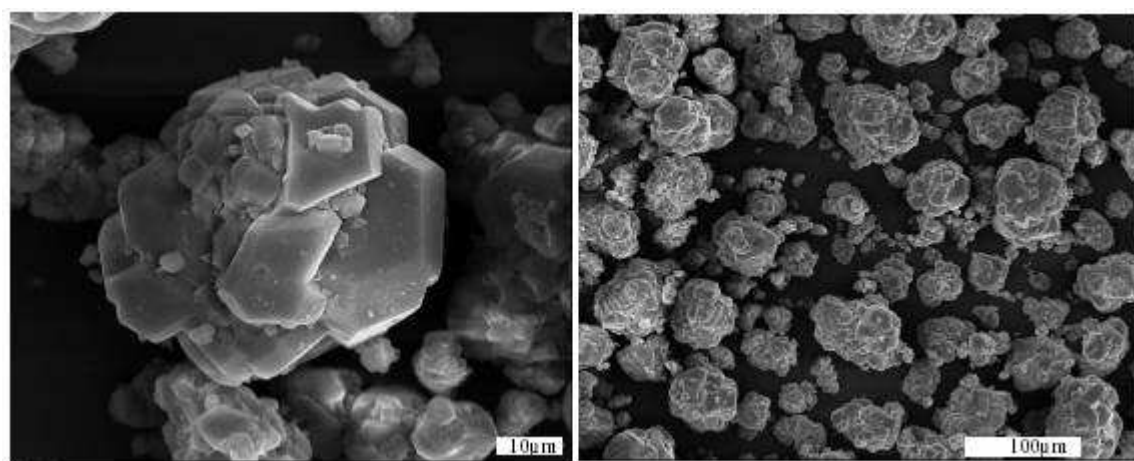


Figure 4.1 : Morphologie de la poudre brute de Gibbsite.

Eléments	Gibbsite	Boehmite	γ , (δ - θ) et l'alumine- α
Al_2O_3	62.97	88.34	93.98
SiO_2	2.75	3.86	4.10
F	0.64	0.897	0.955
Na_2O	0.24	0.34	0.36
CaO_2	0.13	0.18	0.19
Fe_2O_3	0.06	0.096	0.10
Ti_2O	0.06	0.08	0.09
K_2O	0.05	0.07	0.075
Eau de structure	33	06	-

Tableau 4.1: Compositions chimiques des poudres de départ (% mass.).

b) Poudre de zircon

Le zircon choisi pour cette étude est micronisé. Il est fourni par Moulin des Près (Société Française). La morphologie de cette poudre est irrégulière. Le diamètre moyen des granules est, dans ce cas, voisin de 1,5 μm (figure 4.2). La densité absolue de cette poudre est de 4,422 g/cm^3 . Le tableau 4.2 donne la composition chimique de cette poudre.

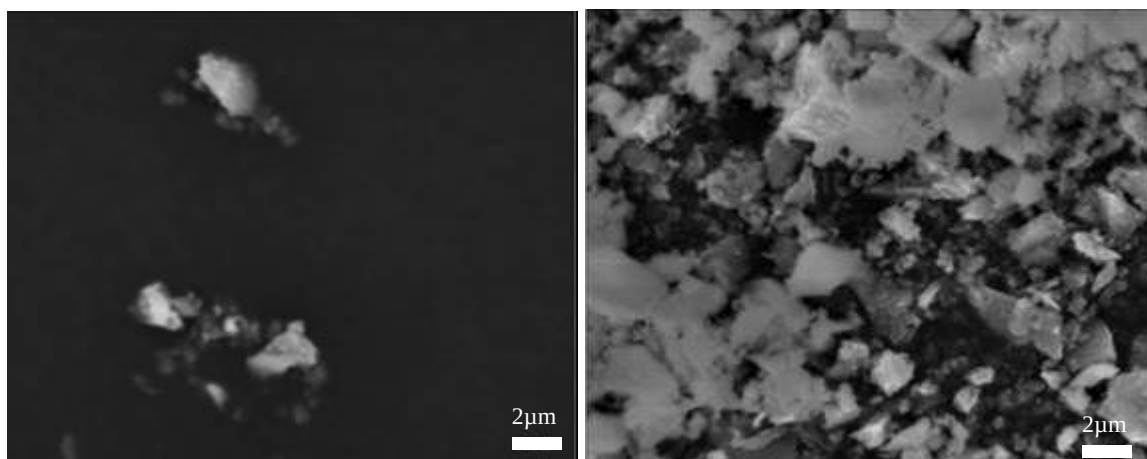


Figure 4.2 : Morphologie de la poudre de zircon.

Eléments	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	HfO ₂
zircon	63,50	35,50	0,08	0,10	1,50

Tableau 4.2: Composition chimique de la poudre de zircon.

4. 1. 2 - Préparations des échantillons :

Pour éviter toute réagglomérations des particules au cours du broyage et pour obtenir une distribution homogène des poudres, nous avons utilisé un dispersant (acide polyméthacrylique *PMAA-NH₄*, de nom commercial Darvan C et de poids moléculaire 10000-16000 Daltons). Dans un premier temps, les dispersants sont dissous dans de l'eau dont le pH est ajusté à la valeur appropriée, puis la solution étant maintenue sous agitation, la poudre est ajoutée progressivement en contrôlant régulièrement le pH. Une électrode spéciale est utilisée afin d'éviter les phénomènes de blocage d'électrode qui se produisent avec les suspensions épaisses et pâteuses. Les vieillissements sont réalisés sous agitation dans des béchers couverts, avec des réajustements fréquents du pH.

4. 1. 3 - Broyage et homogénéisation

La poudre de gibbsite, boehmite et les alumines de transitions ont été broyées par voie humide, durant 3h, à l'aide d'un broyeur à attrition en raison de sa grande efficacité comparée aux autres moyens de broyage accessibles au laboratoire. Le but est de réduire et d'homogénéiser les tailles de grains des poudres afin d'augmenter leur surface spécifique et d'améliorer ainsi le frittage des compacts.

L'appareillage utilisé est un attriteur de laboratoire « Attritor de NETZSCH type PE 075 ». Les proportions poudre/billes/solvant sont : 50 g de poudre pour 92 ml d'eau et 500 g de billes d'alumine ($\varnothing \approx 1,5-2,5$ mm). L'ensemble est disposé dans une jarre en téflon de 500 ml de contenance maximale. Le broyage est effectué à une vitesse de 300 tours par minute.

L'homogénéisation des mélanges (alumine+zircon) est effectuée dans un mélangeur à rouleaux à vitesse réglable, durant 20 heures, dans les mêmes conditions qu'auparavant. Les rouleaux entraînent des jarres en polyéthylène (2 litres) contenant la barbotine et les billes en alumine. Les proportions poudre/billes/solvant sont : 100 g de poudre pour 220 ml d'eau et 1000 g de billes d'alumine ($\varnothing \approx 1,5-2,5$ mm). Un variateur de vitesse permet d'obtenir la vitesse de rotation adaptée à un mouvement efficace des billes.

Dans les deux cas de broyage, un ajout de dispersant de 0,25 % de Darvan C et un ajustement du pH à 10,4 permettent la désagglomération et la dispersion des particules dans le solvant et stabilisent la suspension vis-à-vis de la sédimentation. Une suspension stable, dispersée ou défloculée, conduit non seulement à une microstructure homogène, mais également à un arrangement compact des particules donc à une meilleure densification. Ce qui est recherché dans l'élaboration des matériaux denses.

4. 1. 4 - Séchage et tamisage

Une fois le broyage terminé, nous avons étuvé les suspensions à 110°C pendant 24h pour leur séchage total. Ensuite, les poudres sont broyées manuellement dans un mortier puis tamisées (ouverture du tamis $\varnothing < 1$ mm). Ces deux étapes permettent d'éliminer les gros agglomérats. Les poudres sont ensuite mélangées à un liant organique (solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA) à 10% en masse) et un plastifiant (solution aqueuse de polyéthylène glycol (PEG) à 10% en masse) qui favorisent la tenue mécanique en cru des échantillons pressés. Le liant et le plastifiant enrobent les grains pour former des ponts plastiques (agglomérats mous) facilement qui aident à l'arrangement des particules. Le mélange poudre – (liant + plastifiant) est alors séché à 110°C pendant 24 heures et de tamisé

(tamis de tailles 200, 100 et 45 μm). Dans les tamis de tailles 200 et 100 μm , un jeu de billes permet de briser les agglomérats.

4. 1. 5 - Mise en forme des échantillons

La mise en forme ou compactage des échantillons a été effectuée, en utilisant le pressage uniaxial jusqu'à 7 MPa. Après ensachage plastique sous vide, les pièces sont reprises en pressage isostatique à 250 MPa. Le pressage isostatique permet de s'affranchir des problèmes de feuilletage et de décalottage inhérents au pressage uniaxial et donc d'utiliser des pressions supérieures. Cette méthode présente l'avantage d'éliminer en grande partie l'air contenu dans la poudre avant le pressage isostatique, donc de limiter les défauts provoqués, au cours de la descente en pression, par la brusque détente de poches d'air emprisonnées dans le matériau.

Deux types d'échantillons ont été préparés; les uns de forme cylindrique (pastilles) d'environ de 10 mm de diamètre sont destinés aux essais de dilatométrie et ceux de 15 mm de diamètre sont destinés aux examens diffractométriques. Les autres, sous forme de plaques (60 $\times$ 30 mm²) étaient principalement destinés aux essais mécaniques après usinage.

4. 1. 6 - Frittage conventionnel

Pour éviter la fissuration des pastilles, un déliantage (pré-frittage) a été réalisé durant 1 heure à 600°C avec une faible vitesse de chauffe (1°C/min). Le frittage des échantillons est réalisé dans un four électrique *AET-Technologie* du type 1800 avec des éléments chauffant du type MoSi₂ avec une température réglable jusqu'à 1800°C. Les échantillons ont été frittés sous air statique à différentes températures et dans les conditions suivantes:

- Vitesse de chauffe 5°C/min,
- Temps de maintien variable (différentes durées),
- Refroidissement « four coupé » jusqu'à la température ambiante.

4-2 - METHODES DE CARACTERISATION

A) Caractérisation physico-chimique et microstructurale

4. 2. 1 - Analyses granulométriques

L'analyse de la granulométrie a pour but la détermination de la taille des grains et la fréquence statistique des différentes classes de taille. Cette analyse utilise le principe de

diffraction et diffusion d'un faisceau laser monochrome sur des particules, préalablement mises en suspension suffisamment dispersées pour empêcher la présence d'agrégats, ou bien sur des poudres si on utilise la voie sèche. La taille des granules a été mesurée par granulométrie laser (*Malvern Mastersizer 2000*). Les mesures s'étendent de 0,02 à 2000 μm .

Le principe de fonctionnement du granulomètre laser est basé sur les théories de Fraunhofer et de Mie. La théorie de Fraunhofer indique que l'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules. L'angle de diffraction sera d'autant plus grand que les particules sont petites. Pour que cette théorie soit applicable il faut que certaines conditions soient remplies (particules sphériques, diamètre supérieur à la longueur d'onde de la source...). La théorie de Mie est appliquée aux particules dont la taille est proche de la longueur d'onde utilisée. Elle prend donc en compte la réflexion et la diffusion du faisceau laser par la particule et nécessite la connaissance des propriétés optiques des particules et du milieu. La théorie de Fraunhofer constitue donc en fait une approximation de la théorie de Mie.

4. 2. 2 - Suivi du frittage par dilatométrie

L'évolution dimensionnelle, au cours du frittage, des différents échantillons a été suivie à l'aide d'un dilatomètre haute température du type *SETARAM TMA 92*. Le dilatomètre permet de faire des enregistrements au cours de traitements thermiques isothermes et anisothermes, sous vide primaire ou sous atmosphère contrôlée. Cet appareillage est d'une grande utilité pour étudier le comportement au frittage et d'optimiser les cycles. Les courbes dilatation-retrait obtenues permettent à la fois d'identifier les transformations allotropiques et les réactions à l'état solide qui ont lieu au cours du chauffage et d'obtenir des renseignements précieux pour la conduite du frittage.

Le compact est placé sur un porte-échantillon en alumine, sur lequel vient s'appuyer un palpeur qui est l'élément de mesure de l'appareil (figure 4.3). Le palpeur capte les déplacements lors du cycle thermique, et renvoie la mesure des variations de longueur ΔL de l'échantillon. La force, appliquée au palpeur de l'ordre de 5g pour pouvoir le maintenir en contact avec l'échantillon, est exercée par une lame ressort.

Les mesures sont réalisées sur les compacts des poudres, selon la procédure suivante :

- vitesse de montée : 5°C/min.
- température finale : 1600°C
- vitesse de descente : 20°C/min.

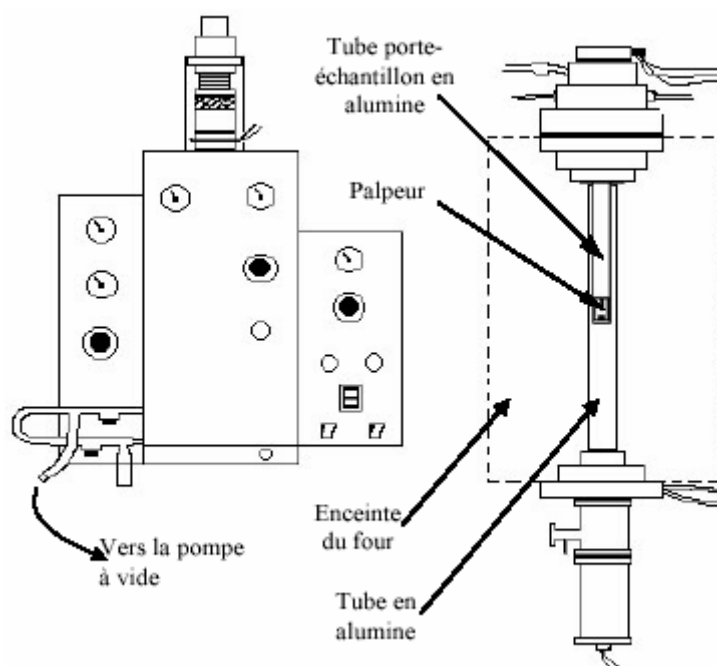


Figure 4.3 : Schéma de principe du dilatomètre.

4. 2. 3 - Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un appareil *SETARAM TGA 92*. Les mesures sont réalisées sous air entre l'ambiante et 1600°C avec une vitesse de montée de 5°C/min. Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (ATD et ATG) des poudres ont été réalisées dans le but d'identifier les réactions physico-chimiques relatives aux dégagements ou absorptions de chaleur enregistrés, et à évaluer les différentes pertes en masse se produisant pendant le traitement thermique. Dans le cadre de cette étude, des creusets en alumine ont été utilisés pour les différentes expérimentations. Compte tenu de la capacité des creusets, les mesures ont été réalisées avec des masses d'échantillons de 80 mg. Pour chaque mesure, les masses identiques d'échantillons et de référence sont prélevées. Les mêmes conditions expérimentales ont été rigoureusement respectées afin de pouvoir exploiter les résultats de façon comparative tant sur le plan qualitatif que quantitatif.

Le montage ATD-ATG couplé a aussi été utilisé pour évaluer les pertes de masse qui se produisent lors du traitement thermique simultanément à l'acquisition des courbes ATD. Dans ces conditions, les mesures ATG apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

4. 2. 4 - Mesure des densités absolues, à cru et après densification

La densité absolue des poudres est mesurée au pycnomètre à hélium basé sur le principe d'Archimède du déplacement des fluides et sur la Loi de Boyle pour déterminer le volume. L'appareil est un AccuPyc 1330 V2.01 MICROMERITICS. Le fluide utilisé est l'hélium à cause de sa taille de l'ordre de l'angström qui fait de lui un gaz pouvant pénétrer dans les petits pores, assurant une justesse maximale. Ce pycnomètre permet de déterminer le volume d'une poudre donnée. Connaissant sa masse, il est simple d'en déduire la masse volumique.

La mesure de la densité à cru se fait sur des pièces de forme géométrique simple avec un pied à coulisse et une balance de grande précision. Elle est exprimée en valeur absolue ou relative par rapport à la densité théorique.

La densité apparente des échantillons denses est mesurée par la méthode d'Archimède. Elle est calculée selon la formule :

$$\rho = \frac{m_a}{(m_a - m_e)} \cdot d_{eau} \quad (4.1)$$

Où :

- d_{eau} est la densité de l'eau à la température de l'essai.
- m_a est la masse de l'échantillon à l'air (à sec).
- m_e est le poids de l'échantillon soumis à la poussée d'Archimède.

Cette technique n'est utilisable que pour des échantillons à porosité fermée. S'il existe de la porosité ouverte, la densité est mesurée par la méthode d'Arthur [Arth 55]. Elle permet de déterminer, à la fois, la densité apparente et le taux de porosité ouverte, fermée et totale. Après un nettoyage de l'échantillon dans l'acétone aux ultrasons et son étuvage à 110°C durant 2h, on le pèse à l'air (m_a). Ensuite, on utilise un dessiccateur contenant du xylène pour mettre les échantillons sous vide durant 2h. On laisse un certain temps pour évacuer l'air existant dans les pores de échantillons, puis on les plonge dans le xylène afin que ce dernier pénètre dans les porosités ouvertes. Après un temps de maintien (~2h), les échantillons imprégnés de xylène sont retirés et essuyés avec une peau de chamois de façon à ne pas extraire le xylène ayant pénétré dans les porosités. Ensuite, ils sont pesés dans l'air (m_{ia}) puis dans l'eau (m_{ie}).

Les formules de calculs de la densité et des porosités sont comme suit:

$$d(g/cm^3) = \frac{m_a}{(m_{ia} - m_{ie})} \cdot d_{eau} \quad (4.2)$$

$$P.O.(%) = \left(\frac{m_{ia} - m_a}{m_{ia} - m_{ie}} \cdot \frac{d_{eau}}{d_{xylène}} \right) \cdot 100 \quad (4.3)$$

$$P.T.(%) = \left(1 - \frac{m_a}{m_{ia} - m_{ie}} \cdot \frac{d_{eau}}{d_{théorique}} \right) \cdot 100 \quad (4.4)$$

$$P.F.(%) = P.T.(%) - P.O.(%) \quad (4.5)$$

Où :

- m_a : masse de l'échantillon dans l'air ;
- m_{ia} : masse de l'échantillon imprégné de xylène dans l'air ;
- m_{ie} : masse de l'échantillon imprégné de xylène dans l'eau ;
- d_{eau} : densité de l'eau (0,997 g/cm³ à 25°C) ;
- $d_{xylène}$: densité de xylène (0,880 g/cm³) ;
- $d_{théorique}$: densité théorique de l'échantillon ;
- P. O., P. F. et P. T. sont respectivement les pourcentages des porosités ouverte, fermé et totale.

Remarque : Dans le cas d'un composite, la densité théorique est donnée par la loi des mélanges comme suit :

$$\frac{1}{\rho_{th}} = \frac{a}{\rho_{th}(a)} + \frac{b}{\rho_{th}(b)} \quad (4.6)$$

Avec :

- ρ_{th} : Densité théorique du composé ;
- $\rho_{th}(a)$: Densité théorique de la phase (a) ;
- $\rho_{th}(b)$; Densité théorique de la phase (b) ;
- a : Pourcentage massique de la phase (a) ;
- b : Pourcentage massique de la phase (b).

4. 2. 5 - Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir des différents échantillons ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre RIGAKU DENKI type TR 53, équipé d'un anticathode de cuivre avec un filtre de nickel (rayonnement Cu K α , $\lambda=1,5405\text{\AA}$) et couplé à un ordinateur. L'échantillon, placé en position verticale, est animé d'un mouvement de

rotation permettant une parfaite homogénéisation de la surface irradiée ; le courant d'excitation est de 25 mA et la tension de 40 kV. Les conditions d'analyse sont les suivantes : pas angulaires de 0,05° avec une vitesse de rotation des échantillons égale 0,1°/min pour les poudres mal cristallisés et un pas angulaire de 0,05° avec une vitesse de rotation des échantillons égale 2°/min pour les échantillons frittés.

Le taux de dissociation de zircon et la formation de mullite ont été déterminés sur des échantillons polis selon les formules suivantes, développées par Pena et al. [Pena 85]:

$$\alpha = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k}\right)\left(\frac{I_{ZS}}{I_Z}\right)} \quad (4.7)$$

$$\beta = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{1}{k'}\right)\left(\frac{I_A}{I_M}\right)\right]} \quad (4.8)$$

Où :

- α et β sont respectivement les pourcentages de la dissociation de zircon et la formation de mullite.
- I_{ZS} , I_Z , I_A et I_M sont respectivement les intensités (ou l'aire) des pics: (200) qui correspond au zircon, (111) qui correspond à la zircone monoclinique, (113) qui correspond à l'alumine- α et (110) qui correspond à la mullite.
- $k = 1,232 \pm 0,001$ et $k' = 2,94 \pm 0,01$ sont des constantes [Pena 83].

Le taux (fraction massique X_t) de phase tétragonale formé après frittage est donné par la formule proposée par Garvie et Nicholson [Garv 72] :

$$x_t = \frac{I_{111}(t)}{I_{111}(t) + I_{111}(m) + I_{111}(m)} \quad (4.9)$$

Avec :

Le paramètre $I_{hkl}(x)$ désigne l'intensité du pic au plan hkl de la phase X (m pour monoclinique et t pour tétragonale).

4. 2. 6 - Observation microstructurale

Les observations microscopiques ont été réalisées par un microscope électronique à balayage *JEOL JSM 840 A LGS*. Une tension d'accélération de 20 kV et une distance de travail variant entre 10 et 15 mm, permettent l'observation des échantillons pulvérulents ou frittés. Dans le cas des frittés, les échantillons sont polis mécaniquement au moyen de papier émeri de différents grades (papier abrasif SiC). Le polissage de finition a été effectué à l'aide d'une pâte diamantée de plus en plus fine (6 μm , 3 μm et 1 μm). Ensuite, les pastilles sont attaquées thermiquement pour « creuser » les joints des grains et révéler la microstructure.

Les échantillons observés sont préalablement recouverts d'une couche d'or afin de les rendre conducteurs par métallisation sous vide. Avec une distance de pulvérisation de 35 mm, un courant de 15 mA maintenu durant 120 s, on obtient une couche d'or dont l'épaisseur varie entre 10 et 20 nm.

B) Caractérisation mécanique

4. 2. 7 - Microduretés Vickers

L'indentation est très sensible à l'état de surface du matériau. Les mesures ont donc été effectuées sur les surfaces polies des échantillons, sous une charge de 10 kgf durant 10 s. L'appareillage utilisé est un microduromètre du type *Vickers Testwell FV-700*. La charge est choisie suffisamment grande de façon à obtenir une empreinte couvrant plusieurs grains, pour mesurer une dureté polycristalline. Les échantillons préparés comme pour une observation métallographique au M.E.B. sont rigoureusement plans et perpendiculaires à l'axe du pénétrateur. Cinq (05) empreintes de type Vickers réparties sur toute la surface ont été, en moyenne, effectuées pour calculer chaque valeur de la dureté. Elle est calculée selon la formule :

$$H_V = 1.8544 \cdot \frac{P}{a^2} \quad (4.10)$$

4. 2. 8 - Module d'Young

Pour les matériaux fragiles tels que les céramiques, la détermination du module d'Young à partir des essais statiques conventionnels (traction, flexion et torsion) est délicate. Ainsi, les essais dynamiques sont largement utilisés à cet effet. Dans ce travail, le module d'Young est mesuré par méthode dynamique ultrasonore avec un appareil « GRINDO-SONIC ». Cette méthode, non-destructive, permet de déterminer les propriétés élastiques d'un matériau en excitant l'échantillon par une légère impulsion mécanique et en analysant le

phénomène de vibration qui s'ensuit. Chaque matériau possède une fréquence de résonance spécifique dépendant du module d'Young, de la masse et de la géométrie de l'échantillon.

Nous employons les éprouvettes parallélépipédiques ($40 \times 6 \times 4 \text{ mm}^3$) destinées aux essais de flexion. L'échantillon, momentanément déformé par une impulsion de choc, oscille autour de sa position d'équilibre. L'appareil analyse son comportement vibratoire pour en extraire la composante fondamentale. Le résultat se présente ainsi sous forme numérique, dénommée lecture Grindo-Sonic, valeur inversement proportionnelle à la fréquence propre de vibration de l'échantillon.

$$f = 2.10^6 / R \quad (4.11)$$

Avec R lecture Grindo-Sonic (durée en ms de deux périodes de vibration fondamentale).

L'équation permettant de calculer le module d'élasticité est la suivante :

$$E_{(GPa)} = 0.94642 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{m}{B} \cdot \left(\frac{L}{W} \right)^3 \cdot f^2 \cdot T \quad (4.12)$$

Où : T est un facteur de correction complexe, tenant compte du cisaillement dans le cas d'éprouvettes courtes. On donne l'évolution de T en fonction de (W/L) par l'équation suivante :

$$T = 1 + 6.585(1 + 0.0752\nu + 0.8109\nu^2) \left(\frac{W}{L} \right)^2 + 0.868 \left(\frac{W}{L} \right)^4 - \frac{8.34(1 + 0.2023\nu + 2.17 \cdot \nu^2) \left(\frac{W}{L} \right)^4}{1 + 6.338(1 + 0.14081\nu + 1.536\nu^2) \left(\frac{W}{L} \right)^2}$$

Où :

- m : masse de l'échantillon (en gr) ;
- B : largeur (en mm) ;
- L : longueur (en mm) ;
- W : épaisseur (en mm) et $w < B$;
- f : fréquence propre de l'échantillon ;
- ν : coefficient de Poisson du matériau.

4. 2. 9 - Résistance à la rupture

La mesure de la contrainte à la rupture a été réalisée en flexion 4 points (figure 4.4), à température ambiante, sur une machine de traction compression universelle hydraulique *INSTRON 8502* avec une cellule de charge de 5 kN. Une charge constante de 10 N est appliquée de façon à maintenir l'échantillon en place. Pour toutes les mesures, nous avons

utilisé des éprouvettes de dimension $40 \times 6 \times 4 \text{ mm}^3$, montées sur un équipement adapté d'entraxe 35 mm et 10 mm. Les essais sont conduits avec une vitesse plus rapide de traverse (5 mm/min). Les faces soumises à la traction ont été soigneusement polies, et les côtés ont été chanfreinés pour éliminer tout défaut critique dû à l'usinage. Ensuite, les éprouvettes ont été recuites à 1300°C pendant 2 heures avec une vitesse de refroidissement plus lente ($2^\circ\text{C}/\text{min}$). Ce recuit permet de relaxer les contraintes résiduelles produites lors de l'usinage, polissage et entaillage. La contrainte à la rupture est donnée par :

$$\sigma_R = \frac{3}{2} \cdot P \cdot \frac{(L-l)}{BW^2} \quad (4.13)$$

Où :

P : charge maximale atteinte (en N) ;

L : la distance entre deux appuis côté flexion (en mm) ;

l : la distance entre deux appuis côté compression (en mm) ;

W : épaisseur de l'éprouvette (en mm) ;

B : largeur de l'éprouvette (en mm).

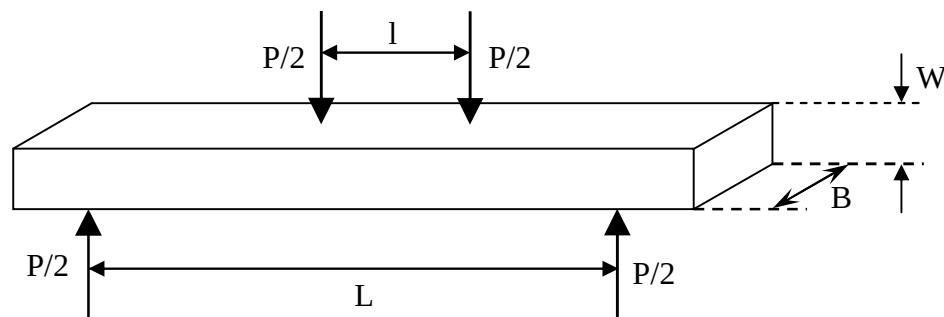


Figure 4.4: Schéma d'une éprouvette de mesure de la contrainte à la rupture en flexion 4 points.

4. 2. 10 - Ténacité

La ténacité est la résistance qu'oppose un matériau à la propagation d'une fissure. C'est une caractéristique intrinsèque du matériau. Elle est quantifiée, dans le cas des matériaux quasi-fragiles, par le facteur d'intensité de contrainte critique K_{IC} . Nous avons utilisé la méthode SENB pour déterminer les valeurs de ténacité. Des éprouvettes de dimension ($40 \times 6 \times 4 \text{ mm}^3$) à entaille (SENB) (figure 4.5) ont été sollicitées en flexion 4 points. Dans notre cas,

des entailles d'épaisseur 0,25 mm et de profondeur égale 0,33 mm fois la hauteur de l'éprouvette ont été réalisés, puis une micro-entaille fine de longueur 100 µm a été réalisée à l'aide d'une meule d'épaisseur 70 µm. la vitesse de traverse est également fixée à 5 mm/min.

Les valeurs de la ténacité sont calculées à partir de la relation suivante:

$$K_{IC} = \sigma_R \cdot a^{1/2} \cdot Y \quad (4.14)$$

Où : σ_R : la contrainte à la rupture tel que:

$$\sigma_R = \frac{3}{2} \cdot P \cdot \frac{(L-l)}{BW^2} \quad (4.15)$$

Y : le facteur de la forme pour $a/w < 0,6$ tel que :

$$Y = 1.106 - 1.552(a/w) + 7.71(a/w)^2 - 13.53(a/w)^3 + 14.23(a/w)^4$$

Avec :

- P : la charge appliquée (en N) ;
- L : la distance entre deux appuis côté flexion (en mm) ;
- l : la distance entre deux appuis côté compression (en mm) ;
- w : l'épaisseur (en mm) ;
- B : la largeur (en mm).

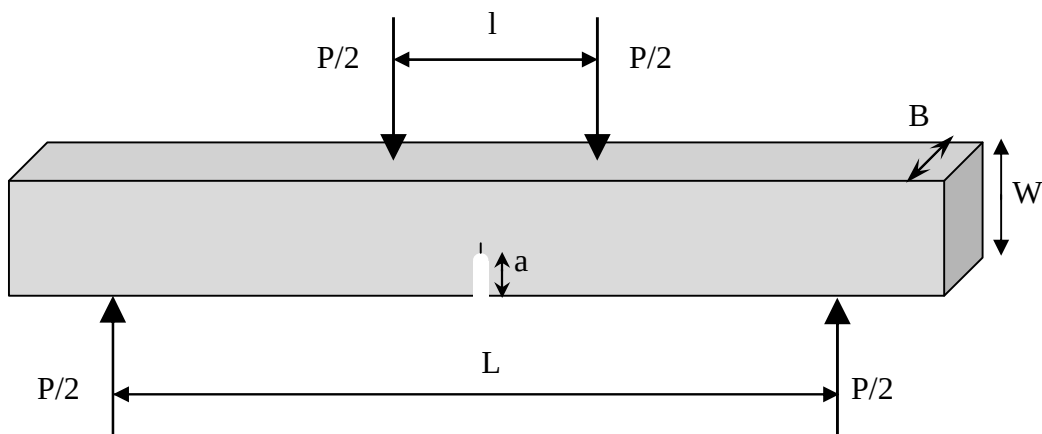


Figure 4.5: Paramètres pour la détermination de la ténacité par éprouvette SENB.

Chapitre 5 :
CARACTERISATION DE LA GIBBSITE, BOEHMITE ET
MELANGE GIBBSITE-ZIRCON

5.1.1 - Analyse granulométrique :

Nous avons dans un premier temps étudié la poudre de départ (gibbsite). Les mesures de granulométrie laser montrent dans le cas de la gibbsite brute la présence de trois familles de taille de grains. Une première constituée de petits grains inférieurs à 3 μm représentant environ 2,5% de la population totale, une deuxième famille, centrée sur 7 μm représentant environ 5% de la poudre et une troisième famille plus large constituée de gros grains, centrée sur 70 μm représentant la majorité de la poudre. On peut noter que la taille moyenne des grains est de 70 μm (figure 5.1-a). Par contre, on a remarqué une nette diminution de la taille des particules après 3 heures de broyage dans un broyeur à attrition (figure 5.1-b). La répartition granulométrique de la gibbsite broyée est une distribution monomodale de grains centrée sur 1,5 μm . Le broyage par attrition permet d'obtenir une répartition granulométrique plus homogène et une surface spécifique de la poudre très supérieure.

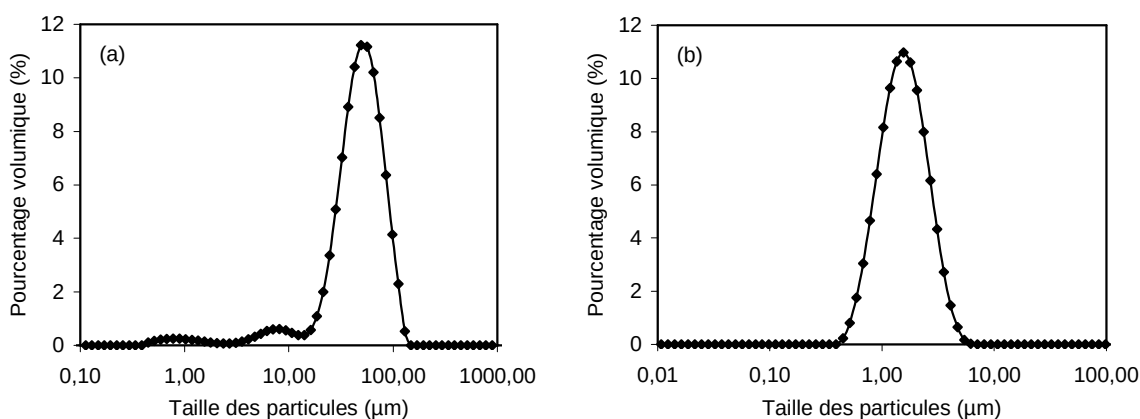


Figure 5. 1 : Distribution granulométrique de la gibbsite brute (a) et la gibbsite broyée (b).

La figure 5.2 montre l'évolution de la taille des particules de la poudre de gibbsite en fonction de temps de broyage. On peut remarquer un effet bénéfique du temps de broyage. Plus le temps de broyage augmente, plus les agglomérats sont cassés. Le broyage par attrition offre donc une plus grande efficacité par rapport au broyeur à boulets (3h de broyage contre plusieurs dizaines d'heures, pour un D_{50} similaire).

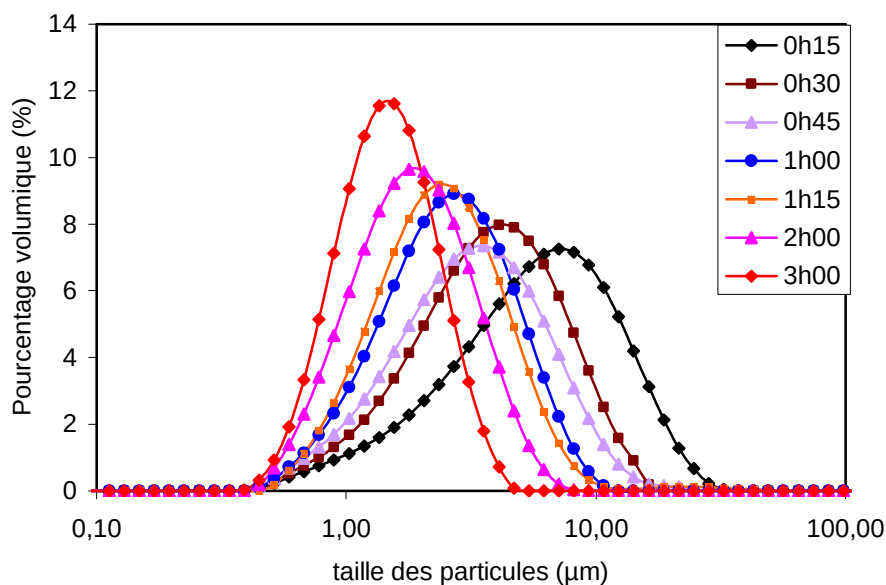


Figure 5. 2 : Evolution de la taille des particules de la gibbsite en fonction de temps de broyage par attrition.

5.1.2- Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie :

Le comportement thermique de la poudre de départ (gibbsite brute : $\text{Al}(\text{OH})_3$) est représenté à travers la courbe d'analyse thermique différentielle (figure 5.3). Cette courbe est similaire à celles rapportées dans la littérature [Wefe 87] [Gan 96] [Pagl 04] [Chia 01] [Merc 06]. Lors du cycle de chauffage entre l'ambiante et 1600°C , nous retenons les observations suivantes :

- Un pic endothermique fin vers 230°C qui est relatif à la déshydratation partielle de la gibbsite et la formation du boehmite (AlOOH).
- Un pic endothermique très intense à 325°C qui correspond à deux processus concourants : (i) transformation de la gibbsite vers la phase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ et (ii) conversion complémentaire de la gibbsite vers la boehmite avec le dégagement de l'eau de structure.
- Un pic endothermique vers 530°C qui est attribué à la décomposition des monohydrates (boehmite) pour former une phase de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en dégageant encore plus d'eau de structure [Visw 03]. Ce résultat est en bon accord avec les données de diffraction des rayons X, (à 600°C on ne voit que les pics de la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).
- Un petit pic exothermique est détecté à 1060°C . Celui-ci ne s'accompagne d'aucune perte de masse et peut être lié au changement de phase de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- Un pic large et exothermique autour de 1200°C, qui est dû au changement rapide de la structure sans perte de masse. Cette transformation est induite par l'apparition de la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Visw 03].

L'analyse thermogravimétrique confirme la perte de l'eau de structure de l'hydrate en trois étapes dans le cas de la gibbsite brute (Figure 5.3). La première étape a lieu entre 220°C et 260°C. Elle est évaluée à 4% et elle correspond à la transformation de la gibbsite en boehmite. La deuxième perte de masse s'effectue d'une manière plus régulière dans l'intervalle 260° - 330°C. Elle est de l'ordre de 25%, ce qui correspond au dégagement de l'eau de structure et à la décomposition du trihydrate d'aluminium (gibbsite) pour former l'alumine de transition $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ et un monohydrate (boehmite).

La troisième a lieu entre 460 et 570°C. Elle est engendrée par la transformation microstructurale de la boehmite formée précédemment en alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Globalement, la perte totale de masse enregistrée à la fin du traitement thermique est d'environ 33% [Chia 01].

Par contre, nous voyons un seul pic endothermique à 300°C dans le cas de la gibbsite broyée (figure 5. 4), ce pic est lié probablement au dégagement de l'eau de structure et à la décomposition du trihydrate pour former l'alumine de transition ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$). Sur la même courbe, nous remarquons une chute brutale de la masse entre 250 et 310°C. Cette perte de masse par étapes résulte de deux facteurs dont l'un est lié aux conditions expérimentales (vitesse de chauffe de 5°C/min) et l'autre est directement lié à la granulométrie de la poudre. En effet, les particules fines de la gibbsite broyée peuvent se transformer plus rapidement en alumine de transition alors que les particules plus grosses se transforment en monohydrate (Boehmite), avant de former à partir de 500°C d'autres aluminas de transition. Il est également important de noter que dans les deux cas des poudres (gibbsite brute et broyée) dès 600°C la majeure partie de l'eau de structure est éliminée.

Nous voyons aussi sur la même courbe que la transformation des aluminas de transition en alumine- α se produit au-delà de 1100°C. Cet abaissement de la température de formation de l'alumine- α est due à la diminution de la taille des grains par broyage [Kano 00].

A partir de ces courbes d'ATD, on peut noter que le dégagement d'eau de structure vers 300°C est plus facile dans le cas des particules fines (gibbsite broyée). Le flux thermique dans ce cas égale 16 μV . Par contre les particules grossières (gibbsite brute) consomment plus d'énergie pour leurs transformations (flux thermique $\sim 40 \mu\text{V}$).

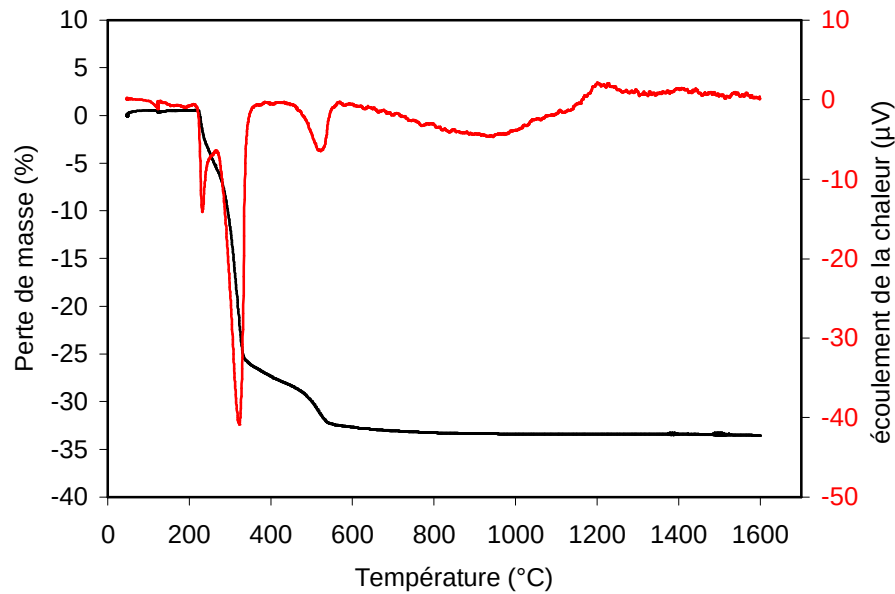


Figure 5. 3 : Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie de la gibbsite brute.

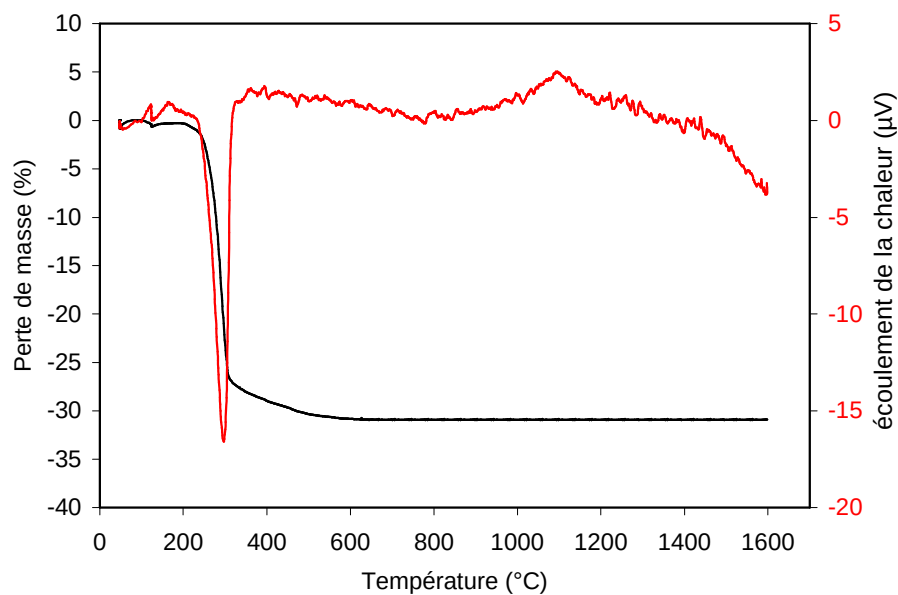


Figure 5. 4 : Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie de la gibbsite broyée.

5.1.3- Analyse dilatométrique :

L'analyse dilatométrique effectuée sur des comprimés (façonnés sous une pression uniaxiale de 7 MPa et sous une pression isostatique de 250 MPa) est reportée sur la figure 5.5. Jusqu'à 230°C, la dilatation du matériau est linéaire. A partir de cette température, le matériau

subit un retrait très brutal, atteignant 2% à 310°C. Ce retrait est la conséquence directe de la transformation du trihydrate en monohydrate avec le début du départ de l'eau de structure. Nous notons que le dégagement de l'eau de structure entre 330 et 500°C engendre un faible retrait. Par contre la transformation du monohydrate résultant, ayant lieu vers 530°C n'engendre aucun retrait notable. Après la déshydratation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et AlOOH , les variations dilatométriques du matériau sont très faibles entre 500° et 900°C.

A haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$), les phases transitoires peuvent se fritter. Au-delà de 1050°C un ralentissement du frittage est observé et il est associé à la transformation de phase de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le retrait se poursuit de nouveau au dessus de 1100°C. L'expansion ayant lieu autour de 1200°C est due à l'apparition de la phase la plus stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Yen 02].

La transformation des aluminés de transition en alumine calcinée α vers 1200°C est accompagnée d'un retrait total de 5%. La variation dimensionnelle continue. A partir de 1300°C le retrait se poursuit jusqu'à 1600°C. La pression n'a pas d'effet sur la poudre brute (non broyée) car elle ne se densifie presque pas. Donc le broyage des poudres est nécessaire pour augmenter la surface spécifique et pour minimiser l'énergie de frittage.

Les deux poudres analysées (gibbsite brute et broyée) ont un comportement au frittage similaire. A partir de 950°C, le retrait de la gibbsite broyée a tendance à commencer, mais il est perturbé vers 1050°C par un gonflement généralement dû à la transformation de la phase $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le retrait se poursuit de nouveau au dessus de 1100°C.

Une légère expansion autour de 1250°C est attribuée au grossissement des grains de l'alumine Alpha. Au-dessus de 1280°C, le retrait reprend, de façon monotone jusqu'à la température maximale atteinte. Le retrait global est beaucoup plus élevé dans le cas de l'échantillon préparé à partir de la poudre broyée. On peut remarquer dans ce cas une densification presque totale au-delà de 1600°C (figure 5.6) (densité relative de 97%).

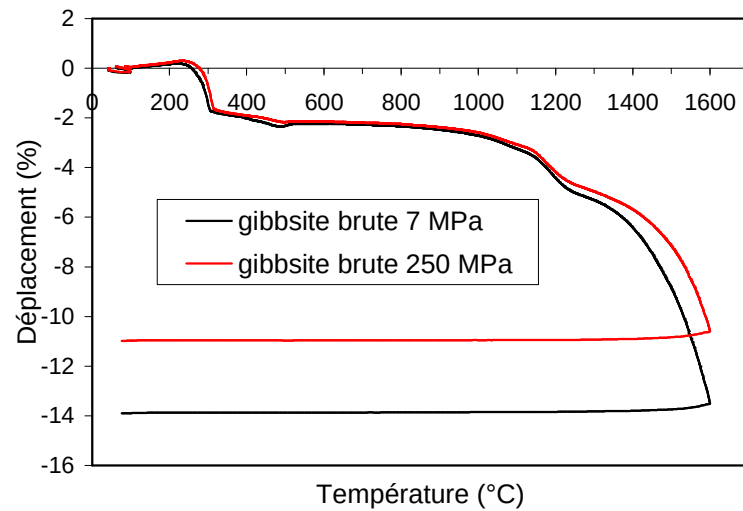


Figure 5. 5 : Courbes dilatométriques de la gibbsite brute sous deux pressions.

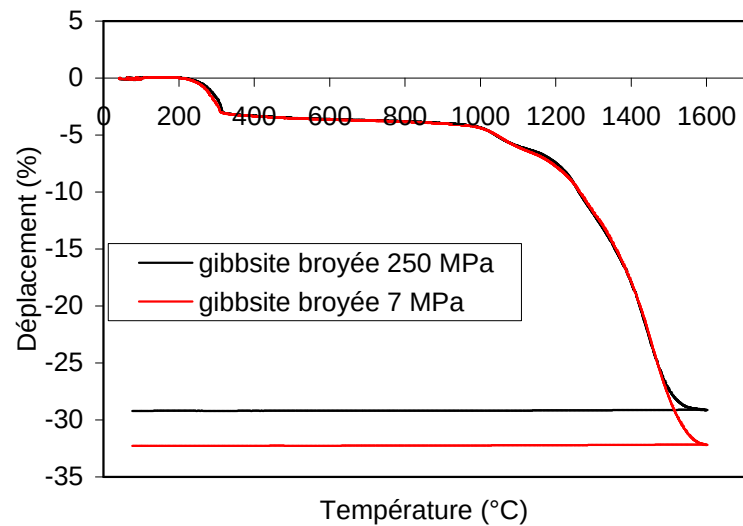


Figure 5. 6 : Courbes dilatométriques de la gibbsite broyée sous deux pressions.

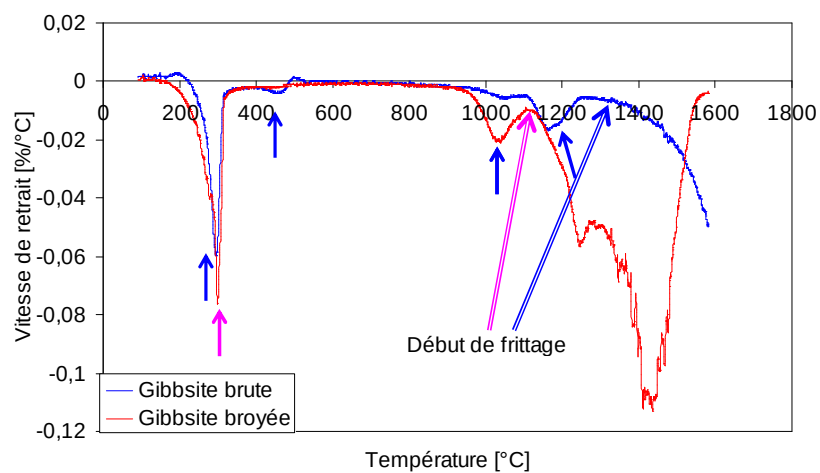


Figure 5. 7 : Evolution de la vitesse de retrait avec la température des deux poudres (brute et broyée) pressées sous 250 MPa.

5.1.4- Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X réalisés à partir des poudres brutes (non broyées) traitées à différentes températures sont représentés sur la figure 5.8-10. La figure 5.8 montre que la poudre de départ est une gibbsite trihydratée ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$). Les spectres représentés sur les figures 5.9-11 montrent la formation de différentes phases. Un traitement thermique jusqu'à 250°C (avec une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$) suivi d'une trempe montre la déshydratation partielle de la gibbsite et la formation de la boehmite (Figure 5.9). Par contre, un maintien de 2 heures à la même température conduit à une déshydratation complète de la gibbsite. La poudre traitée est constituée du monohydrate (AlOOH) avec une faible quantité de la phase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figure 5.10). Un traitement thermique effectué aux températures intermédiaires (600°C - 1100°C) conduit à la formation des phases transitoires (Gamma, Delta et Théta) (Figure 5.12). Alors qu'une calcination au-delà de 1200°C engendre l'apparition de l'alumine stable Alpha. Dans le cas de la poudre broyée (Figure 5.13), les spectres obtenus permettent de confirmer la présence de la phase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec une petite quantité de boehmite (poudre traitée à 400°C). On remarque aussi l'existence de la phase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ au-delà de 600°C . A 800°C , la poudre est principalement constituée d'une phase de transition $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. On note aussi la présence de raies supplémentaires correspondant à la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans les poudres traitées à 400 , 600 et à 800°C . La présence de la phase alpha est due au problème d'usure des billes de broyage.

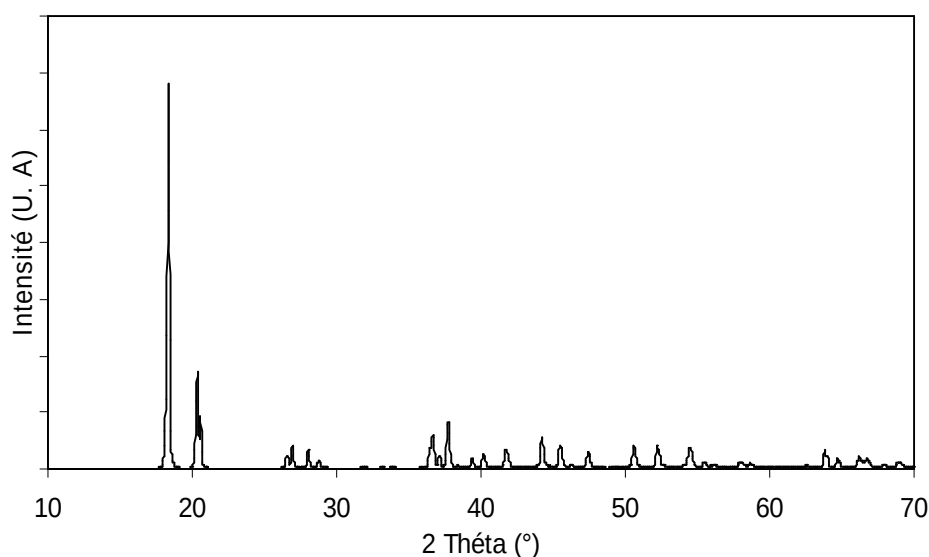


Figure 5.8. Spectre de diffraction des rayons X de la gibbsite brute.

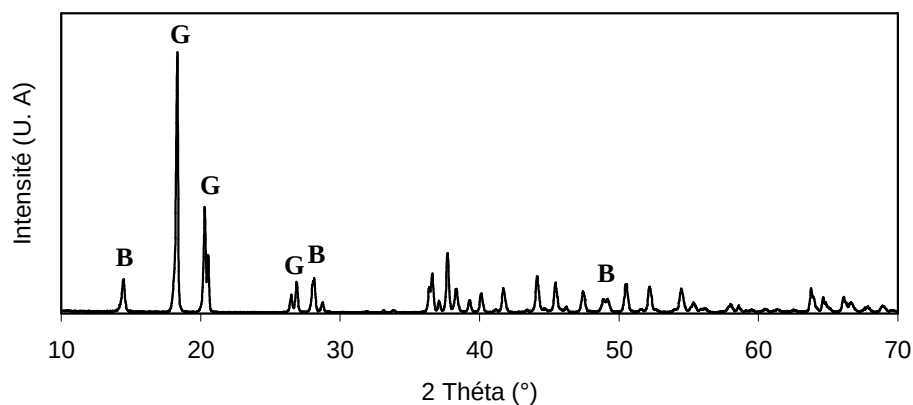


Figure 5.9. Spectre DRX de la gibbsite brute trempé après traitement thermique jusqu'à 250°C, montre la déshydratation partielle de la gibbsite et la formation du boehmite.

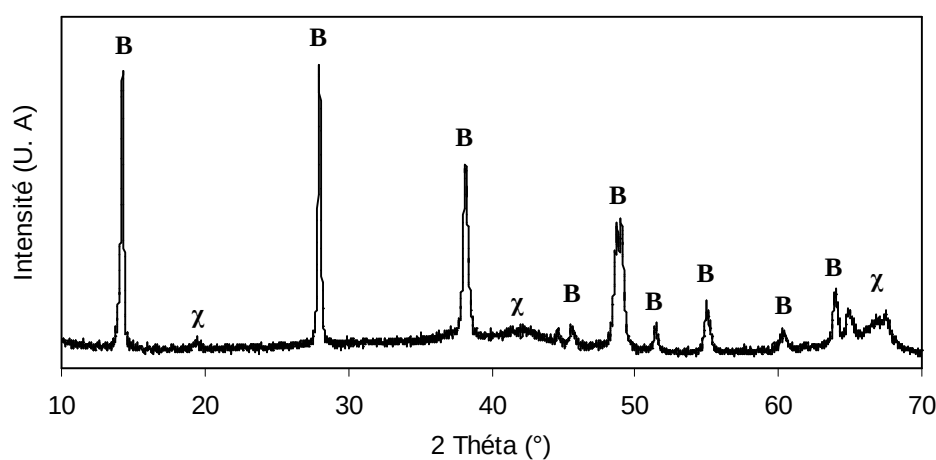


Figure 5.10. Spectre de diffraction des rayons X de la gibbsite brute traitée à 250°C pendant 2 h, montre une déshydratation complète de la gibbsite et la formation du boehmite et χ -Al₂O₃.

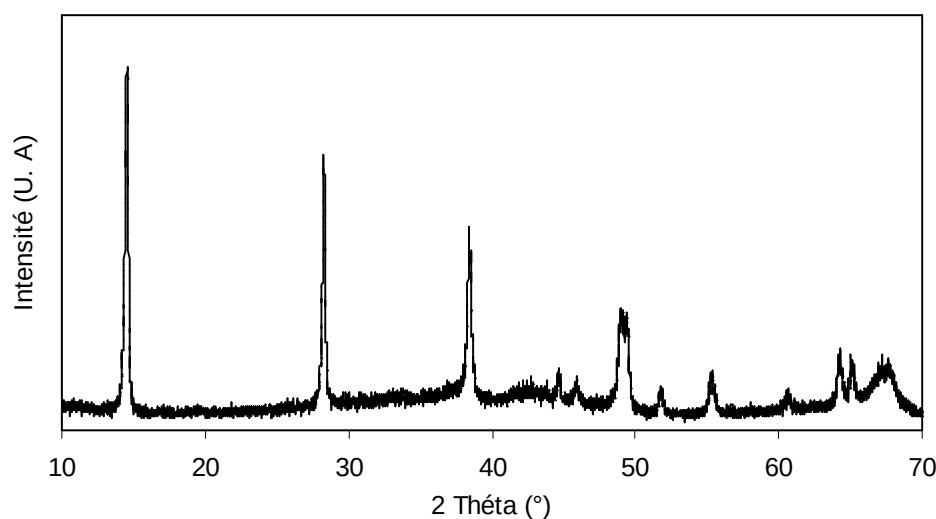


Figure 5.11. Spectre de diffraction des rayons X de la gibbsite brute traitée à 400°C durant 2h, montre la formation de la boehmite.

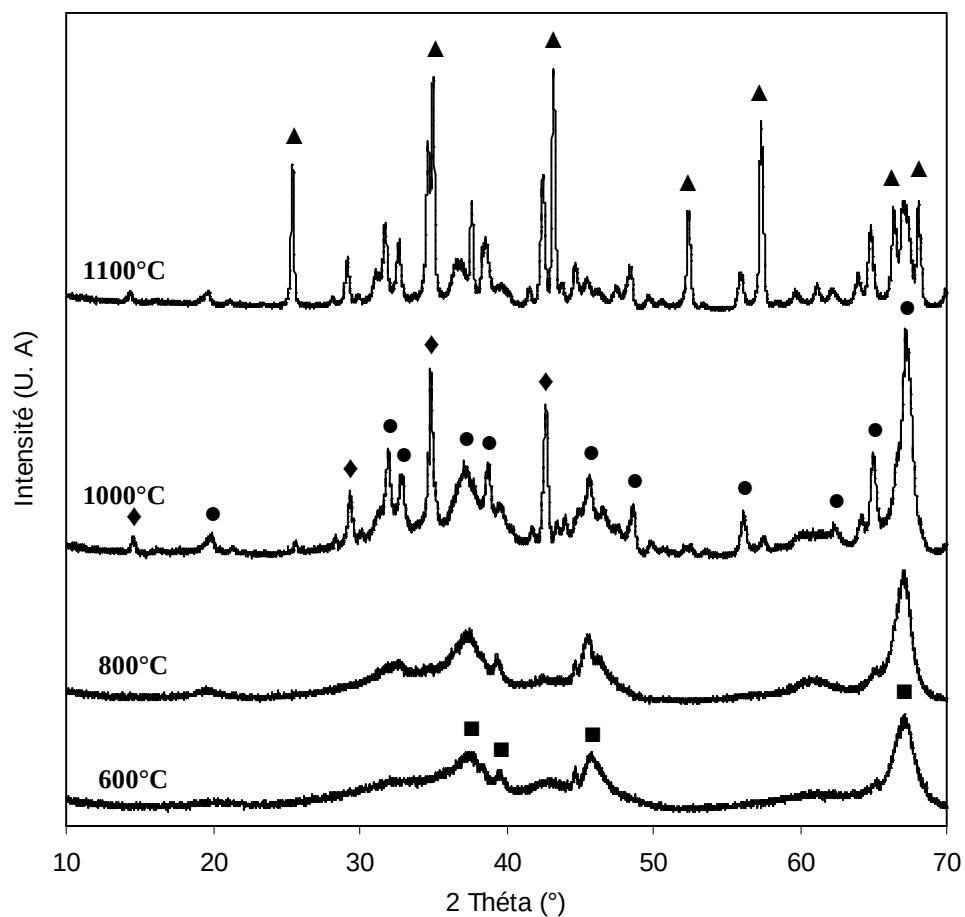


Figure 5.12. Spectres de diffraction des rayons X de la gibbsite brute traitée à différentes températures pendant 2 heures (600-1100°C) : (■) γ - Al_2O_3 ; (◆) δ - Al_2O_3 ; (●) θ - Al_2O_3 ; (▲) α - Al_2O_3 .

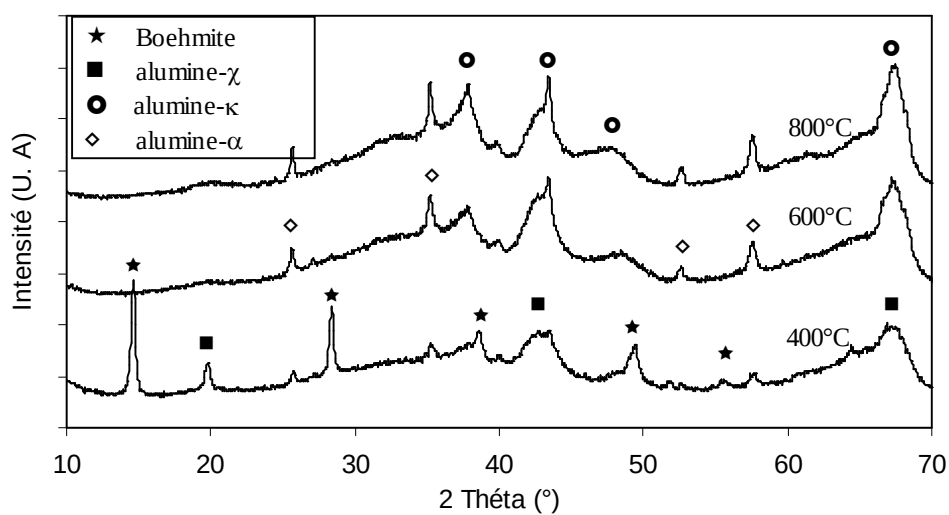


Figure 5.13. Spectres de diffraction des rayons X de gibbsite broyée traitée à différentes températures (400-800°C).

5.1.5- Problème de fissuration

L'analyse des microstructures des échantillons frittés à 1600°C montre la présence d'une multitude de fissures au sein des pastilles (Figure 5.14). A partir des analyses thermogravimétriques de la gibbsite broyée, nous avons conclu que le problème de fissuration des pastilles est lié probablement de la perte de masse brutale (dégagement de l'eau de structure, plus de 25% masse entre 260°C et 310°C). D'autre part, on a trouvé des fissures après un chauffage à 300°C avec une vitesse de chauffe très faible (0,05°/min). Ce dégagement de l'eau de structure engendre des microfissures intragranulaires, qui vont se joindre pour former de grandes fissures (Figure 5.15).

La microstructure de ces échantillons est constituée par des grains allongés et de tailles exagérées de l'alumine alpha. Les grands grains se bloquent entre eux, ce qui réduit le phénomène de croissance anormale. Ces micrographies peuvent donner l'impression que certains grains allongés s'enchevêtrent avec d'autres grains avant que leur croissance exagérée ne soit définitivement stoppée. Nous pouvons constater que les pores sont désormais majoritairement en position intragranulaire, ce qui traduit une vitesse de migration des pores trop faible par rapport à celle des joints de grains.

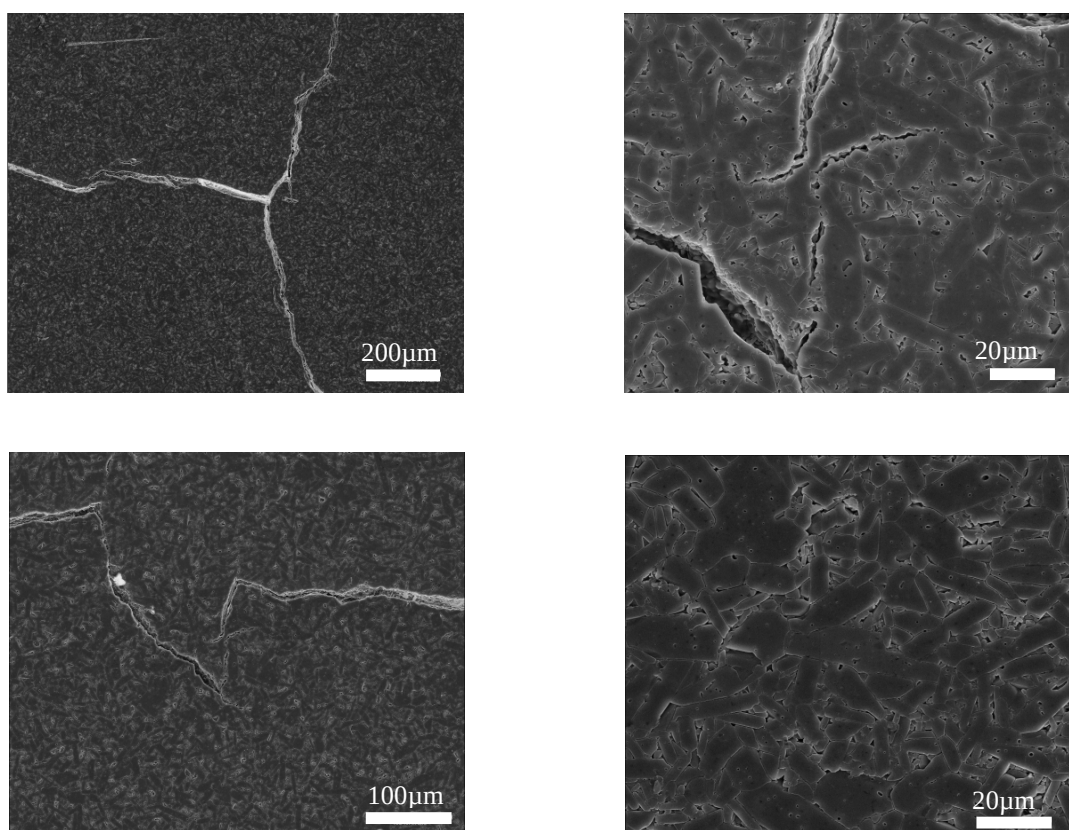


Figure 5.14. Micrographies MEB montrant la fissuration des pastilles élaborées à partir de la gibbsite et frittées à 1600°C.

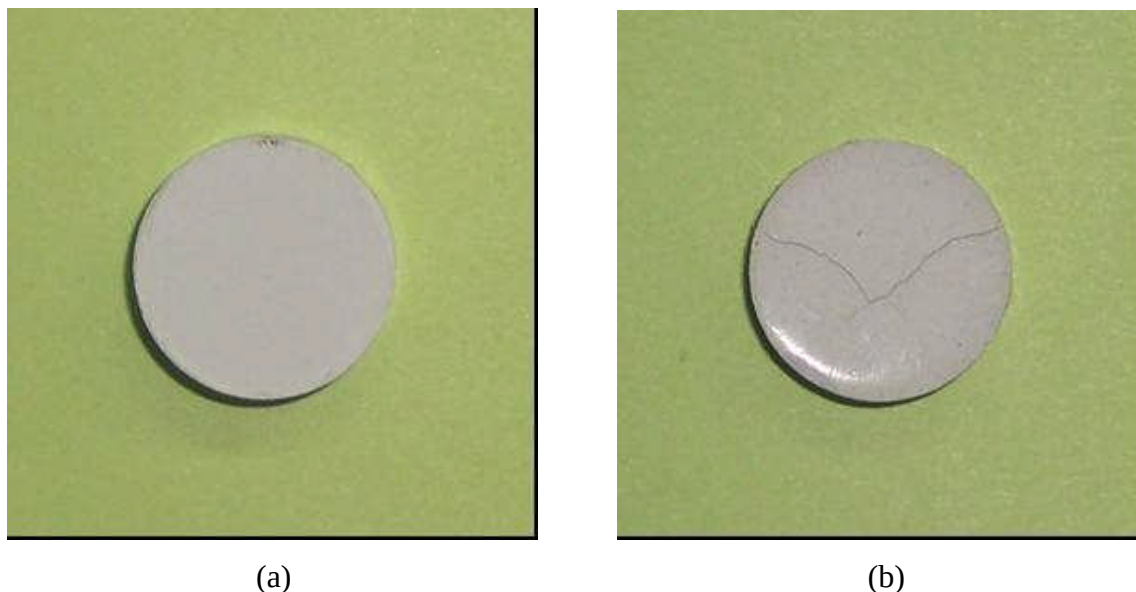


Figure 5.15. Photographies montrant la fissuration des pastilles (b) traités à 300°C avec une vitesse de chauffe très faible (0,05°C/min) : (a) avant traitement thermique ; (b) après traitement thermique.

5.1.6- Conclusion partielle

Dans cette étude, on a obtenu une nette diminution de la taille des grains après 3h de broyage par attrition. On a mis en évidence aussi toutes les transformations de phase de la gibbsite par les analyses thermiques différentielles et thermogravimétries. Les courbes dilatométriques montrent une densification totale au-delà de 1600°C dans le cas de la gibbsite broyée (densité relative de 97%). Donc on peut conclure que la gibbsite brute (grosses particules) se transforme en Boehmite, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Par contre, la gibbsite broyée (petites particules) se transforme en boehmite et phase Chi. L'analyse microstructurale des échantillons frittés à 1600°C montre la présence de fissures au sein des pastilles. Nous pouvons conclure que le problème de fissuration est dû pratiquement à la perte brutale de l'eau de structure.

5.2- Mélange Gibbsite-Zircon

L'élaboration des composites mullite-zircone nécessite, afin d'atteindre l'homogénéité de phase requise, l'utilisation de procédés de frittage réaction. Cette méthode conduit à une répartition relativement homogène des différentes phases et une meilleure dispersion que dans du frittage conventionnel après mélange des poudres. Donc le frittage réaction de poudre d'alumine (gibbsite) et de zircon permet d'obtenir une bonne dispersion des particules de zircone dans la mullite.

5.2.1- Analyse granulométrique

Les mesures de granulométrie Laser des deux poudres utilisées dans cette étude montrent que la taille moyenne des grains du zircon brut est égale à la taille moyenne des grains de la gibbsite broyée durant 3 heures dans un broyeur à attrition (figure 5.16). On peut remarquer que la taille moyenne des deux poudres est égale $D_{50} \sim 1,5 \mu\text{m}$.

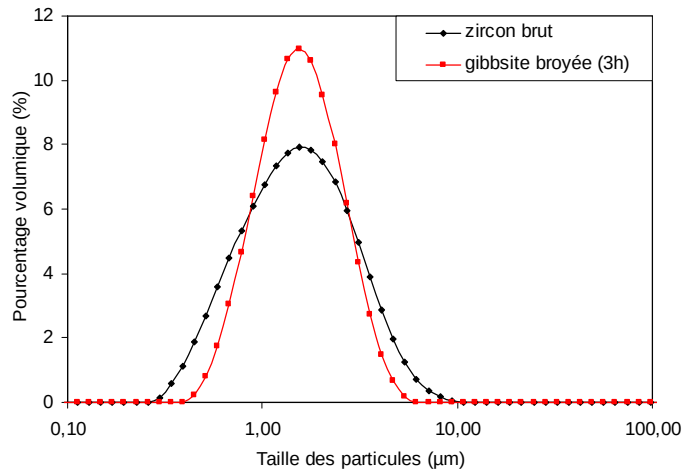


Figure 5.16: Comparaison granulométrique de la poudre du zircon et de la gibbsite broyée.

Le malaxage par broyeur à boulets du mélange des deux poudres pendant 5 heures permet d'obtenir une nette réduction de taille de grain (figure 5.17). On remarque aussi que la distribution est presque monomodale. La taille moyenne varie légèrement de $1,5 \mu\text{m}$ pour 5 heures à $1 \mu\text{m}$. Seule la taille des plus gros grains varie brusquement de $10 \mu\text{m}$ à $3 \mu\text{m}$.

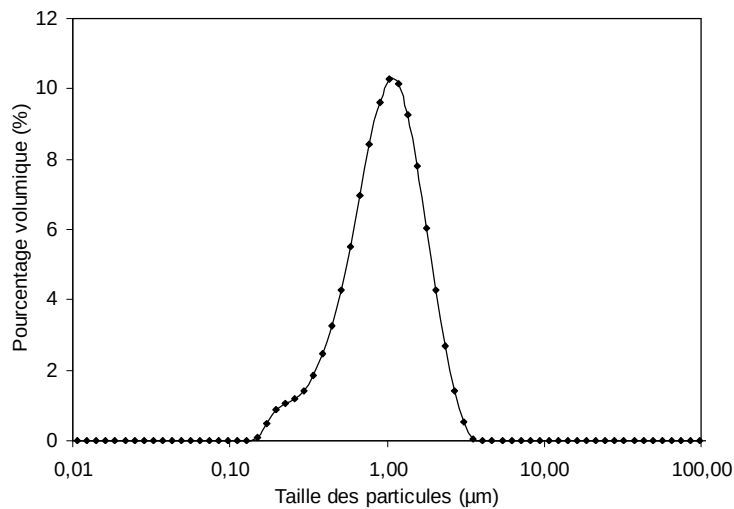


Figure 5.17: Distribution granulométrique du mélange (gibbsite+zircon) broyée 5h par un broyeur à boulets.

5.2.2- Préparation du mélange

Un bilan complet du procédé utilisé pour l'élaboration des composites mullite-zircone est donné comme suit (figure 5.18):

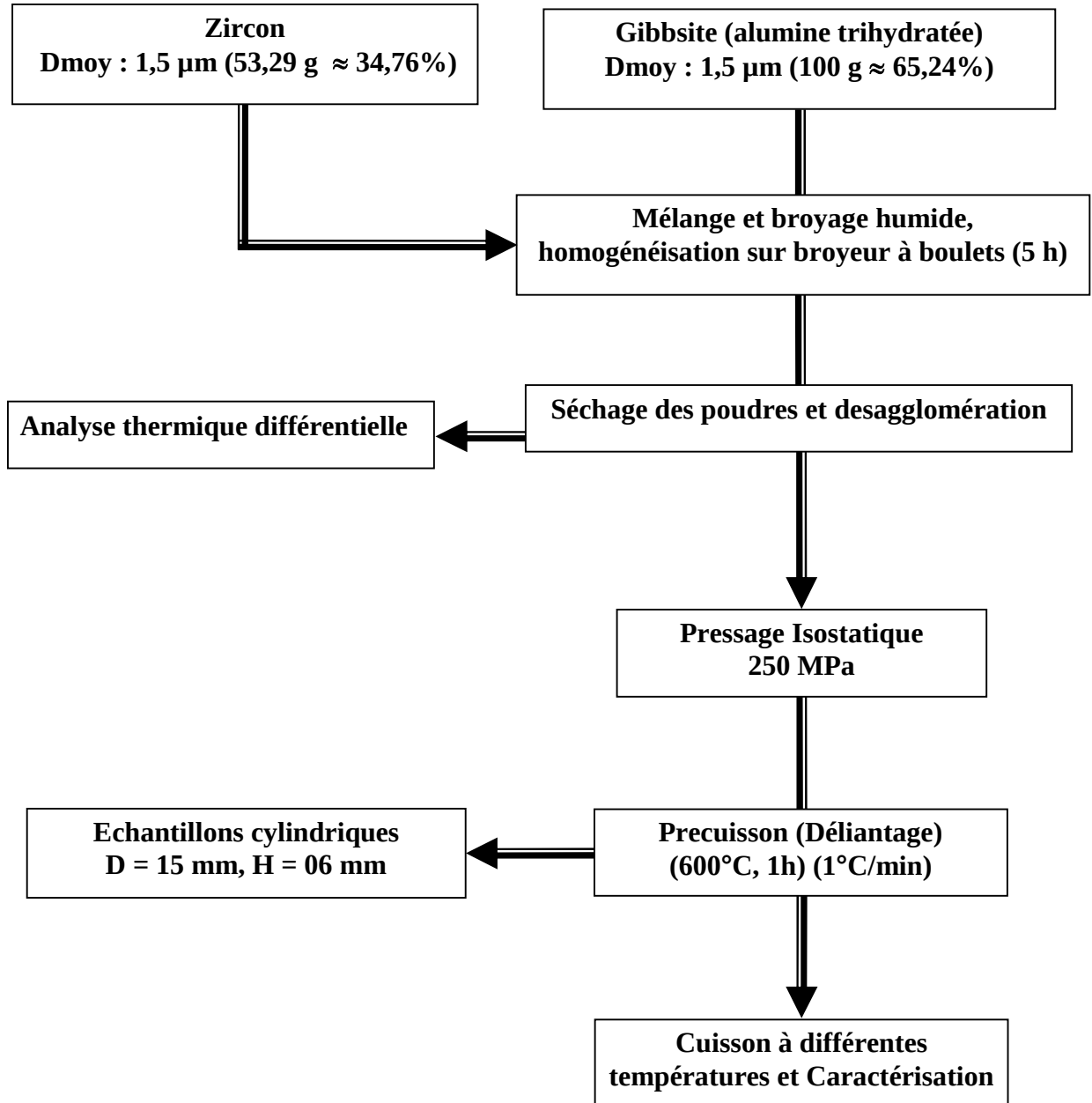


Figure 5.18: Organigramme suivi pour la préparation des échantillons

5.2.3- Analyse thermique différentielle

Afin de déterminer les transformations de phase au cours de traitement thermique imposé, nous avons procédé à l'analyse thermique différentielle (figure 5.19) d'un mélange du gibbsite-zircon. Cet essai a été conduit sous atmosphère dynamique d'air, la vitesse de

chauffe choisie étant égal à 5°C/min. Lors du cycle thermique entre l'ambiante et 1600°C, nous retenons les observations suivantes :

- Un pic endothermique vers 310°C qui est lié au dégagement de l'eau de structure et à la décomposition du trihydrate d'aluminium pour former un monohydrate (Boehmite) et l'alumine de transition (χ -Al₂O₃).
- Un pic exothermique à 1100°C, qui est dû au changement rapide de la structure sans perte de masse. Cette transformation est induite par l'apparition de l'alumine- α .
- Un pic endothermique à 1500°C, qui est lié probablement à la dissociation de zircon en zircone et silice.

L'analyse thermogravimétrique (figure 5.19) confirme la perte de l'eau de structure entre 250 et 310°C (chute brutale de la masse).

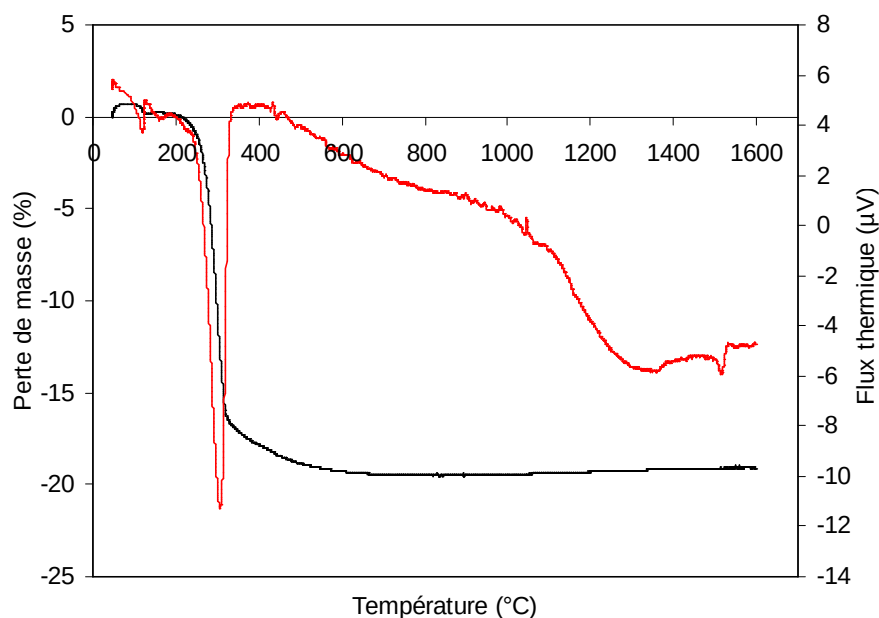


Figure 5.19: Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique du mélange (gibbsite + zircon).

5.2.4- Etude dilatométrique

Les courbes dilatométriques enregistrées (figure 5.20) à partir des mélanges de gibbsite et de zircon montrent les évolutions suivantes :

Un début de retrait vers 230°C, qui est sans doute la conséquence directe de la transformation du trihydrate avec le début du départ de l'eau de structure du gibbsite. Entre 300 et 1000°C, le mélange ne subit aucun changement dimensionnel.

On remarque, en outre, l'apparition d'un nouveau retrait au-delà de 1050°C (début de frittage). La transformation de phase des alumines de transition en alumine α se traduit sur les courbes dilatométriques par une nette diminution de la vitesse du retrait (ralentissement). Ce phénomène a lieu vers 1180°C. Après ce ralentissement, on remarque une reprise du frittage vers 1250°C.

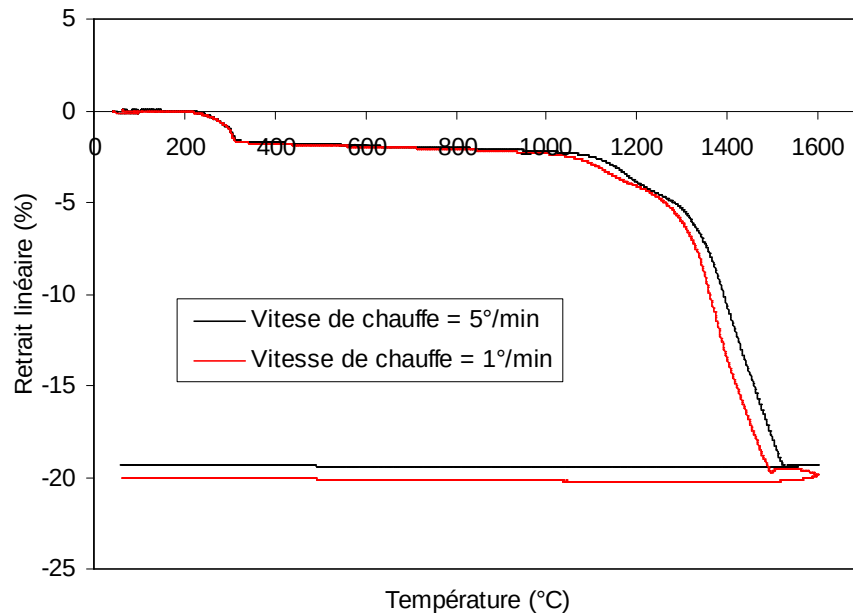


Figure 5.20: Courbes dilatométriques du mélange (gibbsite + zircon).

On observe aussi un gonflement de l'échantillon à partir de 1505°C lié à la formation de la mullite. A des températures élevées, le zircon se dissocie et forme la zircone et la silice. La silice formée réagit avec l'alumine α pour former la mullite de faible densité ($3,17 \text{ g/cm}^3$).

On peut noter qu'il y a une influence de la vitesse de chauffe (figure 5.21) sur la densification finale. La densification se produit à plus basse température quand la vitesse de chauffe est faible car la pastille demeure plus longtemps à chaque pas de température. Le fait qu'un frittage lent ne soit pas défavorable à la densification sous entend que le grossissement granulaire en début de frittage est nul ou sans effet sur la densification.

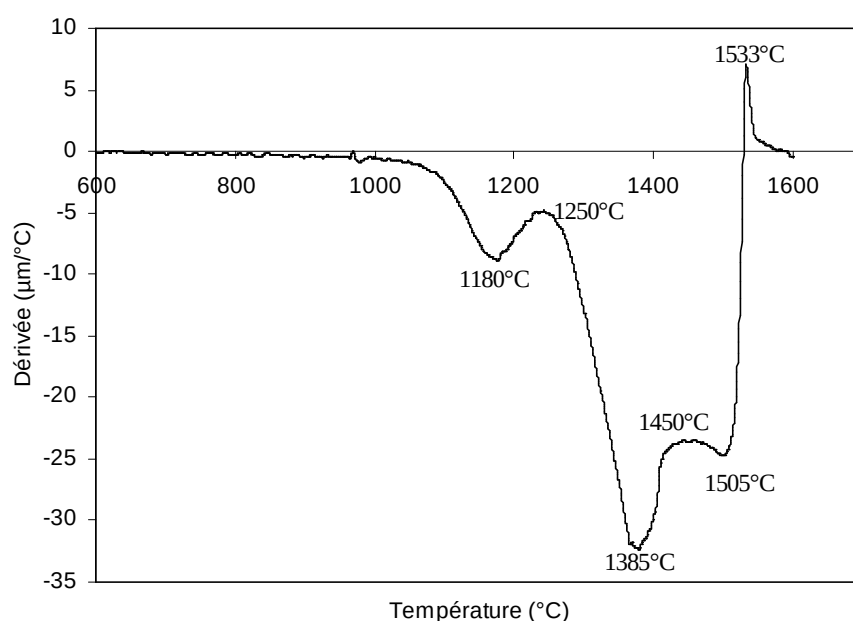


Figure 5.21: Courbe représentant la dérivée ($dl/l.dt$) de la courbe dilatométrique d'un échantillon qui a été délianté auparavant.

5.2.5- Identification des phases

Des essais de diffractométrie des rayons X ont été réalisés sur des échantillons traités à différentes températures. A cet effet, des pastilles de 15 mm de diamètre et de 6 mm d'épaisseur ont été comprimées sous une pression isostatique de 250 MPa. Le cycle thermique que nous leur avons appliqué était le même que celui imposé en dilatométrie et en ATD/ATG. Le but de ces essais est d'identifier les phases majoritaires présentes dans les comprimés après retour à la température ambiante. Les spectres de diffraction obtenus sont représentés dans la Figure 5.22.

Le spectre qui a été réalisé à partir d'un échantillon traité jusqu'à 1400°C ne révèle, en effet, que des raies correspondant à l'alumine Alpha et le zircon. A l'inverse, le spectre de diffraction réalisé à partir d'un échantillon traité à 1450 durant 4h, comporte des petites raies de diffraction correspondant à la mullite et à la zircone (t + m). A 1550°C, nous obtenons la décomposition totale du zircon et la formation de la mullite avec les deux phases du Zircone (tétragonale et monoclinique). On peut, donc, conclure que la formation du composite mullite-zircone a lieu au-delà de 1450°C.

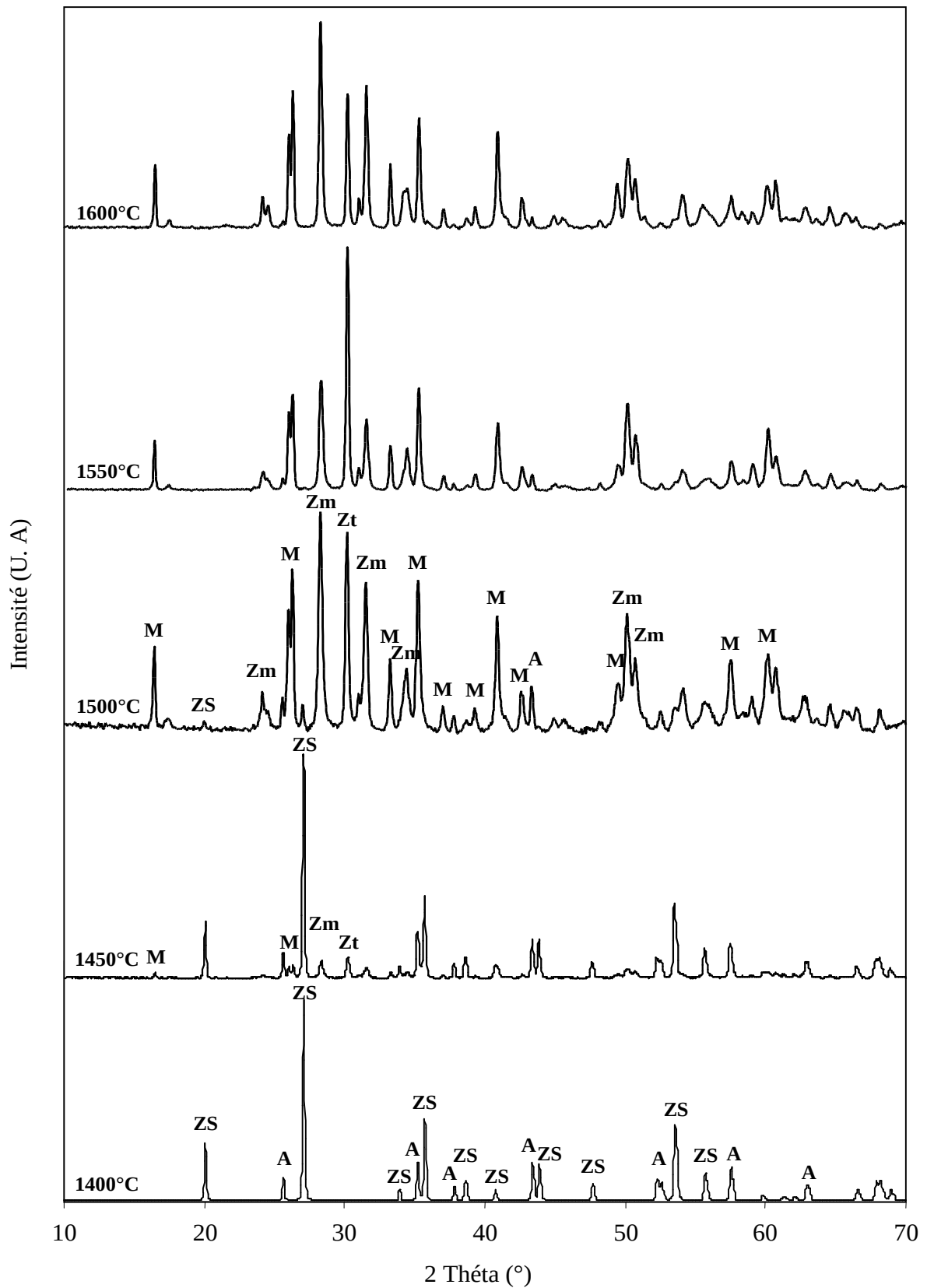


Figure 5.22: Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir des échantillons frittés à différentes températures pendant 4 heures.

5.2.6- Etude microstructurale

Les micrographies de la figure 5.23 révèlent les structures d'un échantillon fritté à 1600°C et après retour à la température ambiante. Ces micrographies montrent la présence des fissures au sein des pastilles. Ce problème de fissuration des pastilles est lié probablement à la perte de masse brutale. On rappelle qu'on a trouvé le même phénomène dans le cas de la gibbsite seule.

Ces micrographies révèlent que la structure des échantillons est apparemment biphasée ; elle est constituée des gros grains de mullite de forme irrégulière et de particules fines de zircon de formes arrondies et sphériques au sein de la matrice mullitique. On peut noter également la présence d'une porosité résiduelle dans ces frittés. Les pores, de forme irrégulière et de différentes tailles, sont répartis dans les joints des grains de la matrice mullitique.

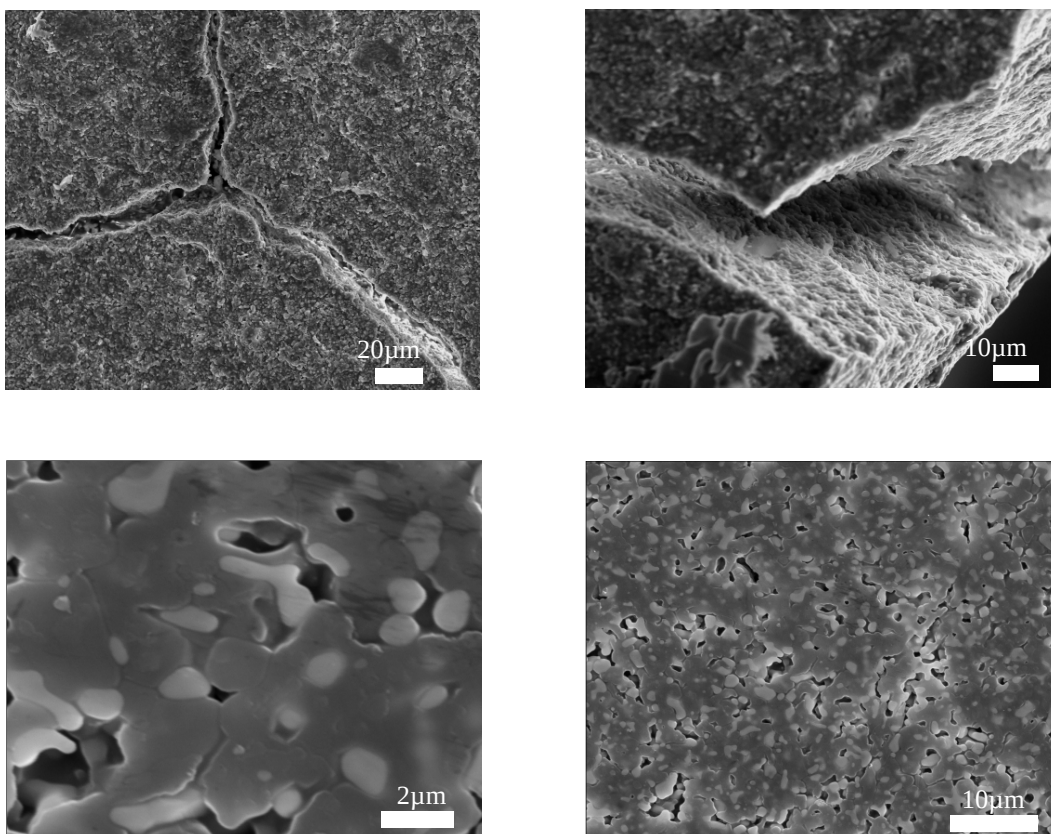


Figure 5.23: Structures micrographiques d'échantillon obtenus après frittage à 1600°C et retour à la température ambiante, montrant la formation du composite mullite-zircone et la présence des fissures.

5.2.7- Synthèse

Cette étude a permis de conclure que l'évolution des échantillons élaborés à partir de mélanges de gibbsite et de zircon durant un cycle thermique mené jusqu'à 1600°C (avec une vitesse de chauffe de 300°C/h) sous atmosphère dynamique d'air est essentiellement caractérisée par :

- Une transformation de phase du trihydrate en monohydrate et des alumines de transition (début du départ de l'eau de structure de la gibbsite) à partir de 230°C.
- Un début de retrait vers 1050°C qu'on peut assigner à la formation de zones de raccordement entre les granules de poudres.
- Une nette diminution de la vitesse du retrait (ralentissement) vers 1180°C qui est liée à la transformation des alumines de transition en alumine- α . Le retrait des échantillons reprend d'une façon notable à haute température par suite de la mise en jeu des mécanismes de frittage en phase α . La décomposition de zircon en silice et zircone engendre un petit gonflement vers 1385°C. Après ce gonflement, on remarque une reprise du frittage vers 1450°C qui mène à la formation de la mullite.

Les essais de diffractométrie ont montré que la formation du composite mullite-zircone a lieu au delà de 1450°C. On a trouvé que la phase de zircone se décompose de deux : phase tétragonale et phase monoclinique.

La structure des échantillons obtenus au cours du cycle thermique est biphasée. Elle est constituée de gros grains de mullite, de forme irrégulière, et des particules fines de zircone de formes arrondies et sphériques au sein de la matrice mullitique. Les observations micrographiques révèlent également la présence des fissures au sein des pastilles.

5.3.1- Caractérisation de la boehmite

a- Analyse granulométrique :

La poudre de la boehmite broyée par attrition pendant 3 heures montre une distribution monomodale et la taille moyenne des particules est de l'ordre de 1,3 μm (figure 5.24). Le broyage par attrition permet d'obtenir une nette réduction de la taille des grains.

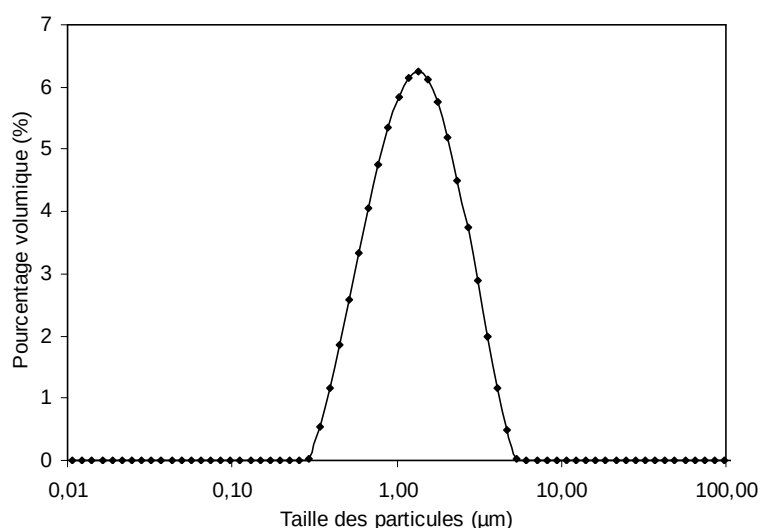
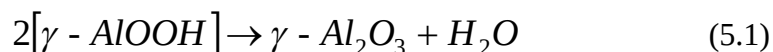


Figure 5. 24 : Distribution granulométrique de la boehmite broyée durant 3h par attrition.

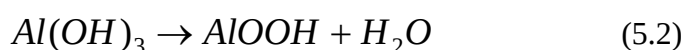
b- Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie :

Les courbes d'analyse thermique différentielle (5°C/min) représentées sur les figures 5. 25 et 5.26 présentent plusieurs pics correspondant à des changements de structure cristalline. Le premier pic endothermique, observé vers 530°C est attribué à la décomposition des monohydrates (boehmite) pour former une phase de transition γ -Al₂O₃. Ce pic est accompagné d'une forte perte de masse associée au départ de molécules d'eau de AlO(OH) selon la réaction :

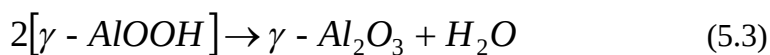


Le deuxième pic exothermique, vers 1080°C, est associé à la transformation de la phase δ -Al₂O₃ vers la phase θ -Al₂O₃. Celui-ci ne s'accompagne d'aucune perte de masse. On voit aussi un pic exothermique vers 1210°C qui est dû au changement rapide de la structure sans perte de masse. Cette transformation est induite par l'apparition de la phase α -Al₂O₃.

Par contre dans le cas de la boehmite broyée, on note la présence après broyage d'un pic vers 290°C associé à la décomposition du trihydrate (gibbsite) reformé lors du broyage, qui s'accompagne d'une perte de masse liée au dégagement de molécules d'eau de Al(OH)₃ selon :



Le pic endothermique apparu à 500°C est causé par la décomposition du boehmite pour former une phase de transition (γ - Al_2O_3) [Pagl 04], en dégageant encore d'autres molécules d'eau de AlOOH selon :



Le pic exothermique observé à 1080°C est dû au changement rapide de la structure sans perte de masse. Cette transformation est induite par l'apparition de l'alumine- α [Pagl 04].

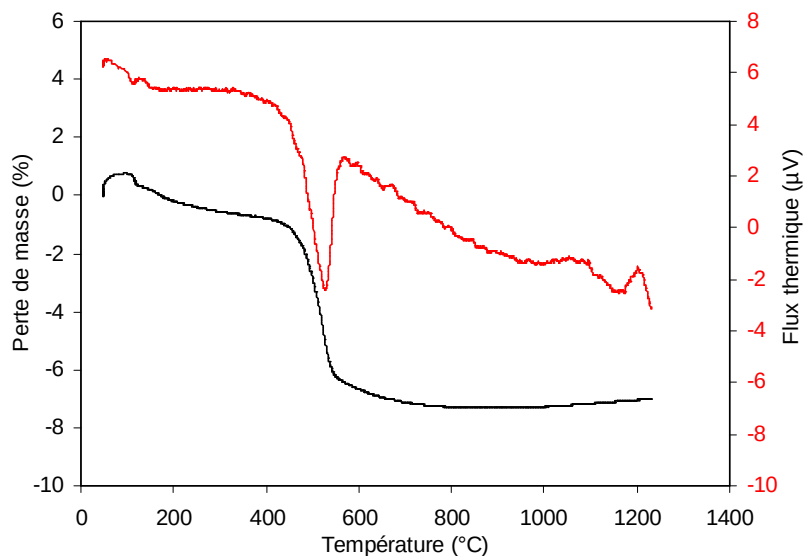


Figure 5. 25 : Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique de la boehmite brute.

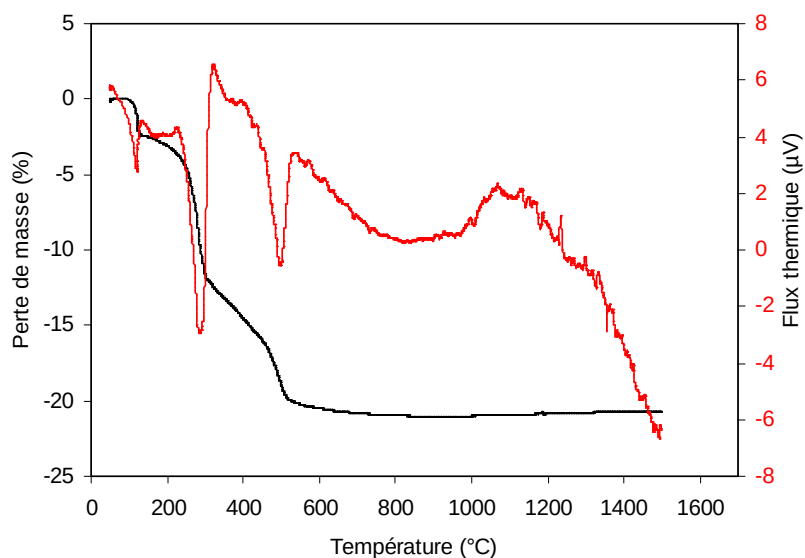


Figure 5. 26 : Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique de la boehmite broyée.

Afin de confirmer cette hypothèse (la réhydratation partielle de la boehmite), une analyse par diffraction des rayons X de poudre broyée dans l'eau et dans l'éthanol a été réalisée à la température ambiante (figure 5.27 et 5.28). On observe également des raies supplémentaires correspondant à la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) dans le cas de la poudre broyée dans l'eau. Par contre on ne voit que les raies de la boehmite dans le cas de la poudre broyée dans l'éthanol. La présence de la gibbsite confirme une réhydratation partielle de la boehmite lors du broyage humide (l'eau).

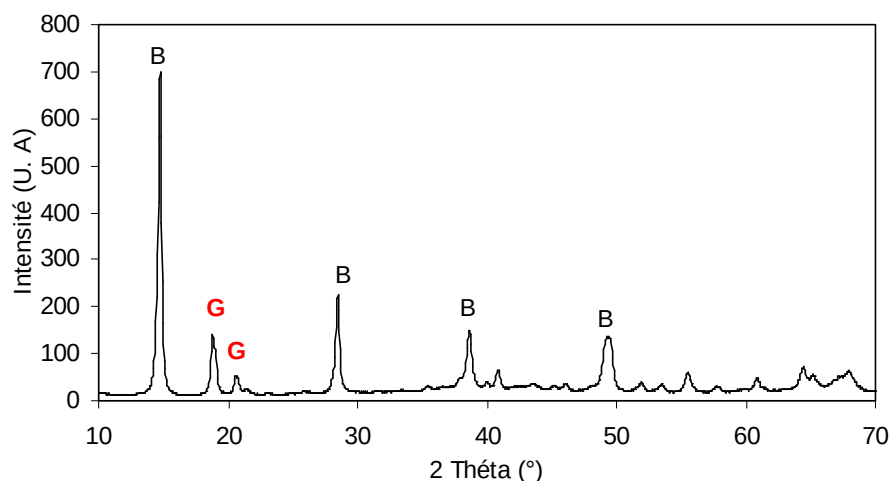


Figure 5. 27 : Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de la boehmite broyée dans l'eau : B : boehmite, G : gibbsite.

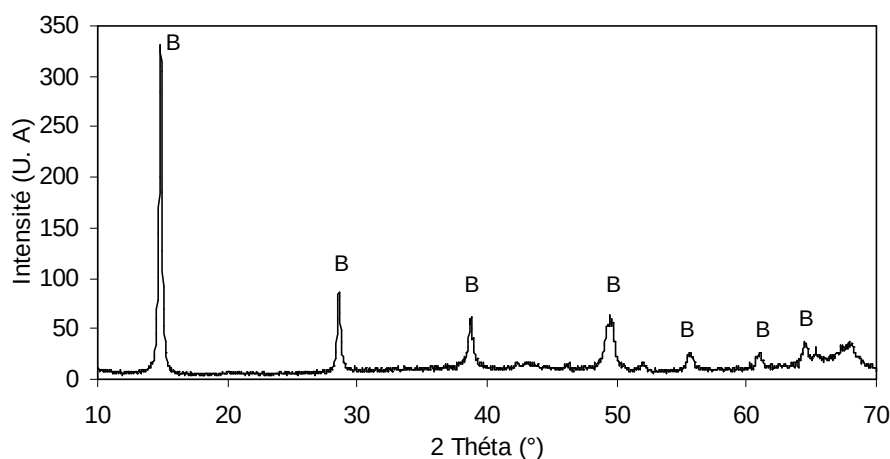


Figure 5. 28 : Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de la boehmite broyée dans l'éthanol : B : boehmite.

c- Analyse dilatométrique :

Au début de cycle thermique, le pic endothermique observé vers 290°C sur la courbe d'ATD de la poudre broyée correspond à un retrait dilatométrique qui ressemble à celui de la

gibbsite. Mais dans ce cas avec une vitesse de retrait plus faible. Entre 300 et 500°C le compact présente un retrait linéaire plus homogène, ceci pourrait s'expliquer par une réorganisation structurale de la boehmite (pic endothermique) se produit pour donner une phase de transition γ - Al_2O_3 . La courbe de retrait (figure 5.29) présente une forte densification après 1000°C, due à la formation des ponts de raccordement entre les particules.

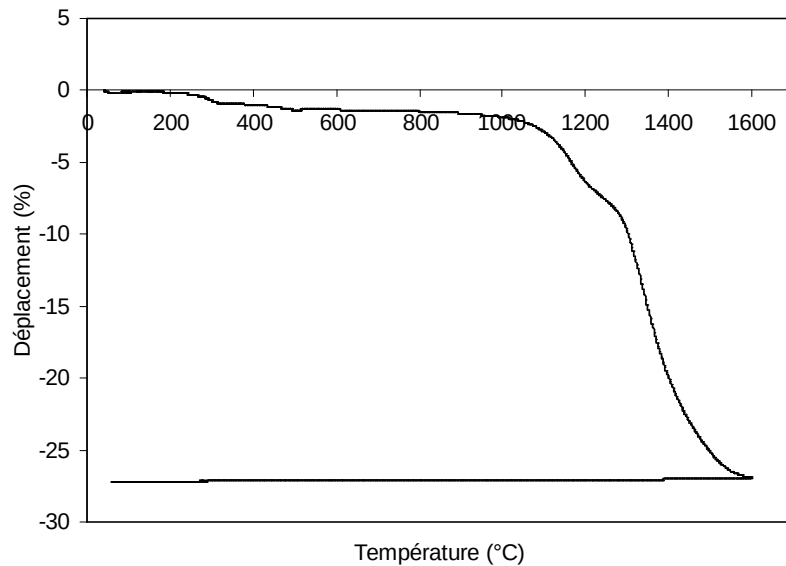


Figure 5. 29 : Courbe dilatométrique de la boehmite broyée.

Un ralentissement apparaît à partir de 1170°C (figure 5.30) qui est dû à la formation de la phase la plus stable (l'alumine alpha).

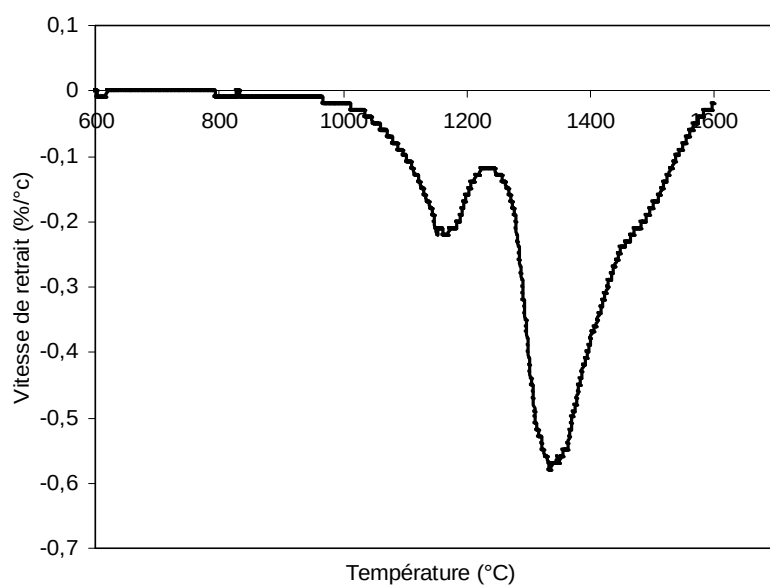


Figure 5. 30 : Evolution de la vitesse de retrait de la boehmite broyée avec la température.

Le retrait reprend de nouveau à partir de 1240°C et devient très rapide à partir de 1300°C environ. Après 1350°C et jusqu'à la fin du traitement thermique, la densification du boehmite se poursuit mais avec une faible vitesse de retrait. On observe alors un fort retrait dilatométrique et une augmentation régulière de la densité relative qui atteint (97,12 %).

d- Etude microstructurale

Les micrographies de la figure 5.31 montrent la structure d'un échantillon fritté à 1600°C après retour à la température ambiante. On observe alors des gros grains allongés, la croissance exagérée de certains grains au détriment d'autres qui restent très petits. Il s'agit de la croissance anormale des grains. Ces observations corroborent celles de nombreux auteurs qui ont observé l'apparition de grains anormalement allongés lorsque l'alumine est dopée avec de la silice (dans notre cas, la poudre contient presque 4% de silice) [Bae 97] [Park 00] [Gavr 99] [Kebb 00].

Ce qui est important à signaler c'est qu'il y a absence totale de fissures sur ces micrographies. Ceci confirme que la présence des fissures au sein des échantillons élaborés à partir de la gibbsite est causée par la perte brutale d'eau de structure. Par contre, on a que 6 % d'eau dans la boehmite et le dégagement de l'eau dans ce cas est moins intense.

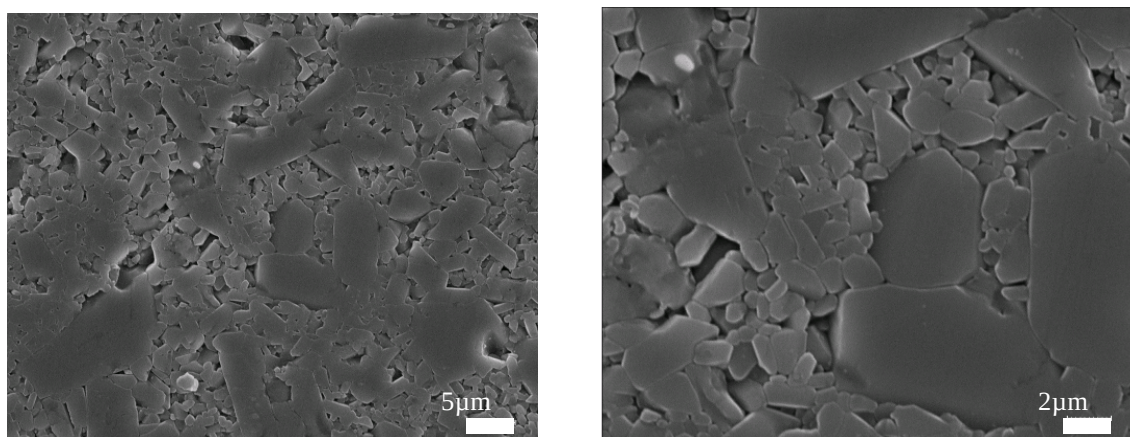


Figure 5. 31. Micrographies MEB d'un échantillon élaboré à partir de la boehmite.

Conclusion :

L'objectif principal de ce travail est la substitution de l'alumine alpha par la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ pour fabriquer un composite à dispersoïde mullite-zircone et d'abaisser la température de la réaction et du frittage.

Dans un premier temps, nous avons étudié la poudre de départ (gibbsite) pour mieux comprendre les transformations de phases. Nous avons montré, par analyse thermogravimétrique, que le problème de fissuration des échantillons élaborés à partir de la gibbsite est directement lié au dégagement brutal (accéléré) de l'eau de structure. On a rencontré le même problème dans le cas du mélange gibbsite-zircon, donc on ne peut pas utiliser la gibbsite pour fabriquer le composite mullite-zircone.

Dans un deuxième temps, nous avons substitué la poudre de gibbsite par une gibbsite partiellement déshydratée (Boehmite : AlOOH). Dans ce cas, le problème de fissuration est résolu. Donc on peut utiliser la poudre de boehmite pour élaborer le composite mullite-zircone.

Chapitre 6
ELABORATION DU COMPOSITE MULLITE-ZIRCON

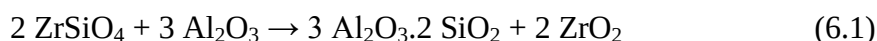
6.1- ELABORATION DU COMPOSITE MULLITE -ZIRCON

Après avoir résolu le problème de fissuration des échantillons, nous consacrons ce chapitre à l'élaboration du composite mullite-zircone MZ. Nous avons utilisé les différentes phases calcinées de la gibbsite comme poudres de départ tels que: la boehmite (AlOOH), la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, les phases $(\delta+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ et la phase la plus stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Toutes ces poudres sont obtenues à partir de la déshydratation partielle et/ou complète de la poudre de gibbsite. La dimension particulaire moyenne de ces poudres étant de l'ordre de $70\text{ }\mu\text{m}$.

La densification et la microstructure du composite sont les deux aspects principaux qui subissent des altérations en fonction des poudres de départ. Nous essayerons d'identifier et de comprendre correctement la différence entre les composites élaborée à partir de différentes poudres. Nous serons amenés à prendre en considération le rôle de l'atmosphère de frittage pour comprendre le comportement du frittage. Cependant, l'objectif principal de ce travail reste avant tout d'évaluer l'aptitude au frittage des composites et de suivre les phénomènes réactionnels à partir des courbes dilatométriques. Nous pouvons donc définir les conditions optimales de frittage (température, atmosphère, palier,...).

Les poudres d'alumine de départ sont broyées par attrition pendant 3 heures. Le broyage des poudres a été effectué sous des conditions similaires aux conditions utilisées dans le cas de la poudre de gibbsite. Les grains pouvant aller jusqu'à une dizaine de microns, les agglomérats ont donc été peu réduits pendant 3 heures de broyage. Le broyage par attrition permet d'obtenir une répartition granulométrique plus homogène et une surface spécifique de la poudre très supérieure.

La taille des particules obtenue est proche de la taille moyenne de la poudre de zircon ($D_{50}=1,5\text{ }\mu\text{m}$). Le mélange (Alumine-zircon) est une composition stœchiométrique destinée, par frittage réactif, à former un composite mullite-zircone selon l'équation :



Les mélanges ont été malaxés et homogénéisés dans un broyeur à boulets durant 20 heures dans les mêmes conditions précédentes. Une fois le broyage et le malaxage terminés, nous avons étuvé les suspensions à 110°C pour leur séchage total. Un ajout de 1% d'alcool polyvinylique PVA (liant) avec 0,5% de polyéthylène glycol PEG (plastifiant) est nécessaire pour faciliter la mise en forme. Ensuite, les poudres sont tamisées pour obtenir des agglomérées inférieure de $45\text{ }\mu\text{m}$.

La mise en forme des échantillons a été effectuée par compactage uniaxial sous une pression de 7 MPa suivi d'un pressage isostatique de 250 MPa. Les pastilles cylindriques obtenues ont un diamètre de 15 mm et une épaisseur de 10 mm. Pour éviter la fissuration des pastilles, un déliantage a été réalisé durant 1 heure à 600°C avec une faible vitesse de chauffe (1°C/min). Enfin, les pastilles ont été frittées sous air statique à différentes températures (1400, 1450, 1500, 1550 et 1600°C) avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, un temps de maintien de 2h, et le refroidissement a été effectué à «four coupé» jusqu'à la température ambiante.

6.1.1- Analyse granulométrique du mélange (boehmite + zircon)

L'analyse granulométrique du mélange (boehmite + zircon) broyé durant 20 heures à l'aide d'un broyeur à boulets (figure 6.1) montre que la taille moyenne des grains est de 0,22 µm.

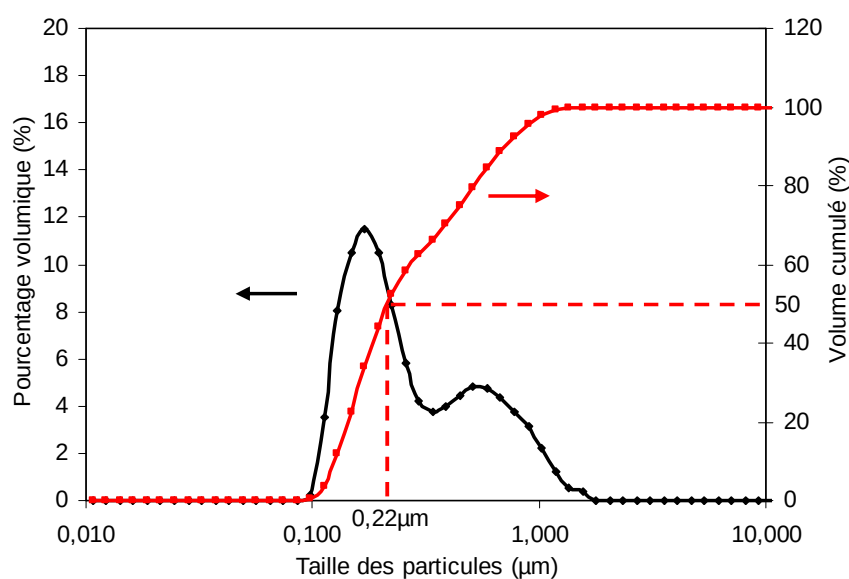


Figure 6.1 : Distribution granulométriques du mélange (boehmite + zircon).

Nous remarquons que 90% des grains ont une taille inférieure à 0,73 µm. L'utilisation du dispersant et l'ajustement du pH assurent un bon malaxage et un broyage uniforme et homogène des deux constituants (boehmite et zircon). Lors du contact avec de l'eau, une partie de la boehmite se réhydrate et se transforme en cristallisant en alumine trihydraté ($\text{Al}(\text{OH})_3$) [Mist 99]. La figure 6.2 représente un spectre de diffraction d'une poudre (mélange stoechiométrique boehmite+zircon broyée durant 20h). La présence de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) confirme une réhydratation partielle de la boehmite lors du broyage humide.

Le caractère bimodal de la distribution granulométrique de la poudre broyée par broyeur à boulets permet d'améliorer légèrement le taux de compaction à cru qui est de 58%. On peut noter que le pic plus fin de petits grains correspond aux particules de la boehmite et le pic large des gros grains correspond aux particules du zircon, car la dureté du zircon est plus grande que la dureté du boehmite, donc le broyage du boehmite est plus facile par rapport au zircon.

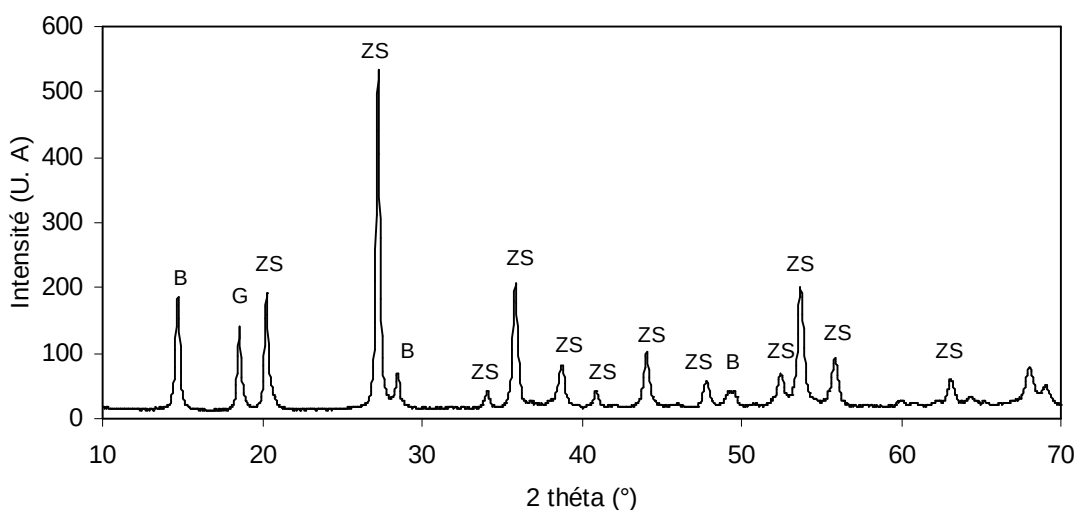


Figure 4.2 : Spectre de diffraction des rayons X d'une poudre de boehmite + zircon broyée durant 20h : (B) boehmite ; (G) gibbsite ; (ZS) zircon.

6.1.2- Analyse granulométrique des mélanges (Alumine (X) + zircon)

La figure 6.3 présente une comparaison de la répartition granulométrique de mélanges des poudres après le broyage à boulets durant 20 heures. Le diamètre moyen des grains de tous ces mélanges est passé de 1.5 à 0.2 μm . Les agglomérats, de diamètre environ de 10 μm , ont disparu: Les diamètres les plus grands n'excèdent pas 1 μm . Les répartitions granulométriques sont globalement bimodales (figure 6.3). Une partie des grains est centrée autour de 0.5 μm , et une deuxième partie des grains centrée autour de 0.17 μm . De plus, des grains de diamètre inférieur à la moyenne (0.2 μm) sont également détectés (jusqu'à environ 100 nm). Tous les agglomérats ont été détruit par le broyage. La distribution bimodale des poudres peut être un atout pour la densification à cru des pastilles, et ainsi permettre une amélioration du frittage. Les fines particules remplissent les interstices laissés par les grosses, réduisant ainsi la taille des pores intergranulaires. Enfin, on constate que la taille des particules des quatre mélanges est similaire et identique.

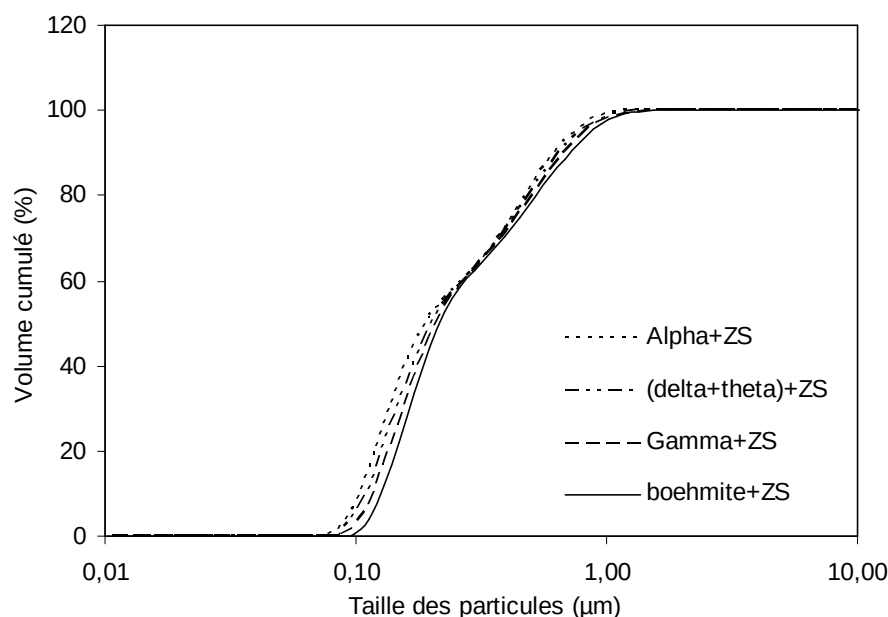


Figure 6.3 : Distributions granulométriques de mélanges (Alumine (X) + zircon).

6.1.3- Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte en poids de mélanges (Alumine (X) + zircon) en fonction de la température de chauffe. Les courbes comportent différents paliers correspondant à la perte des différents types d'eau et des auxiliaires organiques (figure 6.4). La perte de masse dans le cas de mélange de boehmite-zircon se fait en trois étapes. La première étape située vers 110°C, elle correspond au dégagement de l'eau adsorbée. La deuxième étape a lieu entre 240°C et 300°C, elle est évaluée à 4%. Elle correspond à la perte de l'eau cristalline c-à-d des ions OH de la structure, cette perte de masse est due à la transformation du trihydrate reformé au cours de broyage. Ce qui confirme la réhydratation partielle du boehmite en gibbsite [Mist 99]. La troisième perte s'effectue d'une manière plus régulière dans l'intervalle 460°-530°C. Elle est engendrée par la transformation microstructurale du monohydrate en alumine de transition (γ).

Dans le cas de mélange γ -Al₂O₃-zircon, la perte de poids s'est produite en deux étapes; à 110, entre 110 et 500°C. La perte de poids à 110°C est due au dégagement de l'eau adsorbée. La perte en poids entre 110 et 500°C est due à l'évaporation de l'eau structurale adsorbée pendant le broyage et le dégagement des auxiliaires organiques (liant + plastifiant). Les courbes de TGA de mélanges de ($\delta + \theta$)-Al₂O₃-zircon et α -Al₂O₃-zircon montrent que les pertes de masse autour de 250 et de 350°C sont dues à la déshydratation de l'eau structurale et au dégagement des auxiliaires organiques.

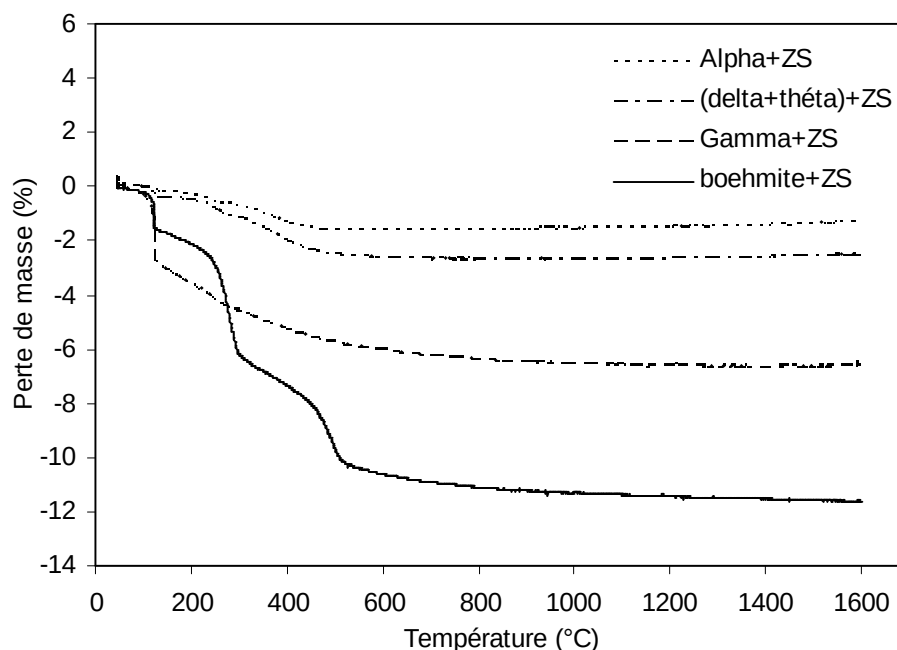


Figure 6. 4 : Courbes d'analyse thermogravimétrique de mélanges (Alumine (X) + zircon).

6.1.4- Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un matériau est chauffé (figure 6.5). Les variations de températures sont reportées en fonction du temps et de la température. Les courbes enregistrent les pertes d'eau (réactions endothermiques généralement) mais aussi les recristallisations et les recombinaisons (réactions exothermiques).

Pour le mélange de boehmite-zircon, on observe deux pics endothermiques successifs. Le premier pic de décomposition des hydrates centrés sur 290°C, est relatif à la déshydratation de la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ reformé après broyage. Le second pic endothermique apparaît à 500°C. Il est causé par la décomposition du monohydrate (boehmite), en dégageant encore plus d'eau de structure. Cette réaction conduit à la formation de la phase de transition (γ) [Visw 03].

On observe un petit pic exothermique à 1100°C dans le cas des deux mélanges boehmite-zircon et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -zircon, ce pic est dû au changement rapide de la structure sans perte de masse. Cette transformation est induite par l'apparition de l'alumine- α [Visw 03].

Les pics endothermiques qui apparaissent vers 1500°C pour les quatre mélanges est attribués à la dissociation du zircon en zircone et silice. Les spectres de DRX confirment la réaction entre l'alumine- α et la silice pour former le composite mullite-zircone à 1500°C après 2 heures de traitement.

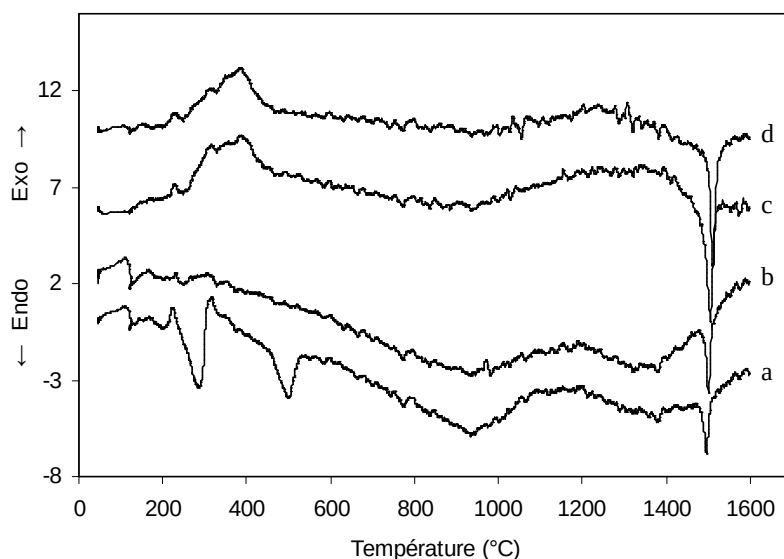


Figure 6. 5 : Courbes d'analyse thermique différentielle de mélanges (Alumine (X) + zircon) :
 (a) boehmite + ZS ; (b) gamma + ZS ; (c) (delta+théta) + ZS, (d) Alpha + ZS.

6.1.5- Analyse dilatométrique

Les courbes dilatométriques enregistrées à partir de différents mélanges (Alumine (X) + zircon), sont regroupées sur la figure 6.6. Le cycle thermique imposé, en dilatométrie, aux échantillons préparés à partir de ces mélanges et déliantés auparavant jusqu'à 600°C a été le suivant :

- chauffage de la température ambiante jusqu'à 1600°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, sous atmosphère d'air statique.
- refroidissement jusqu'à la température ambiante avec une vitesse égale à 20°C/min.

Les courbes dilatométriques mettent en évidence plusieurs évolutions des échantillons qui dépendent en grande partie des poudres de départ dans les mélanges initiaux. De ce point de vue nous pouvons distinguer :

Un début de retrait dans les quatre mélanges vers 1000°C, qu'on peut attribuer à la formation de zones de raccordement entre les granules de la poudre contenus dans les échantillons.

Une nette diminution de la vitesse du retrait (gonflement) vers 1340°C dans les mélanges du boehmite-zircon, γ -Al₂O₃-zircon et (δ + θ)-Al₂O₃-zircon. Cependant, on n'observe pas ce gonflement dans le cas du mélange α -Al₂O₃-zircon. On peut dire que ce gonflement est lié à la transformation de la phase θ -Al₂O₃ vers la phase α -Al₂O₃. Cette expansion est liée probablement à la décomposition du zircon en t-ZrO₂ et silice (phase vitreuse) provoqué par la transformation de phase d'une quantité résiduelle de la phase θ vers la phase α . La figure

6.7-a confirme la présence de la phase alpha et théta (θ - Al_2O_3) à 1340°C et l'absence de t- ZrO_2 , tandis qu'à 1385°C la figure 6.7-b montre seulement la présence de la phase alpha et la formation de la phase t- ZrO_2 . A cette température, l'énergie d'activation est inférieure à un seuil pour former la mullite.

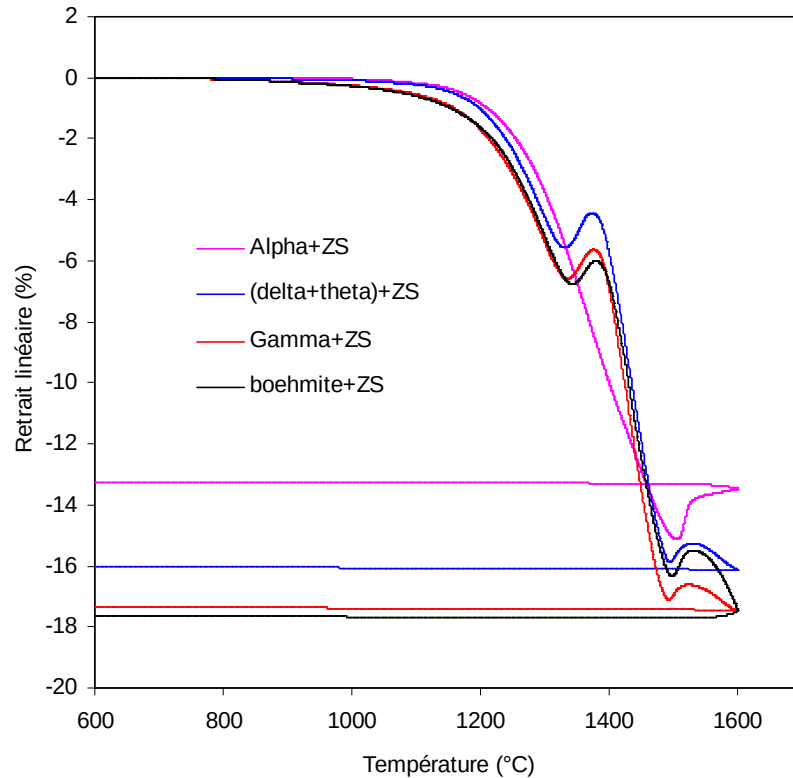


Figure 6. 6 : Courbes dilatométriques enregistrées à partir de mélanges (Alumine (X) + zircon).

Le retrait des échantillons reprend d'une façon notable avec une grande vitesse à haute température par suite de la mise en jeu des mécanismes de frittage dans le cas des mélanges du boehmite-zircon, γ - Al_2O_3 -zircon et $(\delta+\theta)$ - Al_2O_3 -zircon.

Dans les quatre mélanges, le retrait est perturbé, vers 1500°C, par un gonflement secondaire. Ce gonflement est probablement lié aux deux phénomènes simultanés, le premier est la décomposition du zircon en zircone et silice, le second est la formation de composite mullite-zircone. La silice, formée par la dissociation du zircon, réagit avec l'alumine α pour former la mullite de faible densité ($3,17 \text{ g/cm}^3$). Cela explique le ralentissement de la vitesse de retrait à partir de 1500°C [Clau 80].

Ensuite, le retrait reprend encore, à environ 1540°C dans le cas de mélanges du boehmite-zircon, γ - Al_2O_3 -zircon et $(\delta+\theta)$ - Al_2O_3 -zircon. Tandis que, dans le cas de mélange du α - Al_2O_3 -zircon, nous avons observé la continuité de cette expansion jusqu' à 1600°C. On

peut dire que la reprise de retrait dans les trois mélanges est liée probablement à l'élimination de la porosité résiduelle créée par la transformation de la phase de θ vers la phase α .

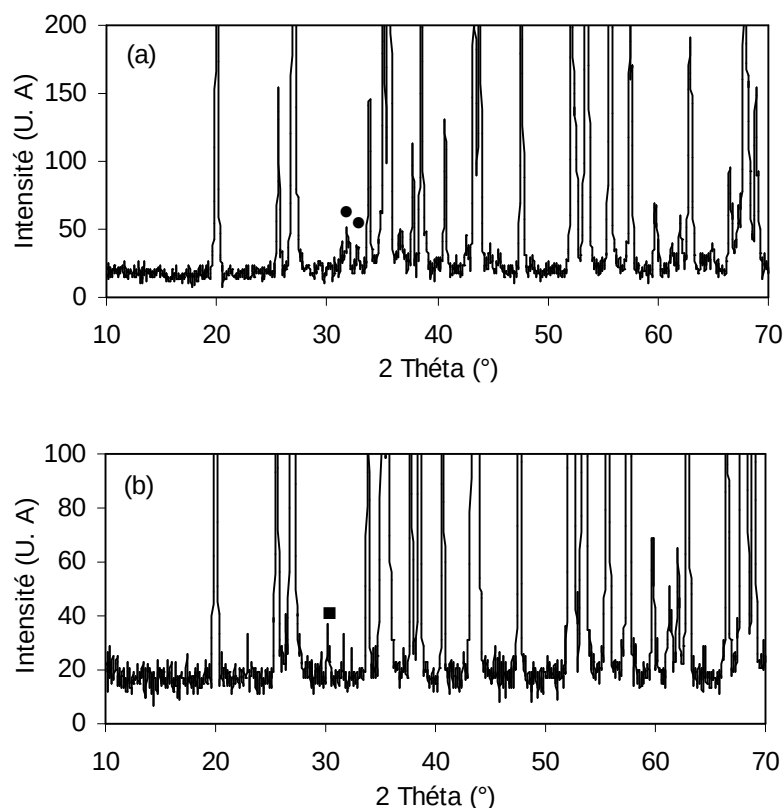


Figure 6.7 : Spectres de DRX enregistrés à partir de mélange du boehmite+zircon frittés à différentes températures : (a) échantillon traité jusqu'à 1340°C avec une vitesse de refroidissement égale 100°C/min, (● : θ -alumina), (b) échantillon traité jusqu'à 1385°C avec une vitesse de refroidissement égale 100°C/min, (■ : t-ZrO₂).

6.1.6- Identification des phases présentes dans les différents échantillons au terme du cycle thermique

Le but de l'analyse par diffraction des rayons X est d'identifier les phases majoritaires présentes dans les comprimés cuits à différentes températures avec un temps de maintien de 2 heures. Les spectres de diffraction obtenus à partir des échantillons élaborés par différentes sources d'alumine et du zircon sont représentés sur la figure 6.8- 11. Les spectres réalisés à partir de mélanges de boehmite-zircon, γ -Al₂O₃-zircon et de (δ + θ)-Al₂O₃-zircon traités à 1400°C révèlent des raies correspondant à l'alumine- α et au zircon avec l'apparition d'une nouvelle phase de zircone tétragonale. Tandis qu'à la même température le pic de la phase t-ZrO₂ n'apparaît pas dans l'échantillon réalisé à partir de mélange du α -Al₂O₃-zircon. Alors

qu'il est bien connu, le zircon pur se dissocie généralement à une température plus haute que 1675°C [Shi 97].

Cependant, dans cette étude, les alumines de transitions provoquent la décomposition du zircon à basse température (1400°C) dans les échantillons de BZ (boehmite-zircon), de GZ (γ -Al₂O₃-zircon) et de DTZ ((δ + θ)-Al₂O₃-zircon). Dans ces trois mélanges, la dissociation du zircon est due à la distance de diffusion plus petite et l'augmentation des surfaces de contact des particules. La boehmite, γ -Al₂O₃ et (δ + θ)-Al₂O₃ sont des phases plus réactifs par rapport à la phase α -Al₂O₃ (la surface spécifique de la boehmite, γ -Al₂O₃ et (δ + θ)-Al₂O₃ est plus grand que celle de la phase α -Al₂O₃). Sur tous les spectres on n'observe aucun pic correspond la phase cristalline de SiO₂, l'absence de ces pics confirme la formation de la silice amorphe.

Avec l'augmentation de la température jusqu'à 1450°C, on observe des pics de mullite dans les échantillons de BZ, GZ et DTZ avec une grande quantité dans le cas de BZ (75%, 50% et 30% dans le cas des échantillons BZ, GZ et DTZ respectivement (figure 6.13)). Alors que, pour l'échantillon AZ (α -Al₂O₃-zircon), la mullite apparaît à 1500°C, ce qui suggère la réactivité du boehmite, γ -Al₂O₃ et (δ + θ)-Al₂O₃ avec le zircon. Ces résultats corroborent avec celles de l'étude « starting materials effect on the reaction sintering of mullite-zirconia composites » réalisé par Ebadzadeh et Ghasmi [Ebad 00].

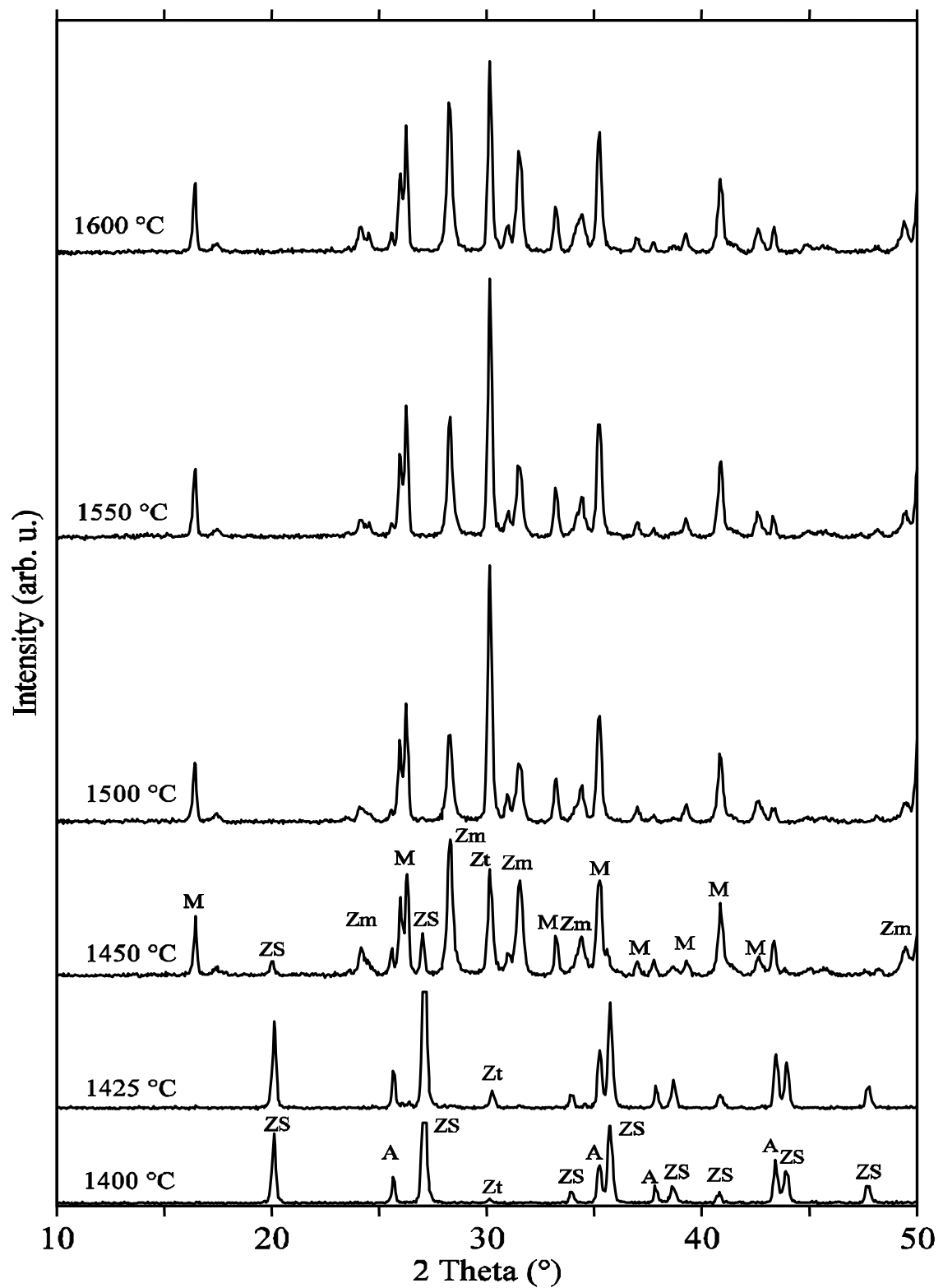


Figure 6.8 : Spectres de DRX enregistrés à partir du mélange de boehmite + zircon frittés à différentes températures durant 2 h : (A) Alumine ; (ZS) Zircon ; (M) Mullite ; (Zt) zircone tétragonale ; (Zm) zircone monoclinique.

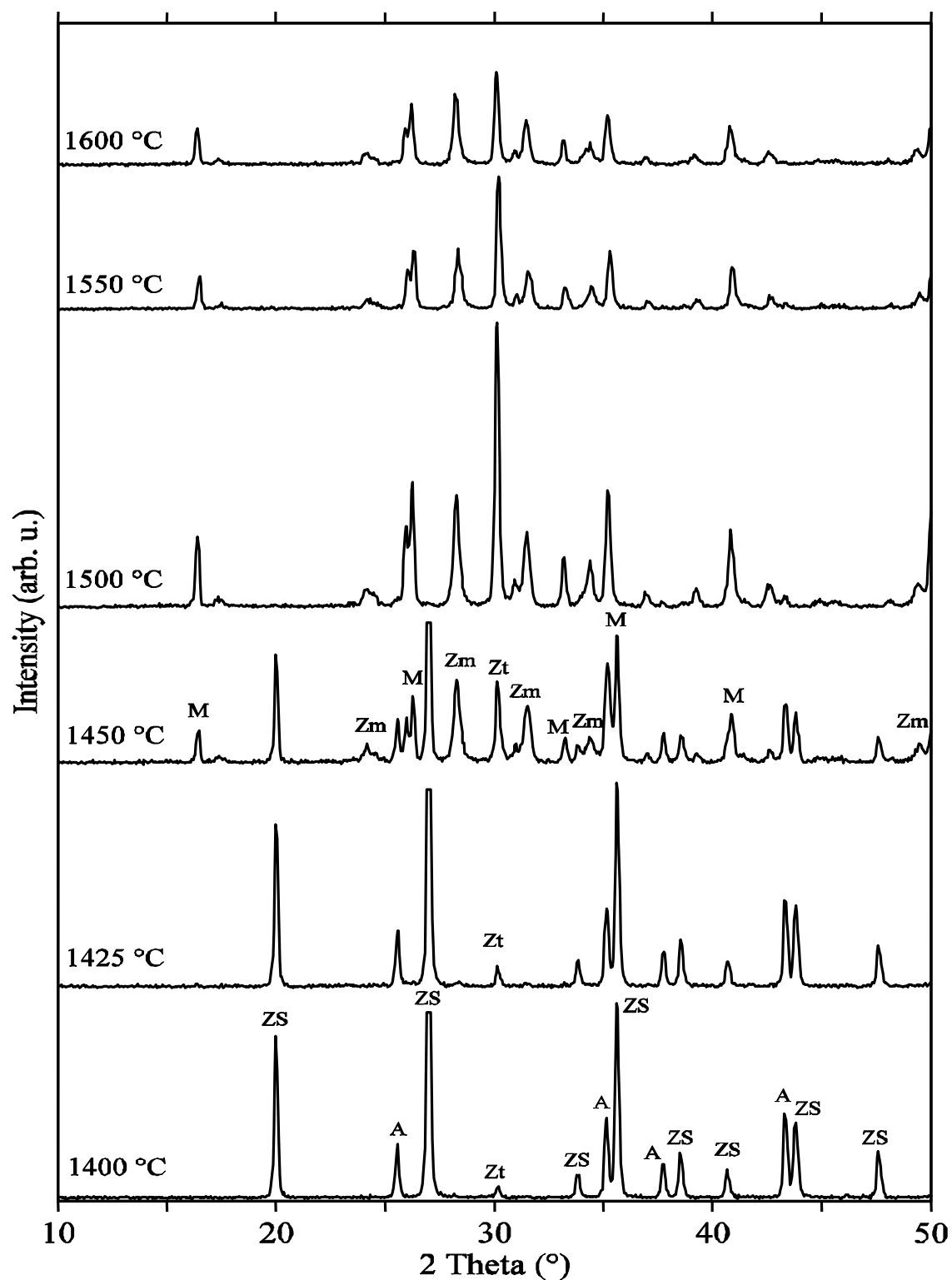


Figure 6.9 : Spectres de DRX enregistrés à partir du mélange de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + zircon frittés à différentes températures durant 2 h : (A) Alumine ; (ZS) Zircon ; (M) Mullite ; (Zt) zircone tétragonale ; (Zm) zircone monoclinique.

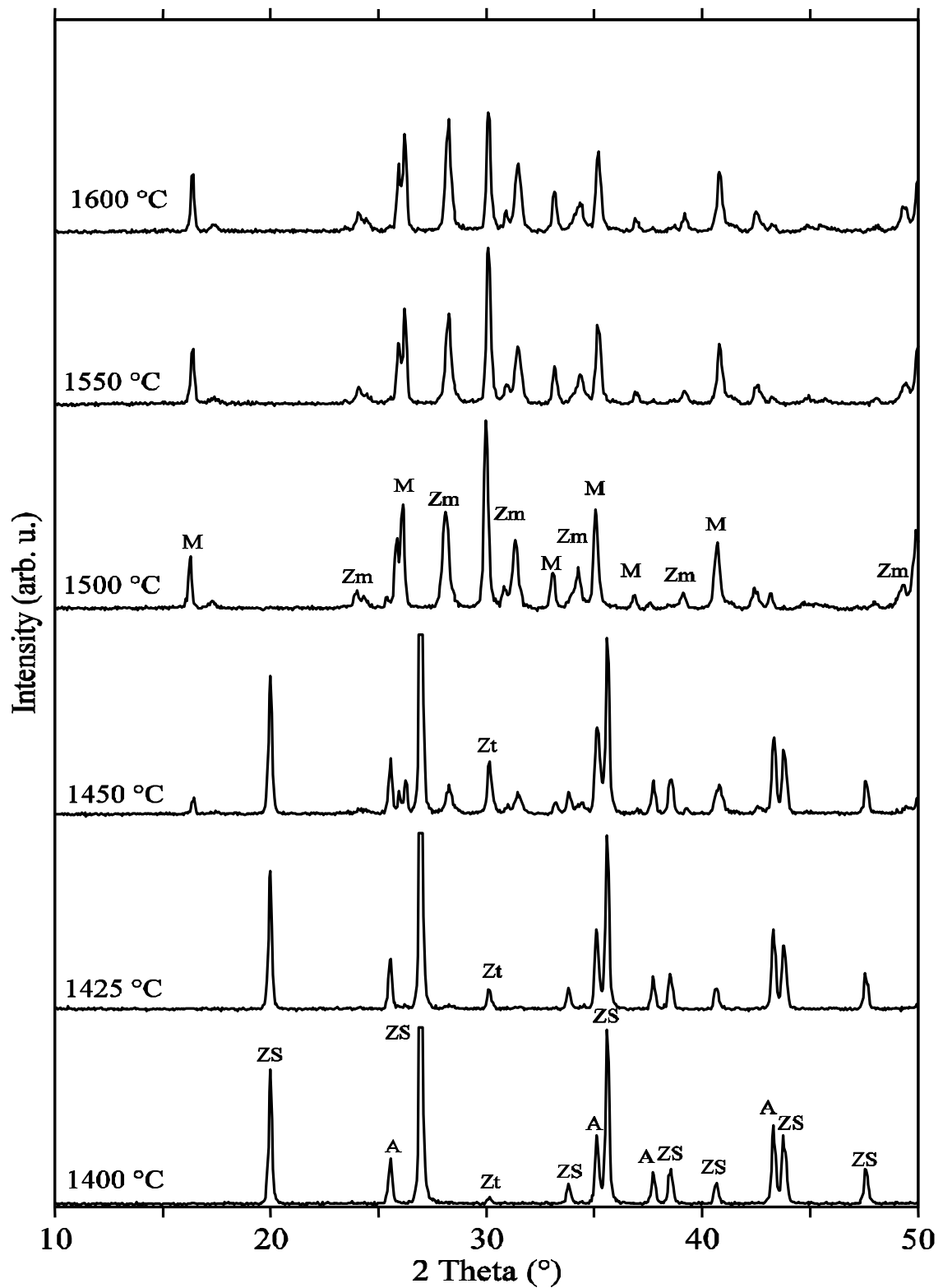


Figure 6.10 : Spectres de DRX enregistrés à partir du mélange de $(\delta+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ + zircon frittés à différentes températures durant 2 h : (A) Alumine ; (ZS) Zircon ; (M) Mullite ; (Zt) zircone tétragonale ; (Zm) zircone monoclinique.

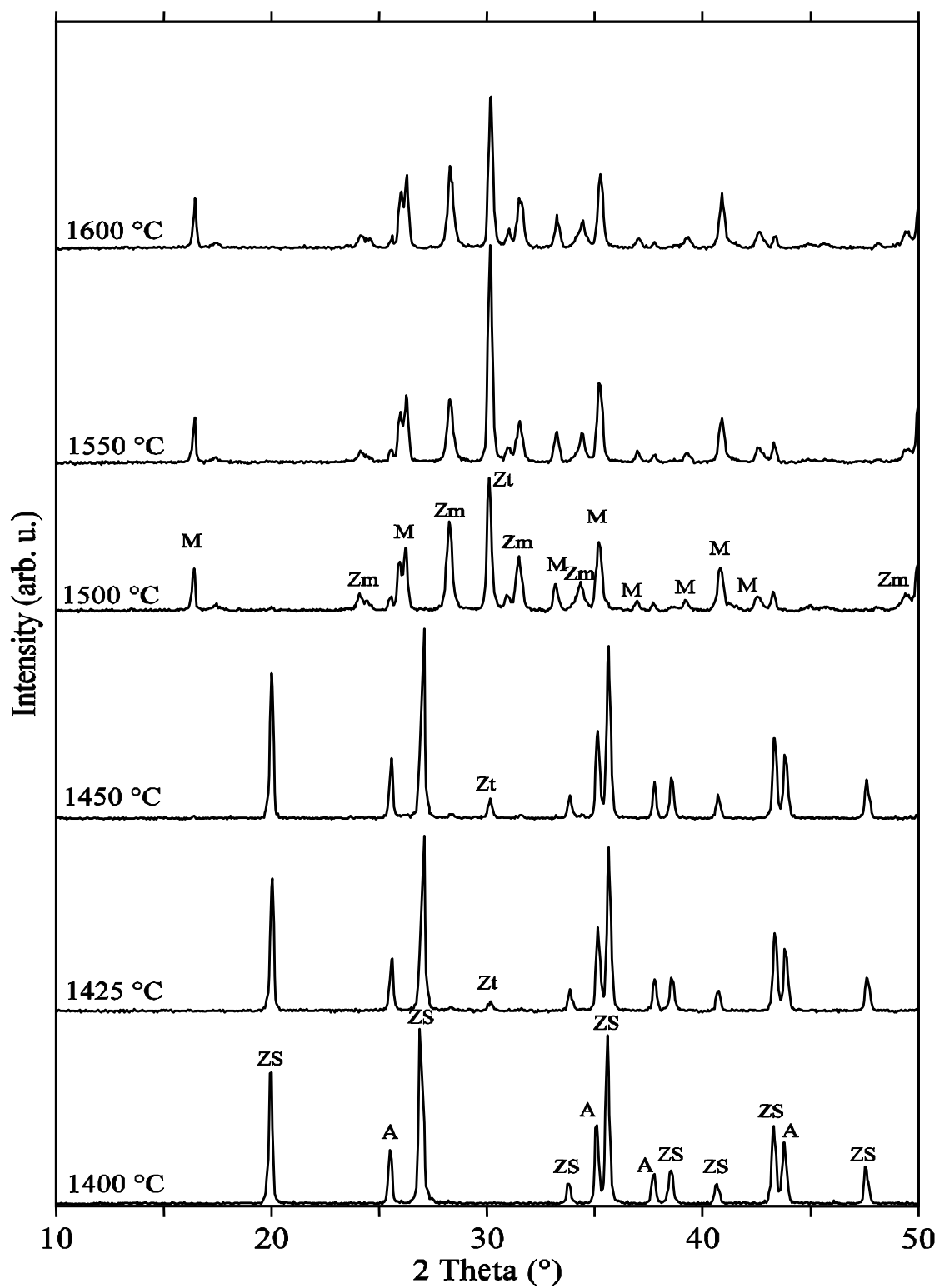


Figure 6.11 : Spectres de DRX enregistrés à partir du mélange de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + zircon frittés à différentes températures durant 2 h : (A) Alumine ; (ZS) Zircon ; (M) Mullite ; (Zt) zircone tétragonale ; (Zm) zircone monoclinique.

La dissociation du zircon s'accomplit à 1500°C dans les quatre mélanges (figure 6.12). La figure 6.13 montre la formation de la phase tétragonale de la zircone à partir de la dissociation du zircon dans le cas des mélanges du BZ, GZ et DTZ à 1400°C, alors que dans le mélange AZ elle apparaît à 1425°C. Par conséquent, il semble probablement, que la taille des particules tétraogonales formées à 1400°C est inférieure à la taille critique nécessaire pour provoquer la transformation $t \rightarrow m$ [Wall 81] [Heue 82]. Un autre facteur devrait être également pris en considération pour comprendre le changement de phase de ZrO_2 , il est bien connu que la transformation de phase de ZrO_2 soit liée à la présence de SiO_2 . A basse température telle que 1400°C, le zircon se dissocie pour former la zircone et la silice amorphe. Les particules de ZrO_2 sont immergées dans la matrice amorphe de SiO_2 qui stabilise la phase $t-ZrO_2$. A haute température, cependant, la silice amorphe réagit avec l'alumine- α pour former la mullite.

Les résultats de DRX ont montré que la conservation de la phase tétragonale dans les échantillons de BZ, GZ et DTZ est plus grande par rapport à l'échantillon AZ à 1500°C, qui est attribue à la formation de la phase de zircone à une température plus basse (figure 6.14).

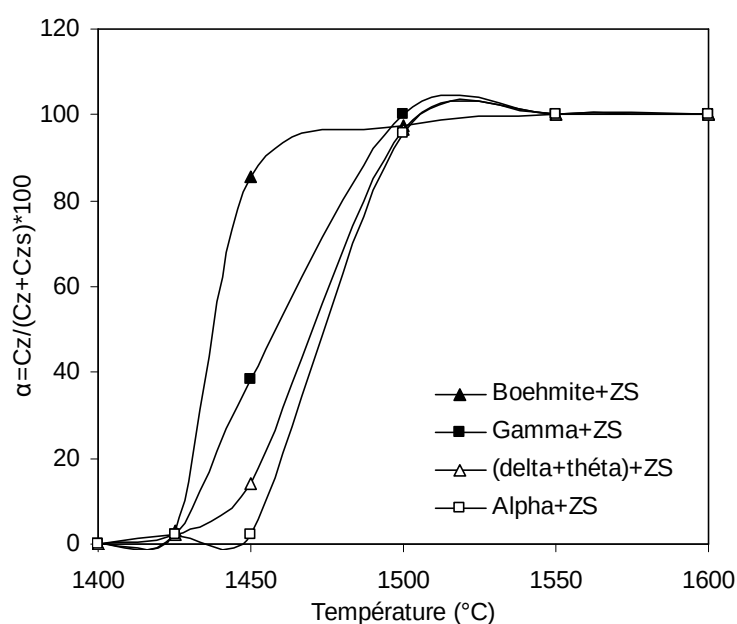


Figure 6.12 : Dissociation du zircon en fonction du température après 2 heures de traitement (C_Z et C_{ZS} est la concentration de la zircone et de zircon respectivement).

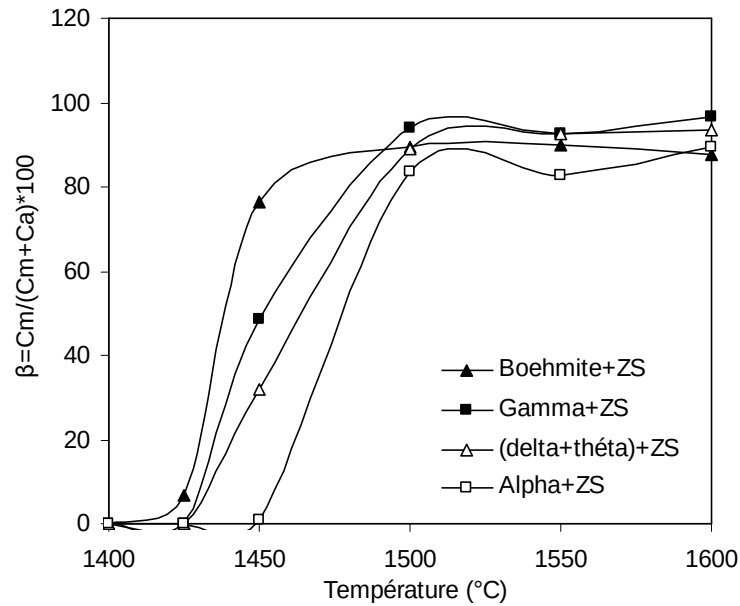


Figure 6.13: Formation du mullite en fonction du température après 2 heures de traitement (C_m et C_a est la concentration du mullite et d'alumine respectivement).

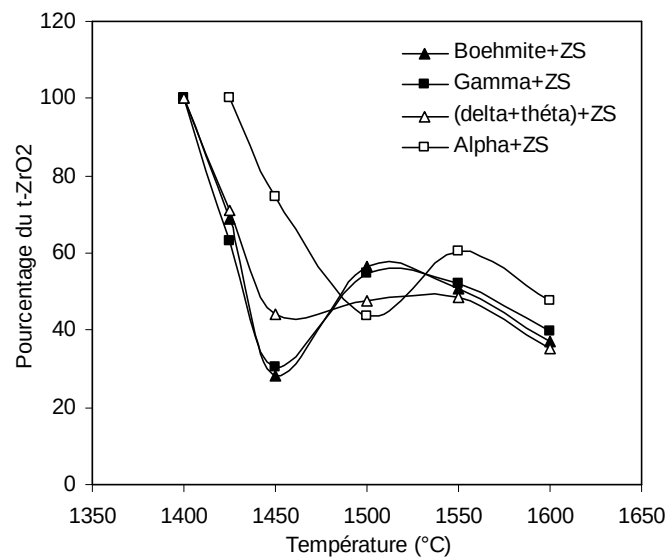


Figure 6.14 : Fraction de la phase de zircon tétragonale dans les échantillons frittés à différentes températures durant 2 heures.

Sur la figure 6.15, nous avons représenté l'évolution de la densité apparente des différents frittés en fonction de la température de traitement. Nous notons une augmentation de la densité dans les quatre mélanges à mesure que la température de cuisson augmente jusqu'à 1425°C. Cette augmentation est liée à la densification de l'alumine- α et du zircon [Clau 80] [Koya 96]. Une petite diminution de la densité de l'échantillon BZ à 1450°C et de

tous les autres échantillons à 1500°C est observée. Elle est due à la formation du mullite de faible densité (3.17 g/cm^3), ce qui est confirmé par l'augmentation de l'intensité des pics de la mullite dans les diagrammes de DRX. A partir de 1500°C, on remarque un effet bénéfique de la température de frittage ; la densité augmente à mesure que la température de cuisson augmente jusqu'à 1600°C. A cette température, la densité apparente dans les quatre mélanges est égale de $3,65 \text{ g/cm}^3$ (densité relative de $\sim 96\%$). On peut, toutefois, noter que la densité des quatre mélanges varie de la même façon.

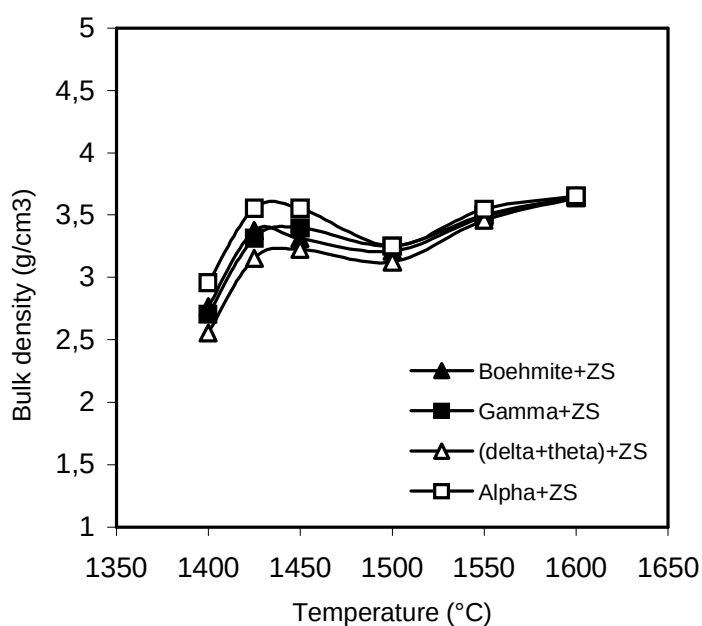


Figure 6.15 : Densité apparente des mélanges (Alumine (X) + zircon) frittés à différentes températures durant 2 heures.

6.1.7- Etude microstructurale

Les micrographies de la figure 6.16 montrent les structures des échantillons élaborés à partir du mélange de boehmite-zircon au terme du cycle thermique imposé et après retour à la température ambiante. Ces micrographies révèlent que la structure des échantillons évolue selon les conditions de frittage. Pour l'échantillon traité à 1450°C, nous notons le début de la formation de la mullite. Les grains de cette dernière, de forme irrégulière, sont incrustés de quelques particules de zircone provenant du début de la dissociation du zircon.

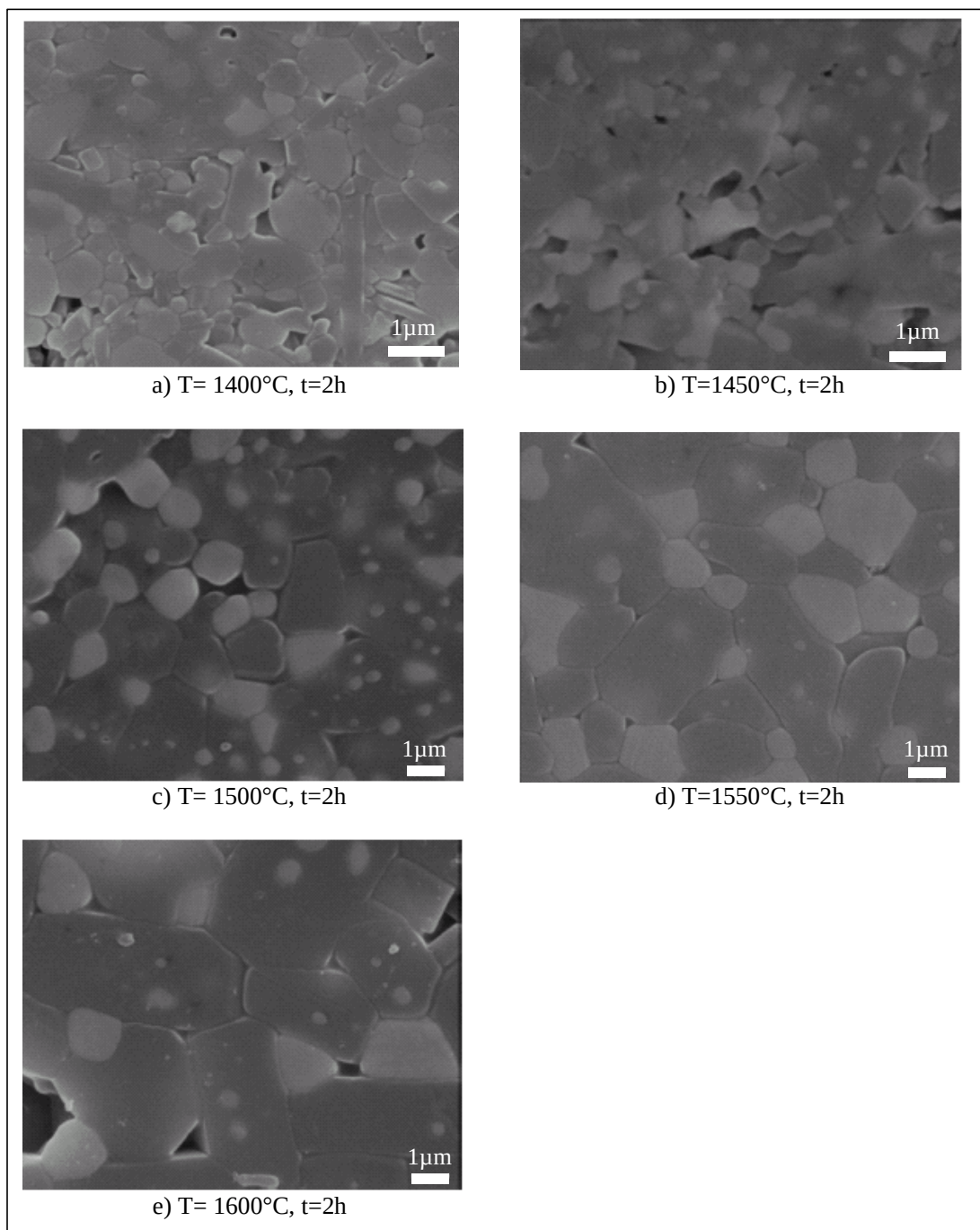


Figure 6.16. Evolution de la microstructure du mélange (boehmite-zircon) en fonction de la température de cuisson.

Nous notons la présence de quelques grains très allongés. Cette forme de mullite est caractéristique de la présence d'une grande quantité de phase vitreuse à base de silice provenant de la dissociation du zircon. On note également la présence d'une porosité primaire résiduelle. Les pores, de forme irrégulière et de tailles différentes, se trouvent répartis aux joints des grains de la matrice mullitique. A cette température, tout le zircon et toute l'alumine

n'ont pas encore réagi. Les frittés à 1500°C montrent une structure mullitique plus uniforme. On observe aussi de la zirconite intergranulaire (monoclinique) et intragranulaire (tétragonale) de faible taille et de forme arrondie. Au-delà de 1550°C, le frittage conduit à la formation du composite mullite-zirconite (structure biphasée). Nous notons une structure plus homogène avec une porosité distribuée uniformément. La zirconite intergranulaire est localisée essentiellement au niveau des points triples et au voisinage des pores alors que la zirconite intragranulaire de faible taille est présente pratiquement dans tous les grains de mullite. Nous remarquons aussi qu'à mesure que la température de frittage augmente, les grains de mullite grossissent et prennent une forme plus allongée. Enfin, il existe une forte porosité secondaire localisée aux joints des grains.

Sur la figure 6.17, nous avons représenté les microstructures des quatre mélanges frittés à 1600°C durant 2 heures. Ces micrographies montrent la formation de la composite mullite-zirconite (biphasés). Nous notons une structure plus homogène avec une porosité distribuée uniformément. Tous ces échantillons sont composés de gros grains de forme irrégulière de mullite et de grains de forme ronde de zirconite, distribués d'une manière homogène (inter/intragranulaire).

La zirconite intergranulaire (phase monoclinique) est localisée particulièrement dans des points triples des particules de mullite/mullite ; ou à proximité des pores. Considérant que la zirconite intragranulaire (phase tétragonale) de petite taille est pratiquement présente dans tous les grains de mullite. Notons, en conclusion, qu'il y a une forte porosité secondaire dans ces échantillons ; les pores correspondants sont localisés dans les joints de grains. Le rapport des grains intragranulaire de zirconite est plus élevé dans les échantillons AZ que dans les autres échantillons.

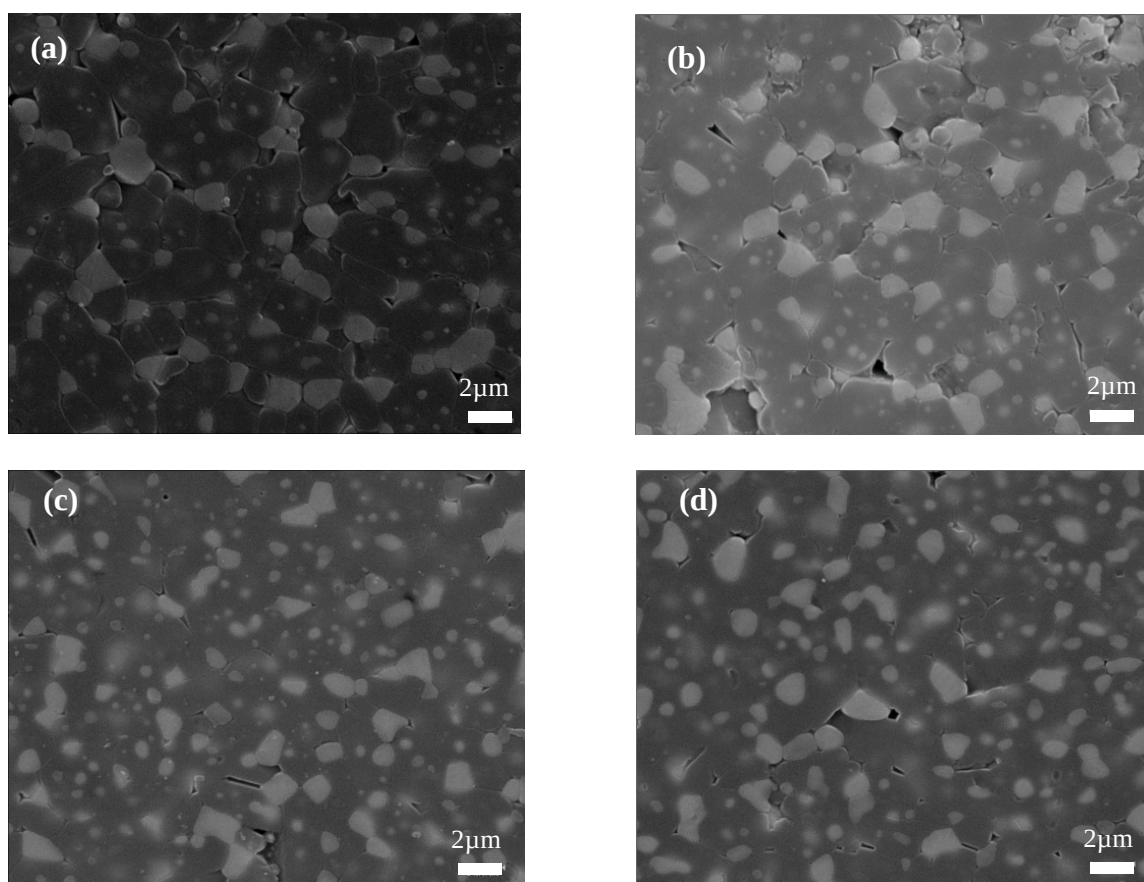


Figure 6.18 : Micrographies des structures des différents mélanges cuits à 1600°C durant 2h : (a) boehmite+zircon ; (b) γ -Al₂O₃-zircon ; (c) (δ + θ)-Al₂O₃-zircon ; (d) α -Al₂O₃-zircon.

6.1.8- Synthèse

Nous avons étudié un composite à dispersoïdes mullite-zircone élaborer à partir du zircon et de différentes sources d'alumine. Avec l'augmentation de la température des échantillons, on a remarquer plusieurs pics endo et exothermiques sur les courbes d'ATD. Les courbes dilatométriques montrent la présence de plusieurs expansions. Les résultats obtenus nous ont permis de conclure par les points suivants :

- (1) Dans le mélange boehmite-zircon, les particules du boehmite se réhydratent et se cristallisent en gibbsite (Al (OH)₃) après le contact avec de l'eau au cours de broyage.
- (2) La présence des expansions :

Le premier autour de 1340°C est due à la décomposition de zircon en t-ZrO₂ et silice (phase vitreuse), provoqué par la transformation d'une quantité résiduelle de la phase θ en phase α .

La seconde autour de 1500°C est due à la dissociation de zircon et la formation de mullite-zircone.

- (3) Une décomposition totale de zircon et formation de mullite-zircone à partir de 1500°C dans le BZ, le GZ et le DTZ, alors qu'elle apparaît dans l'échantillon d'AZ à 1550°C.
- (4) Dans chacun des quatre échantillons, l'allure des courbes de la densité change de la même façon, et nous obtenons la même valeur de la densité pour tous les échantillons à 1600°C.
- (5) Dans tous les échantillons, les microstructures sont composées par des grains de forme irrégulière de mullite et des grains arrondis de zircone intra/intergranulaire dispersés dans la matrice mullitique.

6.2- ELABORATION DES COMPOSITES ZSM, ZSMZ, MZ et AMZ

Dans cette partie, nous avons élaborés des composites Zircon-Mullite, Zircon-Mullite-Zircone, Mullite-Zircone et Alumine-mullite-zircone à partir de la boehmite et du zircon. Nous avons essayé de comprendre les phénomènes et les événements caractéristiques de la réaction entre la boehmite (AlOOH) et le zircon (ZrSiO_4). Plusieurs mélanges ont été préparés en faisant varier le pourcentage de la boehmite de 10% à 90% avec un pas de 20 (% masse). Les mélanges ont été préparés selon les mêmes conditions précédentes. Le frittage a été effectué durant 2h à des températures allant de 1400°C à 1600°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Le refroidissement a été effectué au «four coupé» jusqu'à la température ambiante.

6.2.1- Analyse dilatométrique des mélanges [X% boehmite + Y% zircon]

L'évolution dilatométrique des mélanges élaborés à partir du X% boehmite + Y% zircon [avec (X, Y) = (90, 10) ; (70, 30) ; (50, 50) ; (30, 70) ; (10, 90)] est reportée sur la figure 6.19. Le cycle dilatométrique, imposé à ces comprimés, était identique à celui imposé dans l'étude précédente. Tous les traitements ont été conduits sous atmosphère d'air statique. Les courbes dilatométriques illustrées sur la figure 6.19 permettent de relever les évolutions suivantes:

Pour des températures inférieures à 1000°C, aucun retrait n'est observé. Ces températures sont insuffisantes pour induire un quelconque retrait.

Vers de 1050°C, nous observons un début de retrait. Il est attribué au début de la création des zones de raccordement entre les particules.

Entre 1100°C et 1200°C, il y a formation de l'alumine stable α .

Les courbes de retrait des mélanges intermédiaires sont décalées vers les hautes températures avec l'augmentation du taux de zircon. Toutefois, il apparaît que pour des

teneurs en zircon plus faible, le retrait est globalement dominé par l'alumine α alors que pour des taux de zircon plus grands, il apparaît une influence nette du comportement du zircon sur le retrait global.

La température à laquelle se produit ce phénomène (gonflement) diffère légèrement selon le pourcentage de boehmite de départ: Elle est inférieure à 1345°C pour un taux de boehmite élevé, égale à 1345°C pour 50% de boehmite et supérieure à 1345°C pour les mélanges dont le taux de boehmite est très faible. Le tableau 1 permet de quantifier ce phénomène en exprimant le pourcentage de gonflement et la température de départ et finale de cette expansion. Les résultats obtenus (tableau 6.1) montrent une nette croissance du pourcentage de gonflement avec l'augmentation du taux de boehmite. Il atteint une valeur maximale ($\approx 1.54\%$) dans le cas d'échantillons contenant 70% de boehmite. Dans le cas des pourcentages de boehmite supérieurs à cette valeur, le pourcentage de gonflement diminue de 0.97% à 0.28% lorsque l'on passe de 50% à 30% massique de la boehmite. On peut donc conclure que ce gonflement est lié directement au pourcentage de boehmite c-à-d le pourcentage de la phase θ . Ce qui confirme que cette expansion est causée par la dissociation du zircon en t-ZrO₂ et en silice (phase vitreuse) provoqué par la transformation de phase d'une quantité résiduelle de la phase θ vers la phase α . Car dans le cas d'échantillon contenant 70% de boehmite, on a une quantité importante de la phase θ , donc on augmente en conséquence le nombre de contacts entre les granules de zircon et les granules de la phase θ .

Echantillons	% de gonflement	T° initiale de gonfl. (°C)	T° finale de gonfl. (°C)	Ecart du T° (°C)
90%B+10%ZS	0,14	1315	1340	25
70%B+30%ZS	1,54	1330	1370	40
50%B+50%ZS	0,97	1345	1380	35
30%B+70%ZS	0,28	1360	1390	30
10%B+90%ZS	-	1380	1405	25

Tableau 6.1 : Caractéristiques du gonflement, déduites à partir des courbes dilatométriques.

Le retrait des échantillons reprend d'une façon notable à haute température par suite de la mise en jeu des mécanismes de frittage (élimination de la porosité ouverte). La silice, formée par la dissociation du zircon, réagit avec l'alumine α vers 1500°C pour former la

mullite de faible densité ($3,17 \text{ g/cm}^3$). Cela explique le ralentissement de la vitesse de retrait (deuxième gonflement) à partir de 1500°C [Clau 80].

Pour l'échantillon contenant 10% de boehmite, on ne remarque pas ce gonflement. Cela est dû au faible taux de boehmite qui est insuffisant pour avoir une quantité importante de la mullite.

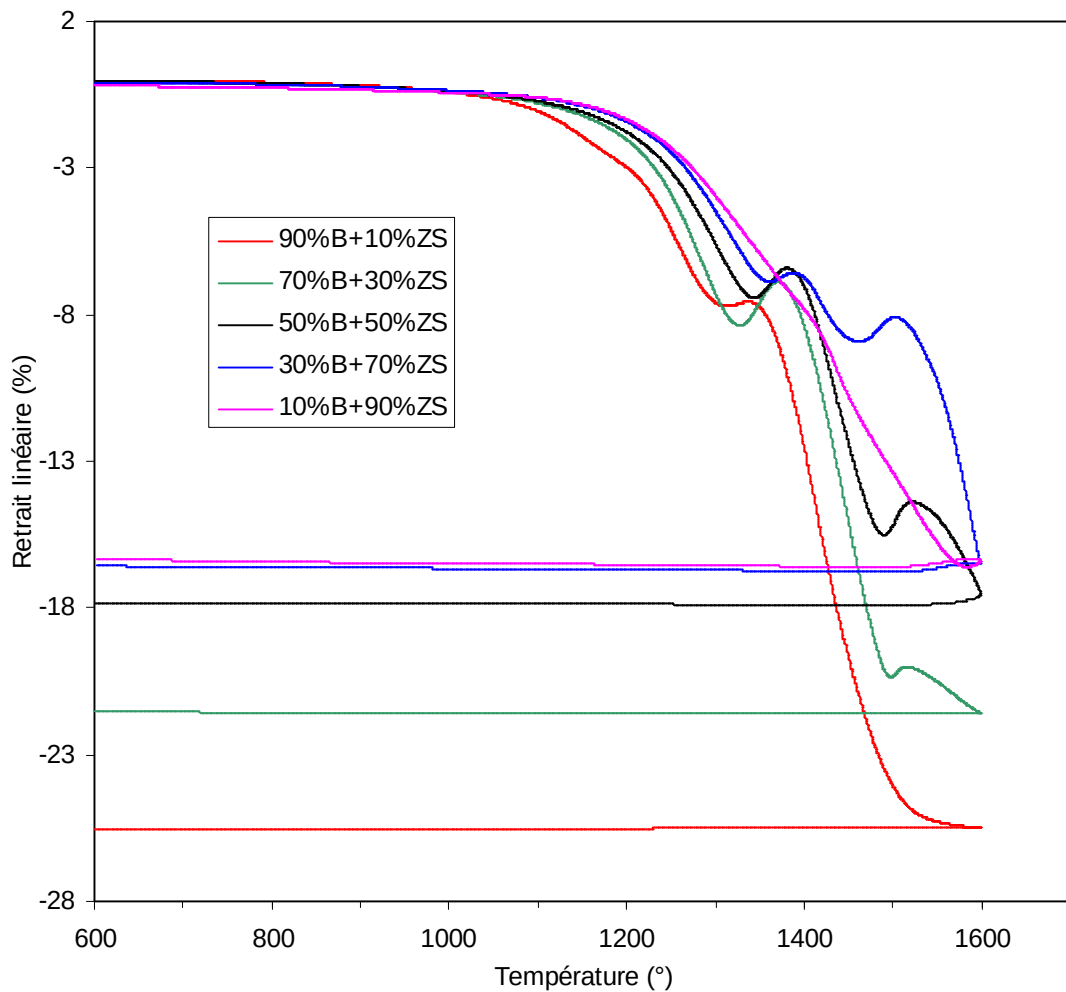


Figure 6.19 : courbes dilatométriques du mélange boehmite-zircon à différents pourcentages :
(B) boehmite ; (ZS) zircon.

6.2.2- Etude par DRX des mélanges [X% boehmite + Y% zircon]

Les spectres de diffraction des rayons X réalisés à partir des différents comprimés, après un traitement thermique jusqu'à 1400°C et retour à la température ambiante, sont représentés sur la figure 6.20.

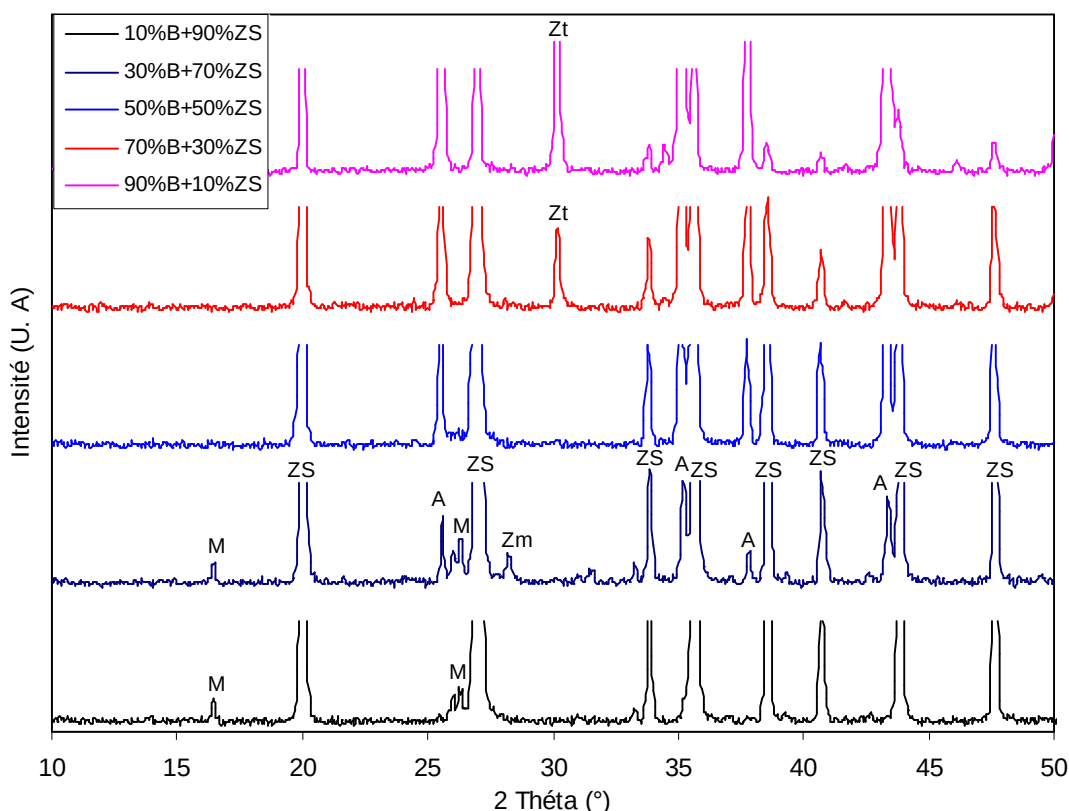


Figure 6.20 : Spectres de DRX enregistrés à partir de mélanges [X% boehmite + Y% zircon] frittés à 1400°C pendant 2 h.

Le spectre réalisé sur une pastille contenant 10% de boehmite et 90% de zircon présente des raies correspondant au zircon avec l'apparition d'une phase de mullite avec une très faible quantité. Dans le cas de l'échantillon (30% boehmite + 70% zircon), on remarque la présence des pics correspondant à l'alumine- α et au zircon avec l'apparition des phases mullite et zircon monoclinique. Le spectre réalisé à partir de l'échantillon (50% boehmite + 50% zircon) ne révèle que les deux phases majoritaires l'alumine- α et le zircon. Dans le cas des échantillons contenant plus de 50% de boehmite, on note la présence de raies supplémentaires correspondant à la zircone tétragonale avec l'absence de mullite et de zircon monoclinique. Ces spectres permettent de faire les remarques suivantes :

- Présence de mullite dans les échantillons ayant moins de 50% de boehmite au départ.

- Formation d'une quantité importante de zircon tétragonale, dans les échantillons contenant plus de 50% de boehmite. La quantité de cette phase croît avec l'augmentation du pourcentage de la boehmite.
- Absence des deux phases de mullite et de zircon (m, t) dans l'échantillon (50% boehmite + 50% zircon).

Ces résultats mettent en évidence la décomposition du zircon avant 1400°C. Cela confirme que le gonflement observé avant cette température est lié à l'apparition de la phase vitreuse (la silice).

6. 2.3- Etude des phases formées au terme du cycle thermique des mélanges [X% boehmite + Y% zircon]

Sur la figure 6.21, nous avons regroupé les pourcentages des différentes phases formées dans différentes conditions (échantillons contenant 10% boehmite + 90% zircon) au terme du cycle thermique imposé. Ces spectres mettent en évidence des raies de diffraction correspondant à une phase majoritaire (zircon) avec l'apparition d'une nouvelle phase minoritaire (mullite). On remarque que l'intensité des pics correspondant à la mullite est presque constante. Nous pensons que la formation du composite zircon-mullite (**ZS-M**) est complète à partir de 1400°C. On ne voit aucun changement avec l'augmentation de la température. La présence des impuretés dans la poudre de zircon (1,5% HfO₂ ; 0,10% TiO₂ ; et 0,08% Fe₂O₃) est probablement à l'origine de l'abaissement de la température de dissociation du zircon. La formation d'une quantité de mullite confirme la présence de la phase vitreuse qui est en équilibre avec le zircon. Au cours du refroidissement, l'alumine se dissout dans la phase vitreuse pour former la mullite. On note dans ce cas, l'absence de la phase de zircon (m ou t) dans ce composite, cette phase a un effet néfaste sur les propriétés mécaniques à haute températures [Hami 07].

Les spectres (figure 6.22), relatifs aux échantillons contenant 30% boehmite + 70% zircon, révèlent une nette modification des phases formées. On remarque la présence de quatre phases à 1400°C: l'alumine- α , le zircon, la mullite et la zircon monoclinique. A partir de 1450°C, il y a croissance de l'intensité des pics correspondant à la mullite et à la zircon (m) avec la disparition des pics correspondant à l'alumine- α et à la formation d'une nouvelle phase (t-ZrO₂). Cette constatation confirme la réaction complète entre l'alumine- α et la silice, libérée par la dissociation du zircon, pour former le composite mullite-zircon. A partir de 1500°C, la formation du composite zircon-mullite-zircon (**ZS-M-Z**) est complète.

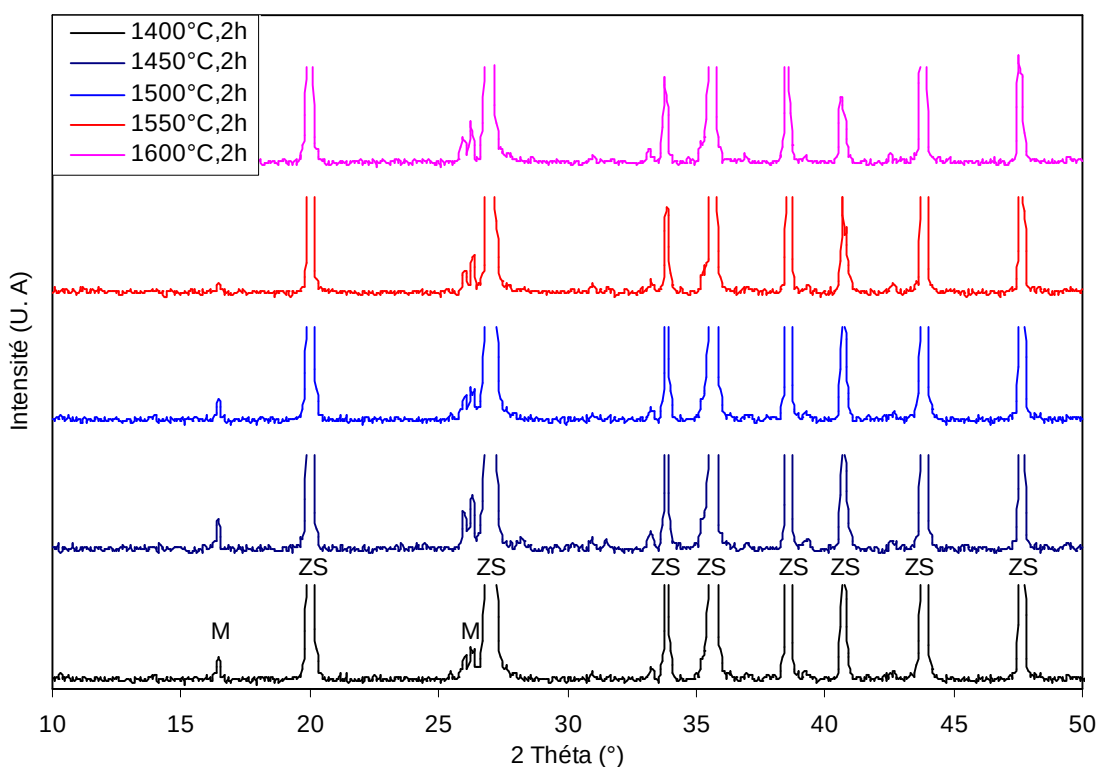


Figure 6.21 : Spectres de DRX enregistrés à partir de mélanges [10% boehmite + 90% zircon] frittés à différentes températures pendant 2 h.

Les spectres de la (figure 6.23), réalisés dans le cas des échantillons contenant 50% boehmite + 50% zircon, mettent en évidence la présence des pics correspondant à la mullite et aux deux phases de zircone (m + t) à partir de 1450°C. En plus des pics correspondant au zircon, ce spectre révèle la présence de l'alumine- α dont les pics caractéristiques disparaissent dans le cas d'échantillons frittés jusqu'à 1500°C. A 1550°C, on remarque la dissociation totale du zircon pour former le composite mullite-zircone (**MZ**).

Les spectres de diffraction obtenus à partir des échantillons (70% boehmite + 30 % zircon) sont représentés sur la figure 6.24. Ces spectres révèlent la présence de deux phases majoritaire l'alumine- α et le zircon avec l'apparition de zircone tétragonale à partir de 1400°C, ce qui confirme la décomposition du zircon avant cette température. L'absence des pics correspondant la mullite à cette température prouvé la présence de silice qui provoque le gonflement apparaît à 1350°C. À partir de 1500°C, on note la décomposition totale du zircon et la formation du composite alumine-mullite-zircone (**AMZ**) avec les deux phases de zircone (m + t).

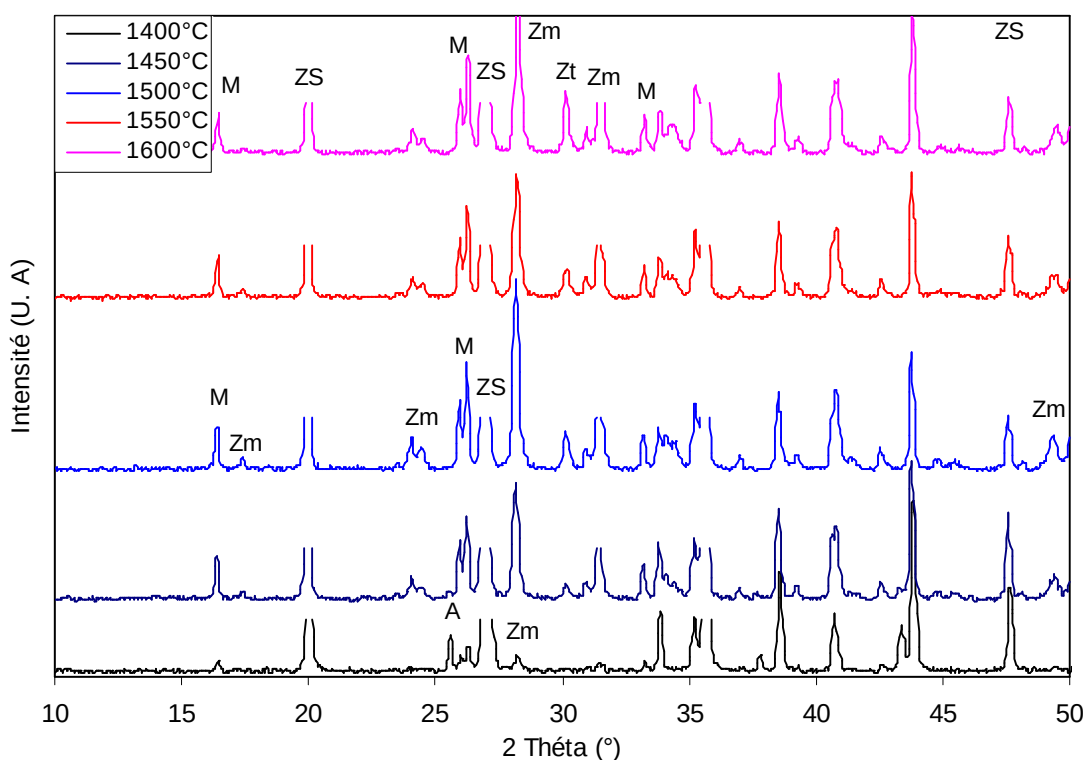


Figure 6.22 : Spectres de DRX enregistrés à partir de mélanges [30% boehmite + 70% zircon] frittés à différentes températures pendant 2 h.

Les spectres DRX que nous avons enregistrés à partir de différents échantillons contenant 90% de boehmite obtenus après frittage à différentes températures sont regroupés sur la figure 6.25. Ces spectres mettent en évidence des raies correspondant à l'alumine- α et le zircon ainsi que des raies correspondant à la zircone tétragonale à 1400°C. À partir de 1500°C, on remarque la dissociation totale du zircon et la formation de la mullite et la zircone tétragonale. Lorsque l'alumine est en excès, nous obtenons le composite Alumine-mullite-zircone (**AMZ**). Le taux de mullite et de zircone est faible dans ce cas.

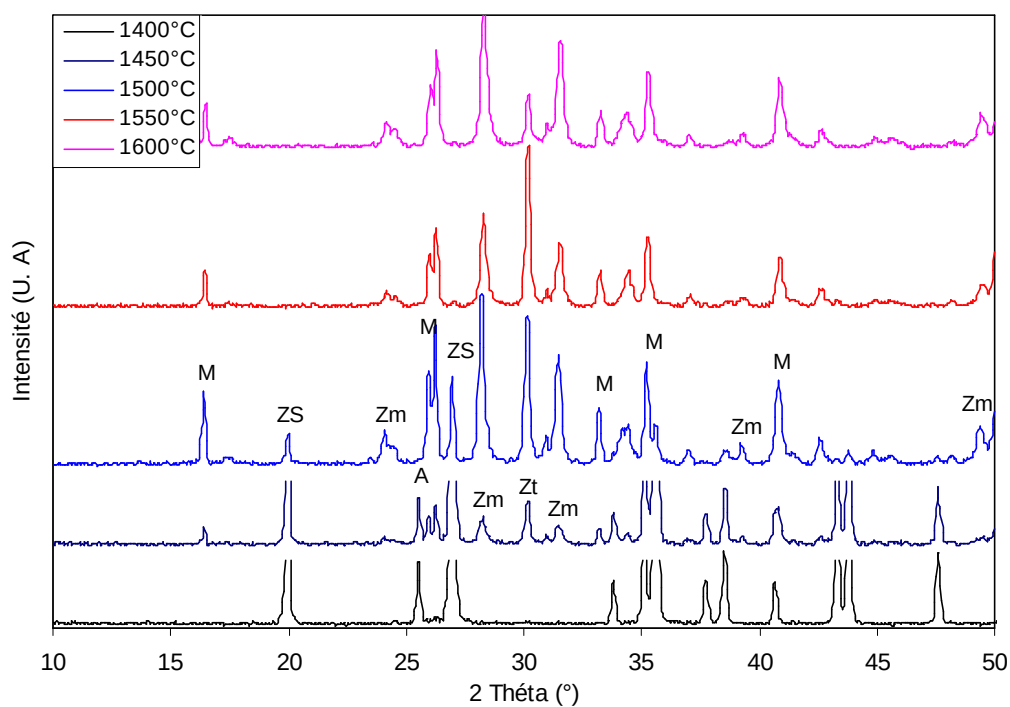


Figure 6.23 : Spectres de DRX enregistrés à partir de mélanges [50% boehmite + 50% zircon] frittés à différentes températures pendant 2 h.

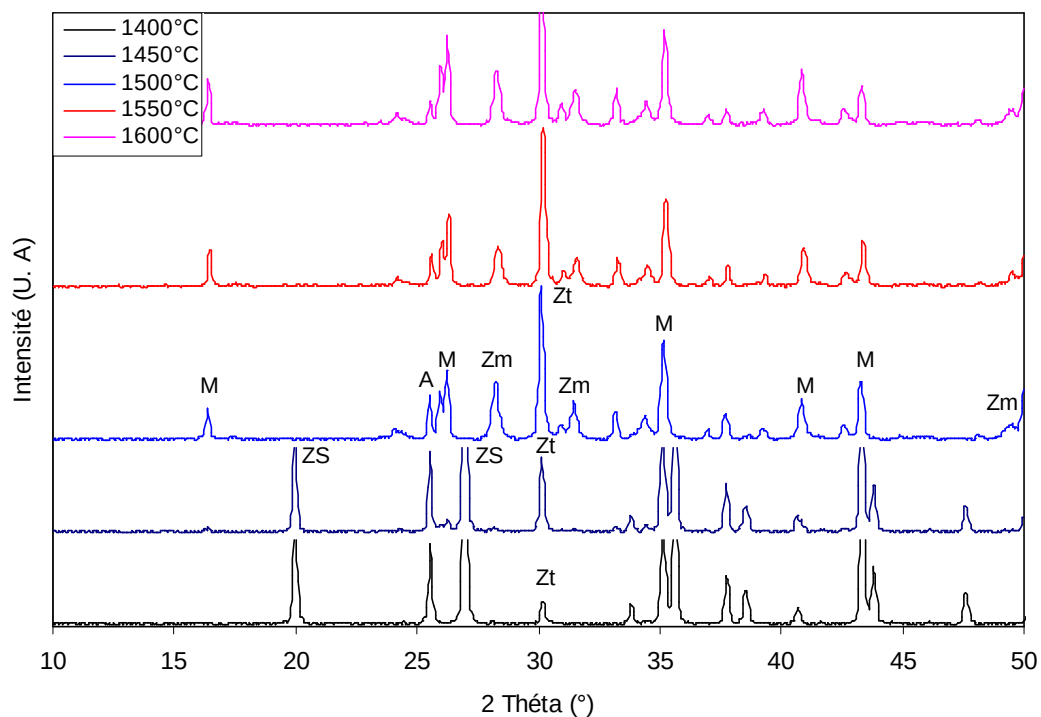


Figure 6.24 : Spectres de DRX enregistrés à partir de mélanges [70% boehmite + 30% zircon] frittés à différentes températures pendant 2 h.

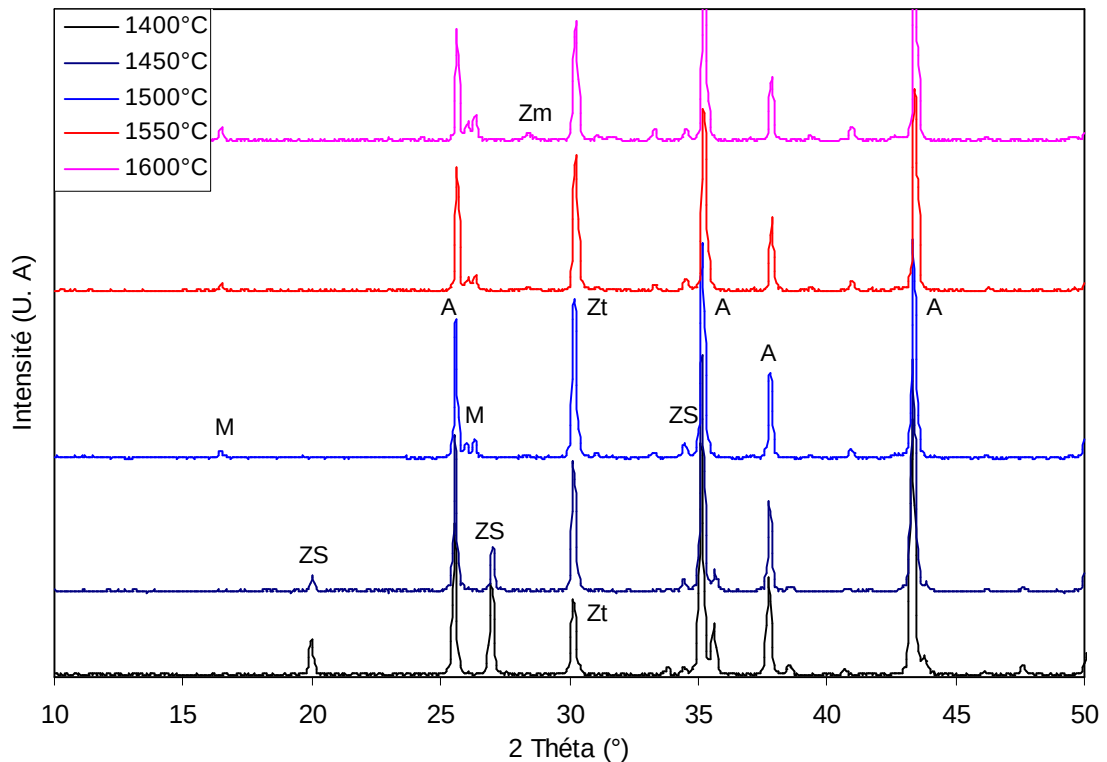


Figure 6.25 : Spectres de DRX enregistrés à partir de mélanges [90% boehmite + 10% zircon] frittés à différentes températures pendant 2 h.

6.2.4- Observation microstructurale :

Les micrographies (figure 6.26) révèlent que la structure des pastilles frittées à 1600°C évolue selon les pourcentages du mélange (boehmite + zircon). Nous estimons qu'une cuisson de 2 heures à 1600°C est suffisante pour que le frittage réaction ait lieu. On observe:

La micrographie (6.26-a), relative à l'échantillon contenant 10% de boehmite, montre essentiellement une matrice de zircon (grains arrondis) avec des dispersoïdes de mullite (sombre) de forme irrégulière et de faible quantité. Cette structure ressemble au composite utilisé par Hamidouche [Hami 07] dans le cas de l'excès de zircon. On observe l'apparition d'une porosité aux joints de grains, les pores correspondants étant de taille relativement petite et de forme irrégulière.

La micrographie (6.26-b), relative à l'échantillon contenant 30% de boehmite, montre une structure nettement différente de celle de l'échantillon précédent. On remarque que cette structure est assez hétérogène. Elle est constituée de deux phases majoritaires le zircon et la mullite. Nous notons aussi la présence d'une très faible quantité de grains de zircone (couleur blanche).

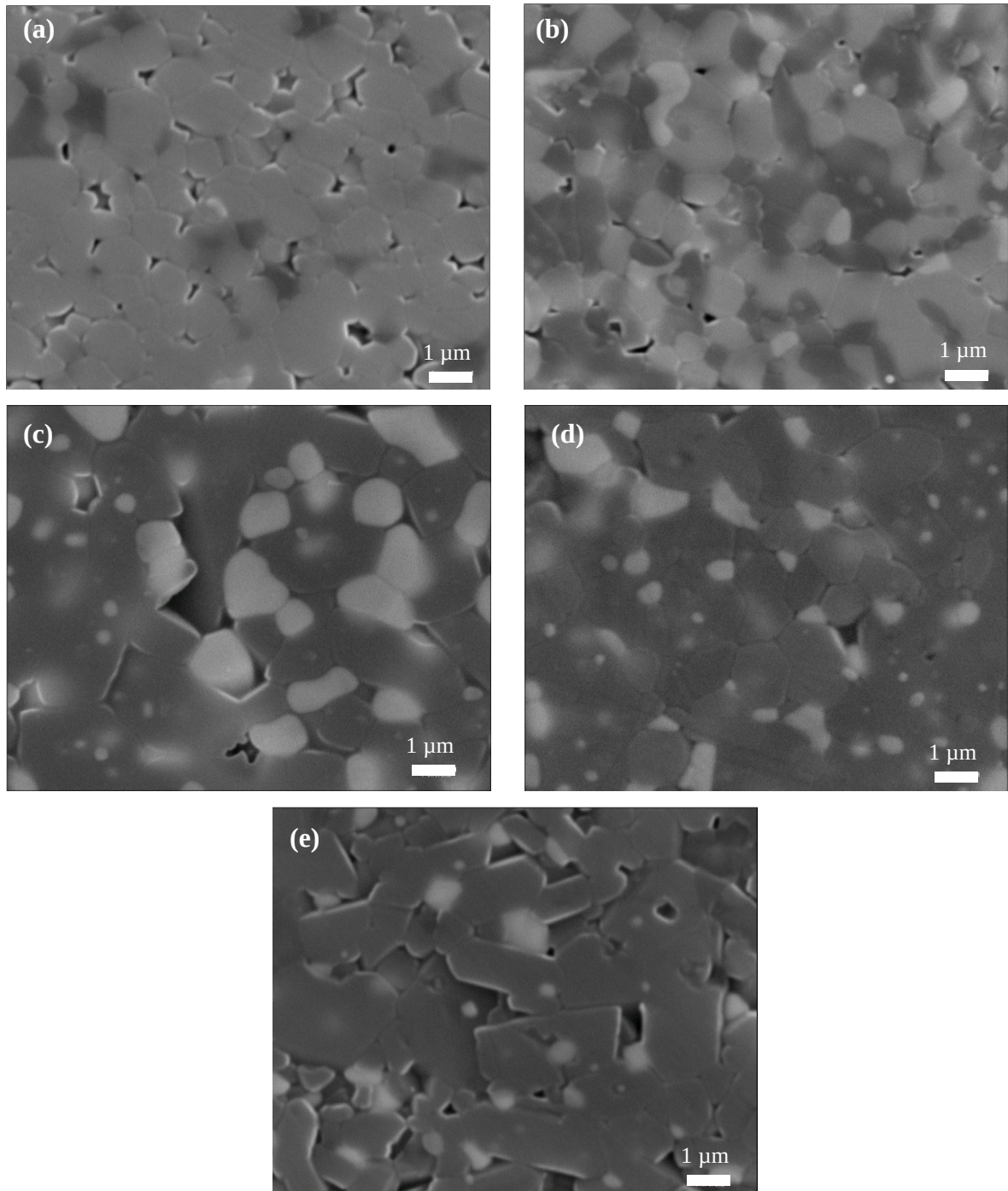


Figure 6.26 : Structures de différents échantillons ($X\%$ B + $Y\%$ ZS) après frittage à 1600°C durant 2 h et retour à la température ambiante: (a) 10% B + 90% ZS ; (b) 30% B + 70% ZS; (c) 50% B + 50% ZS ; (d) 70% B + 10% ZS ; (e) 90% B + 10% ZS.

Pour le taux de 50% de boehmite, nous notons essentiellement la formation du composite mullite-zircone (6.26-c). La matrice mullitique est constituée de grains de forme irrégulière. Les grains de zircone, de forme ronde, sont distribués d'une manière homogène. Ils sont de deux types: les plus petits sont intragranulaires (t-ZrO₂) alors que les plus gros sont intergranulaires (m-ZrO₂). Dans cette structure, la porosité est plus faible.

La micrographie (4.26-d), relative à l'échantillon contenant 70% de boehmite révèle une nette évolution de la structure. On note que la structure est biphasée a grains sensiblement équiaxes correspondant aux deux phases majoritaires l'alumine et la mullite. Nous remarquons aussi la présence des grains de zircone (blanche) qui sont distribuées de façon homogène.

Pour un pourcentage élevé de boehmite (90%), la microstructure montre des grains allongés d'alumine avec quelques grains de mullite de forme irrégulière ainsi qu'une faible quantité de zircone. La porosité est très impotante dans cette structure.

Chapitre 7

CARACTERISATION DU COMPOSITE MULLITE-ZIRCON

7.1- EFFET DE LA VITESSE DE CHAUFFE:

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui contrôlent l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés mécaniques, nous avons procédé à des essais complémentaires (en dilatométrie). Ces essais sont nécessaires pour définir les conditions optimales de frittage (température, atmosphère, palier, ...).

Les courbes de retrait des échantillons frittés à 1650°C avec différentes vitesses de chauffe sont rassemblées dans la figure 7.1. Nous notons que le chauffage avec une vitesse de 5°C/min conduit à une meilleure densification finale. En général, les courbes dilatométriques montrent les mêmes évolutions qualitatives pour les quatre vitesses de chauffe. Le frittage s'amorce pour toutes les vitesses aux alentours de 1130°C. Cette constatation est vérifiée par les courbes dérivées (figure 7.2). La comparaison de ces dernières montre que la vitesse de densification vers 1350°C devient beaucoup plus grande à mesure que la vitesse de chauffe augmente. Nous remarquons que les températures des deux « gonflements » augmentent avec l'accroissement de la vitesse de chauffe.

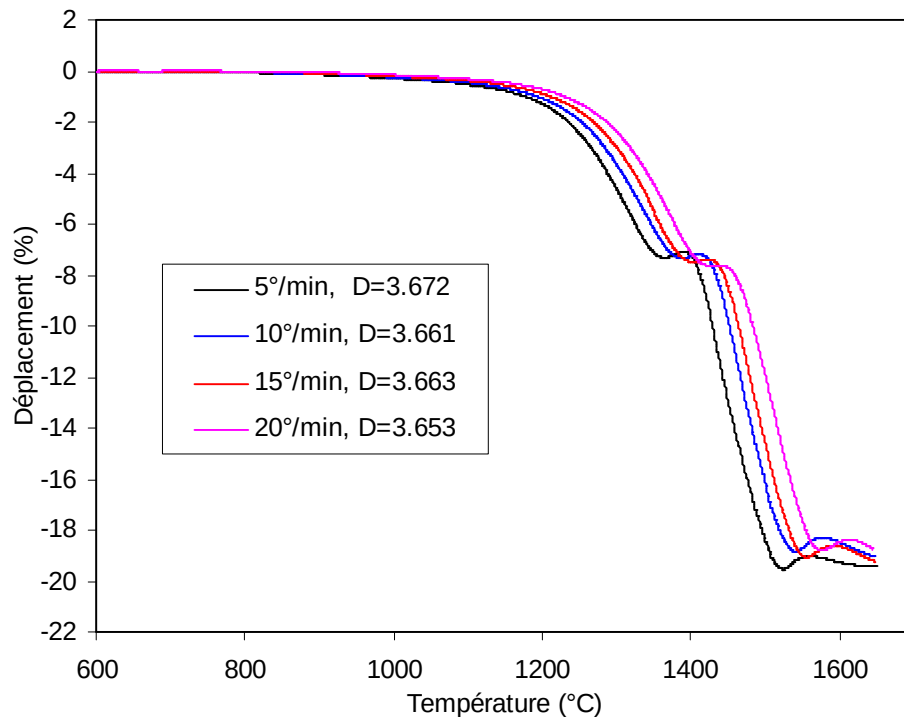


Figure 7.1 : Courbes de retrait mesurées lors d'un frittage sous air statique avec différentes vitesses d'échauffement.

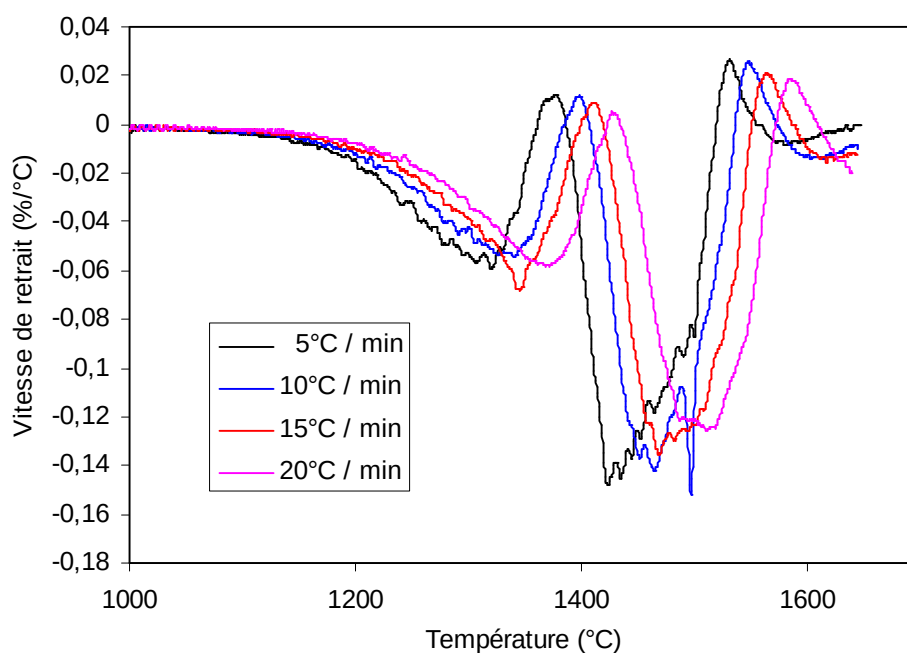


Figure 7.2 : Courbes de vitesse de retrait - Frittage sous air statique - avec différentes vitesses d'échauffement.

7.2- ESSAIS DE RETRAIT ET ETUDE COMPARATIVE DE L'INCIDENCE DE L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE:

Les essais dilatométriques effectués en conditions isothermes vont nous permettre d'étayer certaines hypothèses concernant les différents comportements des mélanges boehmite – zircon au cours de leur frittage en conditions anisothermes. Les objectifs de tels essais sont les suivants:

- Etudier, plus en détail, l'évolution dimensionnelle se produisant entre 1300-1500°C. Dans cet intervalle de température, il se développe, selon l'atmosphère oxydante, les deux ralentissements du frittage ou bien les deux gonflements.
- Explorer de façon plus précise le domaine des températures comprises entre 1300°C et 1500°C ; dans lequel le deuxième phénomène notable de retrait se manifeste.
- Déterminer le type de la cinétique de retrait, contrôlant l'évolution dimensionnelle des échantillons à haute température.
- Etude de l'influence de l'atmosphère du frittage sur les comportements dimensionnelles des mélanges boehmite – zircon.

Pour cela, trois atmosphères ont été choisies, de la plus oxydante à la moins oxydante selon la séquence suivante:

- Frittage sous air dynamique (atmosphère très oxydante).

- Frittage sous air statique (atmosphère oxydante).
- Frittage sous Argon (atmosphère peu oxydante).

Lorsqu'on fait varier l'atmosphère de frittage, généralement, on distingue deux types d'effets: dans le stade final du frittage, l'occlusion de gaz dans la porosité fermée; et tout au long du frittage, la modification des concentrations en défauts ponctuels.

Dans notre cas l'occlusion de gaz a peu de chance de se produire dans les stades initial et intermédiaire du frittage puisque la porosité qui demeure majoritairement ouverte permet leur évacuation. On peut dire que le rôle de l'atmosphère dans le stade intermédiaire du frittage intervient principalement sur les concentrations en défauts ponctuels.

L'examen détaillé des courbes dilatométriques, sur des échantillons traités jusqu'à 1300°C pendant 2 heures (figure 7.3), révèle que l'effet de l'atmosphère sur le retrait est totalement différent. Au cours de ce maintien isotherme, on peut d'abord observer une contraction progressive des échantillons dans la première demi heure quelque soit l'atmosphère oxydante. Nous remarquons un retrait important, suivi d'un gonflement après 40 minutes de palier dans le cas de l'atmosphère oxydante (air statique). Ce gonflement est probablement causé par la formation d'une phase vitreuse. Par contre, nous notons un arrêt complet du retrait après une demi heure dans le cas de l'atmosphère très oxydante (air dynamique). Dès que le temps de maintien de l'essai isotherme devient supérieur à une demi heure, dans le cas de l'atmosphère peu oxydante (Argon), nous observons plus qu'un retrait dont l'importance croît avec le temps de maintien. Nous pensons que l'atmosphère oxydante est responsable de l'apparition du premier gonflement vers 1350°C observé sur les courbes de retrait (chapitre 4). A l'état final, nous constatons un effet néfaste de l'air dynamique, en comparaison de celui statique et de l'argon.

Les courbes de retrait isothermes, réalisées à 1350°C sous différentes atmosphères, sont reproduites sur la figure 7.4. Ces courbes mettent en évidence des évolutions assez différentes de celles observées dans le cas des échantillons traités jusqu'à 1300°C. À 1350°C, où prend place un gonflement en dilatométrie anisotherme, il se produit (dès le début du maintien isotherme) un gonflement qui ne précède aucun retrait. Ce gonflement présente une amplitude maximale est plus grande dans le cas de l'échantillon fritté sous air statique. Par contre, on note un faible ralentissement du retrait dans les deux échantillons frittés sous air dynamique et sous argon. On peut conclure que ce gonflement est lié à l'atmosphère oxydante où l'oxygène stagne dans la porosité ouverte. Après un quart d'heure, ce gonflement est suivi d'un retrait dans les trois cas. A la fin du temps de maintien, on atteint un retrait dont l'importance est

légèrement moins élevée sur l'échantillon fritté sous air statique que celle relevée sur les deux autres atmosphères.

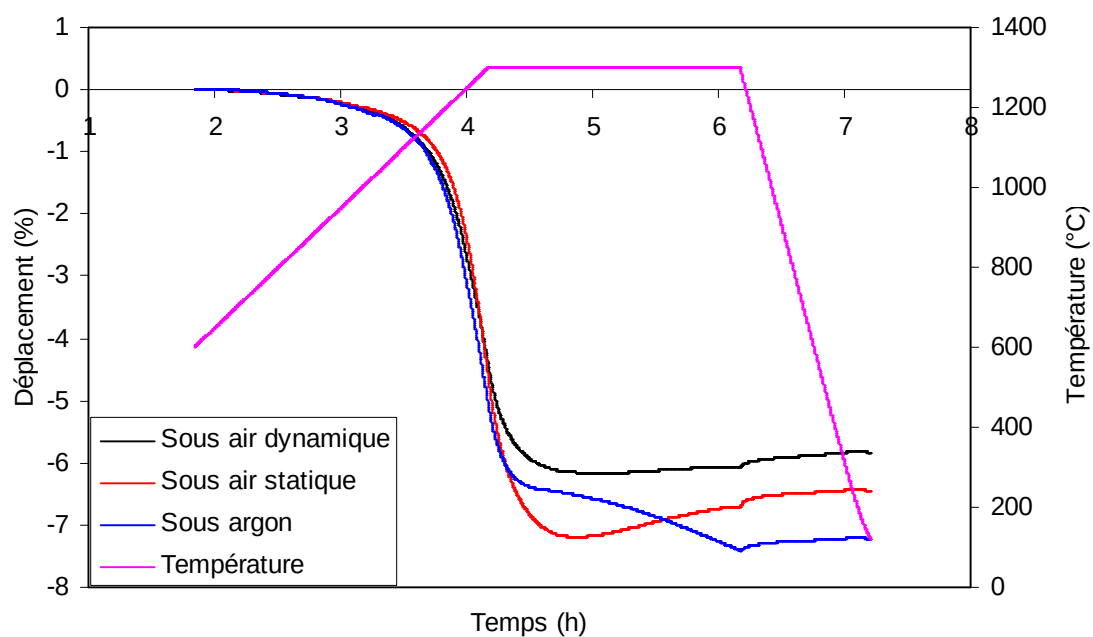


Figure 7.3 : Courbes dilatométriques isothermes enregistrées, lors d'un traitement jusqu'à 1300°C, à partir du même mélange (boehmite-zircon).

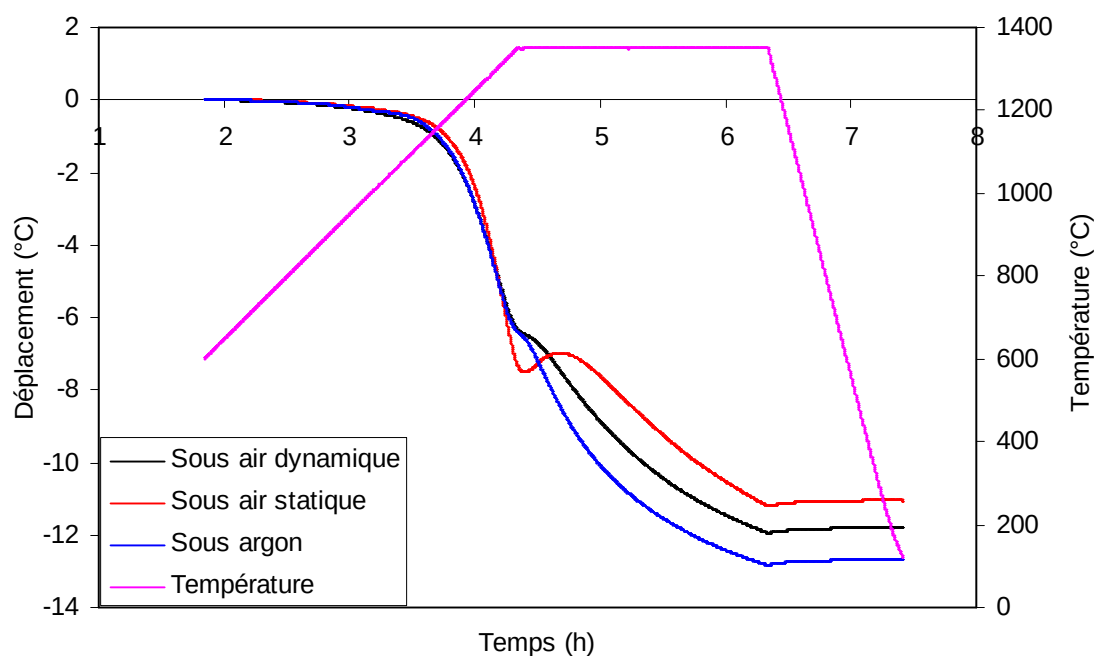


Figure 7.4 : Courbes dilatométriques isothermes enregistrées, lors d'un traitement jusqu'à 1350°C, à partir du même mélange (boehmite-zircon).

En comparant les courbes isothermes obtenues à 1350°C (figure 7.4) et 1400°C (figure 7.5), on note qu'à 1400°C, le gonflement est juste terminé en dilatométrie anisotherme. Les courbes dilatométriques anisothermes, après le premier gonflement qui apparaît vers 1350°C, montrent un retrait notable jusqu'à 1500°C où il apparaît la deuxième dilatation. L'isotherme effectuée, dans la zone de retrait à 1400°C, ne présente qu'un retrait dont l'importance est similaire pour les trois atmosphères.

Au fur et à mesure que la température de l'isotherme augmente jusqu'à 1450°C (figure 7.6), les courbes de retrait présentent presque la même allure. On note toutefois que, pour cette température, le retrait initial est plus grand au début du temps de maintien. Ce fait se traduit par le frittage des deux constituant l'alumine- α et le zircon pour atteindre le maximum de densité. Aux plus hautes températures de traitement en condition isotherme (1400-1450°C), le retrait croît avec la température de l'essai. L'amplitude du retrait est relativement plus grande lors du maintien à 1450°C.

Dans la zone où se produit un gonflement brutal en condition anisotherme vers 1520°C, les essais réalisés à 1500°C (figure 7.7), montrent toujours un gonflement après 10 minutes de maintien. On note toutefois que, avant ce gonflement le retrait initial au début du maintien est plus faible, le gonflement qui s'ensuit intervient plus rapidement et est dû à la formation de la mullite qui est de faible densité (3,17 g/cm³). On note que les courbes isothermes, frittées jusqu'à 1500°C sous air dynamique et sous Argon, présentent la même allure. L'effet négatif de l'air statique, en comparaison avec les deux autres atmosphères, est sensiblement plus faible. En conclusion, il y a un effet important de l'atmosphère du frittage sur le premier gonflement. Par contre, quelle que soit l'atmosphère de frittage, aucun effet n'a été observé sur le deuxième gonflement.

Ces essais confirment que le premier gonflement est lié à la formation d'une importante phase amorphe de silice causée par la décomposition du zircon à des températures plus basses (1350°C). Un tel effet est lié, d'une part, à la transformation de phase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et d'autre part, au rôle joué par la présence de l'atmosphère oxydante (air statique).

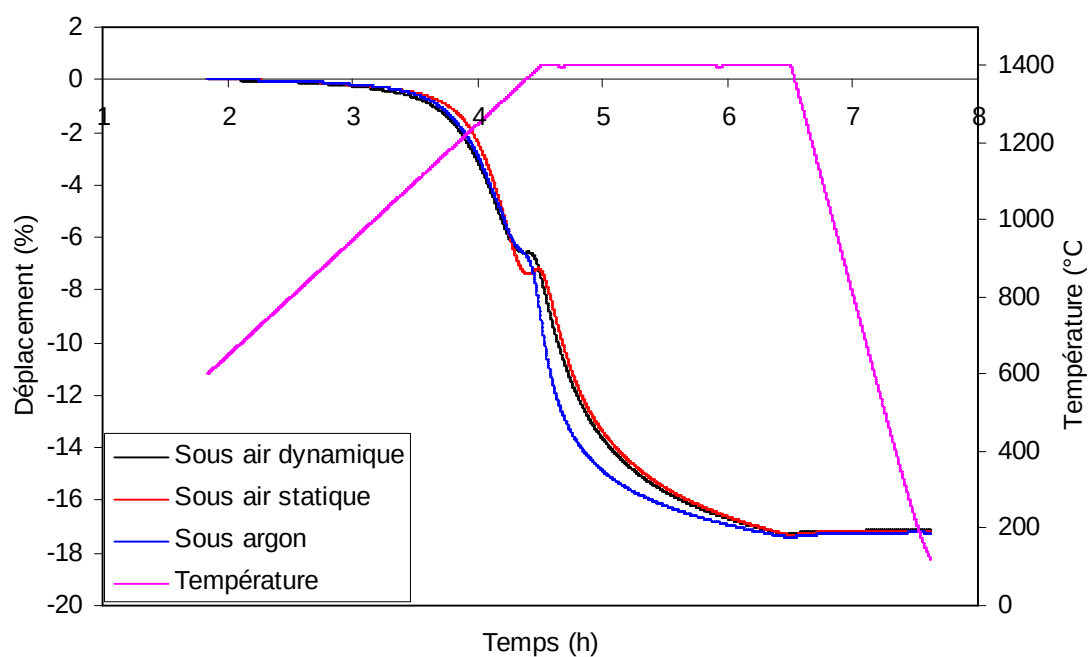


Figure 7.5 : Courbes dilatométriques isothermes enregistrées, lors d'un traitement jusqu'à 1400°C, à partir du même mélange (boehmite-zircon).

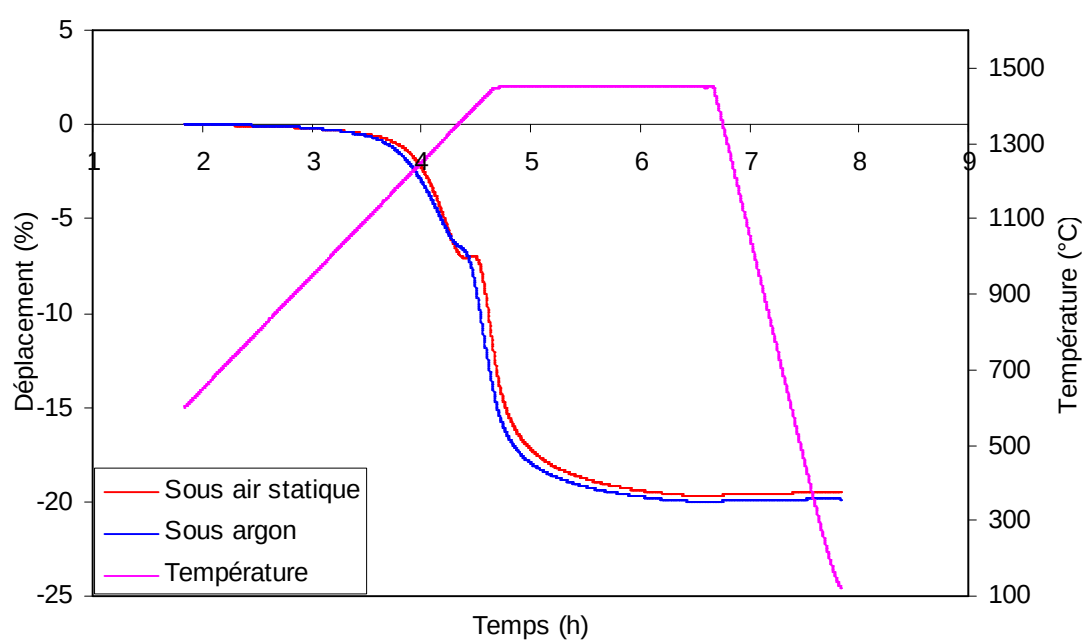


Figure 7.6 : Courbes dilatométriques isothermes enregistrées, lors d'un traitement jusqu'à 1450°C, à partir du même mélange (boehmite-zircon).

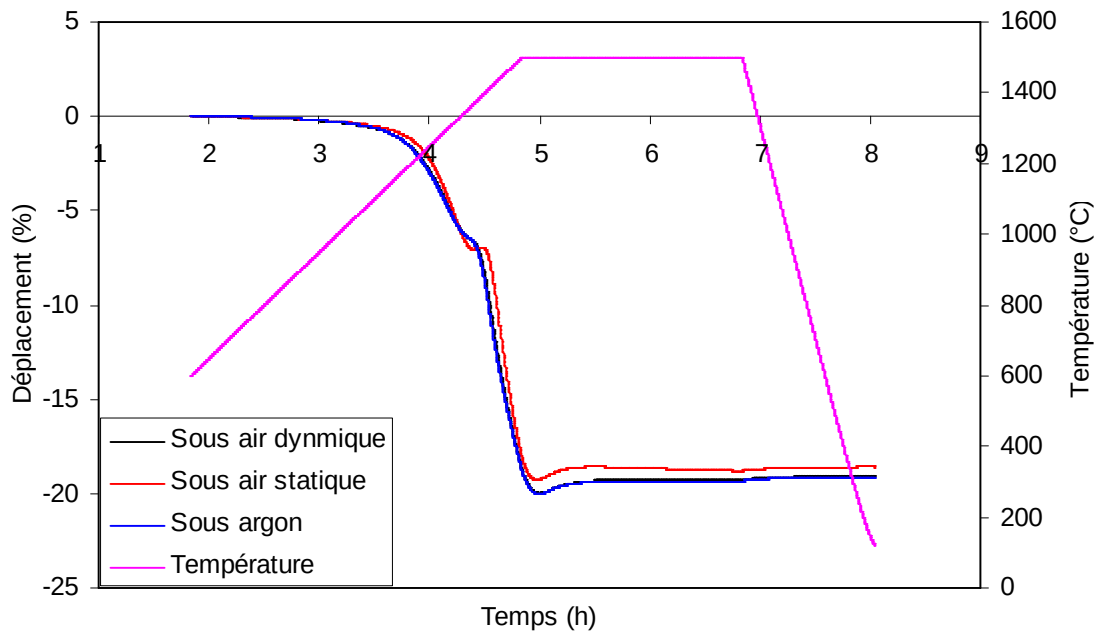


Figure 7.7 : Courbes dilatométriques isothermes enregistrées, lors d'un traitement jusqu'à 1500°C, à partir du même mélange (boehmite-zircon).

7.3- DENSITE ABSOLUE:

Sur la figure 7.8, nous avons représenté la variation de la densité absolue (mesurée à l'aide d'un pycnomètre à Hélium) des échantillons du mélange boehmite-zircon, traités à différentes températures durant 00 min et refroidie avec une vitesse de 100°C/min. Nous observons une augmentation de la densité absolue des échantillons en fonction de la température jusqu'à 1400°C. Cette croissance est liée à la transformation de l'alumine de transition (θ) pour former l'alumine- α . Les spectres de diffraction des rayons X (figure 7.9) confirment la présence de la phase transitoire (θ) à 1300 et 1350°C. Les mêmes spectres de DRX montrent aussi la croissance des pics correspondant à l'alumine- α à mesure que la température augmente. La décomposition du zircon à partir de 1450°C abaisse la densité absolue. A partir de 1550°C, la densité absolue devient pratiquement constante ce qui confirme la formation du composite mullite-zircone à ces températures.

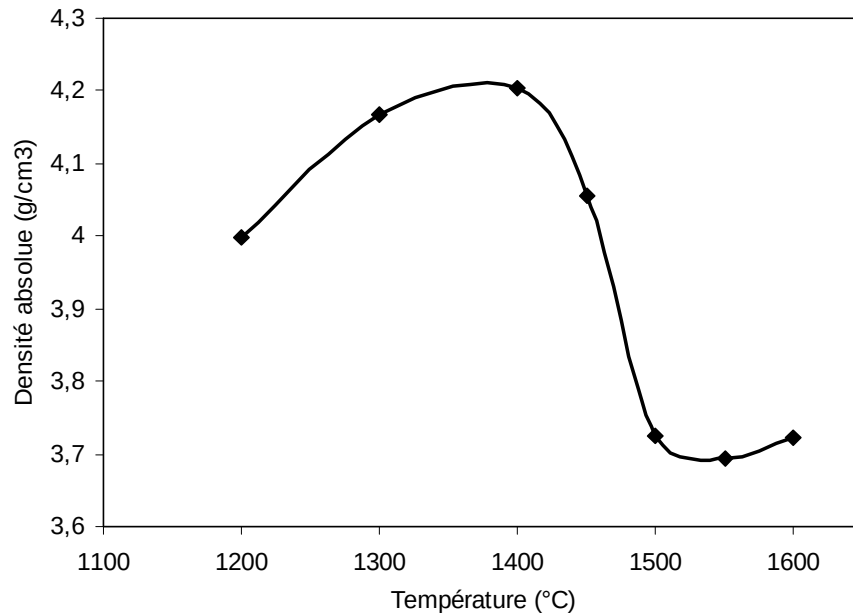


Figure 7.8 : Densité absolue du mélange (boehmite + zircon) traité à différentes températures, sans temps de maintien et refroidi avec une vitesse de 100°C/min.

7.4- IDENTIFICATION DES PHASES AU TERME DU CYCLE THERMIQUE:

Les spectres de diffraction des rayons X réalisés, après le cycle thermique imposé et retour à la température ambiante, sont représentés sur la figure 7.9. Ces spectres mettent en évidence des raies de diffraction correspondant au zircon avec la phase transitoire θ - Al_2O_3 . On note aussi l'apparition des deux phases minoritaires l'alumine- α et la zircone tétragonale. Au fur et à mesure que la température de traitement augmente, le taux de l'alumine- α croît et les pics de la phase transitoire (θ) disparaissent. Aux températures 1400°C et 1450°C, on remarque la présence des raies correspondant à l'alumine- α , le zircon et la zircone tétragonale. A cette température (1450°C), aucune trace de mullite n'apparaît. Dans le cas des échantillons comprimés et frittés à la même température, on a remarqué la formation de 80% du mullite. Nous pensons qu'il y a une relation étroite entre la pression de compactage et la réaction entre l'alumine- α et la silice. A 1500°C, on observe de petits pics correspondant à la mullite. Aux températures 1550°C et 1600°C, on note la présence du composite mullite-zircone avec les deux phases de zircone (m-t). Jusqu'à 1600°C, il reste toujours des traces d'alumine- α et de zircon. Ces essais confirment, donc, que la réaction entre l'alumine- α et la silice est plus faible dans les poudres non comprimés.

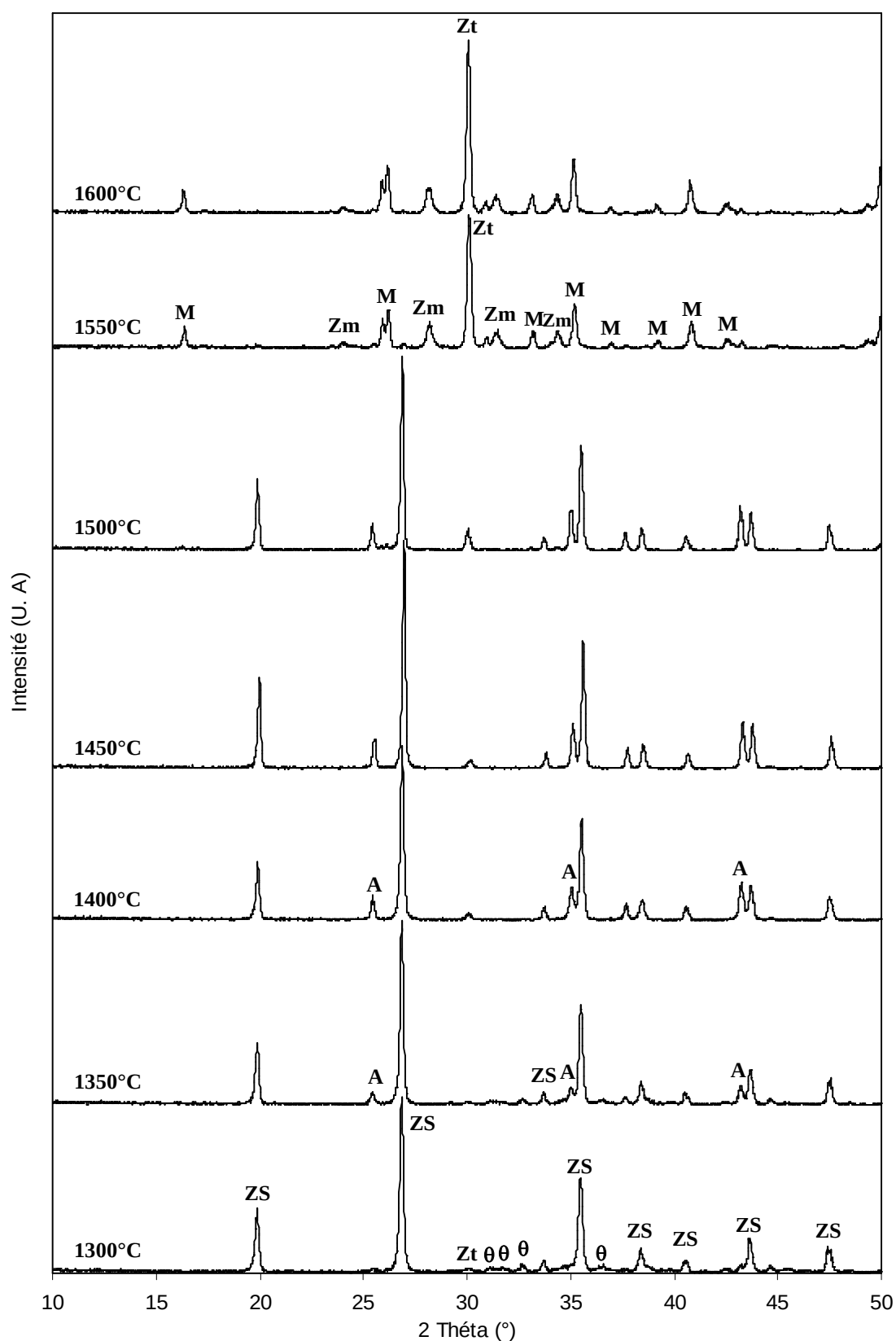


Figure 7.9 : Spectres de DRX enregistrés à partir du mélange boehmite + zircon frittés à différentes températures durant 00min et refroidi avec une vitesse de 100°C/min : (A) Alumine- α ; (ZS) Zircon ; (M) Mullite ; (Zt) zircone tétragonale ; (Zm) zircone monoclinique, (θ) θ - Al_2O_3 .

7.5- CYCLE DILATOMETRIQUE CUMULE :

Afin de confirmer les interprétations précédentes, nous avons procédé à des essais dilatométriques sur des échantillons ayant subi des traitements thermiques préalables. Sur la figure 7.10, nous avons reproduit des courbes dilatométriques enregistrées lors d'un cycle thermique jusqu'à 1600°C à partir des échantillons suivants :

- a) Echantillon boehmite-zircon ayant subi préalablement un traitement isotherme de 2 h à 1400°C.
- b) Echantillon boehmite-zircon ayant subi préalablement un cycle thermique jusqu'à 1550°C pendant 2 heures.
- c) Echantillon boehmite-zircon ayant subi préalablement un traitement de 2 heures à 1600°C.

Les courbes de la figure 7.10, montrent des évolutions dimensionnelles remarquables dans les deux premières courbes (a) et (b) ; on remarque ainsi :

Une évolution dimensionnelle assez similaire à la précédente courbe dilatométrique anisotherme (chap 4) entre 1400 et 1600°C pour le premier échantillon.

Le deuxième gonflement apparaît toujours à la même température vers 1505°C, qui est due à la formation du mullite.

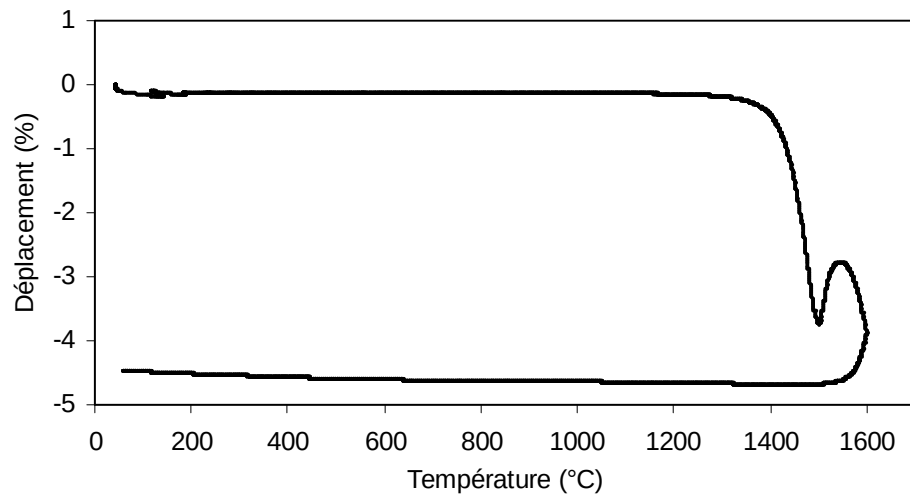
Une reprise du retrait à partir de 1550°C, en éliminant les porosités fermées.

Sur la courbe 5.10-b relative au deuxième échantillon on note les évolutions suivantes :

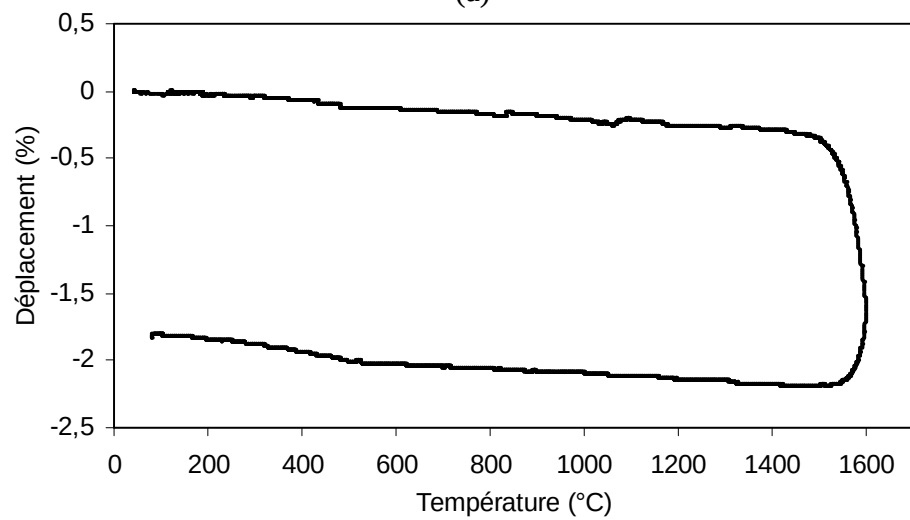
Un retrait de 2%, similaire au retrait de premier échantillon qui apparaît après le gonflement. Lors du refroidissement on remarque une expansion à partir de 500°C, liée à la transformation de phase de la zircone ($t \rightarrow m$).

On remarque, par ailleurs, sur la courbe 7.10-c aucun retrait notable pour le troisième échantillon. On note, une expansion au cours d'échauffement vers 840°C, liée à la dissolution de la phase vitreuse. Une contraction à partir de 1080°C liée probablement à la transformation de phase de la zircone ($m \rightarrow t$). Au cours de refroidissement on remarque qu'une expansion vers 550°C liée à la transformation de la zircone ($t \rightarrow m$).

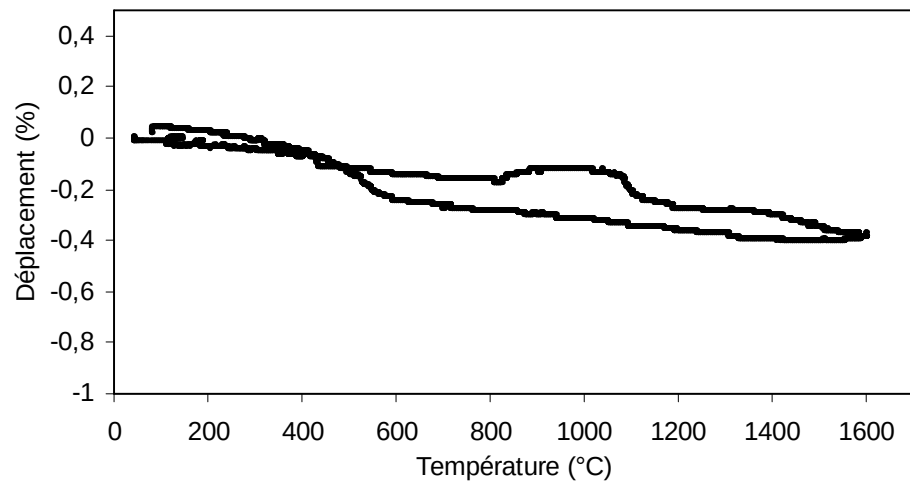
Ces résultats montrent, donc, que le deuxième gonflement qui apparaît à partir de 1500°C est lié à la formation du mullite. Ils ne mettent également en évidence, aucune reprise du frittage à haute température pour les échantillons frittés à 1600°C. Les essais dilatométriques laissent prévoir, par ailleurs, la présence d'une phase vitreuse et la transformation de phase de la zircone.



(a)



(b)



(c)

Figure 7.10: Courbes dilatométriques enregistrées lors d'un cycles thermiques jusqu'à 1600°C sur des échantillons ayant subi des traitements préalables : (a) échantillon traité d'un premier cycle jusqu'à 1400°C durant 2h; (b) échantillon déjà traité à 1550°C durant 2h; (c) échantillon traité à 1600°C pendant 2h.

7.6- CARACTERISATION DU COMPOSITE FRITTE SOUS DIFFERENTS CONDITIONS

7.6.1- Densité apparente

Sur la figure 7.10, nous avons représenté, en fonction de la température de traitement et temps de maintien, l'évolution de la densité apparente des différents frittés. Nous notons une augmentation de la densité dans les trois cas à mesure que la température de cuisson augmente jusqu'à 1450°C. Cette augmentation est liée à la densification de l'alumine- α et du zircon [Clau 80] [Koya 96]. Une petite diminution de la densité 1500°C est observée, dans tous les échantillons. Elle est due à la formation de la mullite (faible densité: 3.17 g/cm³). On remarque un effet bénéfique de la température de cuisson; la densité augmente à mesure que la température de cuisson augmente jusqu'à 1600°C. A cette température, la densité apparente dans le cas des échantillons traités pendant 2 heures est égale à 3.65 g/cm³ (densité relative est de ~ 96%). On peut, toutefois, noter que l'accroissement du temps de maintien jusqu'à 4 heures n'engendre aucune amélioration de la densité apparente à 1600°C.

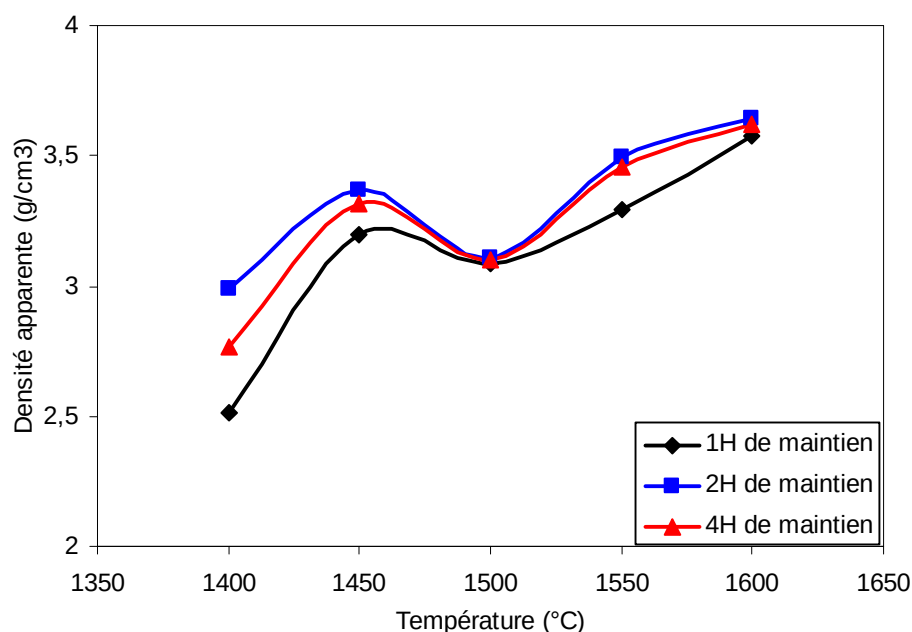


Figure 7.10 : Densité apparente du mélanges (boehmite + zircon) frittés à différentes températures de cuisson et différents temps de maintien.

7.6.2- Porosité ouverte

Les mesures de la porosité ouverte, par la méthode d'Arthur, des différents comprimés frittés à différentes températures et durant plusieurs maintiens, montrent que la porosité des

frittés dépend des conditions du frittage. La figure 7.11 montre que, la porosité ouverte diminue à mesure que la température de frittage croît. On note alors que la diminution de la porosité est linéaire dans le cas des frittés pendant 2 heures. Il reste plus de 7% de porosité ouverte dans les échantillons frittés à 1500°C pendant 1 heure. Par contre, la porosité ouverte est nulle dans les échantillons cuits à 1550°C pendant 2 et 4 heures. On peut dire que 2 heures de maintien est le temps optimal pour les traitements en question. A partir de 1550°C, il ne reste que la porosité fermée. Par conséquent, ces échantillons présenteront de meilleures propriétés mécaniques.

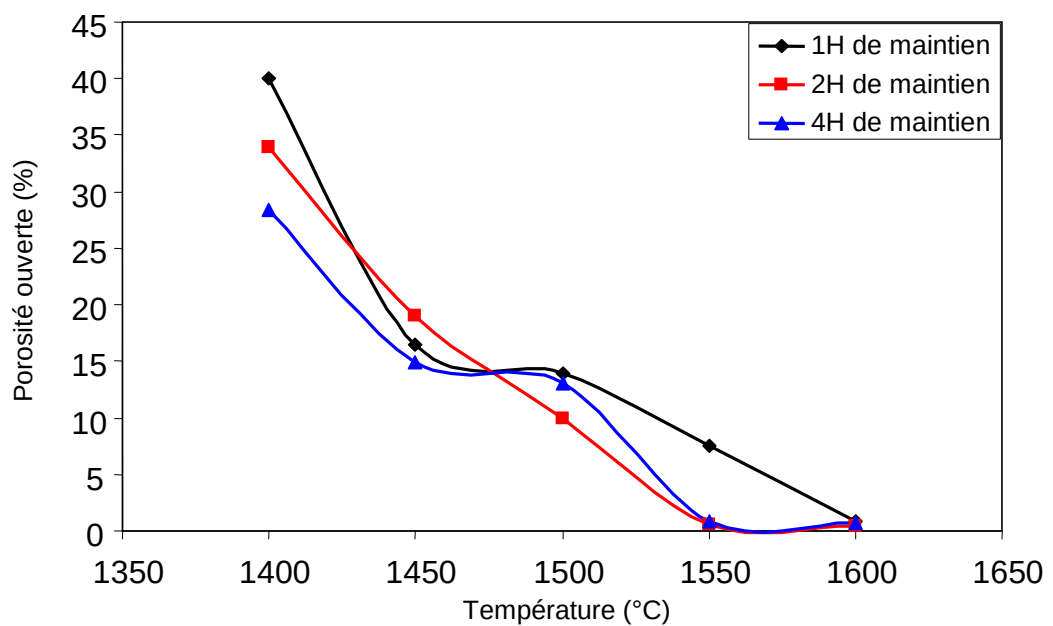


Figure 7.11 : Porosité ouverte des mélanges (boehmite + zircon) frittés à différentes températures avec plusieurs temps de maintien.

Après avoir présenté et discuté les caractéristiques physico-chimiques du composite mullite-zircone élaboré à partir de la boehmite et du zircon, nous allons analyser l'influence des conditions des conditions de frittage (température et temps de maintien) sur les propriétés mécaniques. La détermination de ces propriétés macroscopiques reste l'étape ultime du jugement du procédé d'élaboration. En ce sens, et pour donner une évaluation quantitative des comportements mécaniques de ce composite, on s'est limitée, à quelques essais significatifs : Le module d'**Young**, la dureté **Vickers**, la **contrainte à la rupture** et la **ténacité**.

7.6.3- Module d'Young

La connaissance du module d'Young est très importante pour la caractérisation des céramiques. Il est en effet fortement lié à la microstructure de ces matériaux. La présence de pores, de micro-fissures,... etc est révélée par une variation plus ou moins grande de ce paramètre. La figure 7.12 illustre l'évolution du module d'Young obtenu à partir des essais dynamiques (GRINDO-SONIC) sur des échantillons frittés à différentes températures et avec plusieurs temps de maintien. Les résultats expérimentaux concordent avec ceux donnés dans la littérature [Hami 96]. Le module élastique varie de la même façon que la densité apparente, on remarque une augmentation vers 1450°C qui est due à la présence d'alumine- α et du zircon. À partir de 1500°C, on voit une augmentation du module à cause de la formation du composite mullite-zircone. Une nette augmentation est observé au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à 1600°C, ce qui confirme la concordance entre la densité et le module d'Young.

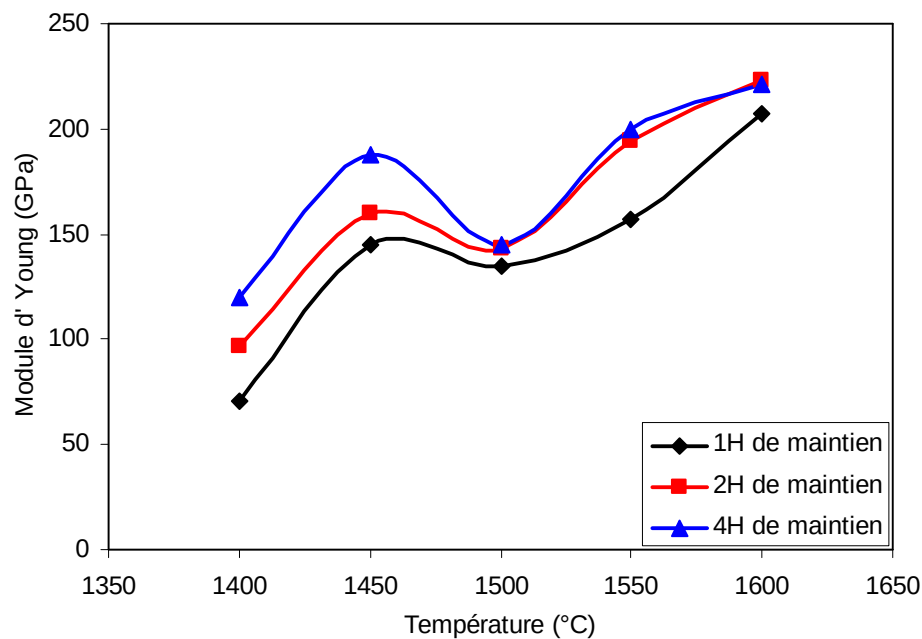


Figure 7.12 : Evolution du module d'Young en fonction de la température et temps de maintien.

7.6.4- Dureté

Des tests de dureté ont été réalisés sur des échantillons frittés à différentes températures à différents temps de maintien (figure 7.13). Les résultats montrent une nette croissance de la dureté des échantillons frittés durant 1 et 4 heures, la variation de la dureté dans ces deux cas est quasiment linéaire en fonction de la température de cuisson. Dans le cas des échantillons

frittés pendant 2 heures, on remarque une augmentation de la dureté à 1450°C (alumine-zircon) puis une diminution vers 1500°C (mullite-zircone). La dureté de échantillons frittés à 1600°C tend vers une valeur maximale d'environ 12,4 GPa.

Ces résultats concordent avec ceux obtenus pour les mesures de la densité apparente et du module d'Young. Ils montrent que la dureté augmente avec la température de frittage et le temps de maintien. A partir de 1550°C, la dureté devient quasiment constante dans le cas des échantillons frittés pendant 4 heures.

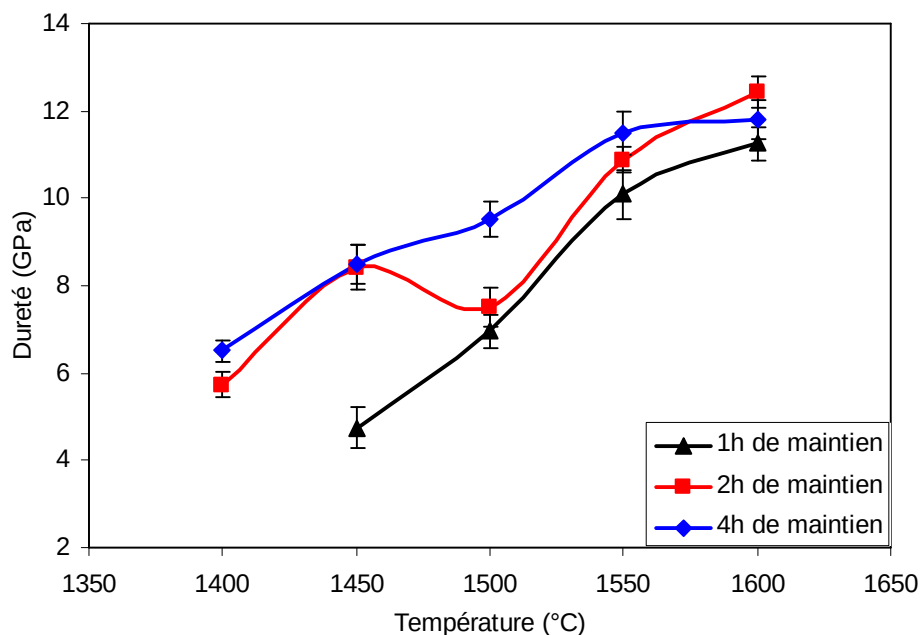


Figure 7.13 : Evolution de la dureté en fonction de la température et temps de maintien.

7.6.5- Contrainte à la rupture

Les essais de résistance à la rupture et de ténacité ont été effectués sur une machine de traction compression universelle hydraulique *INSTRON 8502* avec une cellule de charge de 5 kN ayant une grande sensibilité.

Nous avons étudié la variation de la contrainte à la rupture en fonction des conditions d'élaboration (température de frittage et temps de maintien). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 7.14. A travers ces résultats, nous remarquons une augmentation linéaire de σ_f à mesure que la température de cuisson augmente jusqu'à 1600°C, dans le cas des échantillons traités durant 1 heure. On observe aussi la présence d'un maximum de σ_f à 1550°C dans le cas des échantillons frittés pendant 2 et 4 heures. Ce maximum est dû au fort taux de la phase tétragonale. L'accroissement du temps de maintien jusqu'à 4 heures a un effet néfaste sur σ_f par rapport au temps de 2 heures. Il faut noter que l'accroissement exagéré

des grains, dans le cas des échantillons frittés pendant 4 heures, est la cause majeure de l'abaissement des propriétés mécaniques surtout pour les frittés à 1600°C. La résistance à la rupture diminue légèrement pour les échantillons frittés à 1600°C durant 2 et 4 heures, à cause de la diminution du taux de la phase tétragonale ($t\text{-ZrO}_2$). L'échantillon fritté à 1550°C pendant 2 heures présente la meilleure résistance à la rupture ($\sigma_f = 333 \text{ MPa}$).

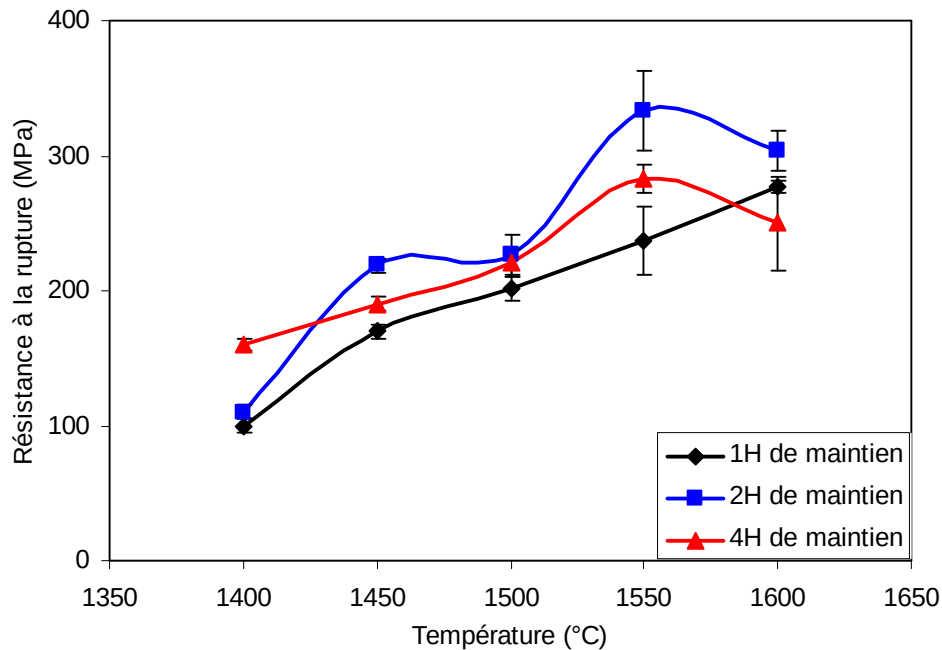


Figure 7.14 : Evolution de la résistance à la rupture en fonction des conditions d'élaboration (température de frittage et temps de maintien).

7.6.6- Ténacité

Les mesures de la ténacité K_{IC} ont été réalisées en flexion 4 points, par rupture brutale d'éprouvettes polies et entaillées. Les contraintes résiduelles, dûes à l'usinage et le polissage, ont été éliminées par un recuit de 2 heures à 1300°C. Pour mesurer une valeur la plus proche possible de la ténacité, il faut éviter au maximum la propagation sous critique lors de ces essais. Pour cela, nous avons opté pour une vitesse de chargement rapide (5 mm/min) [Grem 02].

La figure 7.15 représente l'évolution de la ténacité des différents frittés en fonction des conditions d'élaboration (température de traitement et temps de maintien). Comme dans le cas de la contrainte à la rupture, l'augmentation de la température de frittage engendre un accroissement notable de la ténacité pour atteindre un maximum de ($K_{IC} = 3,9 \text{ MPam}^{1/2}$) dans le cas d'échantillons frittés à 1550°C pendant 2 heures. On remarque que les échantillons frittés pendant 1 heure et 4 heures présentent une évolution linéaire de K_{IC} . Par contre, au delà

de 1550°C, on note une chute très importante de la ténacité dans le cas des échantillons frittés pendant 2 heures. Nous rappelons qu'à cette température nous avons le maximum de zircone tétragonale. La micrographie de la figure 7.16 représente un faciès de rupture montrant que la rupture est de type intragranulaire.

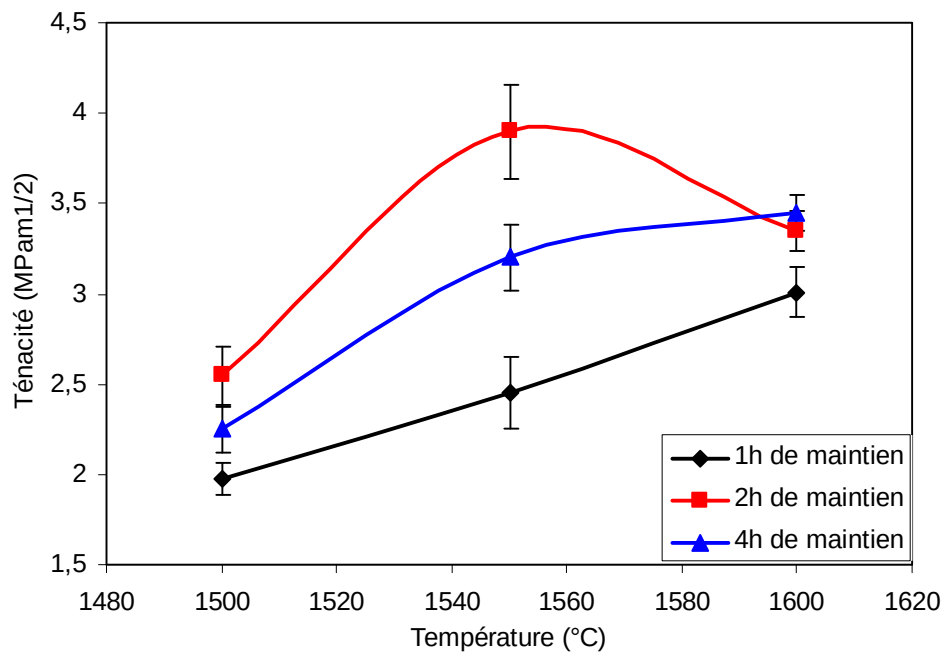


Figure 7.15 : Evolution de la ténacité en fonction des conditions d'élaboration (température de frittage et temps de maintien).

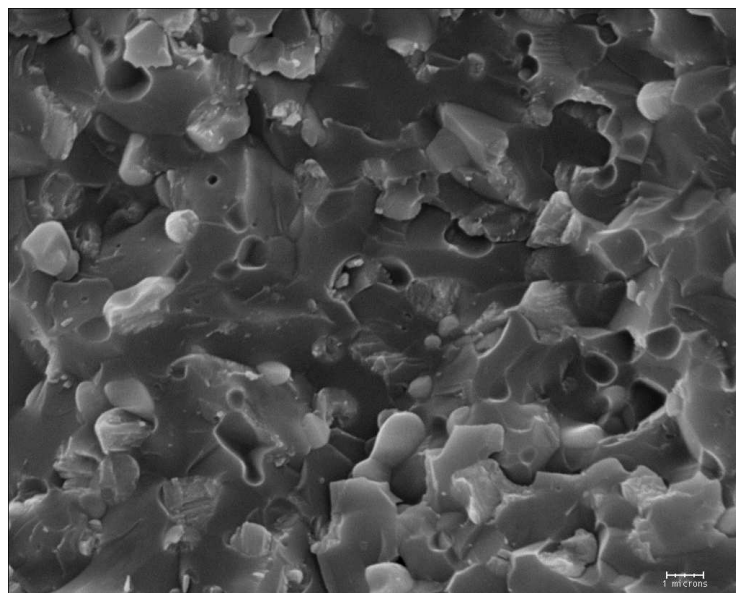


Figure 7.16 : micrographies des faciès de rupture d'un échantillon fritté à 1600°C pendant 2 h.

7.6.7- Observations microstructurales des microfissures

Une fissure créée par indentation, a été observée en microscopie à balayage (figure 7.17) sur un échantillon fritté 1600°C pendant 4 heures, montre que la propagation des fissures est « mixtes » intragranulaire et intergranulaire. On constate bien que la fissure se propage, de la même façon, dans les grains de mullite et les grains de la zircone. On note une bonne cohésion entre les grains de mullite et les grains de zircone.

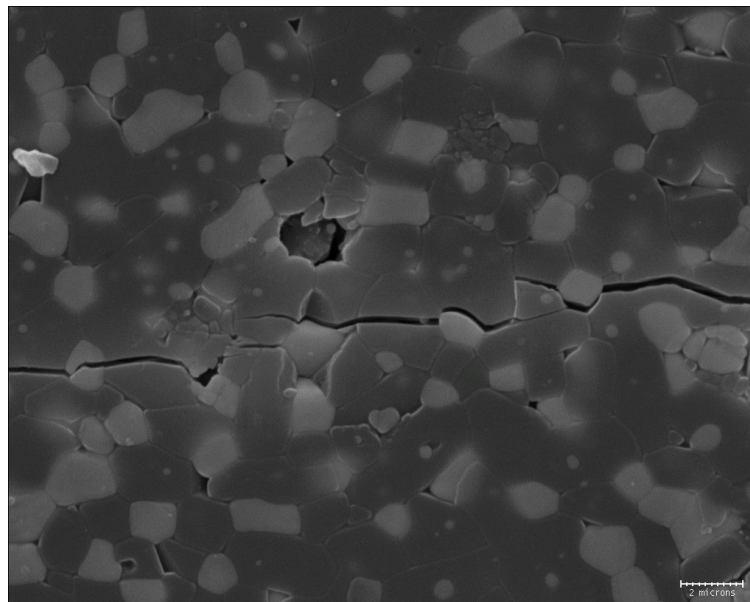
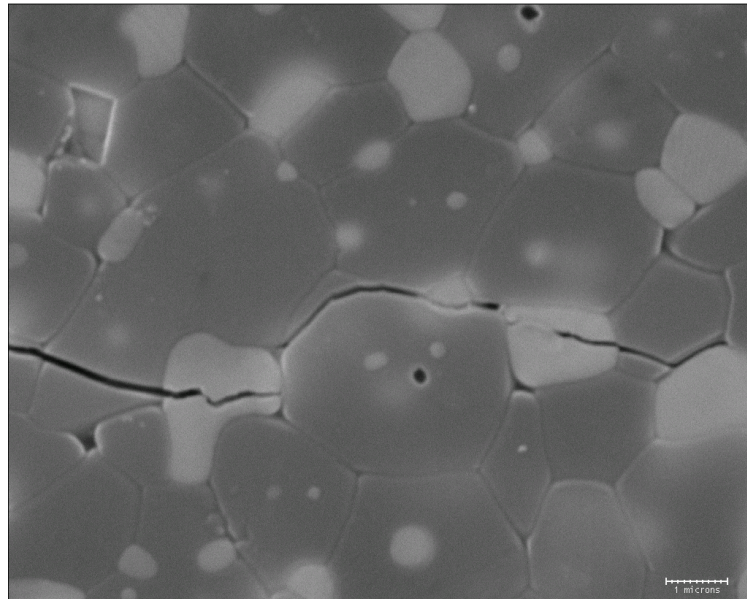


Figure 7.17 : Microfissures après indentation Vickers, obtenus après frittage à 1600 durant 4 h et retour à température ambiante.

Conclusion générale

A travers cette étude, nous avons voulu substituer l'alumine- α par la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ pour élaborer, par frittage réactif, un composite à dispersoïdes mullite-zircone et d'abaisser ainsi la température de la réaction et du frittage.

Dans un premier temps, nous avons étudié la poudre de départ (gibbsite) pour mieux comprendre ses transformations de phases. Nous avons montré, par analyse thermogravimétrique, que le problème de fissuration des échantillons élaborés à partir de la gibbsite est directement lié au dégagement brutal d'eau de structure.

Dans un deuxième temps, nous avons substitué la poudre de gibbsite par une gibbsite partiellement déshydratée (Boehmite : AlOOH). Dans ce cas, aucune fissuration n'a été observée. Par conséquent, la poudre de boehmite a été employée comme précurseur pour élaborer le composite mullite-zircone.

Les principales conclusions auxquelles a abouti cette étude peuvent être résumées comme suit :

1) Poudres de départ :

Nous avons trouvé une bonne diminution de la taille des grains après 3h de broyage par attrition. Les courbes dilatométriques ont montré une densification totale au-delà de 1600°C dans le cas de la gibbsite broyée (densité relative de 97%). La gibbsite brute (grosses particules) se transforme en Boehmite, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Par contre, la gibbsite broyée (petites particules) se transforme en boehmite et phase Chi. L'analyse microstructurales des échantillons frittés à 1600°C montre la présence de fissures au sein des pastilles.

2) Mélange (gibbsite + zircon) :

Les échantillons élaborés à partir de mélanges de gibbsite et du zircon, durant un cycle thermique mené jusqu'à 1600°C (avec 300°C/h) sous une atmosphère dynamique d'air, sont essentiellement caractérisés par:

- Une transformation de phase du trihydrate en monohydrate à partir de 230°C ;
- Un début de retrait vers 1050°C qu'on peut assigner à la formation de zones de raccordement entre les granules de la poudre;

- L'apparition d'un gonflement vers 1180°C qui est liée à la transformation des alumines de transition en alumine- α ;
- Le retrait des échantillons reprend d'une façon notable par suite de la mise en jeu des mécanismes de frittage.

Les essais de diffractométrie ont montré que la formation du composite mullite-zircone a lieu au delà de 1450°C. La structure des échantillons obtenus est biphasée. Elle est constituée des gros grains de mullite de forme irrégulière et de particules fines de zircone de formes arrondies et sphériques dispersées au sein de la matrice mullitique.

3) Mélange (Alumines + zircon) :

L'étude du frittage des mélanges de poudres (Alumines + zircon) nous a permis d'évaluer l'aptitude au frittage et de définir les conditions optimales. Nous avons utilisé les différentes phases d'alumine comme poudres de départ telles que: la boehmite (AlOOH), la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, les phases $(\delta+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ et la phase la plus stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les résultats obtenus montrent la présence de plusieurs phénomènes:

- La réhydratation de la boehmite après contact avec de l'eau ;
- La présence de deux gonflements néfastes vers 1350 et 1500°C ;
- La densité apparente évolue de la même façon pour tous les échantillons
- Enfin, les microstructures sont composées par des grains irréguliers de mullite et de grains arrondis de zircone intra/intergranulaire dispersés dans la matrice.

4) Mélange (X% boehmite + Y% zircon) :

Nous avons élaboré des composites Zircon-Mullite, Zircon-Mullite-Zircone, Mullite-Zircone et Alumine-mullite-zircone à partir des différents pourcentages de boehmite et de zircon. Les courbes dilatométriques ont montré un retrait des pastilles variant non seulement avec la température mais aussi avec les différents pourcentages de boehmite et de zircon. Le retrait a été évalué à 15% pour 10% de boehmite et dépasse les 25% pour 90% de cette poudre de départ. Les essais de DRX ont montré que à partir de 1500°C il y'a formation complète des composites MZ, AMZ, ZSM et ZSMZ selon les taux de zircon et d'alumine. En plus de la composition stoechiométrique, l'excès de boehmite ou de zircon dans le mélange se trouve dans les frittés soit sous forme d'alumine alpha ou de zircon.

5) Caractérisation du composite mullite-zircone

Nous avons étudié l'influence de l'atmosphère de frittage sur le premier gonflement apparaissant à 1350°C. La présence d'une transformation de phase ($\theta \rightarrow \alpha$) provoque la décomposition du zircon, l'apparition de la phase vitreuse est à l'origine de ce gonflement parasite.

Les résultats des essais mécaniques ont montré une grande corrélation avec les conditions d'élaboration. Un frittage de 2h à 1550°C conduit à l'obtention d'un composite présentant des propriétés mécaniques optimale (σ_f , K_{IC} , E ,...).

Bibliographie

- [Alde 85] P. ALDEBERT and J.P. TRAVERSE, « Structure and ionic mobility of zirconia at high temperature », *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [1] (1985) 34-40.
- [Agni 92] Y. Agniel, « Rôle des Propriétés des Granules pour la Fabrication de Pièces de Poudres Céramiques Granulées sans Défaut de Compaction », Thèse Doctorat, INSA de Lyon, France, (1992).
- [Aksa 75] I. A. Aksay and J. A. Pask, "Stable and metastable equilibrium in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 58, N° 11-12 (1975) pp. 507-512.
- [Aras 82] H. ARASHI and M. ISHIGAME, « Raman spectroscopic studies of the polymorphism in ZrO_2 at high pressure », *Phys. Stat. Sol. A*, 71 (1982) 313-318.
- [Aras 90] H. ARASHI, T. YAGI, S. AKIMOTO, Y. KUDOH, « New high-pressure phase of ZrO_2 above 35 Gpa », *Phys. Rev. B*, 41 [7] (1990) 4309-4313 .
- [Arth 55] G. Arthur, Porosity and permeability changes during the sintering of copper powder, *J. Inst. Met.*, (1954-1955), n° 83, p. 329-336.
- [Bach 87] BACH, J. P. Elaboration et caractérisation de composites céramiques alumine-zircone préparés à partir de différents précurseurs. Thèse Doctorat, INSA de Lyon et E. N. S. M. S. E., (1987), 177 P.
- [Badk 76] BADKAR, P. A.; BAILET, J. E. The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina. *J. Mater. Sci.*, (1976), Vol 11, P; 1794-1806.
- [Bae 97] S. I. Bae, S. Baik, "Abnormal grain growth of alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80 [5], pp. 1149-1156 (1997).
- [Bakl 97] S. Baklouti, T. Chartier, J. F. Baumard, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [8] (1997) 1992-1996.
- [Bern 90] C. Bernard, "Les aluminés et leurs applications", Aluminium Pechiney, Ed. Techno-Nathan (1990).
- [Berr 90] Y. Berriche, « Frottement et usure du composite Aluminalon ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON}$) influence de dispersion d'ajouts de BN, Y_2O_3 , SiC », Thèse de Doctorat, INSA de Lyon 1990, P. 3.
- [Bloc 85] S. BLOCK, J.A.H. DA JORNADA and G.J. PIERMARINI, « Pressure-temperature phase diagram of zirconia », *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [9] (1985) 497-499.
- [Boch 85] Boch P., Giry J. P., « Preparations and properties of reaction sintered Mullite ZrO_2 ceramics », *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 71, p 39-48 (1985).

- [Boch 87] Boch P. et Giry J. P., "Preparation of zirconia-millite ceramics by reaction sinrering", High Technology Ceramics, Materials Science Monographs 38, Elsevier Edit. (1987).
- [Boch 01] P. BOCH, « Matériaux et processus céramiques », Hermes Science Europe Ltd, (2001).
- [Boch 82] P. Boch, G. Fantozzi, G. Orange, Rev. Int. htes temp. Réfract. 19, 119-157, (1982).
- [Bois 01] J. P. Boisvert, J. Persello, J. C. Castaing, B. Cabane, Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 178 (2001) 187-198.
- [Boyn 66] Boynton R. S, « Chemistry and technology of Lime and Limestone », John Willy & Sons, p.p 287-290 (1966).
- [Boys 91] H. BOYSEN, F. FREY and T. VOGT, «Neutron powder investigation of the tetragonal to monoclinic phase transformation in undoped zirconia », Acta Cryst. B 47 (1991) 881-886.
- [Bout 71] P. Boutin, « L'alumine et son utilisation en chirurgie de la hanche », Press Med., 79, 14, (1971).
- [Bout 81] P. Boutin et al, « Le frottement alumine-alumine en chirurgie de la hanche », Revue de chirurgie, Orthopédie 87, (1981).
- [Bouv 00] P. Bouvier, E. Djurado, G. Lucazeau, T. Le Bihan, « High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia », Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter (18, 1978) 62 (2000) P 8731-8737.
- [Brem 98] K. E. Bremmell, G. J. Jameson, S. Biggs, Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 139 (1998) 199-211.
- [Budn 56] P. P. Budnikov and A. A. Litvakovskii, "Study of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ", *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* Vol. 106 (1956): pp. 267-270.
- [Brui 97] P. J. Bruinsma, Y. Wang, X. S. Li, J. Liu, P. A. Smith, and B. C. Bunker, "Rheological and solid-liquid separation properties of bimodal suspensions of colloidal gibbsite an boehmite", *J. Colloid and Interface Scvience*, 192 (1997) pp. 16-25.
- [Came 77] W. E. Cameron, *Amer. Min.* 62 (1977) pp. 747.
- [Cao 00] X. Q. Cao, R. Vassen, S. Schwartz, W. jungen, F. Tietz, D. Stöever, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 2433-2439.
- [Carb 97] X. Carbonneau, "Etude des propriétés thermomécaniques de mullite-zircone et de zircon", Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (1997) P. 43.
- [Case 02] J. M. Cases, F. Villie ´ras, L. J. Michot, J. L. Bersillon, Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 205 (2002) 85-99.

- [Cher 89] Chermant J. L, "Les Céramiques Thermomécaniques", Press du CNRS, p.p 20-40 (1989).
- [Chia 01] Chiang Chye Yong and Jhon Wang, « Mechanical-Activation-Triggered Gibbsite-to-Boehmite Transition and Activation-Derived Alumina Powders », J. Am. Ceram. Soc., 84 [6] 1225-1230 (2001).
- [Clau 87] N. Claussen, « Renforcement des céramiques par transformation (céramique à dispersoin) », 2^{ème} conférence franco-allemande sur les céramiques techniques, Aix la Chapelle 4-6 mars (1987).
- [Clau 81] N. Claussen, M. Rhule, "Science and technology of zirconia", Heuer (A. H) Edit. The Am. Ceram. Soc., (1981) P 137-167.
- [Clau 80] Claussen N., Jahn J., "Mechanical properties of sintered, in situ reacted mullite-zirconia composites", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 63, N° 3-4, p 228-229 (1980).
- [Clau 80] N. Claussen, G. Petzow, Energy and ceramic, Materials Sciencemonographs, 6, P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam, (1980) P 692-705.
- [Clau 78] N. Claussen, J. Jahn, J. Am. Ceram. Soc., 61 (1978) P 49-95.
- [Clau 77-a] N. Claussen, Ber. Dent. Keram. Ges, 54 (1977) P 420-423.
- [Clau 77-b] N. Claussen, J. Steeb, R. F. Pabst, Ceram. Bull. Vol. 56 (1977) P 559-562.
- [Clau 76] N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., 59 (1976) P 49-51.
- [Deck 81] R. F. Decker, J. Met. 22, 24-28, (1981).
- [Desc 89] DESCEMOND, M.; et al, "Sinterability of γ phase containing alumina powders. In: Ceramic Powder Proc. Sci., Ed. H. Hausner, G. L. Messing, S. Hirano, Dusseldorf (D): Deutsche Keramische Gelleschaft, (1989), P. 705-712.
- [Desc 91] P. Descamps, S. Sakaguchi, M. Poorteman, F. Cambier, « High temperature characterization of reaction sintered mullite zirconia composites », J. Am. Ceram. Soc. Vol. 74 (10) (1991) P 2476-2481.
- [Desc 91] M. Descamps, « Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxide. Application à l'alumine et à la zircone yttrée », thèse: Institut National "Polytechnique de Grenoble et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France, 328 pages (1991).
- [Di Ru 80] Di Rupo E, M. R. Anseau, J. Mater. Sci. (15) (1980) 114.
- [Dyny 81] DYNYS, F. W.; HALLRAN, J. W. Reactions during milling of aluminium oxide. J. Am. Ceram. Soc., (1981), Vol 64, n° 5, P. C-62-C-63.
- [Epic 91] Epicier T., « Benefits of high-resolution electron microscopy for the structural characterization of mullite », J. Am. Ceram. Soc., 74 (10), p. 2359-2366, (1991).

- [Ebad 00] T. Ebadzadeh, E. Ghasmi: "Influence of starting materials on the reaction sintering of mullite-zirconia composites". J. Mater. Sci. Eng. A. 283 (2000) 289-97.
- [Erha 73] ERHART. H. « Itinéraires géochimiques et cycle géologique de l'aluminium », DOIN, Ed, S. A. (1973), P. 11-16.
- [Evan 77] A. G. Evans, A. H. Heuer, D. L. Porter, Proc. Fourt. Int. Conf. On fracture Waterloo, Canada, Vol. I, 529-556 (1977).
- [Evan 80] A. G. Evans, A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., 63 (1980) P 241-248.
- [Evan 81] A. G. Evans, N. Burlingame, M. Drory, W. M. Kriven, Act. Mat., 29 (1981) P 447-456.
- [FLOC 78] FLOCK, W. M. bayer processed aluminas. In: ceramic processing before firing, Ed. G. Y. Onoda and L. L. Hench, N. Y. : Wiley-Interscience Publication, (1978), p. 85-100.
- [Frey 90] F. FREY and H. BOYSEN, « Neutron powder investigation of the monoclinic to tetragonal phase transformation in undoped zirconia » , Acta Cryst. B 46 (1990) 724-730.
- [Gan 96] B. K. Gan, "Crystallographic Transformation Involved in the Decomposition of Gibbsite to α -Alumina", PhD thesis, Curtin University of Technology (1996). P. 78.
- [Garr 01-a] L. B. Garrido, E. F. Aglietti, "Zircon based ceramics by colloidal processing", Ceram. Int., 27 (2001) pp. 491-499.
- [Garr 01-b] L. B. Garrido, E. F. Aglietti, "Pressure filtration and slip casting of mixed alumina-zircon suspensions", J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) pp. 2259-2266.
- [Garr 01-c] F. Temoche, L. B. Garrido, E. F. Aglietti, "Processing of mullite-zirconia grains for slip cast ceramics", Ceram. Int., 31 (2005) pp. 917-922.
- [Garr 01] L. B. Garrido, E. F. Aglietti, Ceramics international, 27 (2001) 491-499.
- [Garv 72] R. C. Garvie and P. S. Nicholson, J. Amer. Ceram. Soc., 55 (1972) 303.
- [Garz 89] F. GARZAROLLI, P. DEWES, G. MAUSSNER, H.H. BASSO, «Effects of high neutron fluences on microstructure and growth of Zy-4 », Zirconium in the Nuclear Industry : Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, L.F.P. Van Swam, C.M. Eucken, Eds American Society for testing and Materials, Philadelphia, (1989) 641-657.
- [Gavr 99] K. L. Gavrilov, S. J. Bennison, K. R. Mikeska, J. M. Chabala, R. Levi-setti, " Silica and magnesia dopant distributions in alumina by high-resolution scanning secondary ion mass spectrometry, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82 [4], pp. 1001-1008 (1999).
- [Gibe 99] C Bibert, « Influence de l'irradiation et de la présence de lithium sur la nature cristallographique de la zircone dans le cadre de l'étude de la corrosion du zircaloy 4 en milieu réacteur a eau pressurisée », RAPPORT CEA-R-5848 (1999) P. 13.

[Giry 87] Giry J. P., Etude du frittage-réaction alumine-zircon: préparation et propriétés des céramiques zircone-mullite », thèse de l'université de limoges, février 1987.

[Gitz 70] GITZEN, W. H. Alumina as a ceramic matrial colombus (Ohio): The Am. Ceram. Soc, (1970), 253 p.

[Grec 92] M. C. Greca, J. V. Emiliano and A. M. Segadaes, "Revised phase equilibrium relationships in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ", *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 9 (1992): pp. 271-283.

[Grem 02] L. Gremillard, « Relations microstructure-durabilité dans une zircone biomédicale », Thèse Doctorat, INSA de Lyon, France, (2002).

[Guo 97] L. C. Guo, Y. Zhang, N. Ushida, K. Uematsu, J. Eur. Ceram. Soc., 17 (1997) 345-350.

[Gura 87] N. R. Gurak et al., "Properties and Uses of Synthetic Emulsion Polymers as Binders in Advanced Ceramics Processing", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 66, N°. 10, (1987), 1495-1497.

[Hami 96-a] Hamidouche M., Bouaouadja N., Osmani H., Torrecilas R., Fantozzi G., "Thermomechanical behaviour of mullite zirconia composite", *Journal of the European Ceramics Society*, Vol. 35, p. 441-445, (1996).

[Hami 96-b] Hamidouche M., Bouaouadja N., Fantozzi G., « Etude du comportement mécanique à haute température d'une céramique technique de type mullite », 5^{ème} Séminaire National de Mécanique, Boumerdès du 09-11 Décembre 1996, Vol. 2, p. 17-21.

[Hami 97-a] Hamidouche M., Bouaouadja N., Fantozzi G., "Dégradation par trempe à l'eau de céramiques à matrice mullitique", 6ième Séminaire National de mécanique, M'sila 16-18 Février 1997.

[Hami 07] M. Hamidouche, N. Bouaouadja, R. Torrecillas, G. Fantozzi: "Thermomechanical behavior of a zircon-mullite composite", *Ceram Inter*, 33 (2007) 655-662.

[Hami 01] Hamidouche M., « Etude de la résistance au choc thermique, à la fatigue thermique et au fluages des céramiques à base de Mullite et de Zircon », Thèse de doctorat, département OMP, Université FA Sétif, 2001, 150 p.

[Hann 85] R.E. HANN, P.R. SUITCH and J.L. PENTECOST, « Monoclinic Crystal structure of ZrO_2 and HfO_2 from X-ray Powder Diffraction Data », *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [10] (1985) C285-C286.

[Harr 01] R. G. Harris, J. D. Wells, B. B. Johnson, *Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects*, 180 (2001) 131-140.

[Hass 66] D. P. H. Hasselman, "Proposed theory of a dispersion-strengthened glass matrix", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 49 (2) (1966) P 68-72.

- [Heae 81] A. H. Heuer et al, "Science and technology of zirconia", Am. Ceram. Soc. Edit., Colombus (1981).
- [Henn 86] H. W. Hennicke, L. Frassek, "Ceramic materials in the system mullite ZrO_2 ", Journal de Physique, Colloque C1, supplément au N°2, tome 47 (1986) P C1-729-C1-732.
- [Heue 82] A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, M. Rhule: "Stability of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices". J. Am. Ceram. Soc. **65** (1982) 642-50.
- [Hidb 95] P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gaukler, J. Am. Ceram. Soc., 78 [7] (1995) 1775-80.
- [Hira 87] HIRAYAMA T., High temperature characteristics of transition Al_2O_3 powder with ultra-fine spherical particles, Journal of the american ceramic society, 70 [6] (1987) C122-C124.
- [Hoog 96] N. G. Hoogveen, M. A. Cohen Stuart, G. J. fleer, Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 117 (1996) 77-88.
- [Hunt 87] R. J. HUNTER, « Foundations of Colloid Science », Vol. 1, Oxford University press, (1987).
- [Inge 82] R. P. Ingel et al, J. Am. Ceram. Soc., 65 (1982) C108/C109.
- [Ingr 96] V. J. INGRAM-JONES, et al , "Dehydration sequence of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects", J. Mater. Chem., (1996), 6 (1), P. 73-79.
- [Iler 61] ILER, Fibrillar colloidal boehmite; progressive conversion to gamma, theta and alpha aluminas, Journal of the american ceramic society, 44 [12] (1961) 618-624.
- [Jang 00] S. W. JANG, et al, "Mechanical activation effect on the transition of gibbsite to α -alumina", J. Mater. Sci. Lett., 19 (2000), 507-510.
- [Jean 01] J. H. Jean, H. R. Wang, J. Am. Ceram. Soc., 84 [2] (2001) 267-72.
- [Jean 98] J. H. Jean, H. R. Wang, J. Am. Ceram. Soc., 81[6] (1998) 1589-99.
- [Joli 86] Joliet B., Cambier F., Dapra L., Leblud C., Leriche A., « Microstructural and mechanical characterisation of mullite zirconia containing yttria », Journal de Physique, colloque C1, supplément au N° 2, tome 47, P C1-726-C1-728, (1986).
- [Joli 94] J. P. JOLIVET, « de la solution à l'oxyde », CNRS Editions, Paris, (1994).
- [Jora 91] Y. JORAND, « Elaboration et caractérisation de composites dispersoïdes ternaires base alumine-zircone a vocation thermomécanique », Thèse de Doctorat, (INSA de Lyon, GEMPPM), (1991).
- [Joue 90] C. A. JOUENNE, « Traité de céramiques et Matériaux Minéraux », Ed, SEPTIMA, Paris (1990).

- [Kain 67] KAINARSKII, I. S.; et al. Additives for strengthenning casting of water-alumina slips. Translated from: Ogneupory, Vol 5, (1967), P. 36-42.
- [Kamo 80] R. Kamo, M. Brysik, "Utilisation des céramiques dans les moteurs diesels", L'industrie céramique. 577, (1980).
- [Kano 00] J. Kano, S. Saeki, F. Saito, M. Tanjo, S. Yamazaki, " Application of dry grinding to reduction in transformation temperature of aluminum hydroxides", Int. J. Miner. Process. 60 (2000) 91-100.
- [Kanz 85] Kanzaki S., Tabata H., "Sintering and mechanical properties of stoichiométric mullite", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 68, N° 1, C6-C7, (1985).
- [Kear 80] B. H. Kear, E. R. Thompsom, Science 208, 847-856, (1980).
- [Kebb 00] A. Kebbede, J. Parai, A. H. Carim, « Anisotropic grain growth in α -Al₂O₃ with SiO₂ and TiO₂ additions", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83 [11], pp. 2845-2851 (2000).
- [King 75] Kingery W. D, Bowen H. K and Uhlman D. R, "Introduction to Ceramics", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, p.p 540-560 (1975).
- [Kini 94] Kinikoglu S., Marsoglu M., „ Effect of SrO₂ on densification and mechanical properties of reaction sintered mullite zirconia", J. Eur. Ceram. Soc., Vol 14, N° 1, P 45-51 (1994).
- [Kogu 99] T. KOGURE, " Dehydration sequence of gibbsite by Electron-Beam Irradiation in a TEM", J. Am. Ceram. Soc., 82 (3) (1999), P. 716-720.
- [Koll 89] Kollenberg W., Schneider H., "Microhardness of mullite at temperature to 1000°C", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, N° 9, p. 1739-1740 (1989).
- [Koya 96] T. Koyama, S. Hayashi, A. Yasumori, K. Okada, M. Schmucker, and H. Schnieder: "Microstructure and mechanical properties of mullite-zirconia composites prepared from alumina and zircon under various firing conditions". J. Eur. Ceram. Soc. **16** (1996) 231-37.
- [Kris 98] A. Kristofferson, R. Lapasin, C. Galassi, J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998) 2133-21403.
- [Kubo 93] Y. Kubota, S. Yamamoto, T. Mori, H. Yamamura, et T. Mitamura, "Microstructural changes and mechanical properties of mullite-ZrO₂ and mullite-ZrO₂-Al₂O₃ composites prepared using in-situ reaction between synthetic zircon and alumina", J. Ceram. Soc. Jpn, Vol. 101 (11) (1993) PP. 1292-1296.
- [Kubo 94] Y. Kubota, S. Yamamoto, T. Mori, H. Yamamura, et T. Mitamura, "Changes of microstructure and high temperature strength of ceramic composite in the mullite-ZrO₂-Al₂O₃ system using an in-situ reaction between synthetic zircon and alumina", J. Ceram. Soc. Jpn, Vol. 102 (11) (1994) PP. 93-98.
- [Kuma 85] M. KUMAGAI, G. MESSING, "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α -alumina Seeding", J. Am. Ceram. Soc., 68 (9) (1985), P. 500-505.

- [Laar 00] E. Laarz, L. Bergström, J. Eur. Ceram. Soc., 20 (2000) 431-440.
- [Lang 89] F. F. Lange, "Powder processing science and technology for increased reliability", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72 (1) (1989) P 3-15.
- [Lang 82] F. F. Lange, "Transformation toughening", Part I, Journal of Materials Science 17, 225-234 (1982).
- [Lang 82] F. F. Lange, « Transformation toughening », Part III, J. Mater. Sci. 17 (1982) P 240-246.
- [Lee 85] W. E. Lee, K. P. D. Lagerlof, "Structural and electron diffraction data for sapphire (α -Al₂O₃), Journal of electron microscopy technique, 2 (1985) 247-258.
- [Lege 93] J.M. LEGER, « Pressure induced structural phase transitions in zirconia under high pressure », Physical Review B 47 (1993) 14075-83 .
- [Leon 99] Y. K. Leong, Colloid polymer Sciences, 277 (1999) 229-305.
- [Liu 02] Y. Liu, L. Gao, J. Sun, J. Eur. Ceram. Soc., 22 (2002) 863 -71.
- [Loue 03] LOUET, N. « Influence du dopage à la silice ou à l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'évolution microstructurale d'une alumine-alpha ultra pure », Thèse de Doc, INSA de Lyon, (2003).
- [Luck 99] P. F. Luckham et S. Rossi, "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 82, (1999) pp. 43-92.
- [Mall 87] D. Mallinckrodt, Biocéramiques, IIème Conférence franco-allemande sur les céramiques techniques. Aix la chapelle, 4-6 mars (1987).
- [McCU 59] J.D. McCULLOUGH and K.N. TRUEBLOOD, « Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO₂) », Acta Cryst., 12 (1959) 507-511.
- [Mega 43] H. D. MEGAW, Z. Krsttallogr., (1943), 87, P. 185.
- [Melo 85] Melo M. F., Moya J. S., Pena P., De aza S., « Multicomponent toughened ceramic materials obtained by reaction sintering. Part 3: system ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ », J. Mater. Sci., Vol 20, N° 8, P 2711-2718, (1985).
- [Merc 06] J. M. R. Mercury, P. Pena, A. H. De Aza, D. Sheptyakov, X. Turrillas, "On the decomposition of synthetic gibbsite studied by neutron thermodiffraction", J. Am. Ceram. Soc., 89 [12] pp. 3728-3733 (2006).
- [Mira 85] Miranzo P., Pena P., Moya J. S., De aza S., « « Multicomponent toughened ceramic materials obtained by reaction sintering. Part 2: system ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-MgO », J. Mater. Sci., Vol 20, N° 8, P 2702-2710, (1985).
- [Mist 99] W. Mista, J. Wrzyszc, " Rehydration of transition aluminas obtained by flash calcination of gibbsite", Thermochimica Acta 331 (1999) 67-72.

- [Moir 81] A. Moiroux, « L'évolution des moteurs pour l'utilisation es céramiques », Rapport Ecole Centrale de Lyon, mars (1981).
- [More 88] R. Moreno, J. S. Moya, J. Requena, "Slip casting of zircon by using an organic surfactant", *Ceram. Int.* 17 (1988) pp. 37-40.
- [More 88] R. Moreno, J. S. Moya, J. Requena, "Mullite-zirconia composites obtained by slip casting, in: D. Taylor (Ed.)", *Science of Ceramics*, vol. 14, The Institute of ceramics, Stoke-on Trent, (1988) pp. 849-853.
- [Moya 83] J. S. Moya et M. I. Osendi, "Effect of ZrO_2 (ss) in mullite on the sintering and mechanical properties of mullite/ ZrO_2 composites", *J. Mat. Sci. Lett.* Vol. 2 (1983) PP. 599-601.
- [Nies 84] C. W. Nies & G. L. Messing, "Effect of Glass-Transition Teperature of Polyethylene Glycol-Plasticized Polyvinyl Alcohyl on Granule Compaction", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 67, N°. 4, (1984), 301-304.
- [Nies 78] NIESZ, D. E.; BENETT, R. B. Structure and properties of agglomerates, In: *Ceramic processing before firing*, Ed. G. Y. Onoda and L. L. Hench. N. Y.: Wiley-Interscience Publication, (1978), P. 61-73.
- [Oran 85] G. Orange, G. Fantozzi, F. Cambier, C. Leblud, M. R. Anseau, A. Leriche, "High temperature mechanical properties of reaction sintered mullite-zirconia and mullite-alumina-zirconia composites", *J. Mater. Sci.* Vol. 20 (7) (1985) P 2533-2540.
- [Osen 85] M. I. Osendi, P. Miranzo et J. S. Moya, "Solid-solution effects on the fracture toughness of mullite- ZrO_2 composites", *J. Mat. Sci. Lett.* Vol. 4 (1985) PP. 1026-28.
- [Pagl 04] G. Paglia, C. E. Buckley, A. L. Rohl, R. D. Hart, K. Winter, A. J. Studer, B. A. Hunter, and J. V. Hanna, « The boehmite derived γ -alumina system, 1: Structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase, γ' -alumina", *Chemistry of Materials*, 16 (2004) pp. 220-236.
- [Palk 98] V. R. Palkar, D. Thapa, M. S. Multani, S.G. Malgan," Densification of nanostructured alumina assisted by rapid nucleation of α -alumina" *Materials Letters* 39 (1999) 188-195.
- [Park 62] G. A. Parks, R. L. De bruyn, "The zero point of charge of oxides", *J. of Phys. Chem.*, Vol. 66 (1962) P 967-76.
- [Park 00] C. W. Park, D. Y. Yoon, « Effects of SiO_2 , CaO and MgO additions on the grain growth of alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83 [10], pp. 2605-2609 (2000).
- [Pasc 62] P. Pascal, "Nouveau traité de chimie minérale", Tome 6, "L'aluminium", Ed. Masson (1962).
- [Patt 01] A. Patterson, G. Marino, A. Parsiheimi, J. B. Rosenhortu, *Colloid Interface Science*, 228 (2001) 73-81.

- [Pena 83] Pena P., Moya J. S., De aza S., Cardinal E., Cambier F., Leblud C., Anseau M. R., « Effect of magnesia additions on the reactions sintering of Zircon alumina mixtures to produce zirconia toughened mullite », J. Mater. Sci. Let., Vol 2, N° 12, P 772-774, (1983).
- [Pena 85] pena O., Miranzo P., Moya J. S., De aza S., « Multicomponent toughened ceramic materials obtained by reaction sintering. Part 1: system $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ », J. Mater. Sci., Vol 20, N° 6, P 2011-2022, (1985).
- [Petz 83] G. Petzow, J. Lorentz, Umschan, 11,340, (1983).
- [Pina 99] A. Pina , E. Nakache , B. Feret , P. Depraetere, Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 158 (1999) 375–384.
- [Phil 80] PHILIPS, D. S. et al. Precipitation in star sapphire. III Chemical effects accompanying precipitation, Phil. Mag., (1980), Vol 42, p. 417-432.
- [Port 79] D. L. Porter, A. G. Evans, A. H. Heuer, Act. Met., 27 (1979) P 1649-1654.
- [Poul 02] A. POULON-QUINTIN, « Comportment mécanique et microstructure de filament céramiques alumina-zircone pour applications à haute température », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2002).
- [Prab 01] K. Prabhakaran, A. Narayanan, C. Pavithran, J. Eur. Ceram. Soc., 21 (2001) 2873-2878.
- [Proc 83] Prochazka S., Wallace J. S., Claussen N., “Microstructure of sintered Mullite zirconia”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 66, N°8, C-125-C-127 (1983).
- [Qimi 86] Y. Qiming, T. Jia-qi, J. Zheng-guo, “Preparation an properties of zirconia toughened mullite ceramics”, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 69 (3) (1986) P 265-267.
- [Raje 99] M. Rajendran, A.K. Bhattacharya, “ Low-temperature formation of alpha alumina powders from carboxylate and mixed carboxylate precursors” Materials Letters 39 (1999) 188-195.
- [Rama 84] RAMAN, S. V.; et al. « Characterisation and initial sintering of a fine alumina powder. In: Sintering and heterogeneous catalysis” , Vol. 16, Ed. G. C. Kuczynski, A. E. Miller, G. A. Sargent, N. Y.: Plenum press, (1984), P. 253-264.
- [Reyr 89] P. REYRE-DIDIER et H. ZENDER, « Les applications de la zircone à haute température », L’Industrie Céramique, 839 [6] (1989) 449-453.
- [Rice 81] R. W. Rice, Ceram. Metal. Systems, the Am. Ceram. Soc., Edit. 661-70 (1981) P 493-508.
- [Rice 77] R. W. Rice, “Microstructure dependance of mechanical behaviour of ceramics”, in: Treatise on material science and technology, Vol. II. Ed by R. K. Mc Crone, N. Y: Academic Press., (1977) P 199-381.

- [Rodr 85] Rodrigo P. D. D. et Boch P., « High purity mullite ceramics by reaction sintering », *Int. J. High Technology Ceramics*, 1, p. 3-30, (1985).
- [Ross 01] S. Rossignol, C. Kappenstein “ Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina” *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 51-58.
- [Rysh 60] E . RYSHKEWITCH, « Oxide ceramics », Academic Press (1960) 350-397.
- [Saka 93] P. Sakallariou, A. Hassan, R. C. Rowe *Euro. Polym. J.*, 29 [7] (1993) 937-943.
- [Schn 94] Schneider H., “Mullite and mullite ceramics”, Edited by John Willy & Sons, Chichester, p. 250 (1994).
- [Shan 74] D. J. Shanefield, R. E. Mistler, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 53, 416 (1974).
- [Shan 71] D. J. Shanefield, R. E. Mistler, *West Elec. Eng*, april (1971).
- [Shan 76] R.D. SHANNON, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallographica A*, 32 (1976) 751-767.
- [Shi 97] Y. Shi, X. Huang and D. Yan, “Fabrication of hot-pressed zircon ceramics: Mechanical properties and microstructure”, *Ceram Inter.*, 23 (1997) 457-462.
- [Simm 99] J. A. Simms, *Progress in Organic Coatings*, 35 (1999) 205–214.
- [Skoo 88] Skoog A. J., Moore R. E., “Refractory of the past for the future: Mullite and its use a bonding phase”, *Ceram. Bull.*, Vol. 67, N° 7, p. 1180-1185 (1988).
- [Smit 95] P. A. Smith and R. A. Haber, « Effect of particle packing on the filtration and rheology behaviour of extended size distribution of alumina suspension », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 78, N°. 7, (1995), 1737-1744.
- [Smit 65] D.K. SMITH and H.W. NEWLÜRK, « The Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO_2) and its Relation to the Polymorphism of zirconia », *Acta Cryst*, 18 (1965) 983-991.
- [Smit 62] D.K. SMITH and C.F. CLINE, « Verification of existence of cubic zirconia at high temperature », *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 [5] (1962), 249-55.
- [Somi 90] Somiya S., (ed), *Mullite and Mullite Matrix Composites*, *Ceram. Trans.* 6, Am. Ceram. Soc., (1990).
- [Somi 90] Somiya S., Yamamoto N. et Yanagida H., *Advances in Ceramics*, Vol. 24A et B, *Science and Technology of zirconia III*, Am. Ceram. Soc., (1988).
- [Subb 74] E.C. SUBBARAO, H.S. MAITI and K.K. SRIVASTAVA, «Martensitic transformation in zirconia », *Phys. Stat. Sol. A* 21 (1974) 9-40.

[Sund 00] B. R. Sundlof, C. R. Perry, W. M. Carty, Am. Ceram. Soc. Bull., 78 [10] (2000) 67-72.

[Ster 24] O. Stern, Doppelschicht. Z. Electrochem. 30 (1924) 508-516.

[Stoc 60] J. STOCKER, « Contribution à l'étude des propriétés des solutions solides réfractaires à base de zircon et de la stabilisation de la zircon cubique », Thèse de doctorat de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris (1960).

[Teuf 62] G. TEUFER, « The Crystal Structure of Tetragonal Zirconia », Acta Cryst., 15 (1962) 1187.

[Thom 89] Thomas E. et al., "Zircon", Ceramics Bulletin, Vol. 68, N° 5, (1989).

[Torr 97] Torrecillas R., Fantozzi G., Moya J. S., "Thermomechanical behaviour of mullite", Acta Mater., Vol. 45, N° 3, p. 897-906, (1997).

[Torr 93] R. Torrecillas, J. S. Moya, S. DE AZA, H. Gros, G. Fantozzi, " Microstructure and mechanical properties of mullite-zirconia reaction sintered composites", Acta metal. Mater. Vol. 41 (6) (1993) P 1647-1652.

[Torr 90] R. Torrecillas, "Comportement mécanique de mullite et mullite-zircon obtenu par frittage réaction", Thèse de Doctorat Ing. Instituto de ceramica Y Vidrio C. S. I. C. Madrid, (1990) PP. 292.

[Tsuc 00] T. TSUCHIDA, " Hydrothermal synthesis of submicrometer crystals of boehmite", J. Euro. Ceram. Soc., 20 (2000) 1759-1764.

[Vaid 01] S.D. Vaidya, N. V. Thakkar, "Study of phase transformations during hydration of Rho alumina by combined loss on ignition and X-ray diffraction technique" Journal of Physics and Chemistry of Solid 62 (2001) 977-986.

[Visw 03] V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam, M. Balasubramanian, Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures, Ceram. Inter. 29 (2003) 561-571.

[Yen 02] F. S. Yen, J. L. Chang, P. C. Yu, « Relationships between DTA and DIL characteristics of nano-sized alumina powders during θ - to α -phase transformation", J. Crist. Growth, 246 (2002), pp. 90-98.

[Wach 82] J. B. Wchtmn, Am. Cerm. Soc. Bull., 61, 214-220, (1982).

[Wall 81] J. S. Wallace, G. Petzow, and N. Claussen: "Microstructure and property development in situ-reacted mullite-zirconia composites", pp. 436-42 in Advances in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia. Edited by N. Claussen, M. Ruhle, and A. H. Heuer. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1981.

[Wang 00] J. Wang, L. Gao, Ceramics International, 26 (2000) 187-191.

[Weas 77] Weast R. C, Handbook of chemistry and physics, CRC Press, B-85 (1977).

[Webe 62] B.C. WEBER, «Inconsistencies in zirconia literature », J. Am. Ceram. Soc., 45 [12] (1962), 614-615.

[Wefe 87] K. Wefers and C. Misra, "Oxides and Hydroxides of aluminum", Aluminum Company of America, (1987) p.46-47.

[Whit 04] B. WHITTINGTON, D. ILIEVSKI, "determination of the gibbsite dehydration reaction pathway at conditions relevant to Bayer refineries", Chem. Eng. Jour., 98 (2004), P. 89-97.

[Whit 62] E. D. WHITNEY, « Effect of pressure on monoclinic-tetragonal transition of zirconia », J. Am. Ceram. Soc., 45 [12] (1962) 612-613.

[Wie 97] W. C. J. Wei, S. J. Lu, B. K. Yu, J. Eur. Ceram. Soc., 17 (1997) 537-548

[Zogr 86] Zografou C., Von Mallinckrodt D., Schulz P., "Influence of Al precursors on the reaction sintering of zirconia mullite composites", Journal de Phys., Colloque C1, supplément au N° 2, tome 47, P C1-429-C1-433.

