



Elaboration et caractérisation de composites céramiques alumine-zircone préparés à partir de différents précurseurs

Jean-Pierre Bach

► To cite this version:

Jean-Pierre Bach. Elaboration et caractérisation de composites céramiques alumine-zircone préparés à partir de différents précurseurs. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne; INSA de Lyon, 1988. Français. NNT : . tel-01086058

HAL Id: tel-01086058

<https://hal.science/tel-01086058>

Submitted on 24 Nov 2014

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

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

THESE

présentée par

Jean-Pierre BACH

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

en Génie des Matériaux

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE COMPOSITES
CERAMIQUES ALUMINE-ZIRCON PREPARES A PARTIR DE
DIFFERENTS PRECURSEURS**

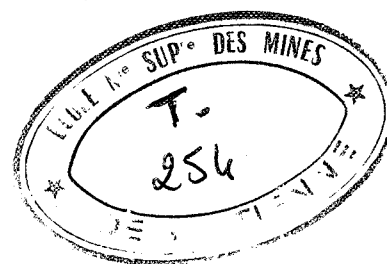
soutenue à SAINT-ETIENNE le 21 Janvier 1988

Composition du jury :

Monsieur	J. LIVAGE	Président
Messieurs	G. FANTOZZI A. ROUSSET	Rapporteurs
Messieurs	J. PHALIPPOU G. PHILIPPONNEAU F. THEVENOT	Examineurs

THESE

présentée par



Jean-Pierre BACH

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

en Génie des Matériaux

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE COMPOSITES
CERAMIQUES ALUMINE-ZIRCON PREPARES A PARTIR DE
DIFFERENTS PRECURSEURS**

soutenue à SAINT-ETIENNE le 21 Janvier 1988

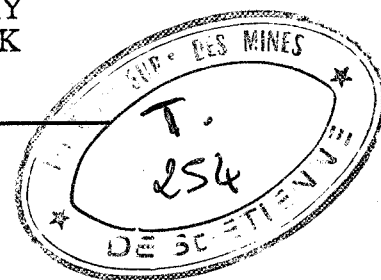
Composition du jury :

Monsieur	J. LIVAGE	Président
Messieurs	G. FANTOZZI A. ROUSSET	Rapporteurs
Messieurs	J. PHALIPPOU G. PHILIPPONNEAU F. THEVENOT	Examineurs

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur :
Directeur des Etudes :
Directeur des Recherches :
Secrétaire Général :

M. Philippe SAINT RAYMOND
M. Jean CHEVALIER
M. François MUDRY
M. J. Claude PLATEK



PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM. COINDE	Alexandre	Economie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
GOUX	Claude	Métallurgie
LE COZE	Jean	Matériaux
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
PERRIN	Michel	Géologie
PEROCHE	Bernard	Informatique
PLA	Jean-Marie	Mathématiques
RIEU	Jean	Mécanique-Résistance des Matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM. LADET	Pierre	Automatique
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEUR DE RECHERCHE

M. LESBATS	Pierre	Métallurgie
------------	--------	-------------

MAITRES DE RECHERCHE

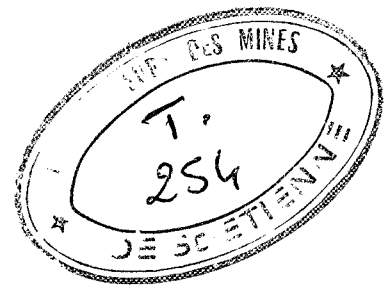
MM. BISCONDI	Michel	Métallurgie
COURNIL	Michel	Chimie
DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
DRIVER	Julian	Matériaux
Mle FOURDEUX	Angeline	Matériaux
MM. GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
GUILHOT	Bernard	Chimie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Génie Electrochimique-Biotechnologie
MONTHEILLET	Franck	Matériaux
THEVENOT	François	Génie des Matériaux
THOMAS	Gérard	Chimie
TRAN MINH	Cahn	Génie Electrochimique-Biotechnologie

PERSONNALITE HABILITEE A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE.

M. MAGNIN	Thierry	Matériaux
-----------	---------	-----------

PROFESSEUR A L'U.E.R. DE SCIENCES DE SAINT-ETIENNE

M. VERGNAUD	Jean-Marie	Chimie des Matériaux
-------------	------------	----------------------



A Michèle,

A Bertrand,

Ce travail a été réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne dans le département Matériaux au sein de l'équipe Céramiques Spéciales dirigée par Monsieur François THEVENOT, Maître de Recherche. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir prodigué ses encouragements et ses précieux conseils pour mener à bien ce travail.

Je suis très honoré que Monsieur LIVAGE, Professeur à l'Université P. et M. Curie de Paris ait accepté de présider ce jury.

Je remercie Messieurs FANTOZZI, Professeur à l'INSA de LYON et ROUSSET, Professeur à l'Université de TOULOUSE d'avoir examiné ce travail et assuré le rôle de rapporteur.

Que Monsieur PHALIPPOU de l'Université de MONTPELLIER reçoive mes remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et sa participation au jury.

Je remercie Monsieur PHILIPPONNEAU Ingénieur de recherche à Aluminium Pechiney, GARDANNE d'avoir voulu faire partie de ce jury.

Je suis reconnaissant à Monsieur Gilles ORANGE, Maître assistant à l'INSA de Lyon pour sa collaboration à l'étude des propriétés mécaniques, dans le cadre du CRRACS.

Je remercie aussi : Monsieur HAUSNER, professeur à l'Université Technique de BERLIN (R.F.A.) de m'avoir accueilli trois mois dans son laboratoire, Monsieur MIRHADI pour son amicale collaboration ainsi que la fondation du "Souvenir du Pont Aérien" pour l'aide matérielle au cours de ce séjour.

Je suis reconnaissant à MM. B. GUILHOT et P. ORLANS pour leur précieuse collaboration.

Au cours de ces quatre années passées au sein de l'équipe Céramiques Spéciales, j'ai beaucoup apprécié l'esprit d'entraide et de camaraderie de tous ses membres, je leur exprime ici une grande amitié.

Je tiens à remercier le personnel de l'Ecole qui a participé à ce travail, plus particulièrement Madame GIBERT pour les analyses chimiques, Monsieur JOUFFREY pour la microscopie électronique, Mademoiselle BARTHOLIN pour ses nombreux services et Messieurs BRAYET et GAULT, techniciens du laboratoire pour leur contribution pratique.

Enfin, je remercie Madame M.C. MATHAIS pour son amicale collaboration et pour le soin apporté à la dactylographie de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	7
I-1 - Définitions	7
I-1-1 - Les solutions colloïdales-sols	7
I-1-2 - Les gels	7
I-1-3 - Procédé sol-gel	8
I-1-4 - Aérogel - Xérogel	8
I-1-5 - Méthodes de synthèse	8
a) - précipitation d'une solution	
b) - hydrolyse et polycondensation de composés organiques	
c) - pyrolyse	
I-1-6 - Vieillissement	9
I-1-7 - Séchage	10
I-2 - L'alumine	10
I-2-1 - Transformation du minerai	10
I-2-2 - Oxydes d'aluminium hydratés	13
I-2-3 - Décomposition thermique des oxydes d'aluminium hydratés....	14
I-2-4 - Structure cristallographique de l'alumine α	15
I-3 - La zirconne	17
I-3-1 - Transformation du minerai	17
I-3-2 - Structure cristallographique	18
I-4 - Mécanismes de renforcement	20
I-4-1 - Transformation de phase sous contrainte	20
I-4-2 - Microfissuration	22

II - METHODES EXPERIMENTALES	33
II-1 - Préparation des poudres	33
II-1-1 - Séchage atomisation	33
II-1-2 - Broyage	33
a) - milieu sec	
b) - milieu aqueux	
II-1-3 - Mélange des poudres : étude des conditions de défloculation	34
a) - potentiel zêta	
b) - sédimentation	
II-2 - Analyse et caractérisation des poudres	36
II-2-1 - Etude cristallographique (R.X.)	36
II-2-2 - Spectroscopie infra-rouge (I.R)	37
II-2-3 - Mesure des surfaces spécifiques	37
II-2-4 - Dosage des ions chlorures	38
II-2-5 - Fluorescence X	38
II-2-6 - Analyse thermique	38
a) différentielle (A.T.D.)	
b) gravimétrique (T.G.)	
II-2-7 - Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)	39
II-3 - Préparation et caractérisation des produits denses	39
II-3-1 - Compression à chaud	39
II-3-2 - Dosage de la quantité de phase monoclinique	42
II-3-3 - Mesure de la densité apparente	42
II-4 - Détermination de la microstructure	43
II-4-1 - Observation	43
II-4-2 - Analyse microstructurale statistique	43
II-5 - Mesure des propriétés mécaniques	44
II-5-1 - Résistance à la rupture en flexion	44
II-5-2 - Mesure de la ténacité à la rupture	44

III - ELABORATION DE COMPOSITES ALUMINE-ZIRCONA A PARTIR DE PRECURSEURS MINERAUX	51
III-1 - Rappels bibliographiques	51
III-2 - Elaboration de poudres d'oxydes à partir d'halogénures métalliques	54
III-2-1 - Synthèse et densification d'une poudre d'alumine	54
III-2-1-1 - Optimisation du cycle d'élaboration	
III-2-1-1-1 - Mode opératoire	
III-2-1-1-2 - Influence des différents paramètres pour la synthèse de l'alumine	
a) - pH de fin de neutralisation	
b) - température de précipitation	
c) - nature du lavage	
d) - nombre de lavages	
e) - séchage	
f) - calcination	
III-2-1-2 - Densification des poudres	
III-2-2 - Elaboration d'un composite alumine-zircone à partir des chlorures d'aluminium et de zirconium	71
III-2-2-1 - Mode opératoire	
III-2-2-2 - Préparation des hydroxydes	
III-2-2-3 - Préparation des oxydes	
III-2-3 - Conclusions	77
III-3 - Mélange de poudres alumine-zircone avec une zircone préparée par réaction en phase gazeuse	77
III-3-1 - Caractérisation des poudres	78
III-3-1-1 - La zircone	
III-3-1-1-1 - Etude de la défloculation	
a) - mesure du potentiel zêta	
b) - analyse granulométrique	
III-3-1-2 - L'alumine	
a) - RC172DBM	
b) - A6Z	

III-3-2 - <i>Elaboration du composite</i>	86
III-3-2-1 - Mise en suspension et mélange des poudres	
III-3-2-2 - Mise en forme des poudres	
III-3-3 - <i>Conclusions</i>	89
IV - ELABORATION DE COMPOSITES ALUMINE-ZIRCON A PARTIR DE PRECURSEURS ORGANIQUES	97
IV-1 - <i>Rappels bibliographiques</i>	97
IV-1-1 - <i>Synthèse d'hydroxydes et d'oxydes d'aluminium</i>	97
IV-1-2 - <i>Elaboration de poudre de zircone ultra-fine</i>	100
IV-1-3 - <i>Densification des oxydes synthétisés à partir de précurseurs organiques</i>	101
IV-2 - <i>Préparation de composites alumine-zircone à partir d'alumine commerciale (BAVER) et d'acétate de zirconium</i>	103
IV-2-1 - <i>Mélange des deux composants</i>	103
IV-2-1-1 - L'alumine	
a) mesure du potentiel zêta	
b) étude de la défloculation par sédigraphie	
IV-2-1-2 - Etude du composé acétate de zirconium	
IV-2-2 - <i>Préparation du composite</i>	107
IV-2-3 - <i>Conclusions</i>	109
IV-3 - <i>Elaboration de composites alumine-zircone à partir d'alcoolates</i> ..	111
IV-3-1 - <i>Hydrolyse</i>	111
IV-3-2 - <i>Calcination</i>	115
IV-3-3 - <i>Caractérisation des oxydes</i>	115
IV-3-4 - <i>Conclusions</i>	118

V - CARACTERISATION DES COMPOSITES ALUMINE-ZIRCONES OBTENUS A PARTIR DE DIFFERENTS PRECURSEURS	125
V-1 - Composites élaborés à partir de chlorures d'aluminium et de zirconium	125
V-1-1 - Résultats	125
V-1-2 - Discussion des résultats	125
V-2 - Composites alumine-zircone élaborés à partir de zircone "par flamme"	133
V-2-1 - Résultats	133
V-2-2 - Discussion des résultats	133
a) - effet de la température de frittage	
b) - nature de l'alumine	
c) - effet de la taille de la zircone avant frittage	
d) - effet de la composition	
V-3 - Composites alumine-zircone élaborés à partir d'acétate de zirconium	162
V-3-1 - Résultats	162
V-3-2 - Discussion des résultats	162
V-3-2-1 - Influence du broyage	
a) le temps	
b) pollution	
V-3-2-2 - Influence de la teneur en zircone	
V-3-2-3 - Influence de la température de frittage	
V-4 - Composites alumine-zircone préparés à partir d'alcoolates	180
V-4-1 - Résultats	180
V-4-2 - Discussion	180
V-5 - Etude comparative des différents matériaux obtenus	190
V-5-1 - Evolution de la taille des grains en fonction de la composition du composite	190
V-5-2 - Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la taille moyenne (d50) des grains	190
a) chlorures	
b) flamme	
c) alcoolates	
d) acétate	

V-5-3 - Evolution des propriétés mécaniques avec la teneur en zircone et avec la quantité de phase quadratique	196
V-5-4 - Evolution des diamètres critiques de transformation	198
V-5-5 - Conclusions	200

CONCLUSIONS	205
-------------------	-----

INTRODUCTION

Les céramiques techniques constituent une classe de matériaux dont les propriétés exceptionnelles (inertie chimique, faible taux d'usure, haute température d'utilisation ...) permettent d'envisager une utilisation croissante dans un proche avenir. Mais le problème de leur fragilité doit être résolu, sinon leur développement restera réduit.

Outre l'optimisation du cycle d'élaboration pour diminuer la taille des défauts critiques, les céramiques composites sont une solution pour améliorer la ténacité à la rupture de ces matériaux. Il existe deux grandes familles de composites : - à fibres
- à dispersoïdes.

Notre étude portera sur cette deuxième grande famille de matériaux : de fait le système alumine-zircone, l'alumine étant la céramique technique la plus utilisée.

Ce composite à dispersoïde, à matrice alumine, contrairement à d'autres du même type (Al_2O_3 -AlON) [1,2] , Al_2O_3 -TiC [3] , ...) présente l'avantage de la transformation du type martensitique de la zircone qui induit différents mécanismes de renforcement. Des travaux précédents ont montré les bonnes propriétés mécaniques de ces matériaux [4,5].

Mais pour bénéficier de cette propriété allotropique de la zircone, il faut que cette seconde phase soit bien dispersée dans la matrice d'alumine et qu'elle ait une taille déterminée. Mais les différents auteurs qui ont étudié les mécanismes de renforcement n'ont pas mis en évidence l'effet d'une taille minimum des particules de zircone sur le renforcement.

Au cours de notre étude, nous nous proposons d'élaborer des composites alumine-zircone possédant les microstructures les plus fines possible, afin d'étudier l'influence de la taille des grains de zircone sur les propriétés mécaniques.

Nous avons synthétisé différentes poudres d'alumine et de zircone, à partir de plusieurs précurseurs organiques et minéraux. Après densification de ces poudres par compression à chaud, nous avons étudié les microstructures et les propriétés mécaniques des composites obtenus.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LAUNAY (D.), ORANGE (G.), GOEURIOT (P.), THEVENOT (F.), FANTOZZI (G.)
Reaction sintering of an Al_2O_3 -AlON composite determination of mechanical properties
J. Mater. Sci. Letters 23, 3, (1984), pp. 890-892.
- [2] GOEURIOT (D.)
Réactivité, frittage sous charge et caractérisation de céramiques dans les systèmes alumine-oxynitride d'aluminium gamma et nitrure de bore
Thèse d'état, Lyon I, n° 87-18, le 11 Juin 1987, 319 pages.
- [3] WAHI (R.P.), ILSCHNER (B.)
Fracture behavior of composites based on Al_2O_3 -TiC
J. Mater. Sci., 15, (1980), pp. 875-885.
- [4] CLAUSSEN (N.)
Transformation toughened ceramics, Ceramics in advanced energy technologies
P. RIEDEL, DORDRECHT (P.B.), (1982), pp. 51-86.
- [5] HOMERIN (P.)
Préparation et caractérisation des matériaux céramiques à base d'alumine renforcés par une dispersion de zircon,
Thèse présentée à l'INSA, Saint-Etienne, le 29 Septembre 1987, n° d'ordre : 87 ISAL 0041, 175 pages.
- [6] TRABELSI (R.)
Influence d'un renforcement par dispersoïde sur les mécanismes d'usure du couple, alumine-acier : approches macroscopiques et structurales.
Thèse, Ecole Centrale de Lyon, 4 Janvier 1988, 210 pages.

CHAPITRE I.

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I-1 - DEFINITIONS

I-1-1 - Les solutions colloïdales-sols

Une solution colloïdale peut être définie comme un système constitué de deux phases dispersées : une liquide et l'autre solide (particules qui ont un diamètre compris entre 10 et 1000 Å) [I-1].

Les sols peuvent être classés suivant leurs natures et leurs propriétés :

- solutions macromoléculaires : les particules sont des molécules géantes formées par l'association de milliers d'atomes.
- sols micellaires : ou colloïdes d'association. Ces molécules ont tendance à former des agrégats de molécules.
- sols minéraux : ils sont formés de particules minérales flottant dans un liquide. Ce sont des microsuspensions obtenues soit par dispersion à l'état massif (broyage), soit par des réactions chimiques pour lesquelles il y a agglomération de l'état moléculaire [I-2].

De nombreux travaux ont montré les différentes synthèses de sols minéraux avec la plupart des métaux de transition notamment aluminium et zirconium [I-3].

Les différents constituants (sable, feldspath, craie ...) des céramiques traditionnelles sont dispersés dans des sols à base d'argile [I-4].

I-1-2 - Les gels

Les méthodes d'obtention des gels sont très diversifiées et les composés biphasés obtenus peuvent avoir les propriétés de l'une ou l'autre phase. De ce fait, il est très difficile de définir un gel.

Néanmoins, plusieurs définitions sont avancées mais ne tiennent souvent pas compte de l'arrangement des molécules. GRAHAM [I-5] utilise le terme de gel pour décrire toute matière coagulée et MATHIEU [I-6] les considère comme des systèmes colloïdaux ayant les propriétés des solides. ILER [I-7] note que c'est un réseau tridimensionnel rigide et cohérent de particules colloïdales.

Nous pensons que les gels que nous avons préparés correspondent à un réseau tridimensionnel de particules avec une phase liquide interstitielle variable.

FLORY [I-8] a établi une classification structurale qui englobe tous les gels minéraux et organiques :

- gels lamellaires ordonnés ;
- réseau de polymères covalents ;
- réseau formé par une agrégation physique de chaînes de polymères ;
- gels particulièrement ordonnés.

I-1-3 - Procédé sol-gel

Conversion d'un sol en gel et du gel en verre ou en céramique.

I-1-4 - Aërogel-Xérogel

Lorsque le solvant d'un gel est évacué dans des conditions hypercritiques, le produit obtenu est un aërogel. Dans le cas contraire, c'est-à-dire quand le solvant est évacué dans des conditions normales un xérogel est obtenu.

I-1-5 - Méthodes de synthèse

L'obtention d'hydroxydes par l'intermédiaire de gel peut se faire suivant trois types de réactions :

a) Précipitation d'une solution :

Il s'agit d'obtenir une phase solide (hydroxyde) à partir d'un sol soluble. Si l'opération se traduit par l'obtention d'une structure monolithique translucide on parle de gélification (cas des solides lyophobes). Généralement il s'agit d'une véritable précipitation qui conduit à une suspension décantant

plus ou moins facilement. Les facteurs d'action sur la précipitation sont principalement le pH, la température et la concentration. Les valeurs de ces paramètres déterminent en majeure partie la structure du produit obtenu.



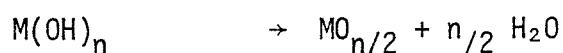
M : ion métallique de valence n.

Par abus de langage, nous parlerons dans ce mémoire de précipitation de gel. Ceci n'est pas rigoureusement exact car il s'agit de suspensions plus ou moins floculées qui ne sont pas véritablement des gels au sens strict du terme.

Un traitement thermique permet la transformation du gel en oxyde.

b) Hydrolyse et polycondensation de composés organiques [I-9]

Cette méthode est basée sur la polymérisation d'un mélange d'alcoolates métalliques $M(OR)_n$ où R est un groupement organique. Une réaction de complexation entre ces alcoolates permet d'obtenir une solution homogène. Un mécanisme de réaction a été proposé où les composés organométalliques s'hydrolysent et se polymérisent par condensation des groupements OH aboutissant à la formation de ponts M - O - M. La vitesse de réaction sera plus lente quand le groupement organique R sera plus grand.



c) Pyrolyse

Les alcoolates subissent une décomposition pyrolithique pour donner des poudres d'oxydes réfractaires de grande pureté.

I-1-6 - Vieillissement

Dans les gels, il existe un phénomène particulier qu'est le vieillissement. La polycondensation des espèces chimiques se poursuit pendant très longtemps lorsque le gel est maintenu dans les "eaux mères". Ce vieillissement peut être accéléré thermiquement [I-10].

I-1-7 - Sèchage

C'est une étape très importante qui conditionne l'aptitude à la densification d'une poudre. L'élimination du solvant doit se produire de "façon douce" pour qu'elle ne fasse pas éclater par son passage violent à l'état gazeux les microcristallites régulières. Le solvant doit pouvoir diffuser vers la surface du grain à l'état liquide ou à basse température.

Lors de l'élimination du solvant, les forces capillaires provoquent l'agglomération des particules. L'intensité de ces liaisons intergranulaires dépend du rayon des pores du gel. En effet d'après la formule de LAPLACE les forces capillaires (ΔP) sont d'autant plus grandes que les rayons des pores (R_1 et R_2) sont petits [I-11] :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

γ étant l'énergie interfaciale du solvant, les forces capillaires diminuent lors d'un changement de solvant.

Si l'agglomération se produit, il se formera des microporosités intergranulaires autour desquelles les cristaux se développeront. Ces intrapores ne s'élimineront que très difficilement lors du frittage et la densité théorique ne sera pas atteinte. Ces microporosités sont dans leur nature différente des pores qui peuvent se former dès 600 à 700°C par diffusion aux points de contact des grains, et qui s'éliminent par un broyage de désagglomération (Figures I-1, I-2).

I-2 - L'ALUMINE [I-12]

I-2-1 - Transformation du minerai

L'élaboration se fait dans la plupart des cas à partir de la bauxite qui est en quantité importante dans la croûte terrestre. Le minerai bauxite contient généralement de 30 à 65 % d'alumine, de 1 à 15 % de SiO_2 et de 10 à 20 % d'eau. Trois étapes principales permettent de transformer le minerai en oxyde d'aluminium :

- précipitation (procédé BAYER ou EXAL)
- calcination
- broyage

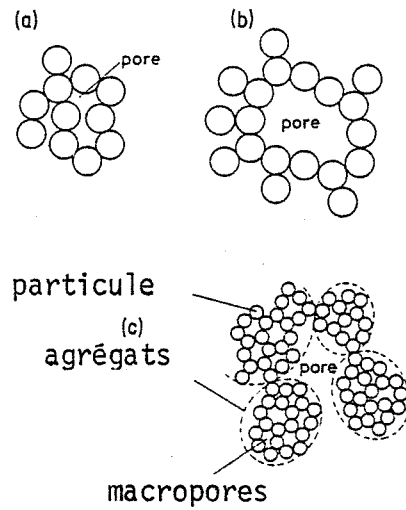


FIGURE I-1 - Différents modèles structuraux de gels séchés
a) agrégats
b) agrégats avec macropores
c) agrégats secondaires de particules primaires
(d'après [I-11])

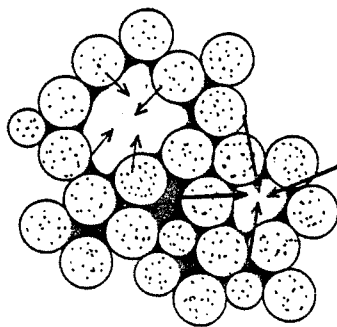
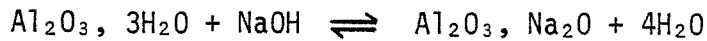
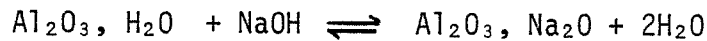


FIGURE I-2 - Forces capillaires au cours du séchage [I-11]

Depuis la fin du siècle dernier c'est le procédé BAYER qui est le plus utilisé. Ce procédé met à profit les propriétés amphotères de l'alumine hydratée qui entraînent des variations de solubilité de cette alumine dans les solutions de soude :



A chaud, la soude très concentrée dissout l'alumine de la bauxite, laissant les diverses impuretés insolubles : par refroidissement et dilution de la solution d'aluminate on précipite partiellement $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. Les eaux de lavage entrent dans le circuit pour diluer les solutions concentrées. Les solutions appauvries en alumine peuvent être concentrées par évaporation et utilisées pour un nouveau cycle.

Jusque dans les années 50, la pureté des aluminés obtenues par ce procédé (99,5 %) était suffisante pour l'élaboration de céramiques (réfractaires, isolateurs électriques). La nécessité de développer des produits avec des performances plus élevées, a conduit les producteurs à affiner les conditions de préparation. Notamment l'étape de précipitation qui détermine le degré de pureté de la poudre. Une précipitation conduit à une quantité importante d'impuretés incluses ou adsorbées. Par une précipitation lente la pureté peut être augmentée jusqu'à 99,7 %.

Le procédé EXAL permet de porter la pureté de ces aluminés jusqu'à 99,98 %. L'hydroxyde d'aluminium produit par le procédé BAYER est attaqué par de l'acide sulfurique et additionné à une quantité définie de sulfate de potassium pour obtenir un sulfate double d'ammonium et d'aluminium hydraté : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 24\text{H}_2\text{O}$ appelé kalinite ou plus couramment ALUN. La cristallisation de l'alun d'ammonium entraîne une purification élevée de l'hydrate d'alumine [I-13].

L'étape de calcination qui a lieu jusqu'à 1200°C permet entre autre la transformation de l'hydroxyde formé en oxyde d'aluminium. Après l'apparition d'une série de phases cristallographiques correspondant aux aluminés de transition - qui sont hygroscopiques et attaquables par les acides - la phase α (corindon) stable à température ambiante apparaît à haute température.

Différents procédés de broyage (boulet, jet d'air, vibration) détruisent les agrégats formés lors de la calcination.

I-2-2 - Oxydes d'aluminium hydratés

L'obtention d'alumine à partir de différents précurseurs conduit à des gels d'hydroxydes. Ce sont des agglomérats de cristaux extrêmement fins d'hydroxydes pouvant retenir de grandes quantités d'eau par adsorption et capillarité [I-14].

Ces aluminés hydratés se composent de quatre principales formes cristallines correspondant à deux degrés d'hydratation. Elles sont désignées différemment selon les pays ou les auteurs.

Formule chimique	Minéralogique	Nomenclature de MABER	Nomenclature de l'ALCOA
$Al_2O_3, 3H_2O$	. Hydrargillite ou Gibbsite . Bayerite	Trihydrate γ	Trihydrate α Trihydrate β
Al_2O_3, H_2O	. Boehmite . Diaspore	Monohydrate γ Monohydrate α	Monohydrate α Monohydrate β

TABEAU I-1 - Classification des aluminés hydratés.

Outre ces quatre hydrates bien cristallisés, il existe aussi deux autres phases :

- la Pseudoboehmite
- la Nordstrandite

La Gibbsite (de structure cristallographique monoclinique) est le constituant principal des bauxites exploitées en Amérique par le procédé BAYER.

.la Bayerite (monoclinique) pure n'est obtenue que pour des conditions de préparation très limitées.

.les Bauxites européennes sont composées essentiellement de bohémite (orthorombique) laquelle est obtenue par cuisson à l'autoclave de la gibbsite ou par neutralisation d'une solution de sel d'aluminium.

.le Diaspore(orthorombique) se trouve souvent mélangé aux oxydes d'autres métaux.

Les autres formes d'oxydes d'aluminium hydratés sont moins courantes et obtenues seulement en laboratoire.

I-2-3 - Décomposition thermique des oxydes d'aluminium hydratés

Les séquences de décomposition thermique ne sont pas encore bien déterminées, car les processus de déshydratation ne sont pas univoques. De plus, les alumines de transition n'ont pas de diffractogrammes de R.X très bien définis. Il existe dans la littérature la description de plusieurs phases dont les diffractogrammes ne se différencient les uns des autres que par la position et l'intensité de certaines raies.

La décomposition des hydrates a été cependant schématisée de la façon suivante par GITZEN [I-12] :

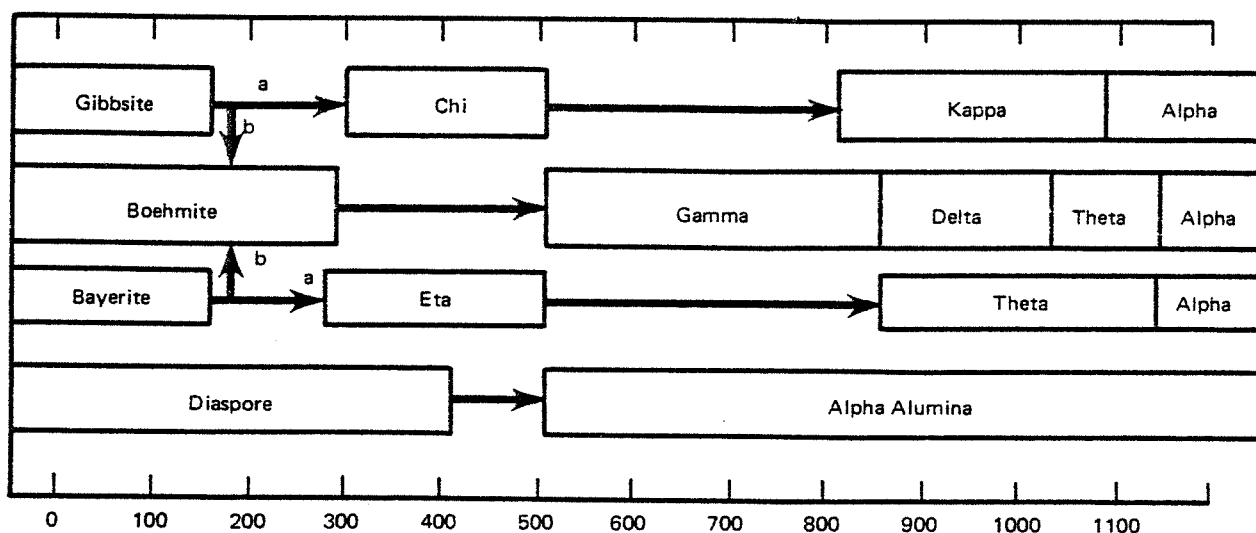


FIGURE I-3 - Séquence de déshydratation dans l'air des oxydes d'aluminium hydratés.

La nature des phases présentes lors de la décomposition dépend non seulement de la nature de l'hydroxyde mais aussi de la taille des cristallites, de la vitesse de chauffe, des impuretés et de la pression de vapeur d'eau. Par exemple sur la figure I-3 le cycle "a" est favorisé par l'humidité, l'alcalinité et une grosse taille des grains (100 μm), tandis que le cycle "b" est favorisé par une faible taille de grains (< 10 μm).

I-2-4 - Structure cristallographique de l'alumine α : [I-15]

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

La structure de l'alumine α est faite d'un assemblage hexagonal compact d'atomes d'oxygène (suivant une périodicité ABAB). Dans cet édifice, les atomes d'aluminium occupent deux sites octaédriques sur trois, le tiers restant étant pris par les sites vacants. Ainsi, il existe entre deux couches d'atomes d'aluminium, une couche d'oxygène de sorte qu'il faut sept couches d'atomes d'oxygène pour représenter la maille structurale du corindon (Figure I-4).

La densité théorique d'une mole d'alumine a été calculée par différents auteurs à partir des paramètres de maille et suivant la relation :

$$\rho_{th} = \frac{4 \sqrt{3} M}{c a^2 N}$$

M : masse moléculaire

N : nombre d'Avogadro

c, a : paramètres de la maille d'alumine.

Auteurs	Années	a_{nm}	c_{nm}	d_{th}
KRONBERG	1957	0,475	1,297	4,01
SWANSON et al.	1960	0,4758	1,2991	3,987
JAN et al.	1960	0,47591	1,29894	3,9862
ROSSI and LAWRENCE	1970	0,4758	1,2990	3,987
PHILLIPS et al.	1980	0,475923	1,299208	3,9851

TABEAU I-2 - Paramètres de maille et densité théorique de l'alumine d'après [I-16].

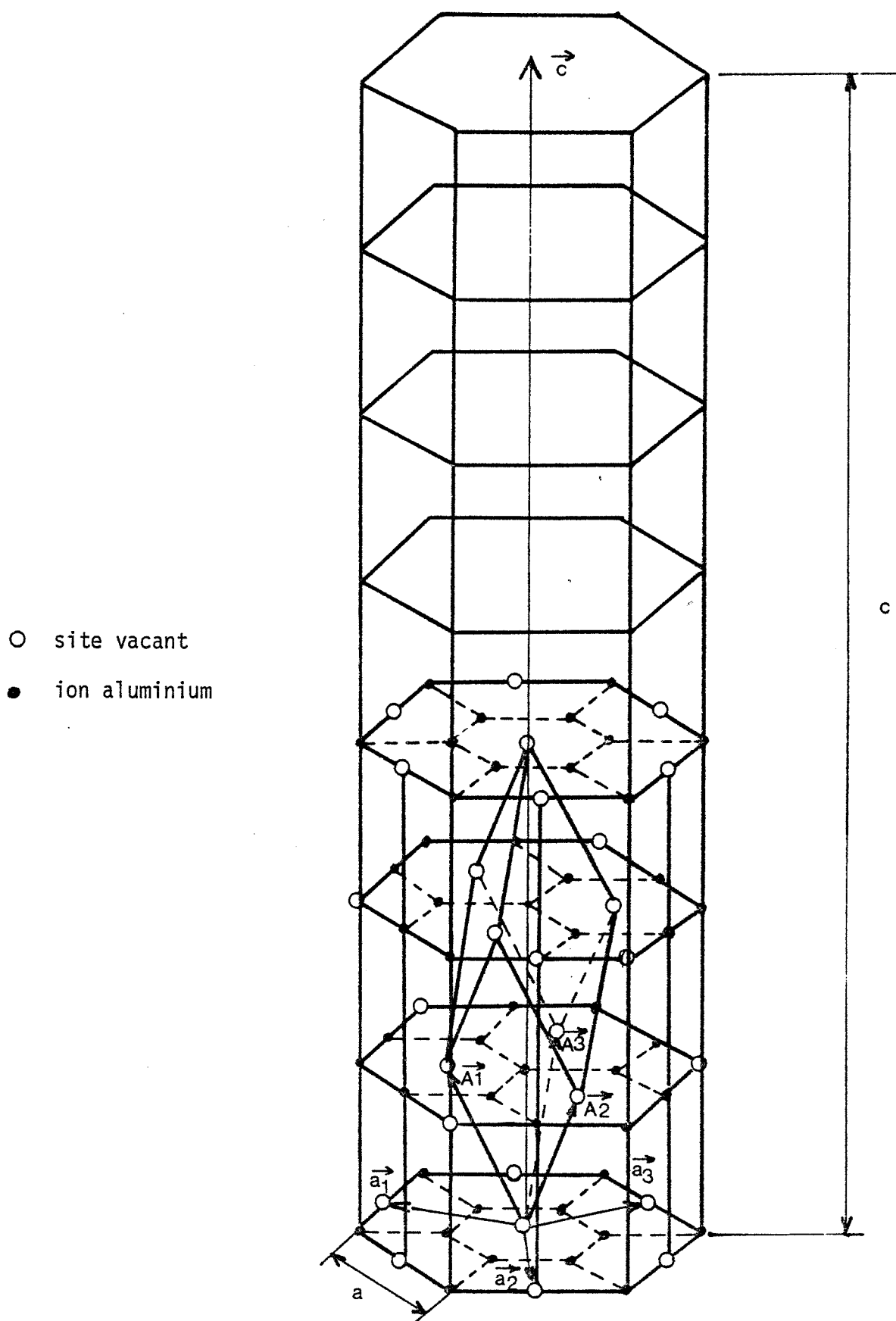


FIGURE I-4 - Maille hexagonale de l'alumine α .

I-3 - LA ZIRCON [I-17]

L'intérêt porté à la zircone est beaucoup plus récent que dans le cas de l'alumine. En effet, il y a quelques années, les seuls domaines d'application étaient la synthèse de zircons totalement stabilisées (propriétés électrolytiques) et l'incorporation de la zircone électrofondue dans des réfractaires. Il n'y avait donc aucun intérêt à produire des poudres ultrafines, frittées et de haute pureté (sans ajout de stabilisant). Depuis 1975, le rôle de la zircone non stabilisée ou partiellement stabilisée dans le renforcement des propriétés mécaniques a été mis en évidence [I-18] et a provoqué l'apparition de telles poudres sur le marché.

I-3-1 - Transformation du minerai

La zircone est synthétisée à partir de deux minerais :

- le zircon qui est un silicate de zirconium (ZrO_2-SiO_2) contenant environ un tiers de silice.
- la baddeleyite comportant de la silice (1 à 2 %), de l'oxyde de titane et de l'oxyde de fer.

La purification de ces minerais a lieu soit par voie chimique, soit à très haute température (plasma).

- Méthodes chimiques :

- Chloration et décomposition thermique : l'attaque du minerai se produit par une chloration en lit fluidisé en présence de carbone à 1200°C.
- Décomposition alcaline : traitement à la soude caustique ou au carbonate de sodium formant un zirconate (Na_2ZrO_3), lequel après hydrolyse peut être calciné soit directement, soit après attaque à l'ammoniaque.
- Fusion en présence de chaux suivie d'un lavage à l'acide chlorhydrique.

- La préparation au plasma concerne uniquement le zircon qui est décomposé et séparé de la silice par un traitement à la soude. La morphologie, la taille des cristallites et le taux d'impuretés incluses ou adsorbées dépend de la méthode de préparation utilisée.

I-3-2 - Structure cristallographique [I-19]

La zircone présente trois variétés allotropiques :

- l'une stable à basse température ($< 1170^{\circ}\text{C}$) cristallise dans le système monoclinique (Figure I-5) ;

ses paramètres cristallins sont : $a = 5,16 \text{ \AA}$, $b = 5,19 \text{ \AA}$, $c = 5,30 \text{ \AA}$ et $\beta = 98,9^{\circ}$,
(densité théorique : $d_{th} = 5,56 \text{ g/cm}^3$)

- la deuxième est stable entre 1170 et 2400°C , cristallise dans la forme quadratique (Figure I-6). Les paramètres de maille sont :

$a = b = 5,09 \text{ \AA}$ et $c = 5,18 \text{ \AA}$ (d_{th} calculée = $6,10 \text{ g/cm}^3$).

- la dernière cristallise dans le système cubique, est du type fluorine et est stable au-dessus de 2400°C jusqu'à la température de fusion (2680°C) ;
 $a = 5,12 \text{ \AA}$ (d_{th} calculée = $6,09 \text{ g/cm}^3$).

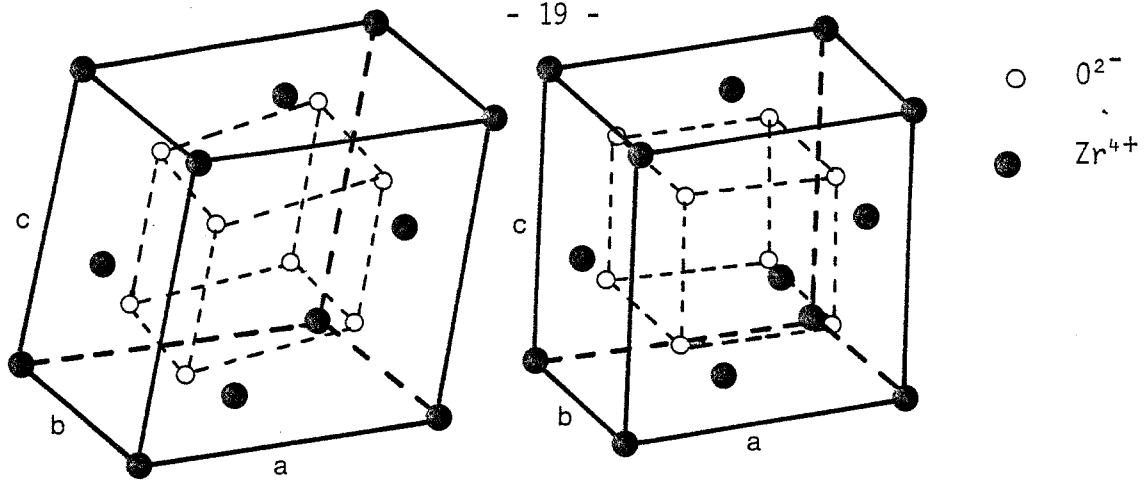
Transformation monoclinique-quadratique :

Cette transformation a fait depuis plusieurs années l'objet de différentes études car elle présente de nombreuses caractéristiques :

- cette transformation réversible comporte un hysteresis au refroidissement : c'est-à-dire que la transformation monoclinique $\rightarrow$ quadratique a lieu au chauffage entre 1000 et 1170°C tandis qu'au refroidissement la transformation débute à 1000°C pour se terminer à 700°C (Figure I-7) [I-20].

- cette transformation est du type martensitique, la quantité de phase transformée est fonction de la température et non du temps de calcination. De plus elle s'effectue sans aucune diffusion d'atomes en dehors de la maille élémentaire. Il s'agit seulement d'un réarrangement de la structure atomique et d'une modification des longueurs de liaison (Figure I-8) [I-21].

- ce changement de structure cristalline s'accompagne d'une augmentation de volume au refroidissement (de 3 à 5%). C'est cet "accident thermique" qui est responsable de la non tenue à la cuisson des pièces en zircone pure. Pour résoudre ce problème, une stabilisation des phases quadratique et cubique est possible par ajout de MgO , CaO et Y_2O_3 qui forme des solutions solides de zircone stabilisée [I-17].



I-5 - Monoclinique

I-6 - Quadratique

FIGURES I-5, I-6 - Structure cristalline de la zircone (d'après [I-19])

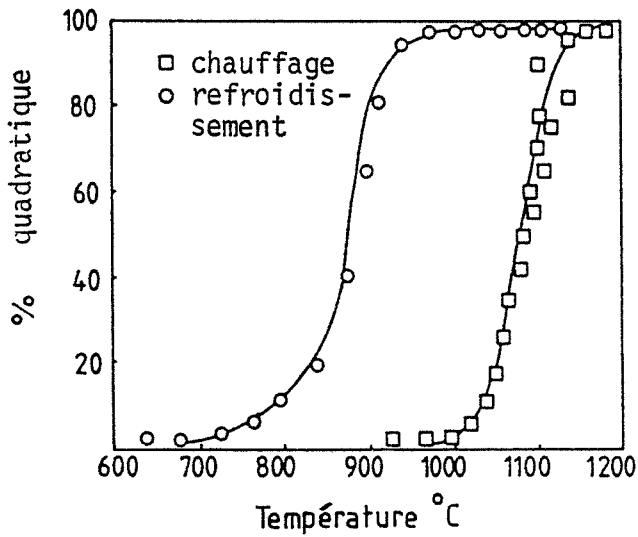


FIGURE I-7 - Transformation monoclinique-quadratique au chauffage et au refroidissement (d'après [I-20]).

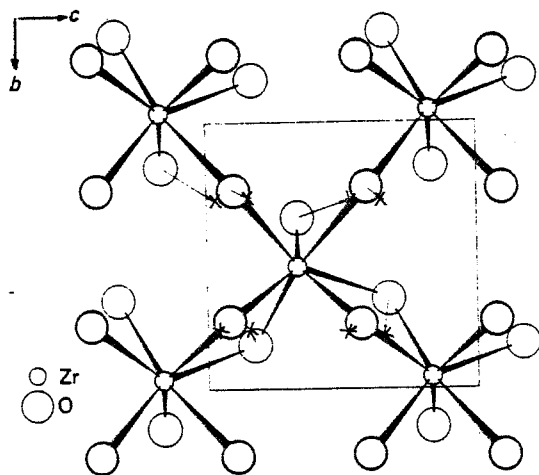


FIGURE I-8 - Structure monoclinique
Couche de groupements ZrO_7 ($x = 1/4$)
projetée sur le plan (100). Les croix
indiquent la position des oxygènes dans
la forme quadratique, les flèches indi-
quent le déplacement probable des atomes
d'oxygène (d'après [I-21]).

I-4 - MECANISMES DE RENFORCEMENT [I-17]

La dispersion de particules de zircone dans une matrice fragile d'alumine permet d'améliorer le comportement mécanique. Ceci grâce à la transformation martensitique de la zircone qui conduit à trois principaux mécanismes de renforcement :

- transformation de phase
- microfissuration
- interaction fissure-particules.

Les deux premiers mécanismes sont spécifiques à la transformation des particules de zircone et ont fait l'objet de différentes théories. Par le troisième type de renforcement il faut entendre les mécanismes de blocage de la fissure ("crack arrest") ou d'encrage ("crack bowing") ainsi que déviation ("crack deflection") et de multiplication des fissures ("crack branching"). Ce dernier type de renforcement est rencontré dans tous les composites à dispersoïdes.

I-4-1 - Transformation de phase sous contrainte

Au refroidissement de la zircone, de 1200°C à la température ambiante la transformation quadratique → monoclinique peut être évitée. Si la zircone est finement divisée ou si une pression est exercée par la matrice les particules de zircone peuvent être maintenues dans une forme quadratique métastable. Les particules peuvent être introduites comme une seconde phase durant l'élaboration, par exemple zircone dans alumine ou, être développées comme une seconde phase par traitement thermique, pendant ou après frittage (PSZ).

Le mécanisme de renforcement est considéré comme résultant des contraintes induites par la transformation des particules sous forme quadratique dans la forme monoclinique. Si une fissure se produit, une zone de contrainte de tension est générée autour du front de fissure. Ces contraintes relâchent les contraintes de la matrice sur les particules de zircone quadratique, et si elles sont suffisantes permettent la transformation en la phase monoclinique (Figure I-9). L'expansion de volume et les contraintes de cisaillement développées grâce à la transformation martensitique exercent sur la matrice des contraintes de compression qui absorbent l'énergie de la fissuration.

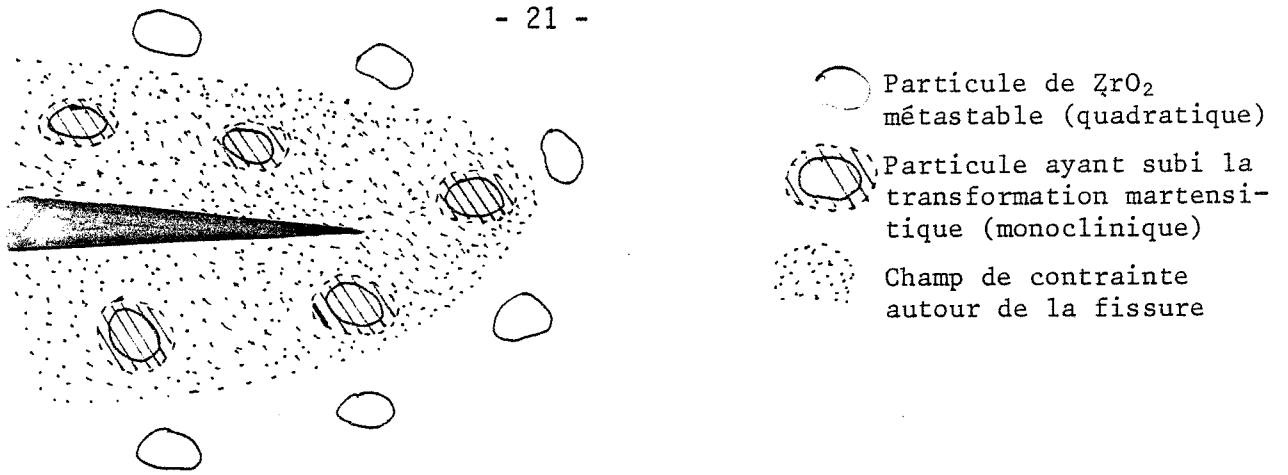


FIGURE I-9 - Transformation de zircon métastable sous le champ de contrainte dû à une fissure.

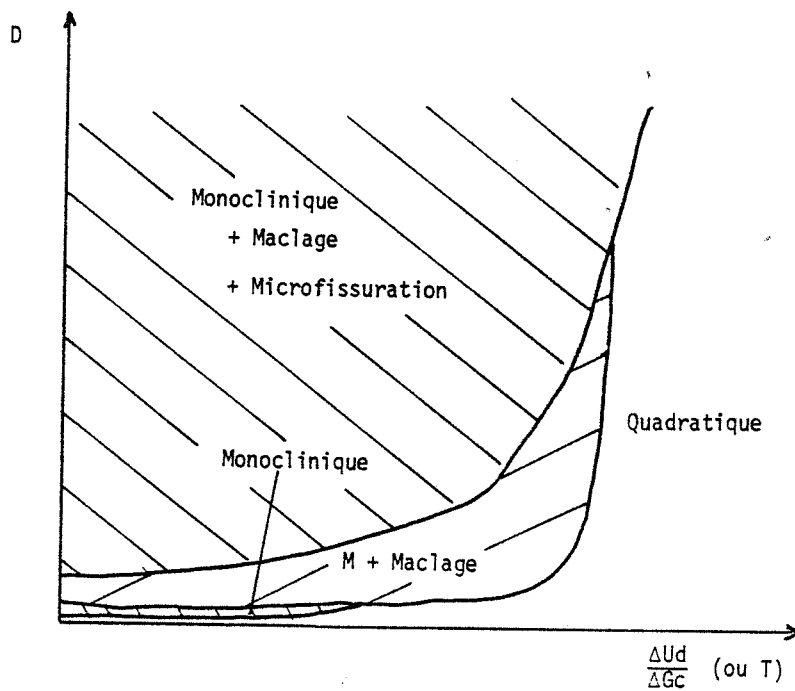


FIGURE I-10 - Analyse de LANGE

Δ_{ud} = variation d'énergie de déformation

Δ_{Gc} = variation d'énergie libre chimique

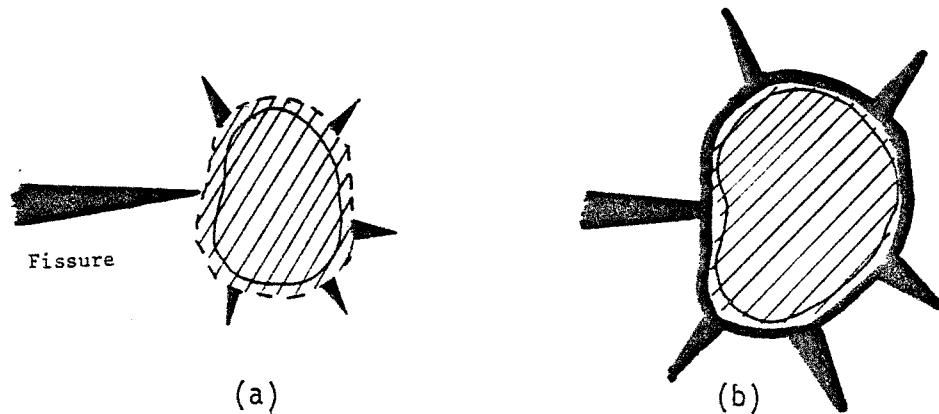


FIGURE I-11 - Transformation martensitique d'un grain de zircon (quadratique en monoclinique entre 1000 et 900°C) avec une expansion de 3 à 5 % en volume, qui développe des microfissures autour des particules (a). Une fissure arrivant dans la particule est déviée ou divisée (b).

Il existe une taille critique des particules de zircon, au-dessus de laquelle elles se transformeront directement au refroidissement (d_c), et une autre au-dessous de laquelle elles resteront à l'état quadratique même sous l'effet des contraintes (d'_c). Ces tailles critiques des particules sont fonction des contraintes exercées par la matrice et de la quantité de zircon présente dans le matériau.

Dans ce type de renforcement, l'augmentation de la ténacité, s'accompagne d'une augmentation de la résistance à la flexion car la taille des défauts critiques n'est pas augmentée.

Différentes approches thermodynamiques ont été effectuées afin de mettre en évidence les paramètres importants pour augmenter la ténacité :

- LANGE [I-22,I-23] a pu obtenir un diagramme de phase indiquant les diverses transformations des particules de zircon en fonction de leurs tailles (Figure I-10). Nous pouvons remarquer que pour obtenir des particules de zircon à l'état quadratique à basse température il est nécessaire d'avoir des petites tailles de grains. D'autre part, les microfissurations ou le maclage ne peuvent être évités que pour les petites tailles de particules. D'après LANGE, la ténacité augmentera avec la quantité de maclage ou de microfissures générées par la transformation de la zircon donc avec la taille des particules.

- EVANS [I-24] fait intervenir dans son développement, explicitement la taille des particules ainsi que la densité de macles, et prévoit une taille optimale pour l'augmentation de ténacité.

- Dans son analyse CLAUSSEN [I-25] montre que pour obtenir une ténacité aussi élevée que possible, il est nécessaire de minimiser la taille des particules, diminuer la largeur de la distribution et la différence de coefficients de dilatation matrice-particule.

I-4-2 - Microfissuration

Lorsque la transformation martensitique se produit au refroidissement, l'augmentation de volume qui en résulte donne naissance à des fissures.

Des contraintes tangentielles sont produites autour de la particule transformée entraînant une microfissuration de la matrice. C'est par leur aptitude à allonger ou dévier, dans un champ de contraintes, le chemin de propagation de la fissure que les microfissures peuvent en absorber ou dissiper l'énergie, augmentant ainsi la ténacité de la céramique (Figure I-11).

Afin d'obtenir le maximum de ténacité, la teneur en zircone doit être optimisée. La ténacité sera améliorée grâce aux microfissures générées par les particules de zircone, mais une augmentation de la taille des défauts critiques fait décroître la résistance à la flexion.

Comme dans le cas de l'autre mécanisme, de nombreuses théories ont tenté de définir les conditions permettant la microfissuration et l'augmentation de la ténacité :

D'après CLAUSSEN [I-25 -I-27], suivant la taille des particules, plusieurs phénomènes peuvent se produire. Les plus grosses particules vont subir la transformation au refroidissement et, si leurs tailles sont supérieures à un diamètre d_c , vont créer une fissuration de la matrice. Le mécanisme d'absorption d'énergie sera alors dû à l'extension de ces microfissures. Quand la taille des particules est inférieure à d_c , la microfissuration n'aura lieu que sous l'effet simultané des contraintes internes et de la contrainte en fond de fissure due à la contrainte appliquée. Dans ces conditions le mécanisme d'absorption est dû à la fois à la nucléation et à l'extension des microfissures. Enfin, quand les particules ont une dimension inférieure à un diamètre d'_c ($d_c > d'_c$) elles restent à l'état quadratique.

L'augmentation de la ténacité varie en fonction de la largeur de la distribution de la zircone. D'après EVANS [I-28] la ténacité augmente quand cette largeur décroît, et le diamètre au-delà duquel la particule de zircone se transforme dépend de l'énergie superficielle, des microfissures, du module élastique, des différences de coefficient de dilatation (matrice-particule) et de la forme des particules.

Pour KREHER et POMPE [I-29] la ténacité est une fonction de la densité des microfissures.

Ces deux mécanismes jouent un rôle effectif sur le renforcement des céramiques alumine-zircone, la prépondérance de l'un par rapport à l'autre étant fonction principalement de la distribution et de la taille des particules de zircone ainsi que de la taille des grains de la matrice (Figure I-12).

Les différentes analyses ne sont pas toutes en accord avec les résultats expérimentaux pour le renforcement par transformation de phase, dans le cas de la microfissuration elles semblent être satisfaisantes. La figure I-13 montre que les résultats expérimentaux de CLAUSSEN sont en accord avec l'analyse de KREHER et POMPE [I-29]. L'extrapolation de cette comparaison permet de penser qu'il est possible d'obtenir des ténacités plus élevées avec des particules plus fines.

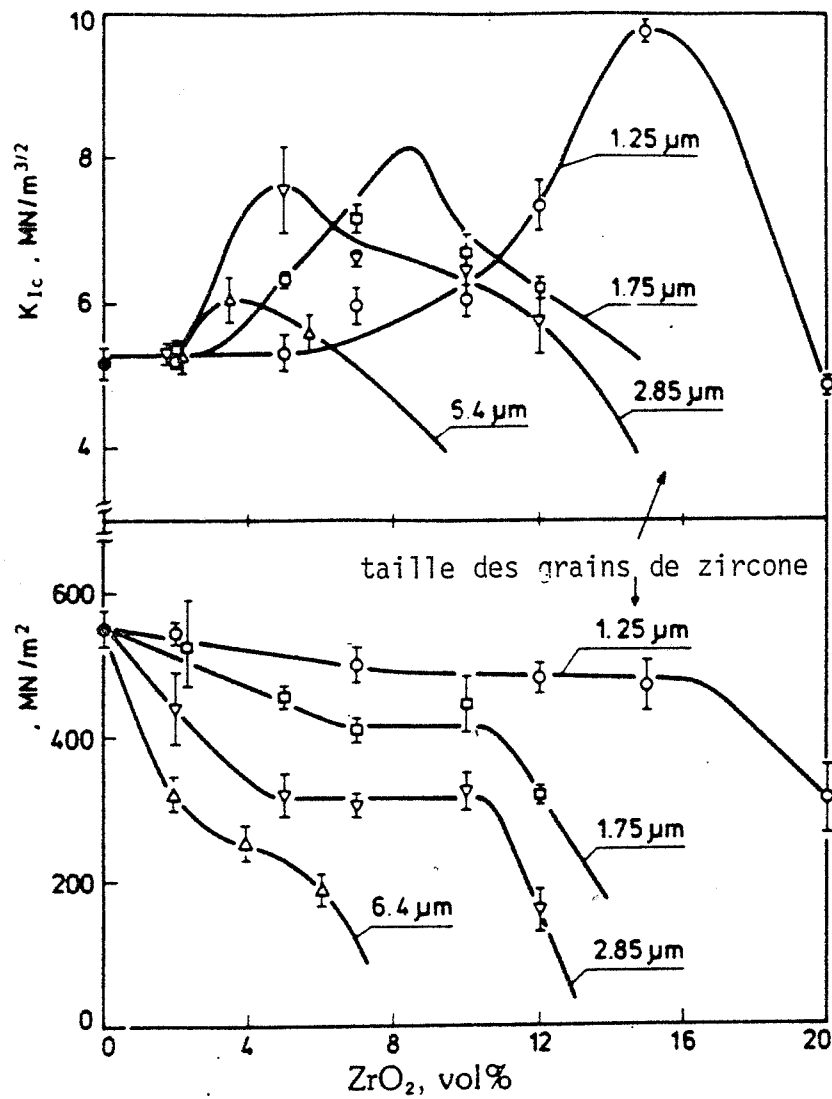


FIGURE I-12 - Ténacité et résistance à la flexion des composites alumine-zircone en fonction de la taille des particules de zircone [I-26].

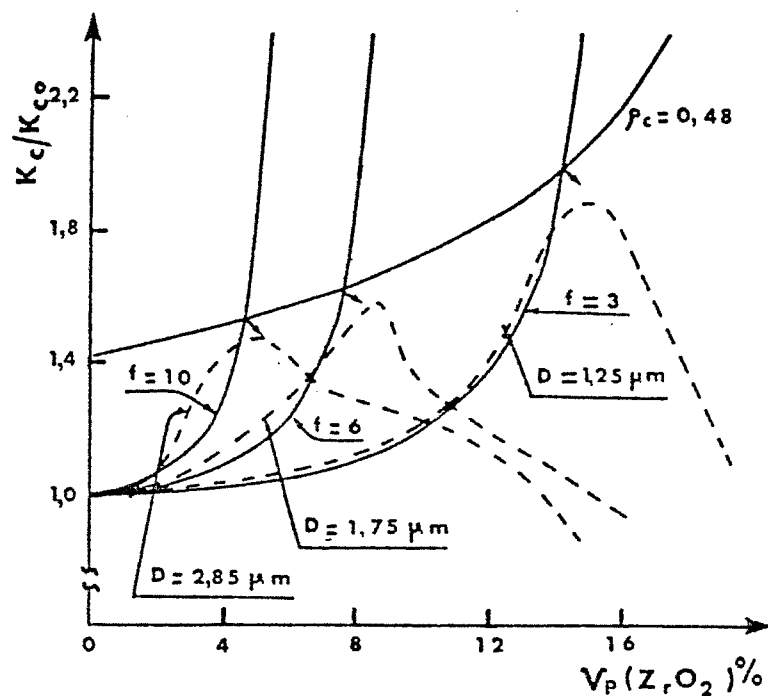


FIGURE I-13 - Comparaison entre les résultats théoriques de KREHER et POMPE (traits pleins) et les résultats expérimentaux de CLAUSSEN (pointillés) pour l'alumine zircone [I-29].

BIBLIOGRAPHIE

- [I-1] DAVIS (J.T.), RIDEAL (E.K.)
Interfacial phenomena,
Acad. Press, London, U.K., (1963), 480 pages.
- [I-2] BONNEMAY (M.)
Les colloïdes, que sais-je ?
P.U.F., Paris, F., (1967), 128 pages.
- [I-3] MATIJEVIK (E.)
Colloïd stability and complex chemistry
J. Colloïd. Interface Sci., 43, (2), (1973), pp. 217-245.
- [I-4] JOUENNE (C.A.)
Traité de céramiques et matériaux minéraux
Septima, Paris, F., (1984), 657 pages.
- [I-5] GRAHAM (T.)
On the properties of silicic acid and other analogous colloïdal substances
J. Chem. Soc., 17, (1864), p. 318-327.
- [I-6] MATHIEU (M.V.)
Contribution à l'étude des gels d'alumine désorganisée
Thèse, Lyon, F., 7 Novembre 1955, n° d'ordre : 214, 85 pages.
- [I-7] ILER (R.K.)
The colloïd chemistry of silica and silicates,
Wiley Interscience Publ., Chichester, U.K., (1979), 892 pages.
- [I-8] FLORY (P.J.)
Universal characteristics of gels,
Faraday Chem. Soc., 57, (1974), pp. 7-18.
- [I-9] YOLDAS (B.E.)
Preparation of glasses and ceramics from metal organic compounds
J. Mater. Sci., 12, (1977), pp. 1203-1208.
- [I-10] PHALIPPOU (J.)
Apport de la chimie des gels dans le domaine des céramiques
Communication journée : Procédés sol-gel en céramique, G.F.C., Paris, F.,
(26 Mai 1987).
- [I-11] ZARZYCKI (J.), PRASSAS (M.), PHALIPPOU (J.)
Synthesis of glasses from gels, the problem of monolithic gels,
J. Mater. Sci., 17, (1982), pp. 3371-3379.

- [I-12] GITZEN (W.H.)
Alumina as a ceramic material
The Am. Ceram. Soc., Ohio, USA, (1970), 253 pages.
- [I-13] BARRAL (R.), TITEUX (M.)
Synthèses industrielles des poudres céramiques ultra-fines de haute pureté : cas de l'alumine et de la zircone
Indus. Ceram., 790, (1), (1985), pp. 49-50.
- [I-14] WEISER (H.B.), MILLIGAN (W.O.)
The constitution of colloidal systems of the hydrous oxide
Chem. Rev., 25, (1), (1939), pp. 1-30.
- [I-15] BUERGER (M.J.)
Elementary crystallography
Wiley and Sons, Inc., New-York, London, Sydney, (1963), 527 pages.
- [I-16] DORE (E.), HUBNER (H.)
Alumina
Springer-Verlag, Berlin, D, (1984)', 329 pages.
- [I-17] STEVENS (R.)
An introduction to zirconia
Magnesium elektron Co, Twickenham, U.K., 113, (1986), 47 pages.
- [I-18] GARVIE (R.C.), HANNINK (R.H.), PASCOE (R.T.)
Ceramic Steel
Nature, 258, (12), (1975), pp. 703-704.
- [I-19] KRIVEN (W.M.), FRASER (W.L.), KENNEDY (S.W.)
The martensite crystallography of tetragonal zirconia
Advanced in Ceramics, 3, A.H. HEUER, C.W. HOBBS
The Am. Ceram. Soc. Columbus , (U.S.A), (1981), pp. 82-97.
- [I-20] WOLTEN (G.M.)
Diffusionless phases transformation in zirconia and hafnia
J. Am. Ceram. Soc., 46, (9), (1963), pp. 418-422.
- [I-21] SMITH (D.K.), NEWKIRK (H.W.)
The crystal structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2
Acta Cryst., 18, (6), (1965), pp. 983-991.
- [I-22] LANGE (F.F.)
Fracture mechanics of ceramics
Plenum Press, New-York, U.S.A., Vol. 4, (1978), pp. 799-819.
- [I-23] LANGE (F.F.)
Transformation Toughening
J. Mater. Sci., 17, (1), (1982), pp. 225-263.
- [I-24] EVANS (A.G.), HEUER (A.H.)
Transformation Toughening in ceramics : Martensitic transformation in crack stress fields
J. Am. Ceram. Soc., 63, (5-6), (1980), pp. 241-248.

- [I-25] CLAUSSEN (N.), RUHLE (M.)
Science and Technology of zirconia, Advance in Ceramics
The Am. Ceram. Soc., Ohio, U.S.A., Vol. 3, (1981), pp. 137-142.
- [I-26] CLAUSSEN (N.), STEEB (J.), PABST (R.F.)
Effect of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics
J. Am. Ceram. Soc., 50, (6), (1977), pp. 559-562.
- [I-27] CLAUSSEN (N.)
Fracture toughness of alumina with an unstabilized zirconia dispersed phase
J. Am. Ceram. Soc., 59, (1-2), (1976), pp. 49-51.
- [I-28] EVANS (A.G.), FABER (K.T.)
Toughening of ceramics by circumferential microcracking
J. Am. Ceram. Soc., 64,(7), (1981), pp. 394-398.
- [I-29] KREHER (W.), POMPE (W.)
Increase fracture toughness of ceramics by energy, dissipative mechanisms
J. Mater. Sci., 16 (2), (1981), pp. 694-706.

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE II
MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

II-1 - PREPARATION DES POUDRES

II-1-1 - Séchage atomisation

Nous avons utilisé un atomiseur de laboratoire DORST du type D 1-3 dont la capacité de vaporisation d'eau est de 1 à 3 litres /h. Cet appareil permet de déshydrater des suspensions aqueuses par pulvérisation de gouttelettes qui sont séchées avant d'atteindre les parois du sécheur par un courant d'air chauffé à 250°C. La poudre sèche est transportée par ce courant d'air, qui est toujours supérieur à 100°C, jusqu'à un séparateur de poussière aérodynamique. Cet appareil produit des agglomérats relativement fins car le temps de parcours d'une gouttelette, qui dépend des dimensions de l'appareil, est court.

II-1-2 - Broyage

Deux types de broyeurs ont été employés :

a) - en milieu sec pour désagglomérer la poudre :

. Broyeur planétaire "FRITSH, pulvérisette S" avec une jarre et des billes en alumine pendant 15 minutes.

. Vibrobroyeur du type "SIEBTECHNIK" ("ou "AUREC") avec un temps beaucoup plus court (1 à 2 min). L'intérieur de ce broyeur est recouvert de téflon.

b) - en milieu aqueux pour réduire la taille des particules :

. Attriteur "NETZSCH type 1-S" avec une suspension contenant au moins 50 % de matière sèche. Les parois du récipient sont recouvertes de P.V.C., le bras qui tourne à une vitesse de 300 tours par min. est en carbure de tungstène et les billes ($\varnothing$ 5 à 7 mm) sont en zircone stabilisée et électrofondue. La jarre d'un volume de 5 litres est refroidie par circulation d'eau et contient 3 litres de billes.

I-1-3 - Mélange de poudres : étude des conditions de défloculation

Les solides mis en suspension dans une solution aqueuse présentent une charge superficielle. Le signe de celle-ci ainsi que l'importance des forces électrostatiques superficielles répulsives entre les particules dans une suspension colloïdale varient avec le pH, la nature et la concentration en dispersant. Des mesures du potentiel zêta, et de la répartition granulométrique des agglomérats (par sédimentation) en fonction du pH nous ont permis de définir les conditions de mise en suspension des poudres d'oxydes.

a) - Potentiel zêta : ξ

La figure II-1 représente la répartition des ions dans la double couche électrochimique :

Autour de la particule solide, négative, les cations s'organisent :

- en une couche monomoléculaire fixe et liée au solide qui se déplace avec la particule si, par un moyen quelconque, on déplace la particule solide par rapport au liquide ou l'inverse.

- en une couche diffuse et mobile.

On appelle potentiel zêta ou potentiel électrocinétique, le potentiel du plan qui sépare la couche fixe de la couche mobile. Ce potentiel conditionne les interactions entre particules et le comportement des suspensions. La stabilité d'une suspension est d'autant plus grande que la valeur absolue du potentiel zêta est grande. Pour éviter la floculation à température ambiante MOORTGAT [II-1] a montré que le potentiel zêta doit être supérieur à 30 mV, ce qui correspond à une énergie électrique supérieure au mouvement Brownien.

Les couches potentiel zêta en fonction du pH ont été établies selon deux types de méthodes :

- E.M.T.A. (Electrophoretic Mass Transfer Analyser)

La technique de mesure est basée sur l'électrophorèse : lorsque l'on crée une différence de potentiel entre les deux électrodes immergées dans la suspension, les particules chargées migrent, soit vers l'intérieur, soit vers l'extérieur de la cellule de mesure, selon la polarité de l'électrode. Après un certain temps, la concentration des particules, à l'intérieur de la cellule, a été modifiée par la migration.

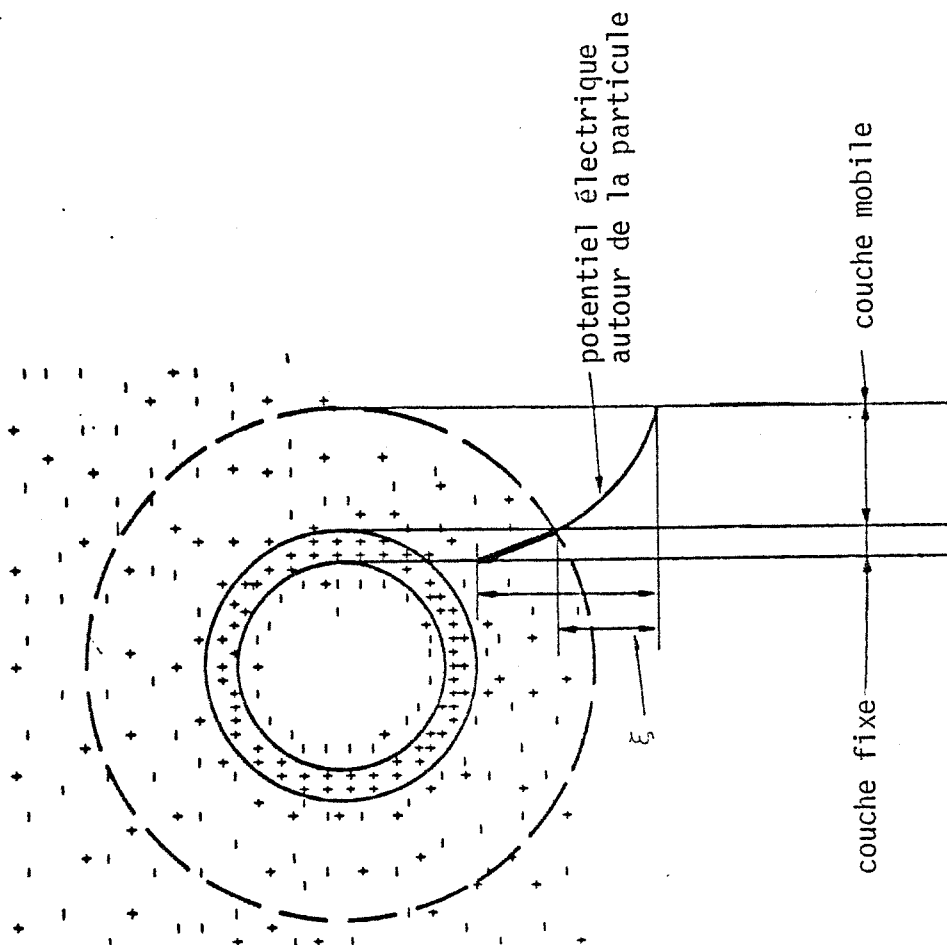


FIGURE II-1 - Répartition ionique dans la double couche électrochimique.

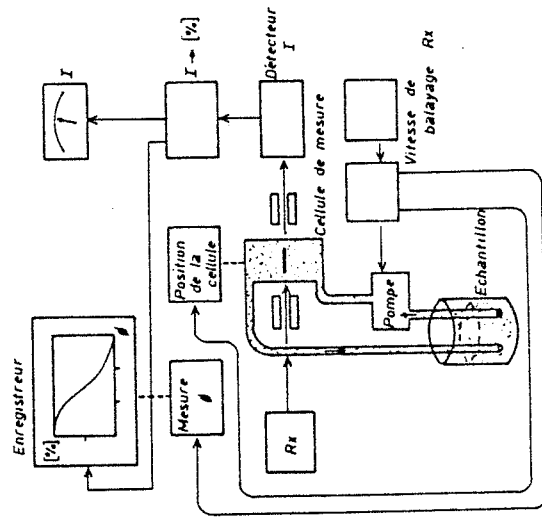


FIGURE II-2 - Schéma de principe du "Sedigraph"

A partir de cette variation de concentration et, connaissant la durée de l'expérience, le courant imposé, la résistance de la solution et la concentration de la matière, on peut déterminer la vitesse électrophorétique des particules et en retirer la valeur du potentiel zêta. Pour que la mesure soit significative, il est nécessaire d'utiliser une grande quantité de poudre.

- Zétamètre de RIDDICK :

Par le même phénomène d'électrophorèse, et suivant le signe de leurs couches électriques, les particules migrent vers l'anode ou vers la cathode. La vitesse moyenne des particules est mesurée en fonction d'une différence de potentiel appliquée. La valeur du potentiel zêta est alors obtenue à l'aide de tables de conversion.

b) - Sédimentation

L'évolution de la dispersion des mélanges de poudres de zircone et d'alumine en solution aqueuse a été suivie en mesurant la distribution granulométrique des particules par sédimentation en utilisant un SEDIGRAPH "Micro-meritics 5000-D" (Figure II-2).

Le SEDIGRAPH utilise le principe de la loi de STOKES [II-2] qui lie la vitesse de sédimentation d'une particule solide dans un liquide, à la taille de cette particule, tenant compte de la densité du solide, de la viscosité et de la densité du liquide. Les concentrations des particules d'une taille donnée sont obtenues en comparant l'intensité d'un faisceau de rayons X avant et après le passage au travers de la cellule, dans laquelle se déroule la sédimentation.

II-2 - ANALYSE ET CARACTERISATION DES POUDRES

II-2-1 - Etude cristallographique (R.X.)

Elle permet l'analyse des phases en présence dans la poudre. Les spectres de diffraction de rayons X sont effectués :

- soit à l'aide d'un diffractomètre à compteur linéaire (SIEMENS D500) couplé à un microordinateur (DIGITAL PDP 11-23) qui pilote le déroulement du spectre, calcule la position des pics, la distance interréticulaire correspondante, leurs intensités surfaciques et leurs hauteurs ; (avec une anticathode de Cu, $\lambda_{Cu K_{\alpha 1}} = 1,5418 \text{ \AA}$)
- soit à l'aide d'un diffractomètre à compteur mobile (C.G.R. Thêta 60) et d'un enregistrement simultané (avec une anticathode de Co : $\lambda_{Co K_{\alpha 1}} = 1,7889 \text{ \AA}$).

II-2-2 - Spectrométrie infra-rouge (I.R.)

L'application de la spectroscopie infra-rouge pour l'identification des composés minéraux est beaucoup moins facile que dans le cas de substances organiques. Néanmoins l'analyse par spectroscopie infra-rouge nous a permis de mettre en évidence l'impureté majeure des gels d'alumine obtenus à partir de chlorure : NH_4Cl qui présente une vibration caractéristique (NH_4^+) pour un nombre d'onde de 1410 cm^{-1} .

Les mesures sont effectuées sur des poudres mélangées à du bromure de potassium (concentration environ 1 %) et pastillées. Le spectrographe infra-rouge "PERKIN ELMER 683" permet de balayer les nombres d'ondes compris entre 4000 et 400 cm^{-1} .

II-2-3 - Mesure des surfaces spécifiques

La mesure des surfaces spécifiques est basée sur la détermination du volume gazeux nécessaire pour former une monocouche de gaz à la surface de l'échantillon.

L'appareil de mesure utilisé "MICROMERITICS 2100 D" utilise le procédé classique d'adsorption en multicouches de gaz à basse température, et les résultats sont traités par la théorie de BRUNAUER, EMMETT et TELLER [II-3]. Ces auteurs ont établi une équation représentative de l'isotherme d'adsorption, relation qui présente une partie linéaire pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 :

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} (P/P_0)$$

où V : volume adsorbé à la pression P

P_0 : pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail

V_m : volume de la monocouche

C : constante liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

Cette relation permet de connaître V_m , et ensuite connaissant σ , surface couverte par la molécule, la surface spécifique est donnée par la relation :

$$S = \frac{\sigma V_m N}{\bar{V}}$$

où $\bar{V}$: volume molaire

N : nombre d'AVOGADRO .

L'étalonnage des volumes morts se fait par introduction d'hélium et les mesures de surface par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide.

II-2-4 - Dosage des ions chlorures

Pour les poudres préparées à partir de chlorure d'aluminium, la quantité d'ions Cl^- est dosée par une méthode potentiométrique. Ceci après attaque de l'hydroxyde par de la soude.

Dans le cas des coprécipitations de chlorures d'aluminium et de zirconium, le dosage des ions Cl^- se fait sur les eaux de lavage et la quantité d'ions Cl^- résiduels dans le gel est déterminée par différence.

II-2-5 - Fluorescence X

Des clichés de fluorescence X (Philips PW 1404) tube Au 5 kV, 5 mA ont été effectués afin de déterminer la teneur en zircone de certains mélanges à partir d'une courbe d'étalonnage.

II-2-6 - Analyse thermique

a) - différentielle (A.T.D.)

L'A.T.D. est basée sur l'étude de la différence de chaleur dégagée ou absorbée par la matière quand elle subit des transformations physiques ou chimiques. Il s'agit d'enregistrer la différence de température entre l'échantillon et un corps neutre de référence qui ne subit aucune modification thermique au cours du chauffage. Dans ces conditions, la courbe enregistrée est une parallèle à l'axe des températures lorsque l'échantillon s'échauffe selon la même loi que le corps de référence. Tout phénomène thermique au sein de l'échantillon, fait naître une différence de température qui atteint son maximum en fin de réaction et s'annule plus ou moins lentement jusqu'à ce que l'équilibre de température soit de nouveau atteint. On enregistre ainsi des pics endothermiques ou exothermiques qui déterminent les départs d'eau, les transformations allotropiques, les précipitations de phases ou encore d'autres phénomènes de changement d'état ou réactionnels.

L'appareillage d'analyse thermique utilisé est un ensemble "PERKIN ELMER" composé de :

- un contrôleur d'analyse thermique "système 7/4" programmable
- un four haute température "D.T.A 1700"
- un enregistreur XY.

La montée en température ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) s'effectue sous balayage d'air. La masse de produit étudiée est comprise entre 50 et 60 mg et le produit de référence est une alumine contenant entièrement la phase α .

b) - gravimétrie (ATG)

Les appareils utilisés permettent l'enregistrement simultané des courbes d'A.T.D., d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermogravimétrique différentielle (TGD). Ils sont du type NETZSCH ou METTLER et fonctionnent suivant le même principe, c'est-à-dire que la thermobalance est à compensation électromagnétique. Le four (Super Kanthal) programmé et régulé permet d'atteindre 1650°C dans un tube laboratoire en alumine. La température est contrôlée au niveau de l'échantillon.

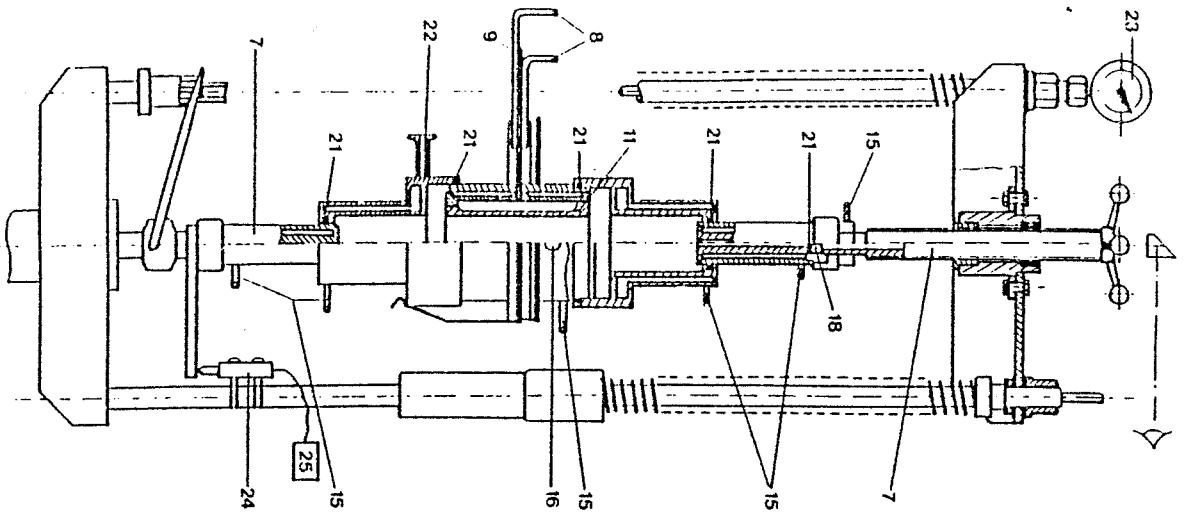
II-2-7 - Microscope Electronique à Balayage (M.E.B.)

Cette observation permet d'apprécier qualitativement la morphologie de la poudre, la taille approximative des agglomérats formés lors du séchage par atomisation. Le microscope à balayage utilisé est du type "JEOL JSM840". Un minimum de poudre est fixé sur un support autocollant qui est ensuite métallisé à l'or à l'aide d'un évaporateur sous vide.

II-3 - PREPARATION ET CARACTERISATION DES PRODUITS DENSES

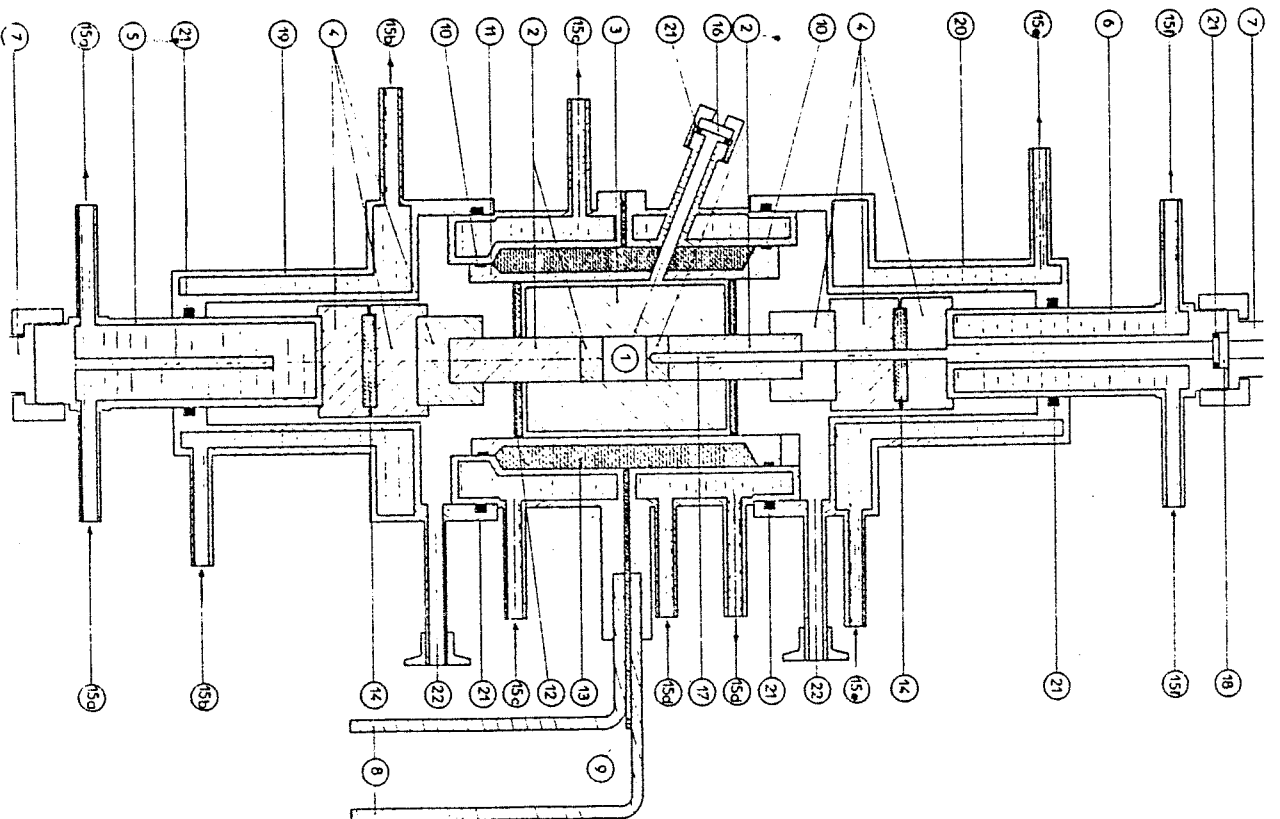
II-3-1 - Compression à chaud

Au cours de notre étude, nous avons densifié toutes les poudres par frittage sous charge en utilisant une presse uniaxiale "DEGUSSA VSP Gr 7/10 - 30 kW" (Figure II-3, II-4). La poussée est obtenue grâce à un système de vérins pneumatiques (force maximale 20 kN). Le réglage de la pression d'admission sur le vérin se fait grâce à un détendeur réglé manuellement.



LÉGENDE :

- 1-Échantillon
- Pièces en graphite à haute température
- 2-Poignons et pastilles intermédiaires
- 3-Matrice
- 4-Cales de centrage
- Pièces en pression
- 5-Piston inférieur
- 6-Piston supérieur
- 7-Transmission de la force (vérin hydraulique en bas et vis de rappel en haut)
- Chauffage et isolation
- 8-Arrivées de courant
- 9-Isolation électrique
- 10-Contact électrique
- 11-Résistor graphite
- 12-Feuille de graphite, isolant thermique
- 13-Feuille de graphite et laine de silice, isolant thermique et électrique
- 14-Plaque d'alumine, isolant thermique et électrique
- 15-Circuits d'eau de refroidissement
- Enceinte et vide
- 16-Hublot de visée pyrométrique radiale
- 17-Percage pour la visée radiale
- 18-Hublot de visée pyrométrique axiale
- 19-Cloche inférieure
- 20-Cloche supérieure
- 21-Joints de vide
- 22-Prises de vide ou de circulation des gaz
- Mesure
- 23-Compensateur (déplacement grossier)
- 24-Capteur de déplacement
- 25-Enregistreur du déplacement



FIGURES II-3 et II-4 - Presse à chaud Degussa.

Le chauffage est assuré par un résistor en graphite permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 2400°C.

L'utilisation du graphite impose l'atmosphère du four : vide primaire ou gaz neutre (N₂ ou Ar) et son alimentation est assurée par des thyristors. Un microordinateur (H.P. 85) commande le programme de température choisi et permet la saisie des données suivantes :

- le retrait de l'échantillon, qui est mesuré par l'intermédiaire d'un capteur de déplacement inductif "IFELEC L50R" équipé d'un module d'alimentation "IFELEC type GDL" placé sur le piston inférieur ;

- la température qui est mesurée au niveau de la surface externe de la matrice de pressage, par visée latérale, à l'aide d'un pyromètre à radiation infra-rouge du type IRCON 22B30 équipé de deux modules d'échelle MODLINE II 9/16 et 15/30 couvrant l'intervalle 900 à 3000°C. C'est à partir de cette mesure que s'effectue la régulation de température. La température peut être mesurée au niveau de l'échantillon par visée axiale, les pistons étant percés jusqu'à 1 mm de la pastille. Cette mesure est ponctuelle et s'effectue à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament. L'écart entre la température mesurée latéralement et axialement est environ 40°C ;

- le vide;
- la pression.

Le microordinateur peut restituer les données sous forme d'évolution en fonction du temps ou bien les traiter et tracer la dérivée de ces phénomènes. Des études cinétiques ont été réalisées sur cette presse [II-4-II-8].

Les échantillons sont comprimés à chaud sous vide primaire dans une matrice et avec des poinçons en graphite. De ce fait la pression maximale que l'on puisse exercer sur la poudre est limitée par la résistance mécanique du graphite (40 MPa). L'interaction éventuelle de la poudre avec la matrice est évitée en utilisant un papier graphité séparant la matrice de l'échantillon.

La montée en température est effectuée à 30°C/min jusqu'à 900°C puis à 20°C/min jusqu'à la température de palier. La vitesse de descente est suivie à 10°C/min.

II-3-2 - Dosage de la quantité de phase monoclinique

Après le frittage sous charge des échantillons, et avant décapage mécanique de leurs surfaces, un dosage aux R.X. permet de déterminer les proportions de phase monoclinique et quadratique de la zircone à l'aide de la formule de GARVIE et NICHOLSON [II-9].

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

avec V_m : fraction volumique de la phase monoclinique

$I(111)_m$: intensité de la raie (111) monoclinique

$I(11\bar{1})_m$: intensité de la raie (11 $\bar{1}$) monoclinique

$I(111)_q$: intensité de la raie (111) quadratique.

Nous avons utilisé les intensités surfaciques des pics, calculées directement à partir des clichés de diffraction de R.X.

Par ailleurs le laboratoire a mis au point une nouvelle formule plus précise tenant compte des facteurs de structure [II-10].

II-3-3 - Mesure de la densité apparente

La densité apparente des échantillons frittés est mesurée par deux méthodes selon la présence ou non de porosité ouverte. Si l'échantillon est sans porosité ouverte, la densité est mesurée par "poussée dans l'eau" d'après la formule :

$$\rho_x = \frac{P_1}{P_1 - P_2} \times \rho_{\text{eau}}$$

ρ_x : masse volumique apparente de l'échantillon (g.cm^{-3})

P_1 : poids de l'échantillon sec (g)

P_2 : poids de l'échantillon soumis à la poussée d'ARCHIMEDE (g)

ρ_{eau} : densité de l'eau à la température de l'essai (g.cm^{-3}).

Si l'échantillon présente une porosité ouverte, la densité est mesurée par la méthode de G. ARTHUR [II-11]. Dans ce cas l'échantillon est imprégné sous vide par du xylène qui possède la propriété de ne pas être miscible dans l'eau. Ensuite la densité est mesurée par "poussée dans l'eau". La porosité ouverte peut être calculée à partir de la quantité de xylène absorbée par l'échantillon.

II-4 - DETERMINATION DE LA MICROSTRUCTURE

II-4-1 - Observation

L'échantillon est tronçonné à la scie diamantée et enrobé à froid dans une résine. Le polissage est effectué à l'aide d'une polisseuse automatique "PRESI MECAPOL A" en utilisant des disques diamantés "STRUERS" de 65 à 20 μm , puis un papier abrasif au carbure de silicium (granulométrie 1000) et en terminant par des pâtes diamantées (successivement 6 et 3 μm).

Les joints de grains des composites alumine-zircone sont révélés par attaque thermique à l'air, à la température de frittage pendant 1 à 2 min. Les matériaux en alumine pure n'ont pu être attaqués dans les mêmes conditions à cause d'un grossissement exagéré des grains.

Afin de rendre conductrice la surface à observer, une mince couche d'or (10 à 15 nm) est déposée par évaporation sous vide.

L'observation au microscope électronique à balayage a lieu en électrons secondaires, ou en électrons rétrodiffusés afin de mieux apprécier le contraste entre les deux phases : alumine foncée et zircone claire.

II-4-2 - Analyse microstructurale statistique

A l'aide d'une table à digitaliser HITACHI IIIIB et d'un microordinateur IBM A.T. nous avons digitalisé les microphotographies obtenues au M.E.B. C'est-à-dire que nous avons enregistré la taille et la position de chaque grain. Pour ce faire, nous avons pointé deux diamètres par grain d'alumine (le plus grand et le plus petit) et un diamètre pour la zircone. Le microordinateur en déduit le diamètre sphérique équivalent, ceci pour 1000 grains au moins par composition et par phase afin d'obtenir une analyse statistique correcte.

Les valeurs des diamètres moyens (D50) sont déduites par un traitement informatique à partir des distributions de taille en nombre, cumulées ou par tranche de tailles [II-12]. Nous avons calculé la répartition granulométrique en volume afin de comparer les résultats obtenus par diffraction de R.X. La répartition en nombre qui n'est pas une valeur calculée nous a semblé plus représentative de l'état du matériau.

II-5 - MESURE DES PROPRIETES MECANQUES

II-5-1 - Résistance à la rupture en flexion

La résistance à la rupture a été mesurée par une méthode de flexion 3 points sur des éprouvettes parallélépipédiques $3 \times 4 \times 17 \text{ mm}^3$ usinées avec une scie diamantée. Les faces ont été polies sur du papier abrasif au carbure de silicium 600. Des chanfreins ont été réalisés sur les arêtes de la face en tension. L'équipage de flexion est en alumine et est constitué de deux platines et de trois rouleaux servant de points d'appui. Les deux points d'appui sur lesquels reposent l'éprouvette sont distants de $l = 15 \text{ mm}$ (Figure II-5-a).

Les essais sont réalisés sur une machine "INSTRON n° 004" avec une cellule travaillant en compression et une mise en charge de $0,1 \text{ mm/min}$.

La contrainte de rupture σ est calculée à partir de la formule suivante :

$$\sigma = \frac{3}{2} \frac{P.l}{b.w^2}$$

avec P : charge

l : distance entre les appuis

b : largeur de l'éprouvette

w : épaisseur de l'éprouvette.

II-5-2 - Mesure de la ténacité à la rupture

Deux méthodes de mesures sont généralement utilisées. La micro-indentation qui consiste à faire pénétrer un corps dur de géométrie donnée à la surface d'un échantillon afin de réaliser une déformation irréversible. Cette méthode n'étant pas normalisée et pas très bien appliquée aux matériaux polycristallins, nous avons préféré employer la méthode SENB (norme ASTM), c'est-à-dire que le facteur d'intensité de contrainte critique en mode I (K_{Ic}) a été mesuré par essais de flexion 3 points sur des éprouvettes ($3 \times 4 \times 17 \text{ mm}^3$) présentant une fissure artificielle (entaille) dont les dimensions sont bien supérieures à celles des défauts existant dans le matériau [II-9]. La contrainte nécessaire pour propager cette fissure, de dimensions connues, permet alors de calculer la ténacité à la rupture du matériau (Figure II-5-b).

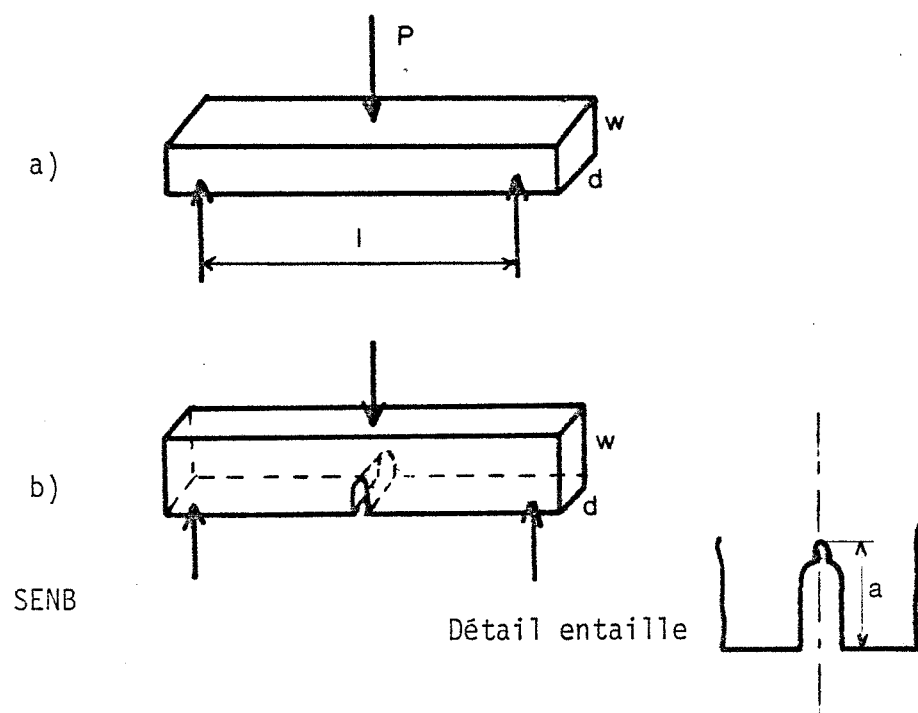


FIGURE II-5 - Eprouvettes utilisées pour les essais de rupture (flexion 3 points)

a) Mesure de la résistance à la rupture

b) Mesure de la ténacité

Les entailles sont obtenues en deux temps : on effectue une première entaille à l'aide d'une scie diamantée d'épaisseur 0,35 mm sur une profondeur a (avec un rapport $a/w = 0,3$). On amorce alors au fond de cette entaille une microfissure à l'aide d'une autre scie diamantée d'épaisseur 0,13 mm. On obtient donc une fissure de profondeur relative $a/w \approx 0,4$ avec un rayon en fond d'entaille voisin de 70 μm (une fissure la plus fine possible étant recherchée), la lecture de ces mesures s'effectuant au microscope optique.

Le calcul de K_{IC} nécessite la connaissance précise de la contrainte appliquée au moment de la rupture ainsi que la longueur de la fissure a_c au point d'instabilité [II-14].

$$K_{IC} = \sigma_f Y \sqrt{a_c}$$

Ce qui conduit, dans le cas d'éprouvettes de flexion entaillées (SENB).

$$K_{IC} = \frac{3}{2} \frac{P}{d w^2} \sqrt{a} \cdot Y$$

a = profondeur de l'entaille

Y = paramètre de forme donné par la relation suivante :

$$Y = \sum_1^4 A_n \left(\frac{a}{w}\right)^n$$

Les coefficients A_n ont été calculés en flexion 3 points par KENDY et al. [II-15] :

$$A_0 = 1,90 + 0,0075 \frac{1}{w}$$

$$A_1 = - 3,39 + 0,08 \frac{1}{w}$$

$$A_2 = - 15,40 - 0,2175 \frac{1}{w}$$

$$A_3 = - 26,24 + 0,2815 \frac{1}{w}$$

$$A_4 = 26,38 - 0,145 \frac{1}{w}$$

BIBLIOGRAPHIE

- [II-1] MOORTGAT (G.)
Condensé bibliographique sur les propriétés rhéologiques des barbotines
céramiques et les facteurs les influençant
Bulletin d'information céramique, 23, (3), (1977), pp. 7-31.
- [II-2] JOUENNE (C.A.)
Traité de céramiques et matériaux minéraux
Septima, Paris, F, (1984), 657 pages.
- [II-3] BRUNAUER (S.), EMMETT (P.H.), TELLER (E.)
Adsorption of gases in multimolecular layers
J. Am. Chem. Soc., 60, (1938), pp.309-319.
- [II-4] BRODHAG (C.)
Etude sur le bore et les composés interstitiels du bore alpha.
Traitement infographique des cinétiques de frittage sous charge.
Thèse d'état, Limoges, F, n° d'ordre 83-27, 14 Octobre 1983, 161 pages.
- [II-5] BRODHAG (C.), BOUCHACOURT (M.), THEVENOT (F.)
La cinétique de la compression à chaud de céramiques spéciales,
Silicates Industriels, 4-5, (1981), pp. 91-101.
- [II-6] BARNIER (P.), BRODHAG (C.), THEVENOT (F.)
Hot-pressing kinetics of zirconium carbide
J. Mater. Sci., 21, (1986), pp. 2547-2552.
- [II-7] BRODHAG (C.), THEVENOT (F.)
Progress in hot-pressing, transitory phenomena during temperature change
First Int. Conf. Ceramic Powder Process. Sci., Am. Ceram. Soc., Orlando,
(U.S.A.), 1-4 Novembre 1987.
- [II-8] BARNIER (P.)
Frittage et caractérisation de céramiques dans le système zirconium-
carbone-oxygène
Thèse de docteur-ingénieur, Saint-Etienne, F, n° 54-C-I, 19 Décembre 1986 ,
204 pages.
- [II-9] GARVIE (R.C.), NICHOLSON (P.S.)
Phase analysis in zirconia systems
J. Am. Ceram. Soc., 55, (6), (1972), pp. 302-305.
- [II-10] FILLIT (R.), HOMERIN (P.), SCHAFER (J.), BRUYAS (H.), THEVENOT (F.)
Quantitative XRD analysis of zirconia toughened alumina ceramics
J. Mater. Sci., 22, (1987), pp. 3566-3570.

- [II-11] ARTHUR (G.)
Porosity and permeability changes during the sintering of copper powder
J. Inst. Met., 83, (1954-1955), pp. 329-336.
- [II-12] BRODHAG (C.)
Communication interne.
- [II-13] ORANGE (G.), DUBOIS (J.), FANTOZZI (G.), GOBIN (P.F.)
Détermination des caractéristiques mécaniques à hautes températures
Mem. Sci. Rev. Metall., 2, (1980), pp. 131-143.
- [II-14] GRIFFITH (A.A.)
The phenomena of rupture and flow in solids
Phil. Trans. Roy. Soc., 221, A587, (1920), pp. 163-198.
- [II-15] KENDY (C.R.), BRADT (R.C.), RINDONE (G.E.)
Fracture mechanics of binary sodium silicate glasses
Fracture of ceramics, 2, (1974), pp. 883-894.

CHAPITRE III

ÉLABORATION DE COMPOSITES ALUMINE-ZIRCONÉ A PARTIR DE PRÉCURSEURS MINÉRAUX

CHAPITRE III

ELABORATION DE COMPOSITES ALUMINE-ZIRCON A PARTIR DE PRECURSEURS MINERAUX

III-1 - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES - GELS D'HYDROXYDES PREPARES A PARTIR DE PRECIPITATION D'HALOGENURES

La précipitation d'halogénures métalliques à partir d'une base a fait depuis de nombreuses années l'objet de plusieurs études. Celles-ci mettent en évidence l'influence de nombreux paramètres sur la nature de l'hydroxyde obtenu [III-1].

L'aluminium est soluble en milieu aqueux sous forme de cation Al^{3+} en milieu acide ($pH < 4$), d'anion aluminate AlO_2^- en milieu basique ($pH > 12$) [III-2]. Mais le comportement des solutions de sels d'aluminium ne peut s'expliquer par la présence de ces seules espèces en solution. Des mesures électrochimiques (pHmétrie et conductimétrie) ont permis de déterminer trois étapes pour la floculation des gels d'hydroxydes métalliques [III-3] :

- l'hydrolyse
- un mécanisme d'olation : formation de liaisons entre les ions métalliques par l'intermédiaire de groupements hydroxyles ($Al-OH-Al$)
- un mécanisme d'oxalation : apparition de pont oxo de la forme $Al-O-Al$.

Des expériences plus complexes (diffusion de la lumière, spectroscopie infra-rouge et Raman, RMN ...) ont permis de déterminer la nature des espèces en solution pour expliquer la formation d'un trihydrate à partir d'un gel de degré d'hydratation moindre. En milieu dilué le métal est lié dans un environnement octaédrique : pour une solution acide c'est l'espèce solvatée $Al(H_2O)_6^{3+}$ qui intervient, dans le cas d'une solution basique où la basicité est définie par le rapport $\frac{OH}{Al}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ peut être une des espèces mise en jeu [III-4] où des groupements OH^- ont remplacé des molécules H_2O .

Dans les solutions plus concentrées les octaèdres élémentaires s'associent pour partager un sommet ou une arête pour former des espèces stables dimérisées ou polymérisées du type $Al_{13}O_4(OH_{24})(H_2O)_{12}$ (Figure III-1) [III-5].

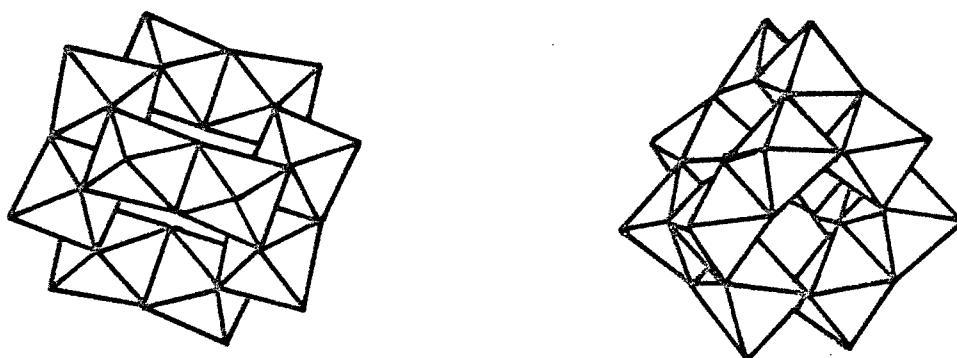
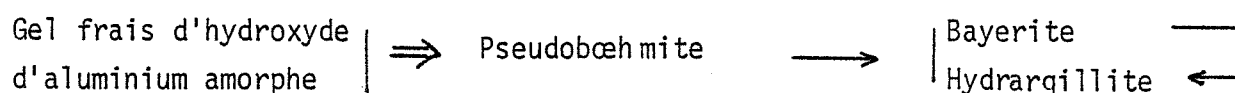


FIGURE III-1 - Représentation du groupement d'octaèdres
 $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}$

Mais il existe de nombreuses espèces intermédiaires, dont certains modèles donnent leurs structures en fonction du degré de polymérisation [III-6].

Le pH de précipitation qui dépend de la nature et de la concentration de la phase utilisée est un facteur important qui influe fortement sur la nature et les propriétés du précipité obtenu [III-7 - III-9]. SATO [III-10] montre que la nature de la base joue un rôle important sur la transformation du gel qui selon lui est la suivante :



Ceci se produisant par un vieillissement dans la solution de précipitation.

La structure cristalline du gel est influencée par la quantité et la nature des impuretés présentes [III-11] qui dépendent souvent du pH de la solution. A bas pH, le gel chargé positivement s'entoure d'anions étrangers fortement retenus dans la structure et la cristallisation est inhibée. Le séchage entraîne la formation d'un gel fortement hydraté et désordonné où la majeure partie des ions d'aluminium se trouve à l'état de coordinance IV. A pH élevé le gel chargé négativement repousse les rares anions étrangers [III-12].

Pour IMELICK [III-9], il est plausible que la limite de l'échange entre les anions et l'hydroxyde soit définie par le pH de l'eau de lavage utilisée. Il remarque une apparition de phases de mieux en mieux organisées en fonction du lavage du gel.

ROSS [III-11] a étudié les effets des ions Cl^- , NO_3^- et ClO_4^- sur la cristallisation de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Il en a déduit que la vitesse de cristallisation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ est inversement liée à la tendance de l'impureté anionique à rentrer dans le réseau du précipité formé. C'est-à-dire que la vitesse de cristallisation sera d'autant plus faible que la structure de l'inclusion anionique sera simple.

Les impuretés présentes dans les hydroxydes jouent un rôle important, car si elles ne se décomposent pas en même temps que l'hydrate il peut y avoir destruction de la forme du grain au moment de leurs sublimations [III-13].

Mais le facteur prépondérant est le pH plutôt que la quantité d'impuretés, car lors du lavage il y a acidification des eaux mères.

La transformation du gel en xérogel se produit lors de l'étape du séchage. PAPEE [III-14] montre que les conditions de séchage influent de façon qualitative sur la nature du produit formé. Une élimination progressive de l'eau sous pression réduite fournit un solide de moindre degré d'organisation cristalline.

Enfin différentes études [III-15 - III-17] sur la transformation des hydroxydes d'aluminium en oxydes d'aluminium ont été menées grâce à des mesures d'A.T.D. et d'A.T.G. Elles mettent en évidence l'influence du pH de précipitation sur les températures de transformation.

Une étude sur la coprécipitation de sulfate d'aluminium et d'oxychlorure de zirconium montre que la pression de vapeur d'eau due à la transformation d'hydroxyde d'aluminium en oxyde joue un rôle important sur la zircone. Le grossissement de grains est inhibé et la température de transformation monoclinique $\rightarrow$ quadratique est augmentée : la phase monoclinique est donc stable pour des températures supérieures [III-18].

III-2 - ELABORATION DE POUDRES D'OXYDES A PARTIR D'HALOGENURES METALLIQUES

Des travaux précédents, effectués dans l'Ecole (département Chimie Physique) ont permis de synthétiser un hydroxyde d'aluminium à partir de chlorure d'aluminium neutralisé par l'ammoniaque [III-19, III-20]. Il a été montré que différentes formes cristallines de l'hydroxyde d'aluminium peuvent être obtenues en fonction du pH de préparation.

A partir de ces conditions opératoires que nous avons optimisées, des poudres d'oxydes pures (Al_2O_3) ou mixtes ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) sont élaborées, caractérisées puis densifiées par compression à chaud.

III-2-1 - Synthèse et densification d'une poudre d'alumine

III-2-1-1 - Optimisation du cycle d'élaboration

III-2-1-1-1 - Mode opératoire (Figure III-2)

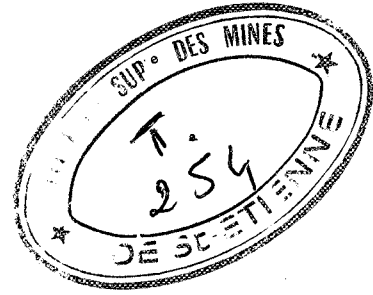
Les produits de départ sont :

- . chlorure d'aluminium : $\text{AlCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$ $M_m = 241,43 \text{ g/cm}^3$
de pureté 99,5 % (Riedel de Haen)
- . ammoniaque : en solution 4N (PROLABO).

Le chlorure d'aluminium est mis en solution dans l'eau permutée à raison de 13,6 g d'ions Al^{3+} par litre. L'agitation est maintenue constante (300 tr/min.) durant toute la précipitation. Le pH est suivi en continu par une électrode double de verre, un pHmètre à affichage digital et un enregistreur temps/pH (Figure III-3).

L'ammoniaque est introduite à une vitesse de 6 ml/min au début, puis à 2 ml/min afin d'obtenir une préparation plus homogène à l'approche de la polymérisation (ces vitesses d'introduction sont données pour 800 ml de solution).

Au cours de la précipitation nous traçons l'évolution du pH en fonction de la quantité d'ions OH^- introduite. La Figure III-4 représente



$\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$

AMMONIAQUE

Gel
(Hydroxyde)

Lavage

Séchage

Calcination
(Oxyde)

FIGURE III-2 - Mode opératoire

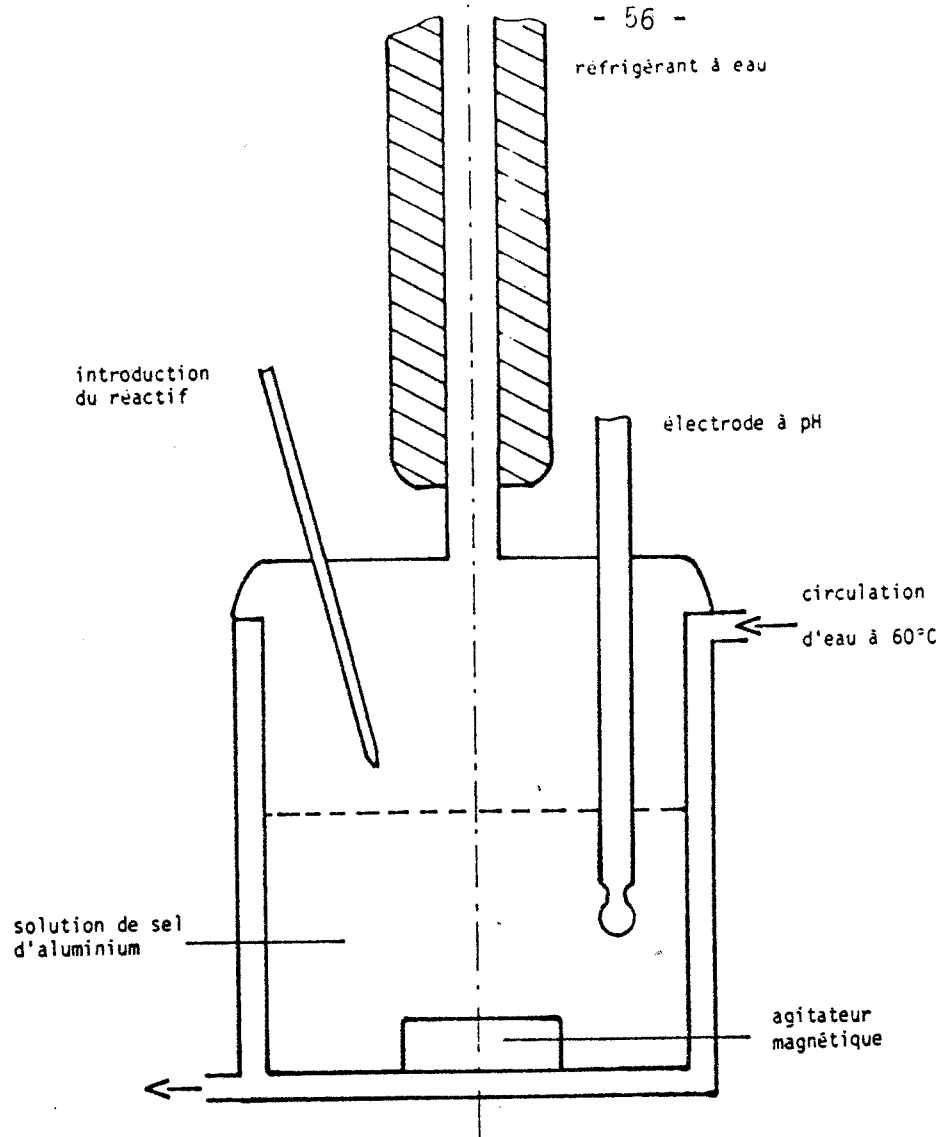


FIGURE III-3 - Schéma de montage de l'appareil

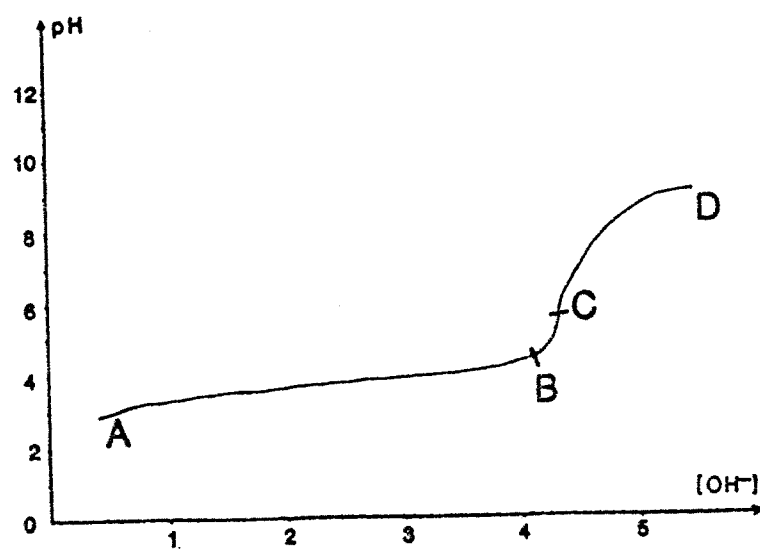


FIGURE III-4 - Variation du pH en fonction de la quantité d'ammoniaque introduite lors de la précipitation du gel d'hydroxyde d'aluminium.

cette variation qui se décompose de la façon suivante :

de A en B : forte fixation des hydroxydes par Al^{3+} puis formation de polymères entourés d'eau ;

de B en C : répulsion des polymères chargés positivement. La neutralité électrique est rétablie grâce aux anions. Cela donne naissance à des sels d'aluminium basiques.

En C, la solution se trouble, il n'y a plus de répulsion entre les polymères qui, de ce fait, s'assemblent pour former l'hydroxyde d'aluminium [III-20].

L'apparition d'un précipité fait admettre qu'une certaine résistance a dû être vaincue pour rendre possible la séparation solide-liquide. Il a été établi expérimentalement qu'une sursaturation précède l'apparition de la phase solide qui est amorcée par un gel.

Après la précipitation, l'introduction d'ammoniaque continue jusqu'au pH de fin de neutralisation désiré. Il s'agit en fait du pH de vieillissement du gel, lequel est maintenu 14 heures dans ce milieu.

Le gel est ensuite lavé pour éliminer les produits n'ayant pas réagi lors de la réaction, car l'élimination des ions étrangers est un facteur déterminant dans le processus de recristallisation des gels d'alumine [III-12].

Des étapes de séchage et de calcination sont ensuite nécessaires pour transformer l'hydroxyde en oxyde.

Des mesures d'A.T.D. permettent de déterminer les températures de calcination.

III-2-1-1-2 - Influence des différents paramètres pour la synthèse de l'alumine

a) - pH de fin de neutralisation

C'est le paramètre principal qui influe sur la nature de la phase cristallographique de l'hydroxyde formé.

Le tableau III-1 représente la phase cristallographique du gel après un vieillissement de 14 heures à des pH différents.

pH	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5
Structure	Amorphe	Boehmite	Boehmite	Boehmite Bayerite	Bayerite

TABLEAU III-1 - Structure cristallographique du gel en fonction du pH de fin de précipitation (précipitation à température ambiante)

A bas pH (6,5) le produit obtenu est amorphe puis cristallise en monohydrate (boehmite) et évolue enfin avec un pH plus élevé vers une structure trihydrate (bayerite).

Le gel d'hydroxyde d'aluminium passe donc par un état monohydrate amorphe puis cristallisé, avant de se transformer en trihydrate cristallisé.

b) - Température de précipitation

Une première série de précipitations a été effectuée dans un récipient thermostaté à 60°C. Une seconde a eu lieu à la température ambiante (20°C). La nature des phases obtenues est représentée sur le tableau III-2.

T°C \ pH	7,5	9	10,5
20	Amorphe	Boehmite	Bayerite
60	Amorphe	Bayerite	

TABLEAU III-2 - Variation de la structure cristallographique du gel en fonction de la température de préparation.

Une température plus élevée favorise la formation du trihydrate d'aluminium (Bayerite) qui est obtenu à partir du pH 9 pour une précipitation à 60°C.

c) - Nature du lavage

Deux types de lavage ont été réalisés, dans deux milieux différents :

- au soxhlet dans de l'alcool méthylique
- sur verre fritté puis par centrifugation dans l'eau.

Dans ce deuxième cas le gel est remis en solution dans de l'eau permutée. Au-delà de trois passages successifs sur verre fritté, le gel colmate les pores du verre fritté et le lavage devient très difficile. L'eau est alors séparée par centrifugation.

Nombre de lavages	0	1	2	4	5	6	7	9	11
Verre fritté + Cen.	24	13		5,1		4,5		3,5	
Soxhlet	24		12		7,5	7,5	8		8

TABLEAU III-3 - % d'ions Cl^- contenu dans les gels en fonction des moyens de lavage.

Le tableau III-3 indique la quantité d'ions Cl^- restant dans le gel (préparé à pH 9 et à 60°C) après lavage. Dans le cas du soxhlet la valeur minimale atteinte est 8 %, tandis que dans l'autre cas (verre fritté + centrifugation) une teneur plus faible est obtenue beaucoup plus rapidement.

La figure III-5 représente l'évolution du pic de spectroscopie par I.R. de NH_4Cl (1400 cm^{-1}). Cette impureté majeure disparaît après trois lavages sur verre fritté.

Nous avons choisi, pour la suite de notre étude le cycle de lavage sur verre fritté (3 fois) puis trois lavages par centrifugation.

d) - Nombre de lavages

Les spectres de diffraction de R.X. en fonction du lavage (Figure III-6) mettent en évidence le départ de NH_4Cl (pic à 19°) après trois lavages, ainsi que, l'évolution de la structure cristalline du gel. Avant lavage le gel est amorphe et au cours du lavage la phase trihydrate (bayerite) tend à cristalliser.

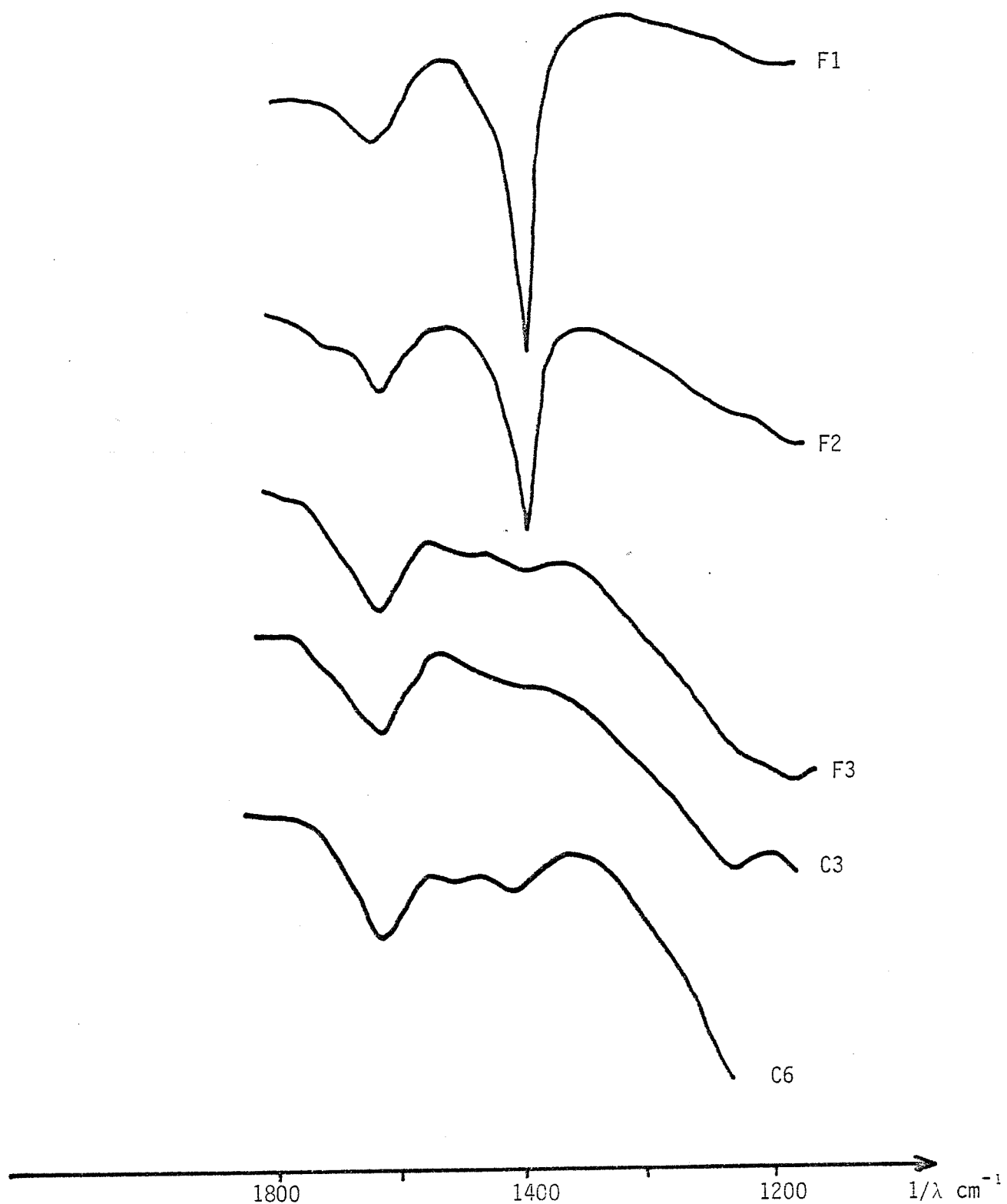


FIGURE III-5 - Evolution du spectre Infra Rouge d'un gel en fonction du départ de NH_4Cl (à 1400 cm^{-1})
 F_n : verre fritté n fois - C_n : centrifugation n fois (après 3 filtrations)

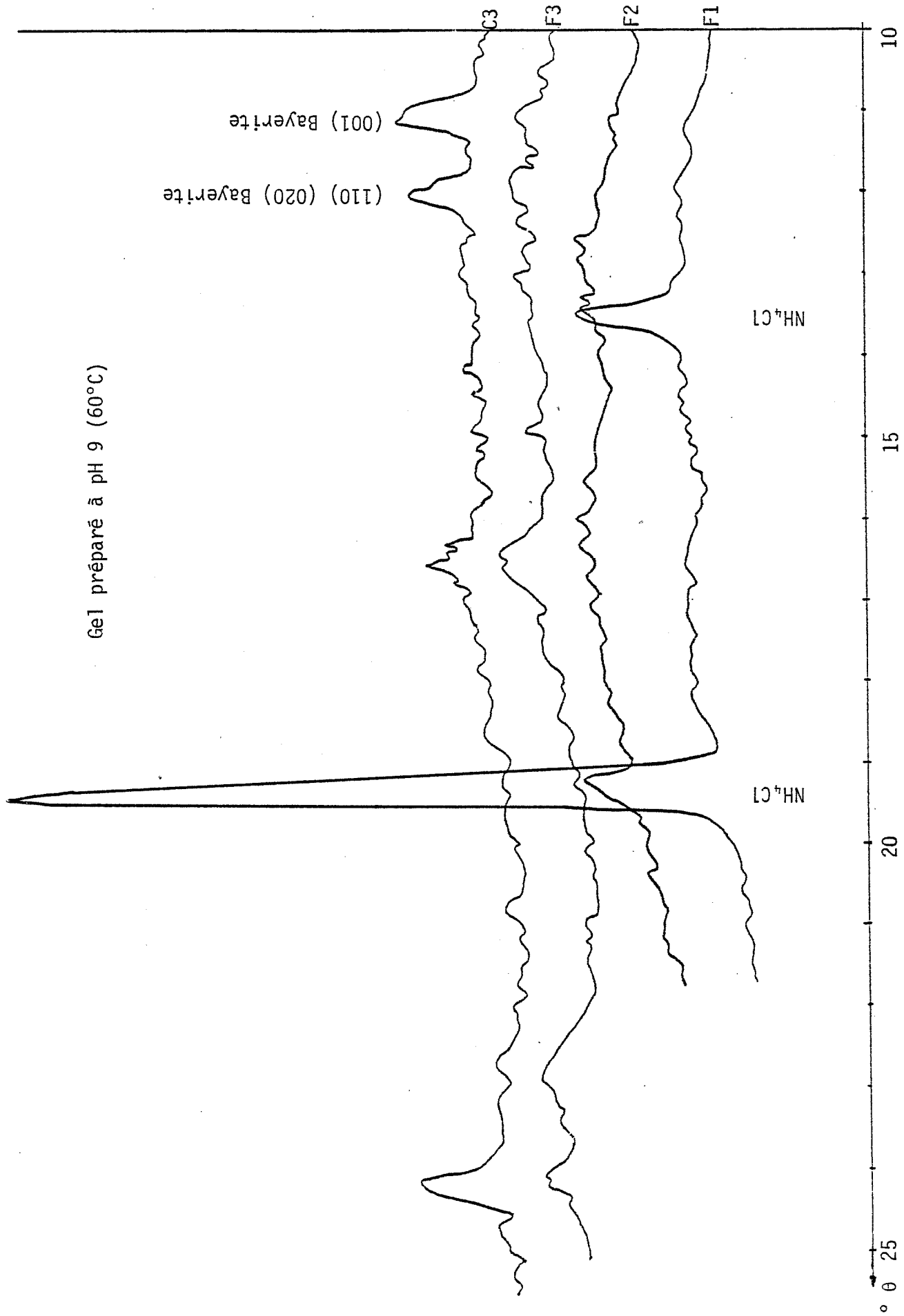


FIGURE III-6 - Evolution du spectre RX en fonction du nombre de lavages (anticathode de Co).

Les impuretés ralentissent donc la cinétique de transformation de l'hydroxyde. La transformation du gel s'effectue au cours du vieillissement du gel et l'élimination des impuretés favorise cette transformation.

pH	Nbre de lavages	0	Verre fritté	Verre fritté et centrifugation
	Structure		3	6
7,5	Amorphe	25	11	4
9	Bayerite	25	5	2

TABEAU III-4 - Teneur en Cl^- en fonction du pH de fin de neutralisation. (en %)

Le tableau III-4 indique qu'une structure amorphe retient plus facilement les impuretés qu'une structure cristallisée. Ceci confirme les résultats obtenus par lavage au soxhlet, car d'après HUGO [III-19], l'alcool méthylique favorise l'existence de la phase amorphe. Dans ce cas, il est plus difficile d'éliminer les impuretés.

e) - Séchage

Au cours de cette étape, le gel perd au moins 90 % de sa masse initiale. La vitesse à laquelle l'eau s'évacue conditionne la granulométrie de la poudre.

Dans le cas d'un séchage dans une étuve, l'élimination de l'eau provoque une agglomération des particules d'hydroxyde en enfermant des micropores. Il se crée des liaisons fortes qui se consolident lors de la calcination. Les figures III-7 représentent une poudre d'hydroxyde d'aluminium préparée à pH 7,5 séchée à 120°C et broyée 30 min (broyeur planétaire, jarre et billes en alumine). L'étape de désagglomération n'est pas suffisante pour briser les agglomérats formés lors du séchage (Figure III-7-a, gel lavé au soxhlet, III-7-b, gel lavé sur verre fritté).

La présence des micropores et le début de frittage lors de la calcination des agglomérats diminuent la réactivité et l'aptitude à la densification de la poudre. Nous avons donc choisi une autre méthode de séchage, créant des agglomérats sphériques creux : dans un sécheur atomiseur. Les agglomérats formés ont des liaisons beaucoup moins fortes que dans le cas du séchage par étuve.

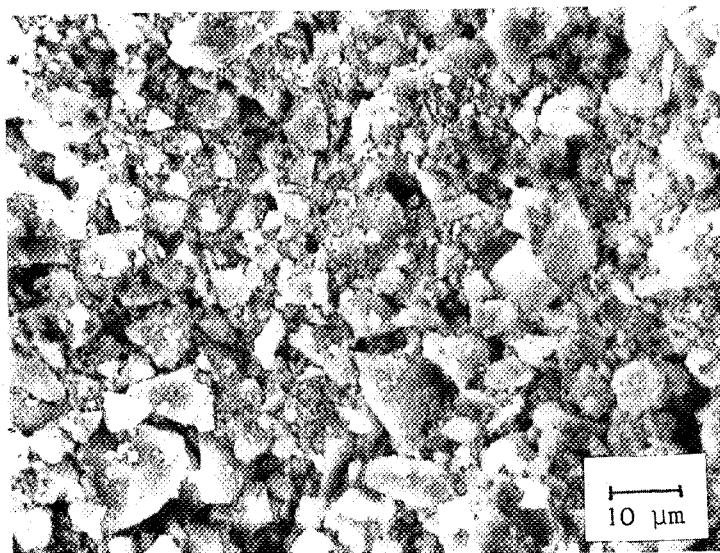


FIGURE III-7-a - Gel d'alumine
(préparé à pH 7,5) séché
à l'étuve après 11 passages
au soxhlet et désagglomération.

FIGURE III-7-b - Gel d'alumine (préparé
à pH 7,5) séché à
l'étuve après 4 lavages
sur verre fritté et
désagglomération

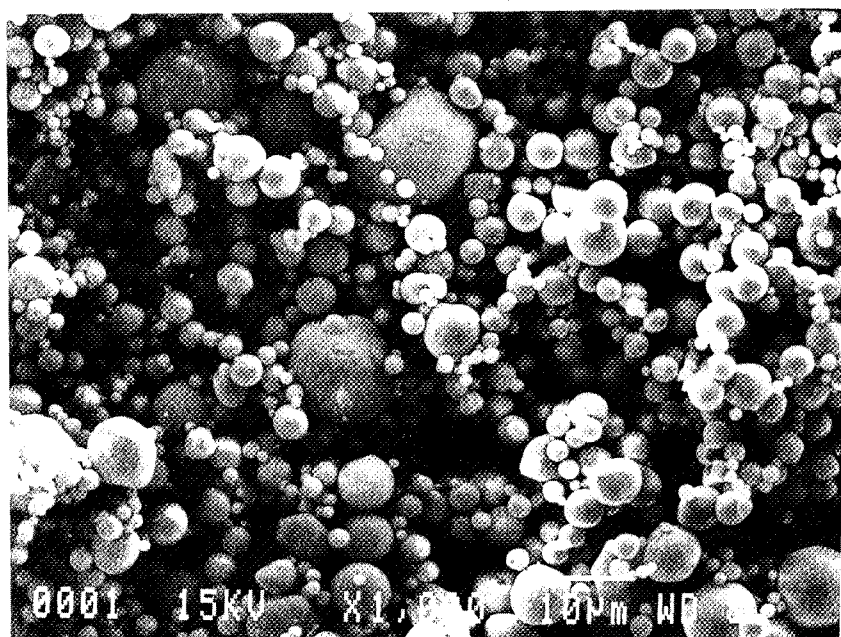
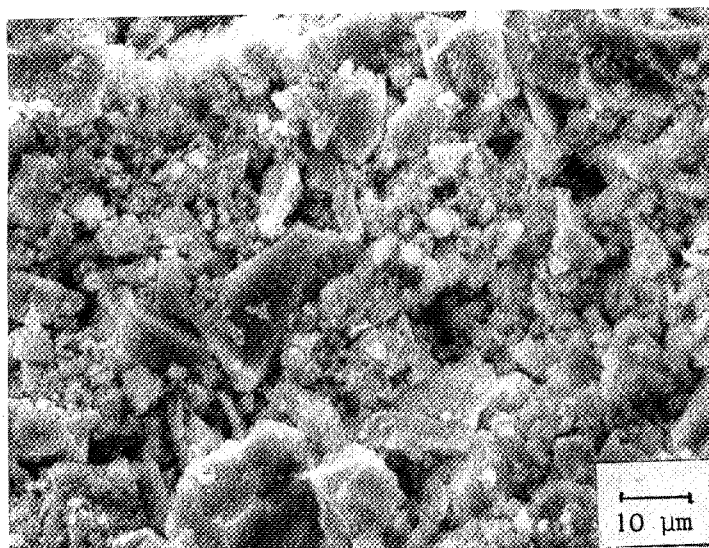


FIGURE III-8 - Gel d'alumine
(préparé à pH 9)
séché dans le
sécheur atomiseur

L'atomiseur pulvérise le gel d'hydroxyde dans un courant d'air chaud. Le séchage est homogène pour une goutte de gel (Figure III-8). Les liaisons intraagglomérats sont moins fortes que lors du séchage dans l'étuve. Ces agglomérats sphériques ont une taille comprise entre 2 et 20 μm , et peuvent se briser facilement lors de la pression exercée au cours du frittage sous charge. Ce moyen de séchage apporte une meilleure coulabilité à la poudre et permet d'éviter une étape de désagglomération.

f) - Calcination

Cette étape transforme l'hydroxyde en oxyde. Elle se fait dans un four à chambre sous un balayage d'air. Afin de déterminer les températures de transformation de l'alumine de transition en alumine α des A.T.D. sont réalisées. Notre but étant d'obtenir des poudres réactives, nous rechercherons au cours de cette étape des températures de calcination optimales. C'est-à-dire que le produit calciné doit contenir de l'alumine α non agglomérée avant le frittage.

Les thermogrammes de la figure III-9 représentent un gel amorphe (pH 7,5) et un autre cristallisé en bayerite (pH 9) préparés à 60°C, et lavés trois ou six fois.

Dans le cas du produit amorphe ou celui cristallisé (lavé 3 fois) un pic endothermique à 340°C représente le départ de NH_4Cl , impureté majeure. Ce départ masque l'élimination de l'eau qui se fait à partir de 100°C. Sur le produit cristallisé en bayerite, lavé six fois, les différents départs d'eau ne sont pas masqués par le départ du chlorure d'ammonium qui est en très faible quantité (Tableau III-4).

Après ces dégagements d'eau, un pic exothermique (750°C) indique le début de formation des alumines de transition. Cette transformation n'est pas visible pour le produit le plus pur (bayerite C_3 : trois lavages sur verre fritté, suivis de trois centrifugations).

Enfin, le pic exothermique situé à 1250°C représente la transformation irréversible en alumine α .

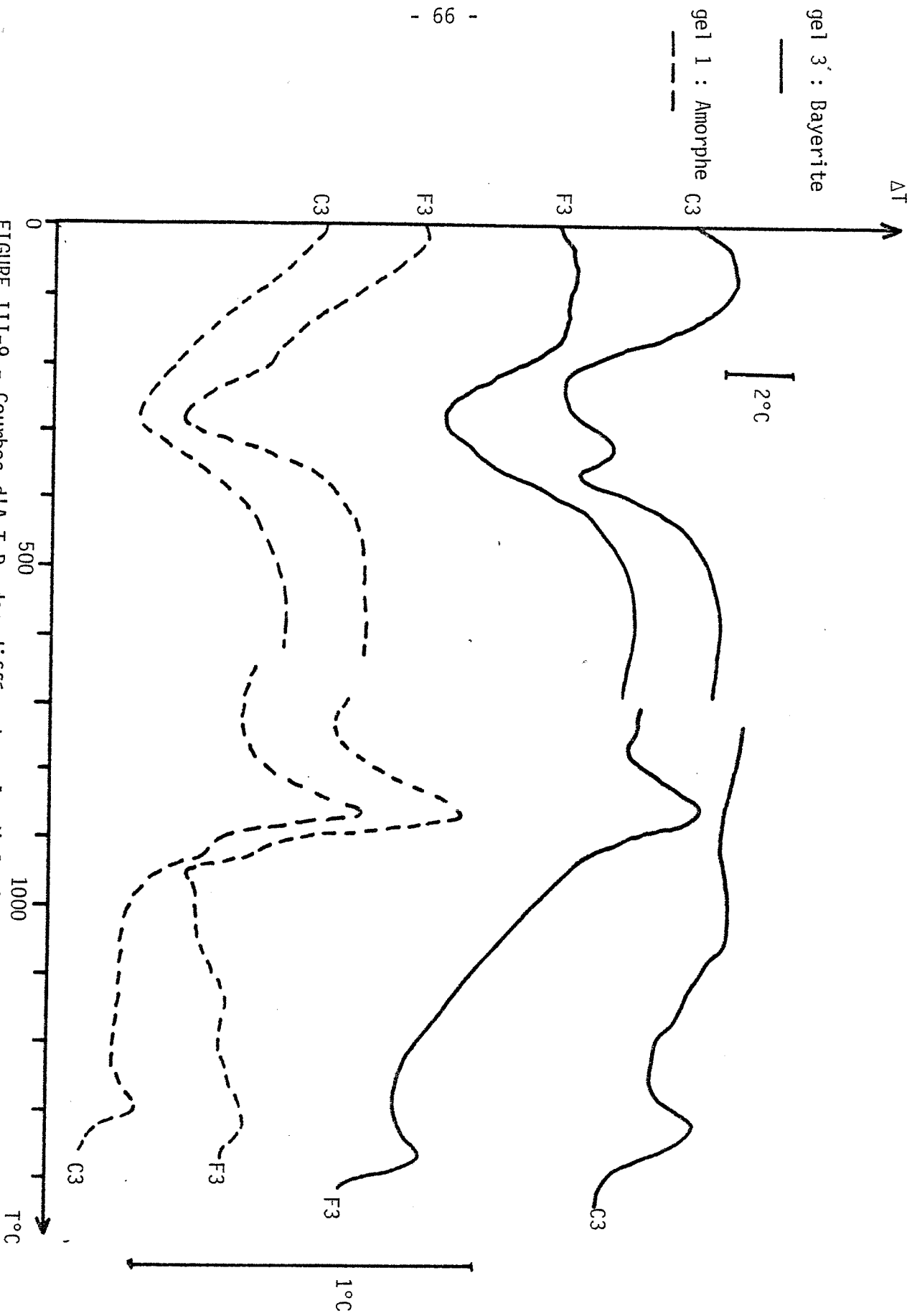


FIGURE III-9 - Courbes d'A.T.D. des différents gels d'alumines. F3 : 3 lavages sur verre fritté. C3 : F3 suivi de 3 lavages par centrifugation.

Nous notons que la température de cette transformation dépend de la quantité d'impuretés présente avant la calcination. Les impuretés retardent donc la transformation en alumine α .

Le tableau III-5 indique les valeurs des surfaces spécifiques des poudres d'alumine préparées à différents pH (à 20°C), séchées à l'étuve, et calcinées à différentes températures.

Température Temps	pH 7,5	pH 8,5	pH 9,5	pH 10,5
Structure	Amorphe	Boehmite	Boehmite + Bayerite	Bayerite
1000°C-2h	44	35	40	98
1050°C-1h	16	13	24	80
1100°C-30min	11	10	12	66
1200°C-30min	6	6	6,5	

TABLEAU III-5 - Surface spécifique (m^2/g) en fonction du pH de fin de neutralisation et de la température de calcination (produits lavés C_3)

Les aluminés de transition ont des surfaces spécifiques élevées tandis que celle de l'alumine α est généralement inférieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tableau III-5). Les spectres de diffraction X des produits correspondant sont représentés sur les figures III-10 à III-13. Mais l'intensité des pics de diffraction X de l'alumine α est beaucoup plus intense que celle des aluminés de transition.

Pour les produits calcinés à 1000°C pendant 2h, les surfaces spécifiques sont relativement élevées, bien que l'alumine α apparaisse déjà en diffraction X. Un mélange alumine α , alumine de transition est présent, sauf pour la poudre préparée à pH 10,5 où l'alumine α n'apparaît qu'à 1200°C. Lorsque la température de calcination augmente, les valeurs des surfaces spécifiques diminuent et la quantité d'alumine α augmente. Les poudres préparées à des pH inférieurs à 9,5 contiennent principalement de l'alumine α à partir de 1100°C.

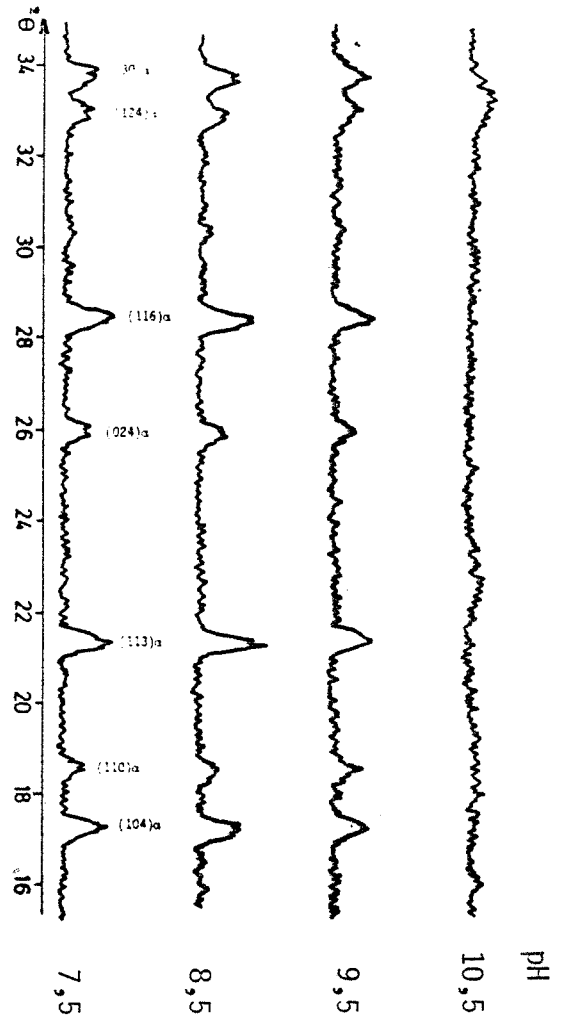


FIGURE III-10 - 1000°C 120 min

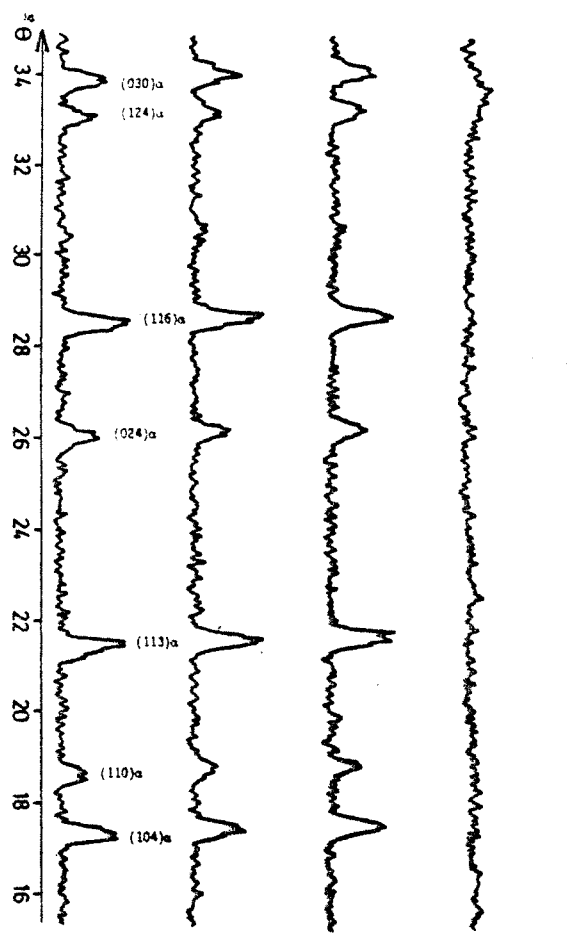


FIGURE III-12 - 1100°C 30 min

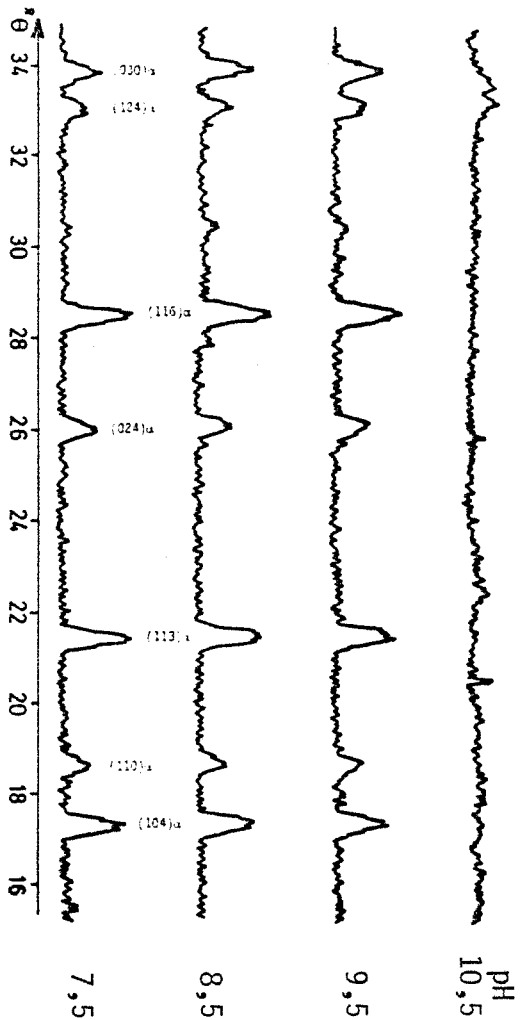


FIGURE III-11 - 1050°C 60 min

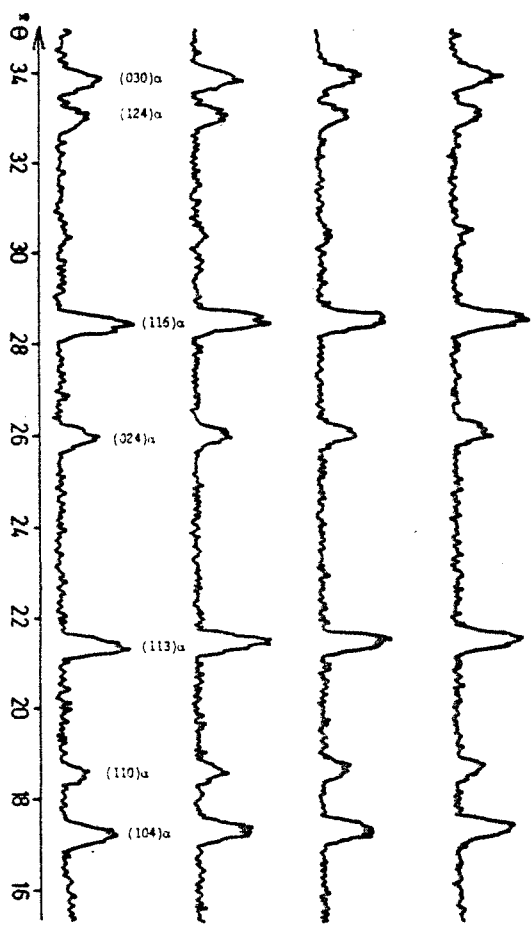


FIGURE III-13 - 1200°C 35 min

FIGURES III-10 à III-13 - Spectres de diffraction X des gels d'alumine calcinés (Anticathode Co).

A 1200°C, la surface spécifique diminue encore et l'alumine α apparaît pour le pH 10,5, pour laquelle nous observons, une largeur des pics de diffraction X plus importante.

La structure cristallisée du type bayerite (trihydrate) retarde donc la température de formation de l'alumine α .

III-2-1-2 - Densification des poudres

L'influence du nombre de lavages et de la température de calcination sur la réactivité de la poudre est mise en évidence par frittage sous charge. Les poudres sont densifiées à 1650°C pendant 15 min. Le tableau III-6 et la figure III-14 représentent les densités des poudres lavées 3 et 5 fois (cette fois sur verre fritté) et calcinées pour différents couples (T, t).

Température Temps (t) (T)	Nombre de lavages	d_A g/cm ³	d_R %	P_o %	P_F %
1000°C 90 min	3	3,62	91,1	$2,3 \cdot 10^{-2}$	8,9
	5	3,85	96,8	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,5
1050°C 60 min	3	3,56	89,5	$5,5 \cdot 10^{-2}$	5,0
	5	3,93	98,6	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,5
1100°C 40 min	3	3,82	96,0	$2,7 \cdot 10^{-2}$	3,9
	5	3,98	100	---	---

d_A : densité apparente

P_o : porosité ouverte

d_R : densité relative

P_F : porosité fermée

TABEAU III-6 - Densité des frittés en fonction des conditions de calcination et de lavage (gel préparé à pH 8,5-20°C).

Les poudres lavées trois fois présentent des densités inférieures par rapport à un produit mieux lavé. De plus lorsque le produit contient une quantité plus importante d'alumine α , pour des températures de calcination supérieures, la densification est meilleure.

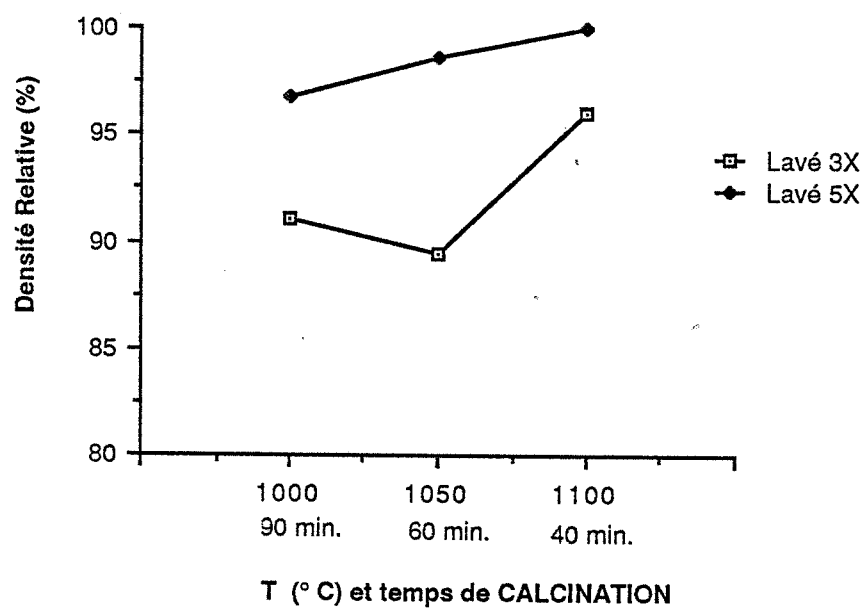


FIGURE III-14 - Variation des densités relatives de poudres d'alumine en fonction des conditions de lavage et de calcination.

III-2-2 - Elaboration d'un composite alumine-zircone à partir des chlorures d'aluminium et de zirconium

A partir des conditions de préparation d'une poudre d'alumine pure, nous avons préparé un mélange de deux oxydes d'aluminium et de zirconium. Après la coprécipitation des deux chlorures, des mesures de potentiel zêta ont permis de déterminer trois pH de fin de neutralisation. La transformation des hydroxydes s'effectue selon le procédé mis au point pour la poudre d'alumine pure.

III-2-2-1 - Mode opératoire (Figure III-15)

III-2-2-2 - Préparation des hydroxydes

Une solution de chlorure d'aluminium (AlCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$ Riedel de Haën) et de zirconium (ZrCl_4 MERCK) est réalisée en milieu aqueux à raison de 17g d' Al^{3+} et 9,4 g de Zr^{4+} par litre, c'est-à-dire avec les concentrations suivantes :

$$[\text{AlCl}_3] + [\text{ZrCl}_4] = 0,6 \text{ mole/l.}$$

$$\frac{M_{\text{ZrO}_2}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3} + M_{\text{ZrO}_2}} = 0,1$$

La base (ammoniaque, 4M) est introduite, à température ambiante afin de coprécipiter les hydrates d'aluminium et de zirconium. L'addition d'ammoniaque est poursuivie jusqu'à différents pH de fin de neutralisation. Ces pH de fin de neutralisation sont déterminés grâce à des mesures de potentiels zêta. Nous avons tracé la variation du potentiel zêta en fonction du pH de la solution (Figure III-16). Ces mesures sont effectuées avec des solutions contenant 3 % en volume de gel. Pour des pH inférieurs à 8, le gel est chargé positivement et présente un potentiel égal à 30 mV. Ce potentiel chute ensuite pour atteindre le point de charge nulle pour un pH de 9,2. Enfin, les particules se chargent négativement et le potentiel devient négatif.

Nous avons choisi trois pH correspondant à des valeurs caractéristiques de potentiel zêta :

- pH 7,5 : le potentiel est élevé (+ 30 mV), la répulsion entre les particules est maximum.
- pH 10,5: il s'agit d'un potentiel intermédiaire (- 15 mV).
- pH 9 : correspond à une valeur proche du point de charge nulle où il n'y a plus de répulsion entre les particules.

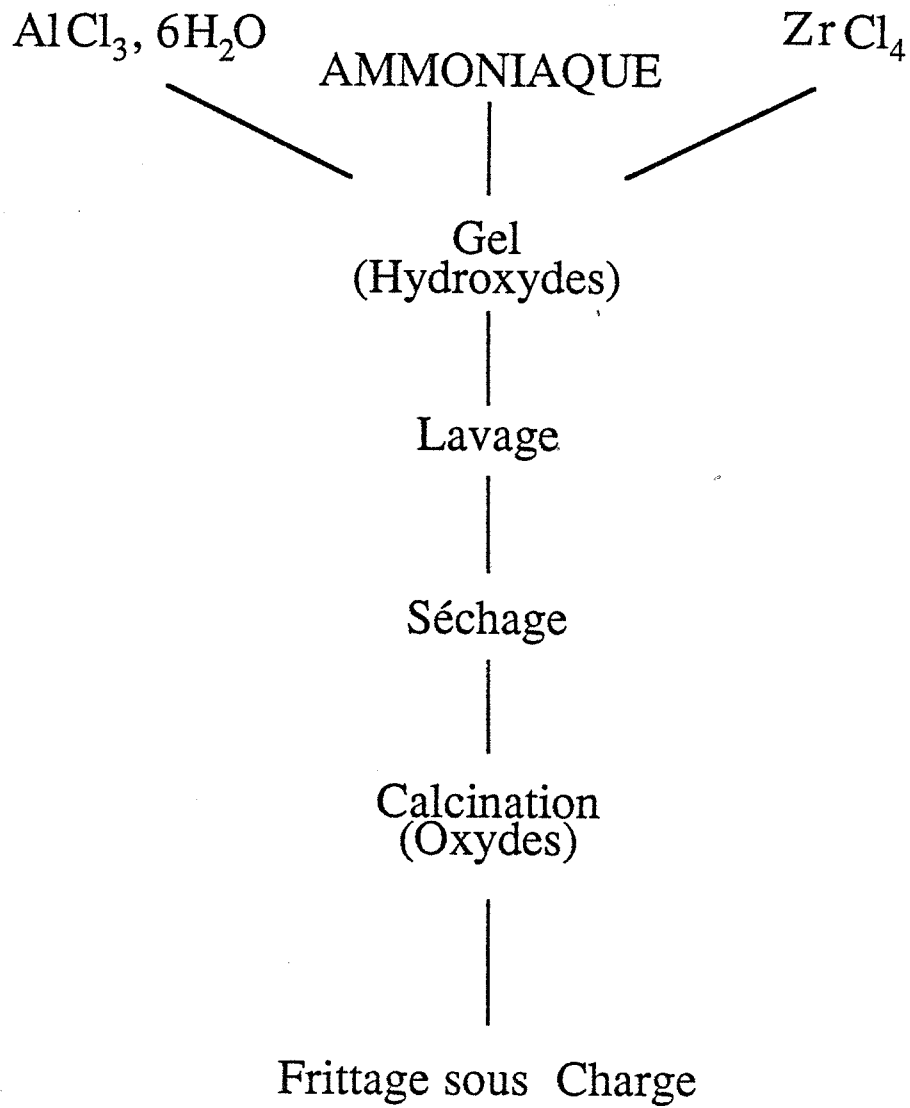


FIGURE III-15 - Elaboration d'un composite alumine-zircone à partir d'halogénures.

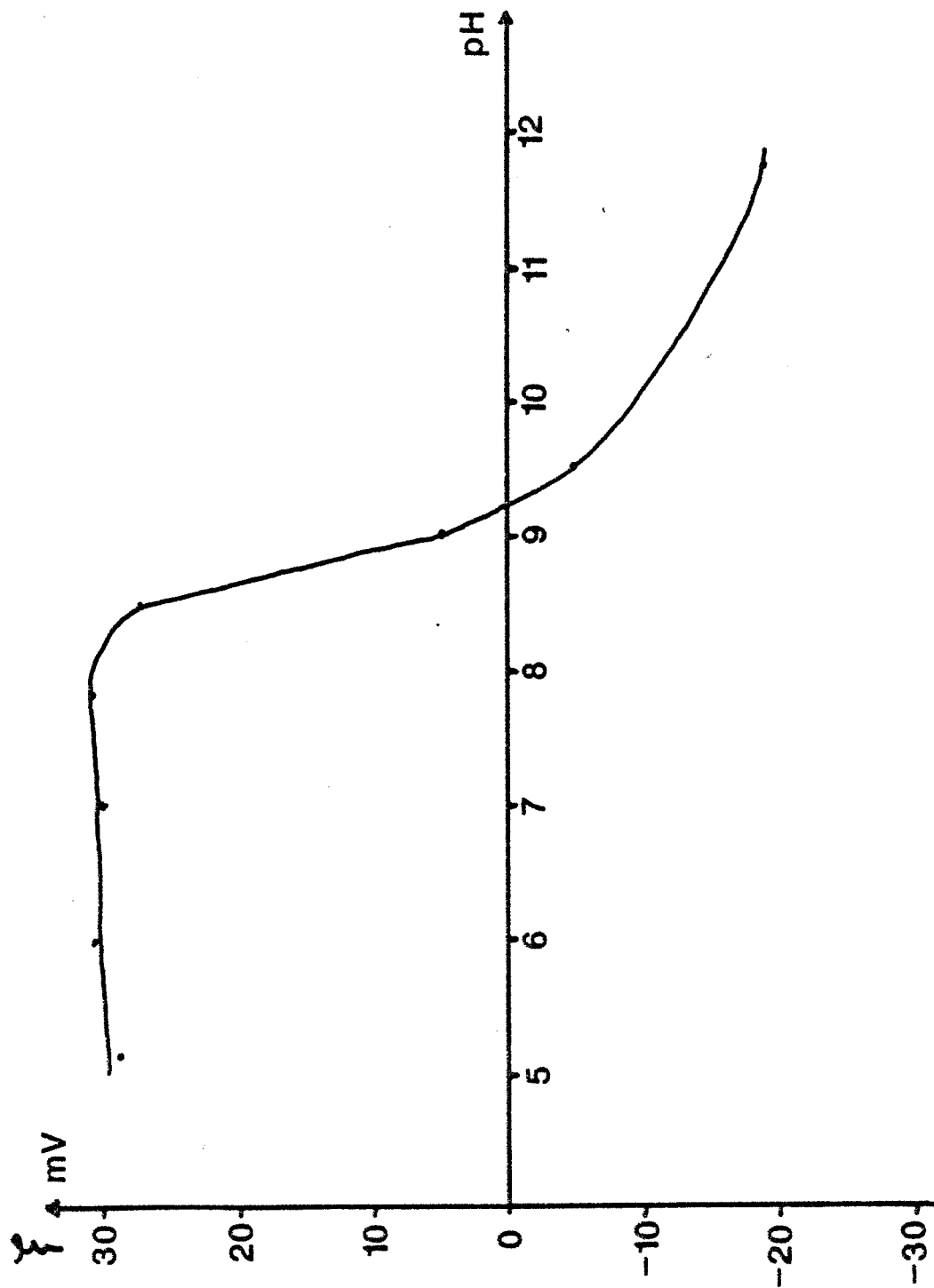


FIGURE III-16 - Potentiel zêta en fonction du pH de fin de neutralisation du coprécipité.

Après agitation de la solution pendant 14 heures (vieillissement au pH de fin de neutralisation (cf. III-2-1-1-2-a)), le gel est lavé, dans un premier temps sur verre fritté puis par centrifugation avec remise en solution du produit dans l'eau entre chaque lavage.

La figure III-17 représente la variation du pH du gel en fonction du nombre de lavages. Il y a acidification du gel, au cours du lavage, qui tend vers le pH de l'eau utilisée pour la remise en suspension. Avant d'être séché dans le sècheur atomiseur, le gel est remis en solution afin d'obtenir une viscosité donnée.

Les dosages d'ions Cl^- après six lavages et l'analyse de phases par diffraction de rayons X sont représentés sur le tableau III-7.

pH de fin de neutralisation	7,5	9	10,5
Structure	Amorphe	Boehmite	Bayerite
% Cl^-	2,2	2,6	1,3

TABEAU III-7 - Structure cristallographique de l'alumine dans le coprécipité d'hydroxydes, et teneur en Cl^- des gels après séchage.

Dans le coprécipité, l'hydrate de zirconium $(\text{Zr}(\text{OH})_4)^*$ a une structure amorphe qui n'est pas décelable en diffraction de R.X. ; l'hydroxyde d'aluminium monohydrate préparé à pH 9 est très faiblement cristallisé en boehmite. Cela signifie qu'après la précipitation, le gel évolue progressivement vers une structure cristalline mieux ordonnée, avec l'ajout continu d'ions OH^- . C'est le produit trihydrate bayerite qui est le plus pur après lavage.

III-2-2-3 - Préparation des oxydes

Afin d'obtenir des poudres densifiables, les hydroxydes sont transformés en oxydes après séchage. Pour garder une réactivité suffisante lors du frittage, nous avons recherché la quantité nécessaire en alumine α afin de garder une réactivité optimale de la poudre lors du frittage.

* Cette écriture est sommaire, elle peut être remplacée par $\text{ZrO}_2, n\text{H}_2\text{O}$.

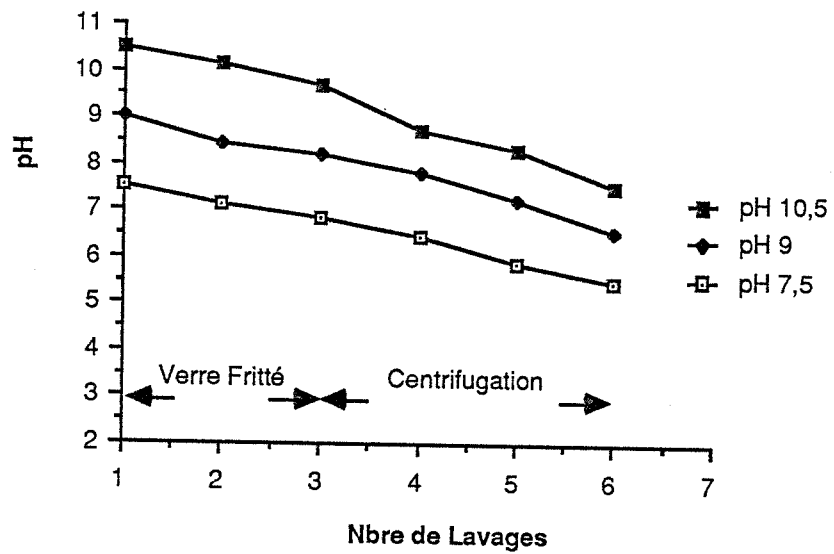


FIGURE III-17 - Variation du pH du coprécipité au cours des lavages.

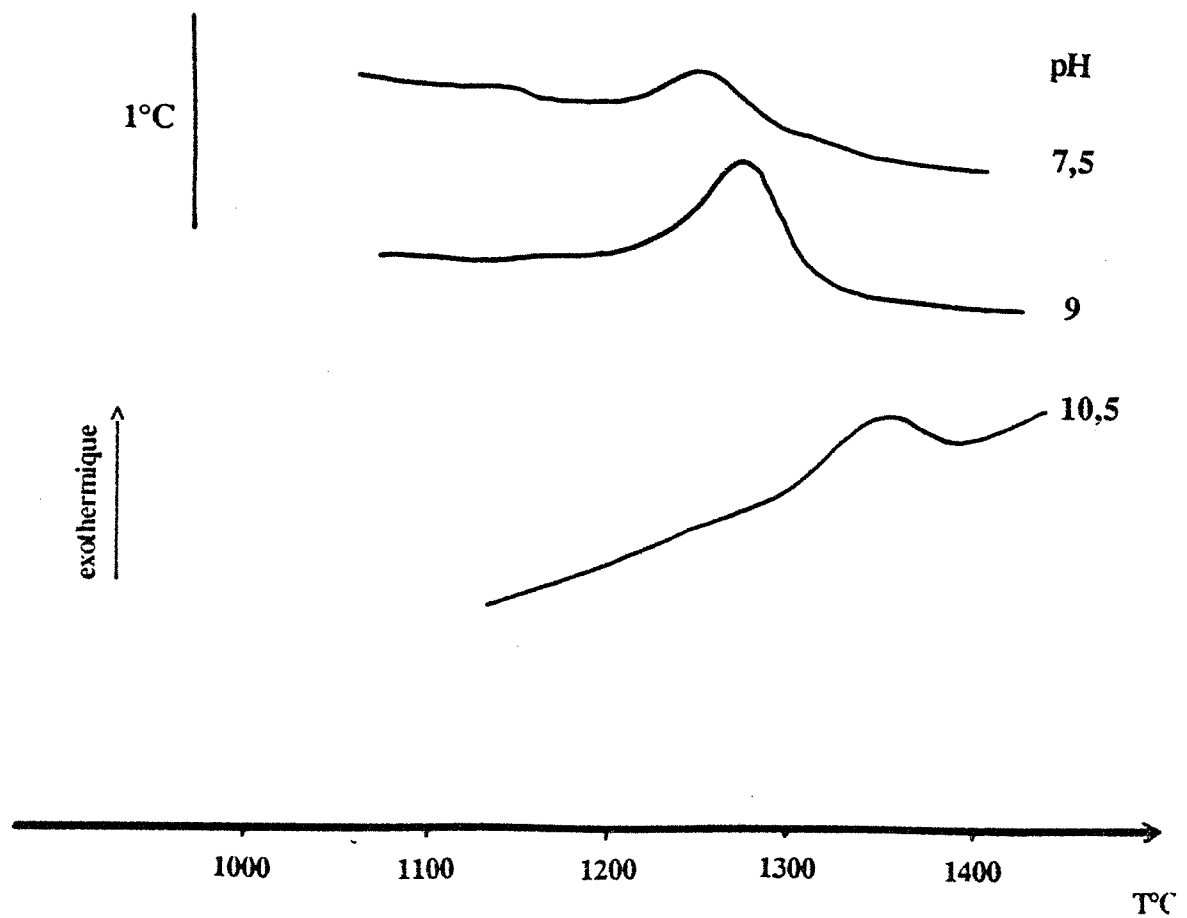


FIGURE III-18 - A.T.D. des hydrates d'aluminium et de zirconium.

A l'aide d'A.T.D. nous avons déterminé les températures de cette transformation (Figure III-18). Nous pouvons remarquer sur les thermogrammes, que la température de formation de l'alumine α augmente avec le pH. C'est-à-dire qu'un hydroxyde mieux cristallisé se transforme en oxyde à une température plus haute qu'un hydroxyde amorphe.

Afin d'avoir une quantité variable d'alumine α , nous avons calciné ces hydroxydes à la même température. Le tableau III-8 représente la quantité d'alumine α (dosée par diffraction X) contenue dans la poudre en fonction de la température de calcination et du pH de fin de neutralisation.

pH	7,5	9	10,5
1100°C -30 min	2	1	0,5
1200°C -30 min	93	74	6

TABLEAU III-8 - Teneur en alumine α après calcination du mélange des hydroxydes.

Les poudres calcinées à 1100°C sont pratiquement composées d'alumine de transition, tandis que la teneur en alumine α pour les produits calcinés à 1200°C varie de 6 à 93 % selon le pH.

Les différentes solutions de chlorures de départ étant identiques, un dosage par fluorescence X montre que la quantité de zirconie présente dans le mélange d'oxydes décroît avec l'augmentation du pH (Tableau III-9).

pH	phase de l'hydroxyde d'aluminium	% vol. de zirconie
7,5	Amorphe	8,6
9	Amorphe	7,2
10,5	Bayerite	6,5

TABLEAU III-9 - Quantité de zirconie contenue dans le composite.

L'étude physicochimique de ce système a été réalisée par P. ORLANS [III-21] qui a déterminé l'influence de la quantité de zircone sur les températures de transformation de l'alumine, laissant supposer une interaction du zirconium dans l'alumine.

II-2-3 - Conclusions

L'étude de la synthèse d'une poudre d'alumine α , à partir de chlorure d'aluminium, nous a permis de contrôler les paramètres de précipitation de l'hydroxyde et de transformation de l'oxyde.

Nous avons appliqué cette méthode de préparation à la coprécipitation de chlorure d'aluminium et de zirconium afin d'obtenir un mélange homogène d'alumine et de zircone de réactivité différente selon le pH de fin de neutralisation choisi.

Par ailleurs, ce travail a fait l'objet de publications [II-22 -24].

III-3 - MELANGE DE POUDRES D'ALUMINE-ZIRCON A PARTIR DE ZIRCON PREPAREE PAR REACTION EN PHASE GAZEUSE

Nous avons élaboré un composite alumine-zircone à partir d'un mélange de deux poudres d'oxydes en utilisant le processus classique de préparation et de mise en forme par séchage dans un sécheur atomiseur.

Deux poudres d'alumine commerciales ont été employées :

- RC172DBM de REYNOLDS (USA) du type Bayer [III-25]
- A6Z de CRICERAM (F) du type EXAL [III-26].

La poudre de zircone a été préparée par le laboratoire de catalyse appliquée et de cinétique hétérogène de l'université de LYON I. Il s'agit d'une vaporisation d'oxychlorure de zirconium dans une flamme oxygène-hydrogène à 2200°C (voir annexe).

III-3-1 - Caractérisation des poudres

Nous avons orienté la caractérisation des poudres dans le but d'obtenir des suspensions d'oxydes bien défloculées.

III-3-1-1 - La zircone

Ce sont des poudres d'oxyde de zirconium pures dont la morphologie est représentée sur les figures III-19 et III-20. Dans la suite de ce mémoire nous appellerons cette zircone : zircone par flamme.

Trois lots, de surfaces spécifiques différentes, ont été réceptionnés (Tableau III-10).

Lot	Surface Spécifique B.E.T. m ² /g	d. eq. nm
V3	60	17
V2	35	28
V4	15	66

d. eq. : diamètre sphérique équivalent

TABLEAU III-10 - Caractéristiques des poudres de zircone par flamme.

Un dosage de phase par diffraction de rayon X indique que 80 % de la poudre a une structure quadratique.

III-3-1-1-1 - Etude de la défloculation

Les trois lots ont été préparés à partir des mêmes réactants, le temps de séjour de la vapeur d'oxychlorure a été modifié afin de faire varier la taille des particules. Nous avons effectué l'étude de la défloculation uniquement pour le lot ayant la surface spécifique intermédiaire.

a) - Mesure du potentiel ξ (zêta) en milieu aqueux en fonction du pH en vue de déterminer les conditions de mise en suspension optimales, dans le cas de mélanges avec différentes alumines, Figure III-21.

Ces mesures ont été réalisées au zétamètre de "Riddick". Elles montrent une défloculation appréciable (répulsion maximale entre les grains de zircone) pour des pH < 5,5 et > 9,3. Le point de charge nulle se situe à pH 7,2.

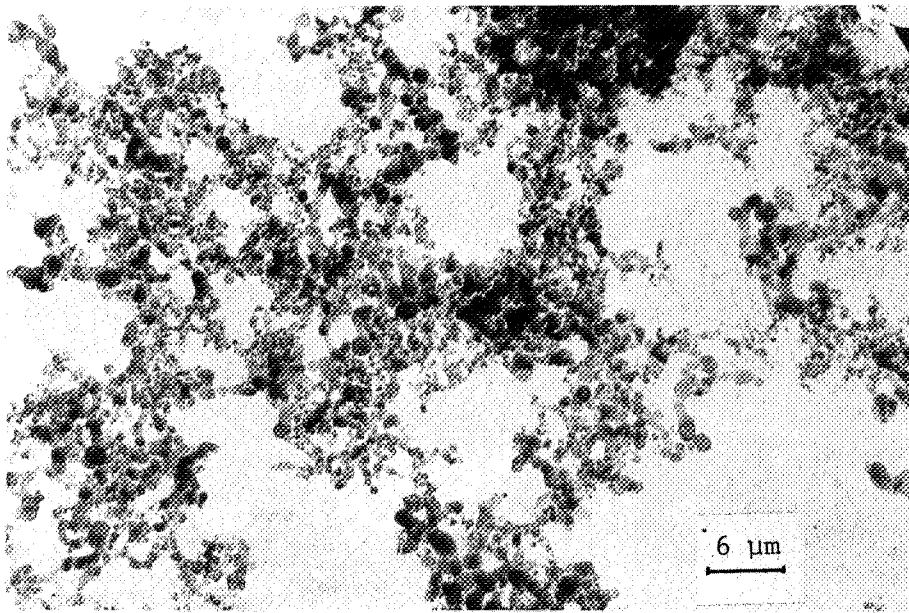


FIGURE III-19

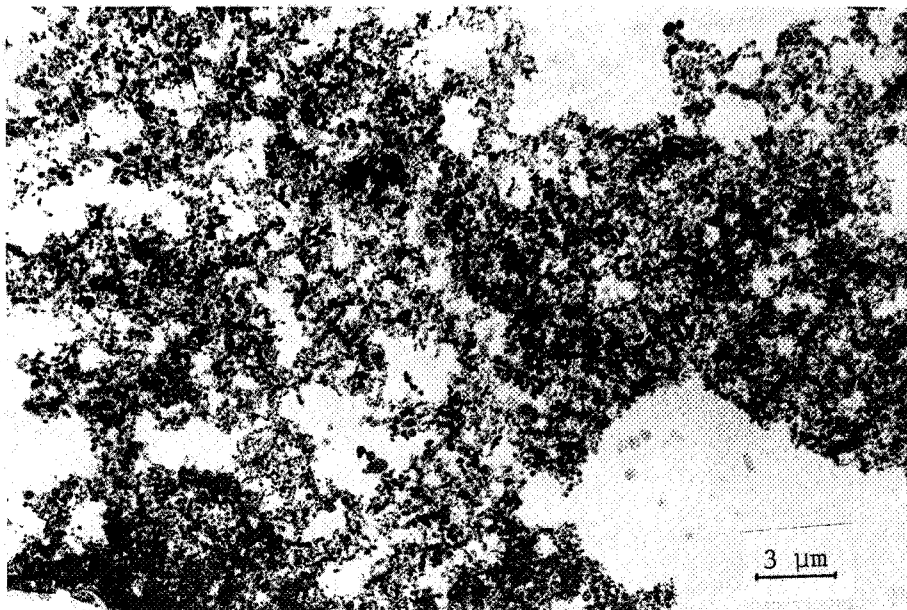


FIGURE III-20

FIGURES III-19, III-20 - Poudre de zircone préparée par réaction en phase gazeuse (M.E.T.)

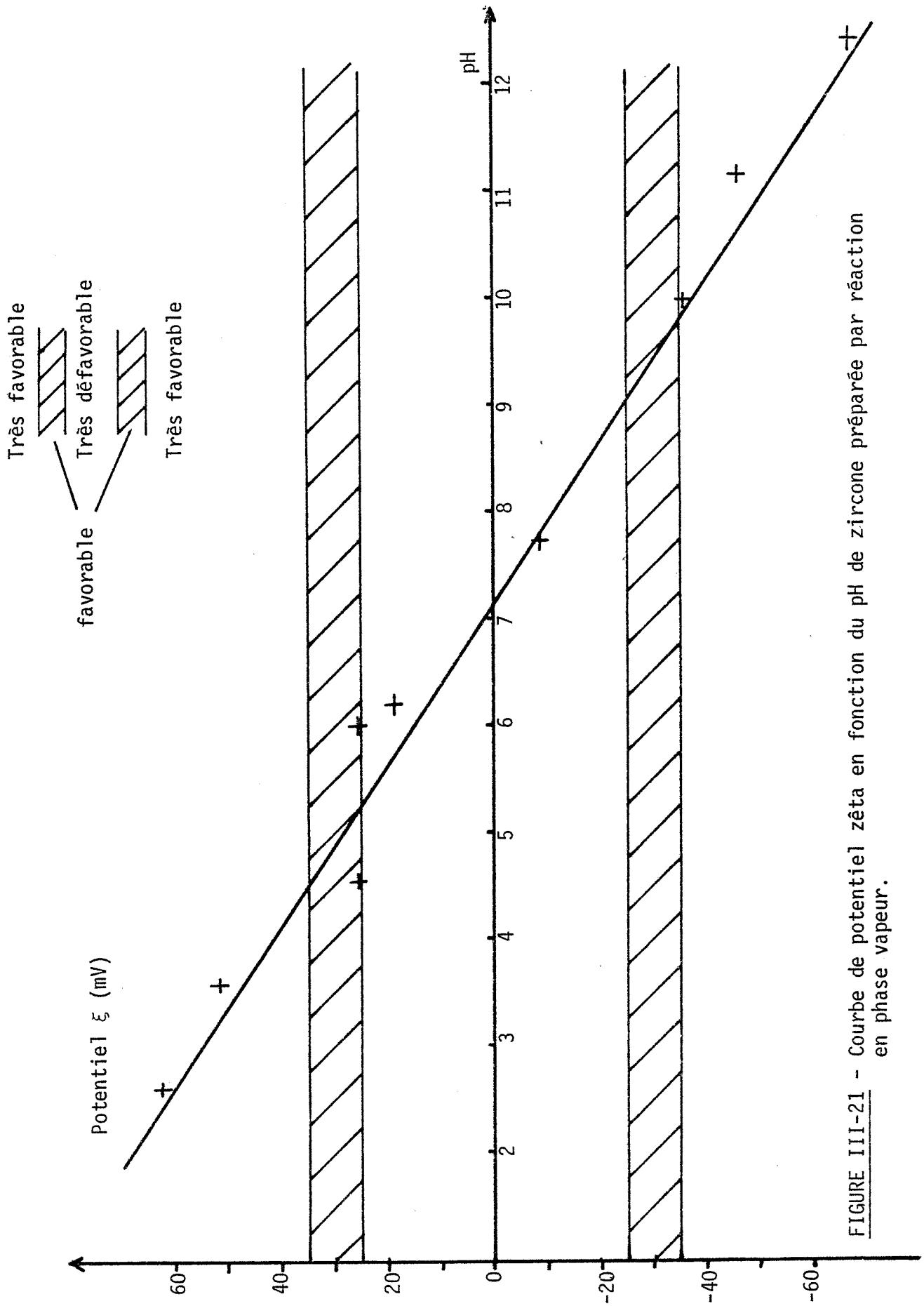


FIGURE III-21 - Courbe de potentiel zéta en fonction du pH de zircone préparée par réaction en phase vapeur.

b) - Analyse granulométrique

Les dernières mesures ont été confirmées par des analyses de la répartition granulométrique des agglomérats par sédigraphie à absorption de rayons X (SEDIGRAPH).

La Figure III-22 montre la répartition granulométrique à pH 2,0 en présence d'HCl : 90 % des grains en masse < 0,27 μm
d. moyen : non détectable < 0,1 μm .

La Figure III-23 effectuée à pH 2,0 en présence d' HNO_3 est équivalente à la Figure III-22. Il en est de même pour la Figure III-24 où les mesures ont été faites à pH 10 (NH_4OH + polyacrylate d' NH_4^+). Par contre sur la Figure III-25 à pH 7,2 (PCN) on peut remarquer que :

90 % de la poudre a un diamètre < 4,2 μm
et 10 % de la poudre a un diamètre < 3,4 μm .

Le diamètre moyen étant de 3,7 μm .

Ces mesures confirment donc le domaine de défloculation optimal pour des pH inférieur à 5,5 et supérieur à 9,3.

III-3-1-2 - L'alumine

Les principales caractéristiques physicochimiques des poudres sélectionnées sont rassemblées dans le tableau III-10 ; la teneur en phase α ; la surface spécifique et la pureté (exprimée en ppm de Na_2O).

Type d'alumine	Teneur en phase α (%)	Surface spécifique B.E.T. m^2/g	ppm Na_2O
RC172DBM	> 95	7,2	420
A6Z	94	6,0	100

TABEAU III-10 - Caractéristiques des poudres d'alumines commerciales utilisées.

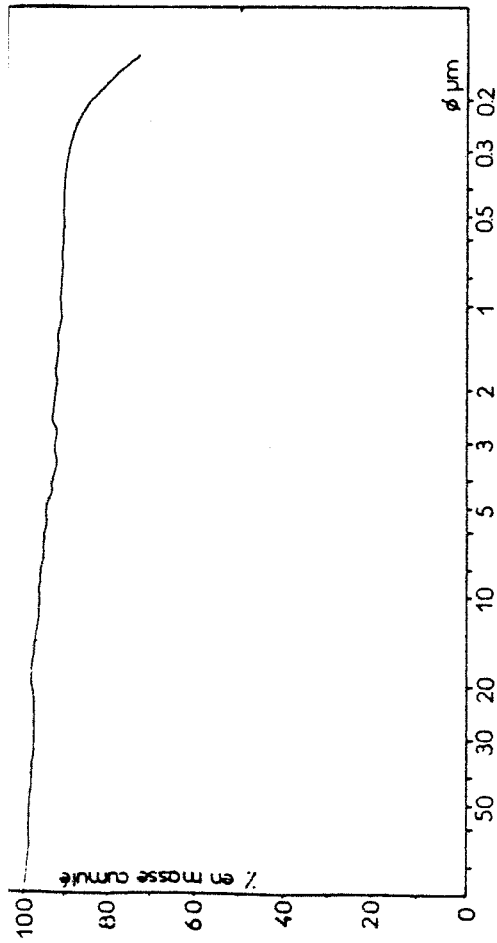


FIGURE III-22 - Répartition granulométrique d'une poudre de zircon "par flamme" ($35 \text{ m}^2/\text{g}$) mise en suspension à pH 2,0 (acide chlorhydrique).

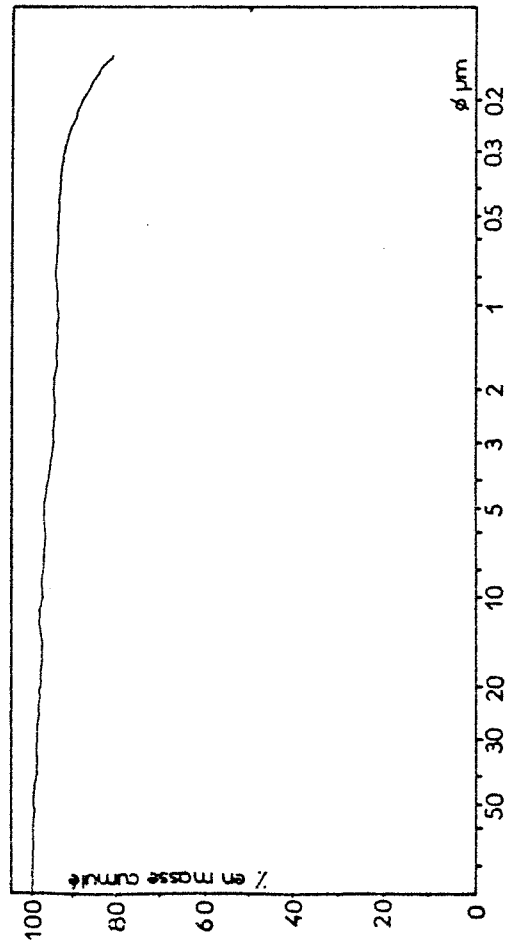


FIGURE III-23 - Répartition granulométrique d'une poudre de zircon "par flamme" ($35 \text{ m}^2/\text{g}$) mise en suspension à pH 2,0 (acide nitrique)

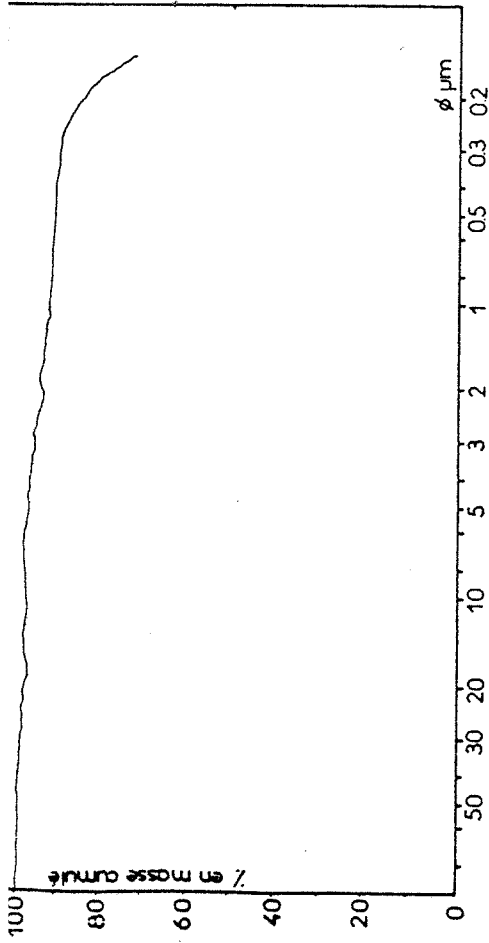


FIGURE III-24 - Répartition granulométrique d'une poudre de zircon "par flamme" ($35 \text{ m}^2/\text{g}$) mise en suspension à pH 10,0 (ammoniac)

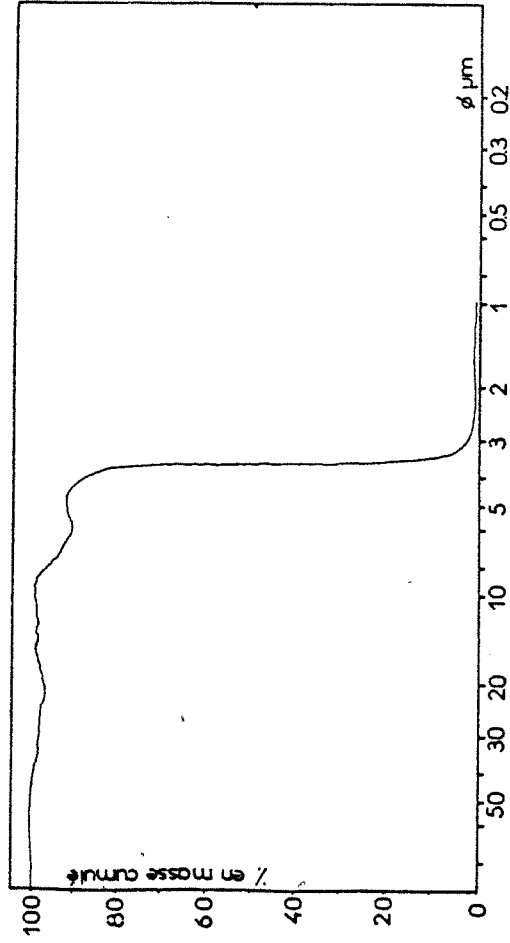


FIGURE III-25 - Répartition granulométrique d'une poudre de zircon "flamme" ($35 \text{ m}^2/\text{g}$) mise en suspension à pH 7,2.

Des mesures de répartition granulométriques ont permis de déterminer les conditions électrochimiques dans lesquelles les suspensions sont le mieux dispersées.

a) - Alumine RC172DBM

La Figure III-26 qui représente la répartition granulométrique en fonction du pH (début et fin de mesure) indique trois types de suspensions :

- pH > 7,5 : agglomération de la poudre ; diamètre des agglomérats supérieurs à 5 μm ;
- 6,9 < pH < 5,9 : zone intermédiaire où les agglomérats sont supérieurs au micron ;
- pH < 4,5 : la dispersion est maximale, le d_{50} est situé entre 0,2 et 0,3 μm qui est le diamètre des particules.

Afin de ne pas travailler dans des domaines de pH acide, nous avons utilisé une solution de pH 10 avec un dispersant organique. La poudre d'alumine RC172DBM est mise en suspension dans cette solution.

La Figure III-27 représente la répartition granulométrique de l'alumine avec des teneurs variables en dispersant (polyacrylate d'ammonium). La défloculation à pH 10 est réalisée pour une teneur en dispersant inférieure ou égale à 3‰.

b) - Alumine A6Z

La Figure III-28 représente la répartition granulométrique de l'alumine A6Z en fonction du pH. Il existe deux types de répartition :

- l'une grossière où la poudre s'agglomère au-dessus du pH 6,9. Le diamètre des agglomérats est supérieur à 4 μm .
- l'autre plus fine où la poudre est défloculée au-dessous du pH 6,5. Le diamètre moyen des agglomérats varie de 1 à 0,4 μm selon le pH de la suspension.

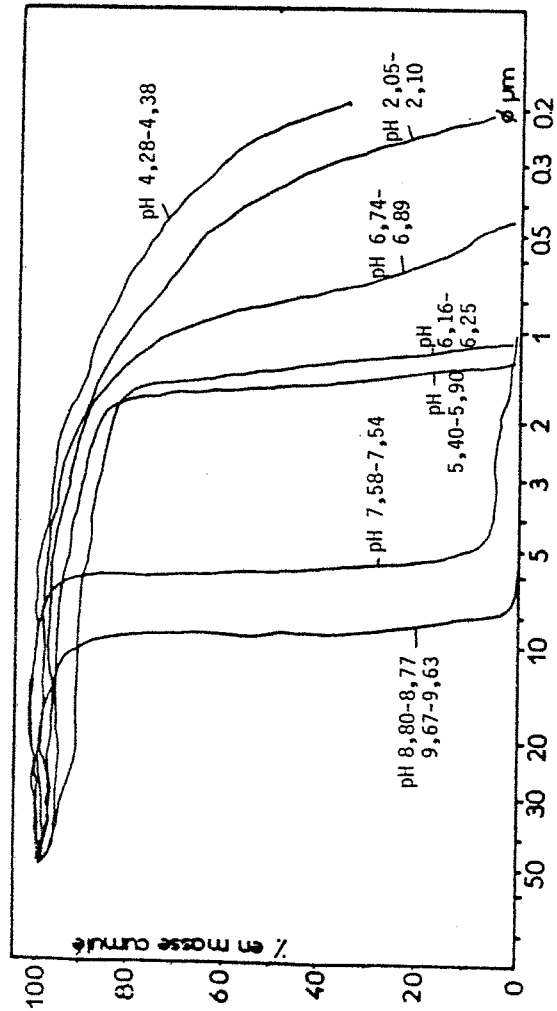


FIGURE III-26 - Répartition granulométrique des agglomérats d'alumine RC172DBM en fonction du pH.

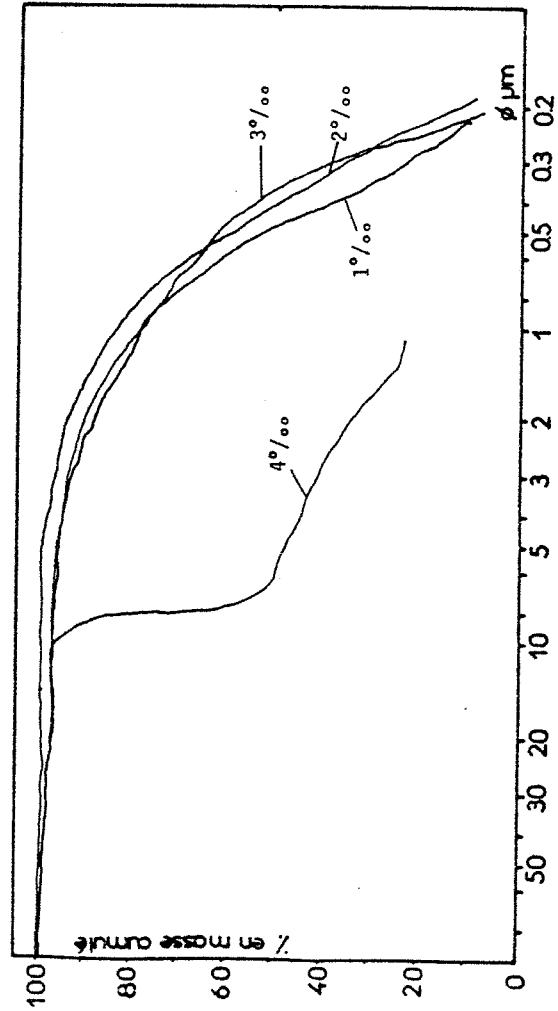


FIGURE III-27 - Répartition granulométrique des agglomérats d'alumine RC172DBM à pH 10 pour différents teneurs de sel organique d'ammonium.

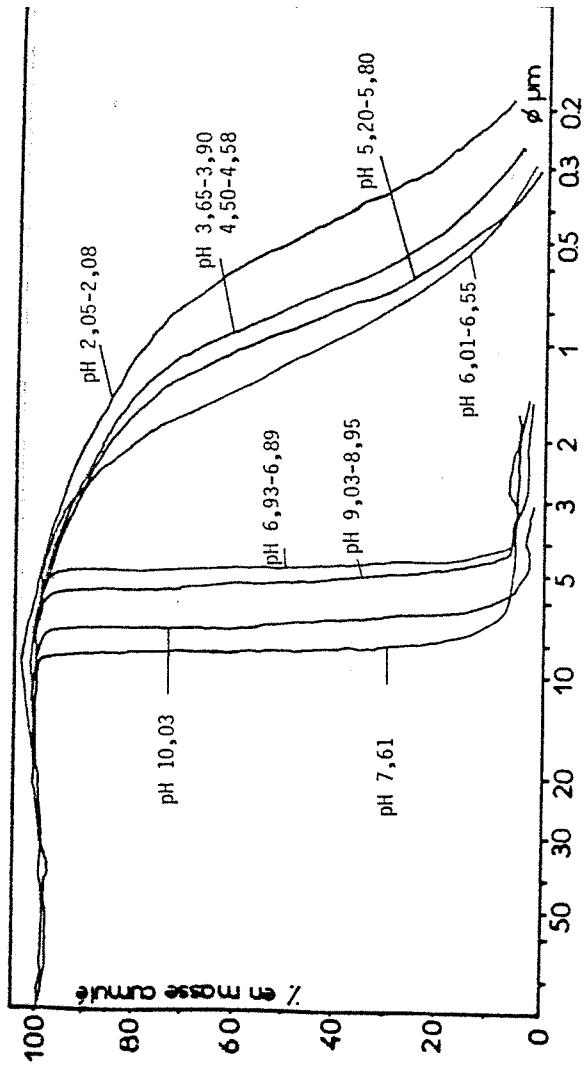


FIGURE III-28 - Répartition granulométrique des agglomérats d'alumine A6Z en fonction du pH.

III-3-2 - Elaboration du composite (Figure III-29)

III-3-2-1 - Mise en suspension et mélange des poudres

Nous avons préparé des suspensions de poudre d'alumine avec 60 % de matrice sèche :

- pH 10, + 2°/‰ de dispersant pour l'alumine RC172DBM
- pH 3,5 pour l'alumine A6Z

Les suspensions de poudre de zircone sont réalisées avec 35 % de matière sèche à pH 10 et 3,5.

Les barbotines d'alumine et de zircone préparées au même pH sont mélangées sous agitation violente puis homogénéisées 14 heures au broyeur à rouleaux (jarre en P.V.C. et billes en alumine).

Après ajout de 2,5 % en masse de liant (alcool polyvinylique en solution de pH 10 ou 3,5), les barbotines sont séchées dans un sécheur atomiseur.

III-3-2-2 - Mise en forme des poudres

Des pastilles ($\varnothing$ 20 x 20 mm³) sont pressées uniaxialement sous 320 MPa. Un traitement thermique (Figure III-30) permet d'éliminer le liant et de consolider les pastilles. La densification finale s'effectue par compression à chaud.

Les mélanges de poudres suivants ont été préparés :

Alumine	Zircone	% vol. de zircone
RC172DBM	15 m ² /g	3,4. 6,8. 10,2
RC172DBM	35 m ² /g	3,4. 6,8. 13,6
A6Z	35 m ² /g	3,4. 6,8
RC172DBM	60 m ² /g	3,4. 6,8. 10,2

TABEAU III-12 - Composition des mélanges alumine-zircone "par flamme".

Le frittage sous 40 MPa est effectué à 1450, 1500 et 1550°C pendant 15 min. sous vide.

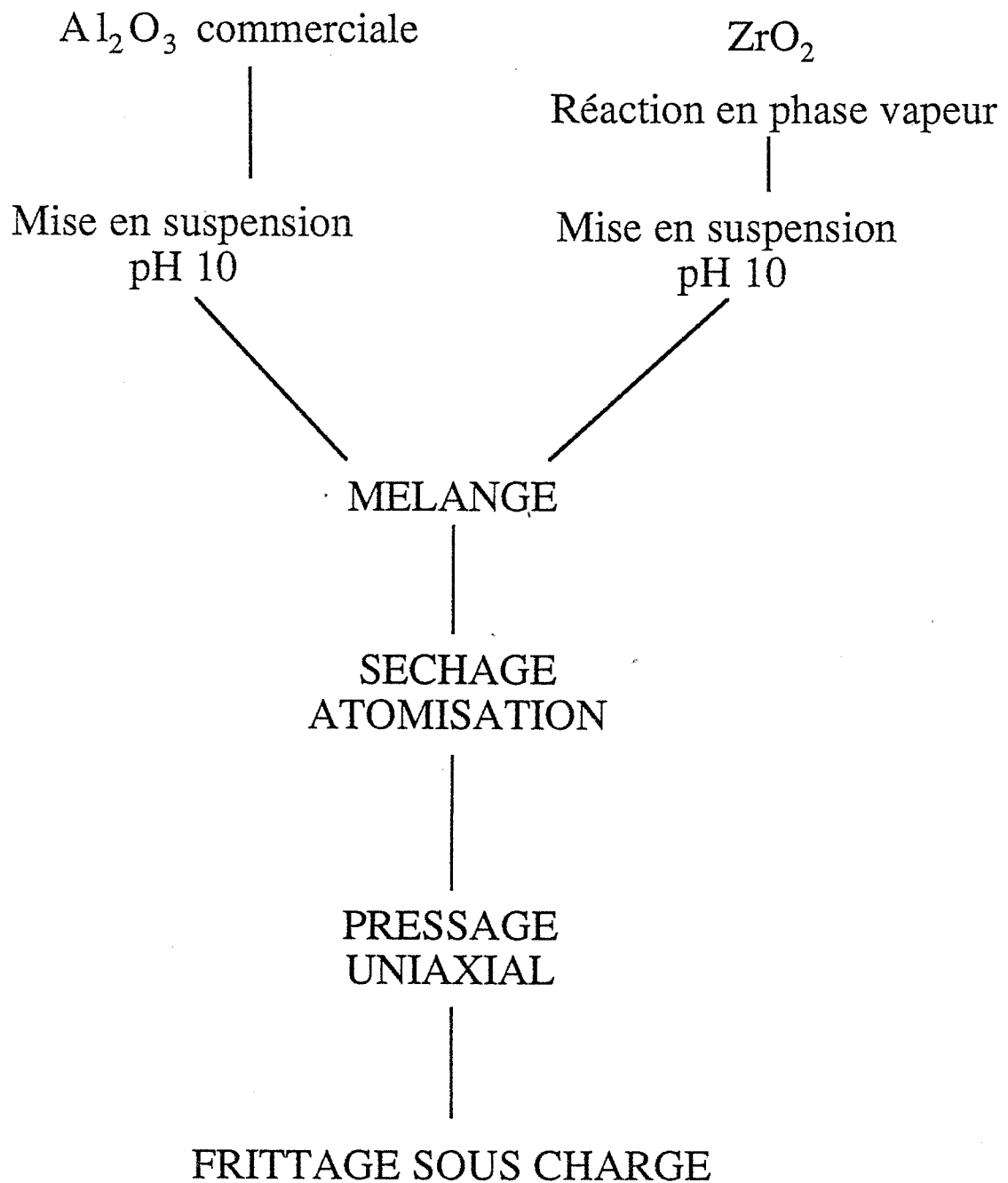


FIGURE III-29 - Cycle d'élaboration d'un composite alumine-zircone à partir de zircone préparée par réaction en phase gazeuse.

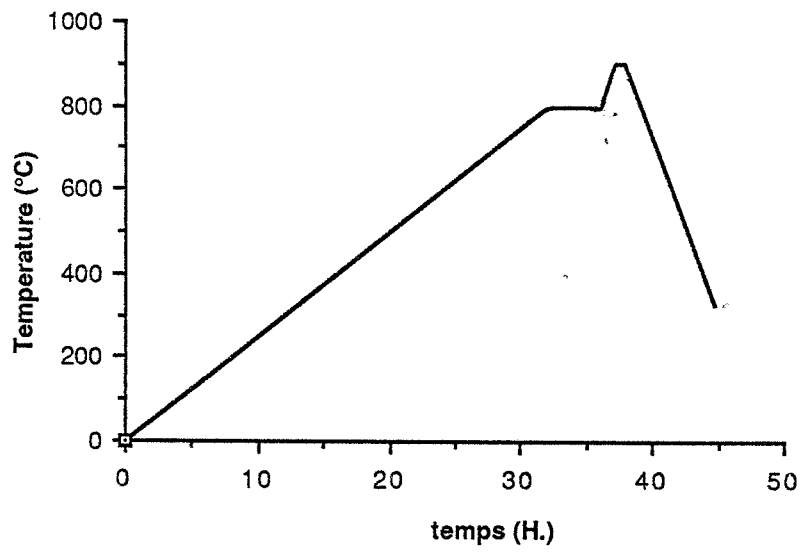


FIGURE III-30 - Cycle d'élimination du liant et consolidation
du composite alumine-zircone (zircone par flamme).

III-3-3 - Conclusions

L'étude de la dispersion de poudres d'alumine et de zircone nous a permis d'obtenir un mélange homogène de poudres fines d'oxydes sans passer par une étape de mélange par broyage. Les composites ont été préparés à l'aide de deux poudres d'alumine d'origine différente et trois poudres de zircone de granulométrie différente.

BIBLIOGRAPHIE

- [III-1] MAZDIYASNI (K.S.), LYNCH (C.T.), SMITH (J.S.)
Preparation of ultrahigh purity submicron refractory oxides
J. Am. Ceram. Soc., 48, (1965), pp. 372-375.
- [III-2] GREBILLE (D.)
Etude de produits boehmitiques peu cristallisés à partir de gels
d'oxychlorures d'aluminium,
Thèse docteur-ingénieur, Ecole Centrale Paris, F, 21 Juin 1982, pp.89-100.
- [III-3] MATIJEVIK (E.), MATHAI (K.G.), OTTEWILL (R.H.), KERKER (M.)
Detection of metal ion hydrolysis by coagulation,
J. Phys. Chem., 65, (1961), pp. 826-830.
- [III-4] PATTERSON (J.H.), TYREE (S.Y.)
Metal hydrolysis and oxide-hydroxide precipitation,
J. Coll. Int. Soc., 43, (2), (1973), pp. 389-398.
- [III-5] JOHANSSON (G.)
The crystal structure of the basic aluminium sulfate $13 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$,
Arkiv. Chemie, 20, (1963), pp. 321-342.
- [III-6] HSU (P.H.), BATES (T.F.)
Formation of X-ray amorphous and crystal Al hydroxides,
Miner. Mag., 33, (1964), pp. 749-768.
- [III-7] SATO (T.)
Preparation of gelatinous aluminum hydroxide,
Z. Anorg. allg. Chem., 391, (1972), pp. 69-78.
- [III-8] HSU (P.H.)
Formation of gibbsite from aging hydroxy-aluminum solutions,
Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., 30, (1966), pp. 173-176.
- [III-9] IMELICK (B.), MATHIEU (M.V.), PRETTRE (M.), TEICHNER (S.)
Préparation et propriétés d'alumines amorphes,
J. Chim. Phys., 51, (1954), pp. 651-662.
- [III-10] SATO (T.)
Crystallization of gelatinous aluminum hydroxide,
J. Appl. Chem. Biotechnol., 24, (1974), pp. 187-197.
- [III-11] ROSS (G.J.), TURNER (P.C.)
Effect of different anions on the crystallization of aluminium
hydroxide in partially neutralized aqueous salt systems,
Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., 35, (1971), pp. 389-392.

- [III-12] GASTUCHE (M.C.), HERBILLON (A.)
Etude des gels d'alumines, cristallisation en milieu désionisé,
Mémoires présentées à la Société chimique, 243, (1962), pp. 1404-1412.
- [III-13] DOLE (S.L.), SCHEIDECKER (R.W.), SHIERS (L.E.), BERARD (M.F.),
HUNTER (O.)
Technique for preparing highly sinterable oxide powders
Mat. Sci. and Eng., 32, (3), (1978), pp. 277-288.
- [III-14] PAPEE (P.), TERTIAN (R.), BIAIS (R.)
Recherches sur la constitution des gels et des hydrates cristallisés
d'alumine
Bull. Soc. Chim., 2, (1958), pp. 1301-1310.
- [III-15] TAKASE (M.), SATA (T.)
Change in particle size and structures of amorphous aluminium hydroxide
in vacuum decomposition process,
Rep. Res. Labo. Eng. Mat. (Tokyo Int. Technol.), 4, (1974), pp. 75-81.
- [III-16] TAKASE (M.), SATA (T.)
Thermal decomposition of aluminum hydroxide prepared by NH_3 gas.
 AlCl_3 solution reaction
Yogyo. Kyokai. Shi., 88, (4), (1980), p. 212-216.
- [III-17] SATO (T.), IKOMA (S.), OZAWA (F.)
Thermal transformation of gelatinous aluminum hydroxides to alumina,
Thermal. anal., 1 (1084), pp. 578-584.
- [III-18] MURASE (Y.), KATO (E.), DAIMON (K.)
Stability of ZrO_2 phases in ultrafine ZrO_2 - Al_2O_3 Mixtures,
J. Am. Ceram. Soc., 69, (2), (1986), pp. 83-87.
- [III-19] HUGO (J.F.)
Influence du mode d'obtention sur les propriétés physicochimiques
de solides minéraux,
Thèse Ecole des Mines Saint-Etienne, F, 6 Décembre 1982, n° d'ordre :
34-C.I., pp. II-1 - II-59.
- [III-20] TURPIN (D.)
Influence du mode de préparation des gels sur certaines propriétés
physiques de l'alumine,
Rapport de D.E.A., Ecole des Mines, Saint-Etienne, F, Septembre 1979,
30 pages.
- [III-21] ORLANS (P.)
Etude physicochimique des oxydes de zirconium et de dispersoïdes
alumine-zircone
Thèse, Ecole des Mines Saint-Etienne, INP Grenoble, F, 30 Septembre 1987,
n° d'ordre 12 CD, 127 pages.
- [III-22] BACH (J.P.)
Préparation et caractérisation de matériaux céramiques : Al_2O_3 (gel)
et Al_2O_3 - ZrO_2 ,
Rapport de D.E.A., Saint-Etienne (F), Octobre 1984, 34 pages.

- [III-23] BACH (J.P.), ORLANS (P.), LECOMPTE (J.P.), GUILHOT (B.), THEVENOT (F.)
Préparation de composites alumine-zircone par coprécipitation de gels,
Journée Scientifique C86, Limoges (F), 7 Octobre 1986.
- [III-24] BACH (J.P.), ORLANS (P.), LECOMPTE (J.P.), GUILHOT (B.), THEVENOT (F.)
Characterization of alumina-zirconia composite prepared by a gel
coprecipitation process,
Science of Ceramics 14, Canterbury (G.B.), Septembre 1987.
- [III-25] GITZEN (W.H.)
Alumina as a ceramic material,
The Am. Ceram. Soc., Ohio (U.S.A.), (1970), 253 pages.
- [III-26] BARRAL (R.), TITEUX (M.)
Synthèse industrielle de poudres céramiques ultrafines de haute pureté :
cas de l'alumine et de la zircone,
Ind. Ceram., 790, (1), (1985), pp. 49-50.

CHAPITRE IV

ELABORATION DE COMPOSITES ALUMINE-ZIRCON

A PARTIR DE PRÉCURSEURS ORGANIQUES

CHAPITRE IV

ELABORATION DE COMPOSITES ALUMINE-ZIRCON A PARTIR DE PRECURSEURS ORGANIQUES

IV-1 - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Ce procédé permet d'obtenir des produits de grande pureté, possédant des surfaces spécifiques élevées et donc des températures de transformation basses.

Les applications sont nombreuses allant des verres : ZARZICKI [IV-1] a montré qu'il était possible d'élaborer un verre de silice dense sans passer par la fusion ; aux céramiques composites à fibres : l'élaboration de matrices à des températures relativement basses entraîne une interface fibre matrice intéressante [IV-2].

Nous allons, dans un premier temps, décrire plusieurs travaux sur l'élaboration d'hydroxydes et d'oxydes d'aluminium, puis dans un second temps d'utilisation des poudres d'oxydes d'aluminium et de zirconium préparées suivant ces méthodes, pour l'élaboration de matériaux céramiques.

IV-1-1 - Synthèse d'hydroxydes et d'oxydes d'aluminium

En 1922 ADKINS [IV-3] a préparé des xérogels en hydrolysant un alcoolate d'aluminium par de l'eau ou de la vapeur d'eau. Depuis, les produits les plus utilisés sont les alcoolates qui sont des groupements organiques liés au métal par l'intermédiaire d'un oxygène ($M-O R$). Ces produits peuvent être élaborés à partir d'une attaque du métal pur [IV-4 - IV-5] mais l'utilisation de produits commerciaux extrêmement purs est la plus courante.

VICARINI [IV6 - IV7] a transposé une méthode mise au point pour des gels de silice à des gels d'aluminium. Les aérogels sont obtenus par hydrolyse du butylate secondaire d'aluminium, en solution dans de l'alcool butylique secondaire, par de l'eau. Les composés de la réaction étant volatils, ils s'éliminent lors du séchage en conditions hypercritiques : dans un autoclave. Afin d'obtenir un hydroxyde ayant une grande surface spécifique et un volume poreux important, il est nécessaire d'avoir une faible concentration en alcoolate d'aluminium (inférieure à 10 moles %) et d'effectuer la précipitation dans un milieu neutre ou alcalin. Lorsque la solution alcoolique d'alcoolate d'aluminium devient acide, ou lorsque la concentration en butylate secondaire d'aluminium dans le butanol secondaire croît, la stoechiométrie de la réaction d'hydrolyse est modifiée. L'eau en excès provoque la cristallisation du gel d'alumine en trihydrate qui évolue vers une composition moins hydratée.

Ces méthodes sont très générales et peuvent s'appliquer à d'autres dérivés alcoylés, mais bien sûr, les propriétés des aérogels seront différentes pour chaque composé.

Les travaux de YOLDAS qui lui ont permis d'obtenir des pièces en alumine transparente ont servi de base pour la préparation de poudres d'alumines pures et ultrafines [IV-8, IV-9]. L'hydrolyse d'une solution de butoxyde secondaire d'aluminium est suivie d'une peptization qui permet de disperser de façon stable un précipité pour former un sol. Une étude de l'hydrolyse, a mis en évidence les différentes étapes de la transformation. L'hydrolyse à une température supérieure à 80°C donne de la boehmite tandis qu'à la température ambiante c'est un hydroxyde d'aluminium amorphe monohydrate qui est obtenu. Lors du vieillissement dans la solution mère les groupements OR sont remplacés par de l'eau permettant la cristallisation. Au-dessus de 80°C, il y a une libération rapide des groupements OR et la structure bayerite cristallise. Si le vieillissement a lieu en-dessous de 80°C un processus plus lent de dissolution et de recristallisation permet la formation de la bayerite. L'autre facteur influençant la cristallisation de la bayerite est la quantité d'alcool présent dans la solution mère.

YOLDAS [IV-10] définit la structure du gel en mesurant la perte de masse lors de la calcination après un premier séchage à 110°C.

15 % de perte de masse pour $\text{AlO}(\text{OH})$

35 % de perte de masse pour $\text{Al}(\text{OH})_3$.

BYE et ROBINSON ont étudié la cinétique de transformation de l'hydroxyde d'aluminium : il passe par une structure pseudoboehmite [IV-11] :

amorphe $\longrightarrow$ pseudoboehmite $\longrightarrow$ bayerite.

Cette transformation est initialement rapide, mais la vitesse de réaction diminue ensuite. Ils attribuent ce changement de vitesse à la large zone de solubilité de la pseudoboehmite due à ses différents degrés d'ordre.

Des observations couplées de diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage et Résonance Magnétique Nucléaire ont permis de comprendre les étapes de transformation du sol en poudre synthétisée à partir de propionate d'aluminium ayant subi ou non un traitement ultrasonore : [IV-12].

Sol $\longrightarrow$ gel $\longrightarrow$ poudre amorphe $\longrightarrow$ poudre cristallisée.

L'auteur pense que les différences de structures entre les produits obtenus seraient dues au changement de position de l'élément ^{27}Al .

FANELLI [IV-13] présente une technique originale d'hydrolyse permettant d'obtenir des poudres d'alumine amorphe de taille moyenne de 1,5 μm . Le butoxyde secondaire d'aluminium en solution dans l'alcool est hydrolysé, non pas par ajout d'eau, mais par l'eau formée par la déshydratation de l'alcool. Ceci se faisant dans des conditions hypercritiques de séchage par autoclave.

Une poudre d'alumine de transition est obtenue par oxydation gazeuse d'un acétyl acétonate d'aluminium [IV-14]. La taille des particules peut varier de 10 à 80 nm en fonction de la température de réaction et de la concentration du gaz utilisé.

Le contrôle de la précipitation au cours du temps, c'est-à-dire de la germination cristallisation du gel est une idée apportée par KISS et al [IV-15] reprise par BOWEN et BARRINGER [IV-16] dans l'élaboration de poudre de BaTiO_3 . Cela permet de contrôler la croissance des germes, et d'éviter un grossissement exagéré et non contrôlé des particules. La poudre obtenue est constituée de particules ayant un diamètre identique qui, après séchage, si l'étape de désagglomération est évitée, permet d'obtenir des produits en cru ayant des densités proches de l'empilement le plus compact (0,74).

CATONE [IV-17] a déterminé les zones de concentration des réactants permettant d'obtenir des sols d'hydroxydes d'aluminium contenant des SO_4^{2-} avec une répartition granulométrique très serrée ($\emptyset = 0,3$ à $0,6 \mu\text{m}$).

Dans une étude où, il contrôle la précipitation du gel à partir d'une solution homogène, AYRAL [IV-18] obtient des particules de $0,1$ à $0,2 \mu\text{m}$ de diamètre. Les traitements thermiques nécessaires à la transformation en alumine s'effectue sans modification de forme mais avec une diminution de la taille des précipités.

IV-1-2 - Elaboration de poudre de zircone ultrafine

MAZDIYASNI [IV-19] a préparé des poudres ultrafines de zircone par pyrolyse. L'alcoolate de zirconium est décomposé par projection dans une enceinte à haute température. La granulométrie de la poudre dépend de la taille des gouttelettes qui sont formées.

Une poudre de zircone monoclinique a été obtenue par hydrolyse et polycondensation d'un alcoolate de zirconium, au sein d'un milieu réactionnel homogène ou hétérogène [IV-20].

OGIHARA a décrit les conditions de préparation (différentes concentrations en réactants) pour obtenir après hydrolyse et vieillissement du tétrabutoxyde de zirconium, une poudre de zircone monodispersée [IV-21].

Un mélange de poudres alumine-zircone est réalisé à partir d'alumine α commerciale et du propoxyde de zirconium hydrolysé à 50°C . Les auteurs [IV-22] remarquent par microscopie en transmission un dépôt de zircone enrobant les grains d'alumine.

IV-1-3 - Densification des oxydes synthétisés à partir de précurseurs organiques

La nature de l'hydroxyde de départ a une influence certaine sur les conditions de frittage de l'alumine. Une structure trihydrate (bayerite) possède une vitesse de frittage plus élevée que le monohydrate (amorphe ou boehmite). De même, la quantité d'eau présente lors de l'hydrolyse joue un rôle important sur l'étape de densification. Par exemple si la quantité d'eau est inférieure à la stoechiométrie de la réaction, l'hydrolyse n'est pas complète et la densification totale ne sera pas atteinte [IV-23].

Lors de l'hydrolyse d'un alcoolate de zirconium il y a formation d'un hydrate. La quantité d'eau présente lors de la réaction, ne modifie pas le type d'hydrate, mais modifie sa structure, car on peut observer une meilleure densification lorsque la quantité d'eau est plus importante.

YOLDAS [IV-23] a montré que l'arrangement moléculaire des hydroxydes, hydrates ou oxydes formés par l'hydrolyse d'un alcoolate est variable et peut être modifié. Ces variations de structures modifient les températures de transformation des oxydes ainsi que les vitesses de densification.

De même, la température d'hydrolyse peut modifier aussi l'aptitude au frittage d'une poudre.

MIRHADI [IV-4] a abaissé la température de frittage d'une alumine de 300°C en optimisant les conditions d'élaboration : température, pH d'hydrolyse et concentration des réactants.

La Figure IV-1 représente la variation des densités des aluminés frittés sans charge en fonction de la température de frittage selon le procédé d'élaboration (alcoolate).

Peu de travaux ont été réalisés sur la caractérisation mécanique des produits obtenus. Néanmoins BECHER [IV-28 - IV-30] a réalisé des matériaux directement à partir de gels : fibres, dépôts ou pièces denses. Un séchage

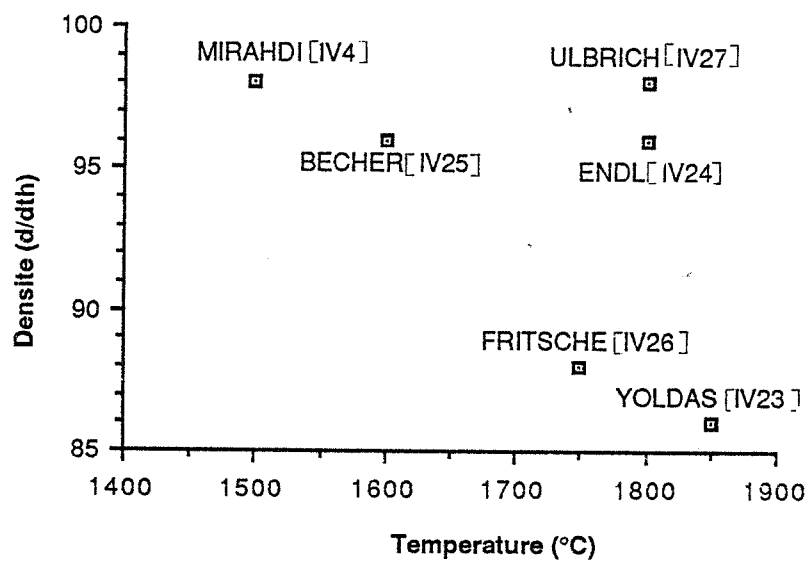


FIGURE IV-1 - Evolution des densités des poudres d'alumines, élaborées à partir d'alcoolates, frittées sans charge.

particulier (dans une membrane poreuse par dialyse ou dans un milieu peu mouillant) permet de contrôler l'étape de retrait. Des composites alumine-zircone, avec des tailles de grains de 5 μm pour l'alumine et moins de 1 μm pour la zircone ont été réalisés. Les poudres sont obtenues à partir d'hydrolyse d'alcoolates d'aluminium et de zirconium et sont densifiées par frittage sous charge. Les teneurs volumiques varient de 0,5 à 30 % et selon la composition la taille des grains de zircone est comprise entre 0,5 et 2 μm et celle de l'alumine entre 5 et 10 μm . Il observe une augmentation de la résistance à la flexion pour 12 volume % et de l'énergie de rupture γ_{IC} pour 10 volume % de zircone.

L'augmentation de la ténacité due à la transformation de la zircone a été observée sur des matériaux silice-zircone préparés à partir d'alcoolates. La quantité de zircone quadratique étant contrôlée par traitement thermique [IV-31].

Un composite alumine-zircone a été préparé par séchage d'une solution alcoolique d'alcoolates d'aluminium et de zirconium dans un sècheur atomiseur [IV-32]. Après un frittage sans charge, les auteurs ont quantifié la quantité de zircone transformée.

IV-2 - PREPARATION DE COMPOSITES ALUMINE-ZIRCON A PARTIR D'ALUMINE COMMERCIALE (BAYER) ET D'ACETATE DE ZIRCONIUM

Avant d'aborder l'hydrolyse simultanée de deux précurseurs organiques, il nous a paru intéressant d'étudier la dispersion d'une alumine commerciale dans une solution d'acétate de zirconium. Après homogénéisation de la barbotine alumine-acétate de zirconium, nous avons utilisé le cycle d'élaboration d'une céramique technique (Figure IV-2).

IV-2-1 - Mélange des deux composants

IV-2-1-1 - L'alumine

L'alumine utilisée, la nuance RC172DBM, est produite selon le procédé BAYER. Afin d'avoir une homogénéité parfaite du mélange, il est nécessaire de mettre en suspension la poudre d'alumine dans les meilleures conditions grâce à une méthode électrochimique. Des mesures du potentiel électrocinétique ξ

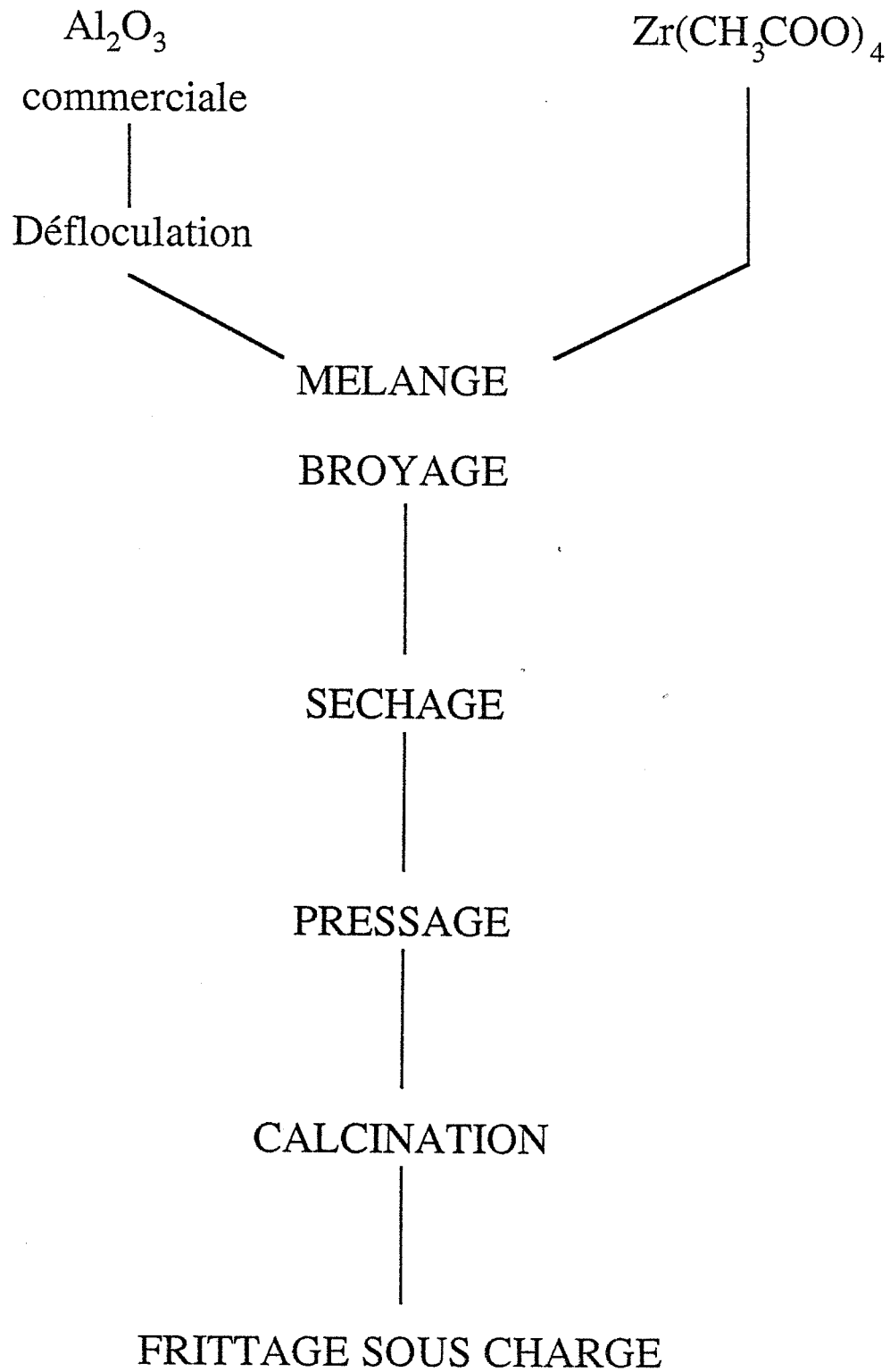


FIGURE IV-2 - Cycle d'élaboration d'un composite alumine-zircone à partir d'acétate de zirconium et de poudre d'alumine commerciale.

et une étude de la répartition granulométrique, des agglomérats de la suspension, par sédimentation en fonction du pH ont été réalisées.

a) - Mesure du potentiel zêta (méthode E.M.T.A.)

Malgré une dispersion importante des valeurs expérimentales, l'allure de la courbe potentiel zêta en fonction du pH montre que la zone de défloculation se situe à des pH inférieurs à 5 (Figure IV-3).

La charge superficielle des particules d'alumine est positive pour des pH bas (potentiel positif) et négative pour des pH élevés. Cela peut s'expliquer par l'hydratation superficielle de l'alumine par les ions hydroxyles.

b) - Etude de la défloculation par sédigraphie

Cette étude a déjà été réalisée pour la préparation de composites alumine-zircone à partir de zircone "par flamme".

La Figure IV-4 et le tableau IV-1 ci-dessous résument ces résultats.

pH	Taille moyenne des agglomérats
< 7,5	5 à 8 μm
6,9 < pH > 5,5	1,5 à 0,7 μm
> 4,4	> 0,3 μm

TABLEAU IV-1 - Taille moyenne des agglomérats d'alumine RC172DBM en fonction du pH de la solution.

Les deux types de mesure se complètent : pour des pH supérieurs à 7, le potentiel d'électronégativité est trop faible, donc la répulsion entre les particules est trop faible, ce qui entraîne une agglomération. Une zone intermédiaire est située entre les pH 5 et 7, où la répulsion entre les particules n'est pas suffisante pour permettre une défloculation totale. La zone où le pH est inférieur à 4 traduit des répartitions granulométriques les plus fines et la répulsion entre les particules semble très satisfaisante.

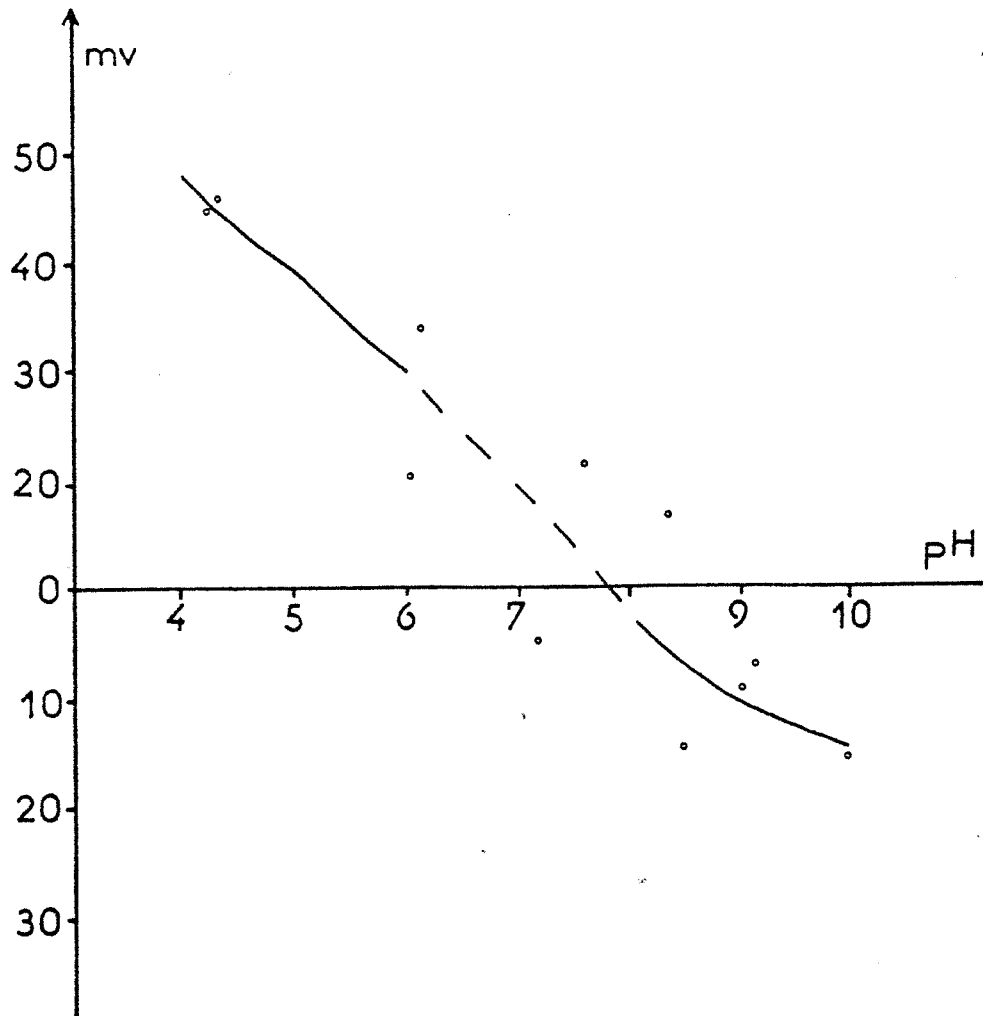


FIGURE IV-3 - Variation du potentiel zêta en fonction du pH
(suspension aqueuse d'alumine RC172DBM).

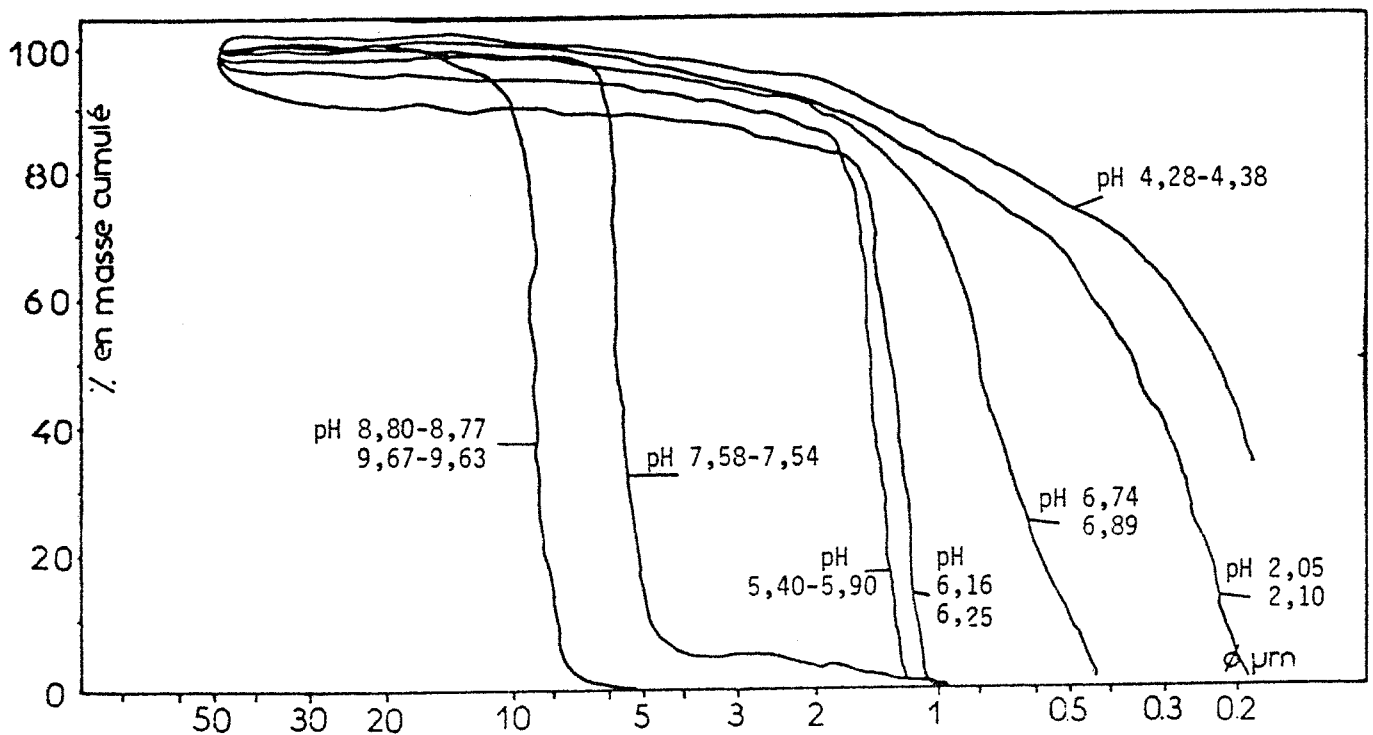


FIGURE IV-4 - Répartition granulométrique d'alumine RC172DBM en fonction du pH.

IV-2-1-2 - Etude du composé acétate de zirconium

Le produit utilisé est l'acétate de zirconium $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ en solution provenant de la Société MAGNESIUM ELEKTRON (G.B.). Les caractéristiques techniques de ce produit sont notées dans le tableau IV-2.

Des études de perte de masse et d'A.T.D. sont réalisées sur de l'acétate de zirconium (solution séchée à 110°C).

Au cours d'un chauffage jusqu'à 1200°C , on observe une perte de masse progressive jusqu'à 800°C de 38 %, ce qui correspond à l'élimination de l'acide acétique.

La Figure IV-5 représente le thermogramme d'A.T.D. de la calcination de l'hydrate de zirconium en zircone. Les deux premiers pics endothermiques correspondent au départ d'eau physisorbée et de structure du produit. Le pic exothermique suivant est attribué à la cristallisation de la zircone à partir d'une phase amorphe [IV-33]. Le pic exothermique suivant pourrait être dû à une reprise en oxygène de la zircone non stoechiométrique [IV-33]. Les pics endo et exothermique observés en montée et en descente en température traduisent la transformation allotropique monoclinique/quadratique de la zircone. Lors de la première montée, le pic endothermique n'apparaît pas, car la cristallisation depuis la phase amorphe s'est faite en la phase quadratique probablement à cause de la petite taille des cristaux. Ensuite la croissance des cristaux est marquée par des accidents thermiques de plus en plus prononcés.

IV-2-2 - Préparation du composite

Le pH naturel de l'acétate de zirconium étant de 3,3, nous avons préparé une suspension d'alumine contenant 35 % de matière sèche à pH 3, ce qui correspond à une barbotine d'alumine bien défloculée. Les divers mélanges sont réalisés pour obtenir un kilogramme de poudre après calcination.

L'alumine est introduite lentement (de 30 à 45 min) dans la solution d'acétate de zirconium dont le pH est maintenu à 3 avec de l'acide acétique Rectapur (Prolabo).

Elément	% Masse
ZrO ₂	23,0
CH ₃ COO ⁻	17,5
SiO ₂	0,03
TiO ₂	0,03
Fe ₂ O ₃	< 0,01
SO ₃	0,04

d = 1,33 g/cm³

pH = 3,3

TABLEAU IV-2 - Composition de la solution d'acétate de zirconium utilisée.

d'après fiche technique MAGNESIUM ELEKTRON (G.B.)

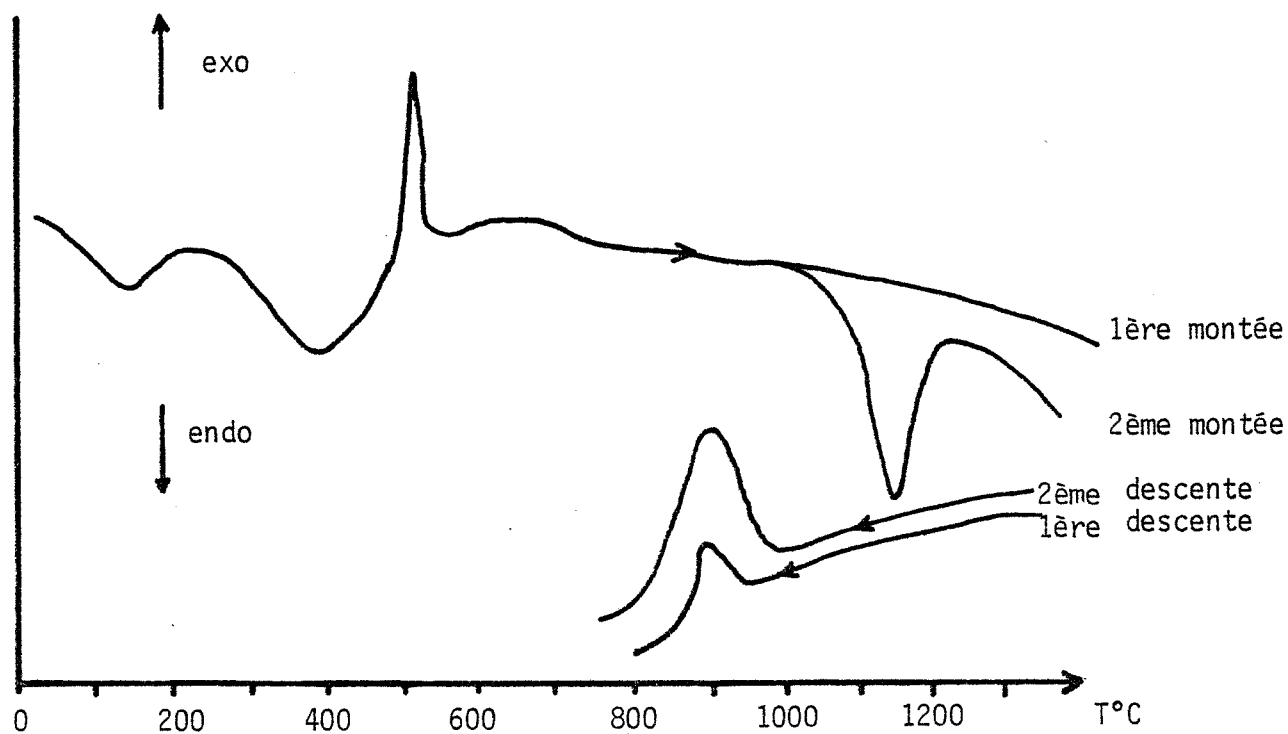


FIGURE IV-5 - Analyse thermique différentielle de la calcination de Zr(OH)₄ en zircone (vitesse de montée 20°C/min, sous air).

Un malaxage sur un broyeur à rouleaux (jarre en P.V.C. et billes d'alumine) pendant 16 heures maintient l'homogénéité du mélange.

Un broyage par attrition permet ensuite de réduire la taille des grains d'alumine et de parfaire l'homogénéisation de la barbotine. Afin de se rendre compte de l'efficacité de cette étape nous avons fait varier le temps d'attrition de 0 à 8 heures.

Après ajout de plastifiant (alcool polyvinylique 2 %) la solution est séchée dans le sécheur-atomiseur. La Figure IV-6 représente la répartition granulométrique des agglomérats après séchage : c'est une large répartition comprise entre 6 et 38 μm .

A ce stade le mélange est constitué de poudres d'alumine α , et d'hydrate de zirconium.

Afin de transformer cet hydrate en oxyde un traitement thermique est nécessaire. Après pressage de pastilles ($\emptyset$ 20 x 23 mm³ sous 320 MPa) la réaction s'effectue sous air avec une montée en température très lente pour ne pas dégrader la tenue mécanique de la pastille lors du dégagement de l'eau et du craquage du liant (Figure IV-7). Après la réaction, le traitement thermique se poursuit jusqu'à 900°C pour consolider l'échantillon.

La densification totale de ces pastilles est effectuée par frittage sous 40 MPa sous vide suivant les couples température, temps :

1450°C	15 min
1480°C	1 min
1500°C	15 min
1550°C	15 min

IV-2-3 - Conclusions

L'acétate de zirconium se transforme par un traitement thermique en zircone. Après avoir effectué un mélange intime alumine-acétate, un séchage par atomisation et un cycle de calcination ont permis d'obtenir une poudre homogène d'alumine et de zircone.

Par ailleurs, une étude de l'influence du mode de séchage (étuve ou atomisation) sur les propriétés du composite alumine-zircone a fait l'objet d'une publication [IV-34].

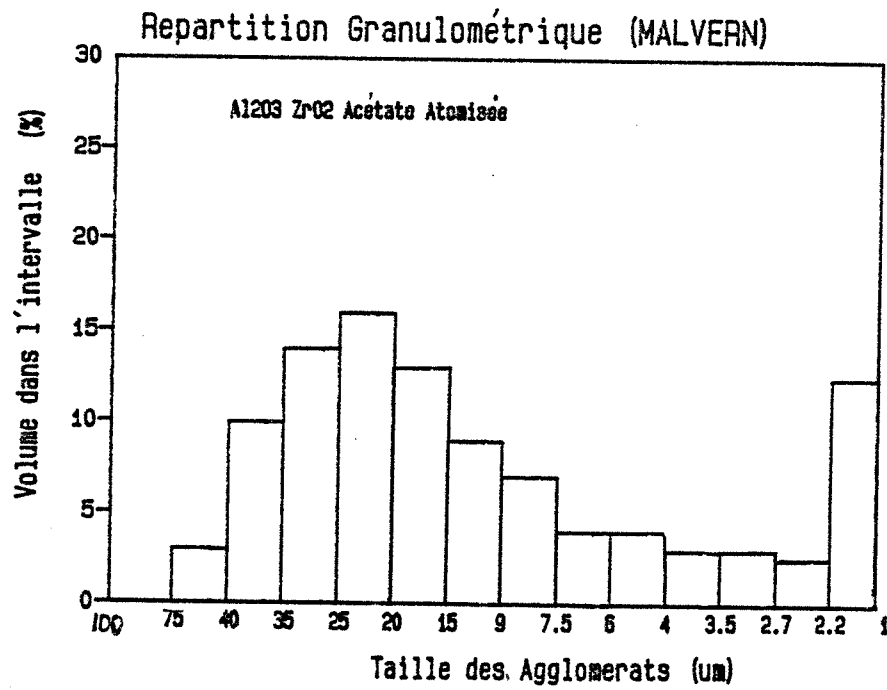


FIGURE IV-6 - Répartition granulométrique des agglomérats après atomisation.

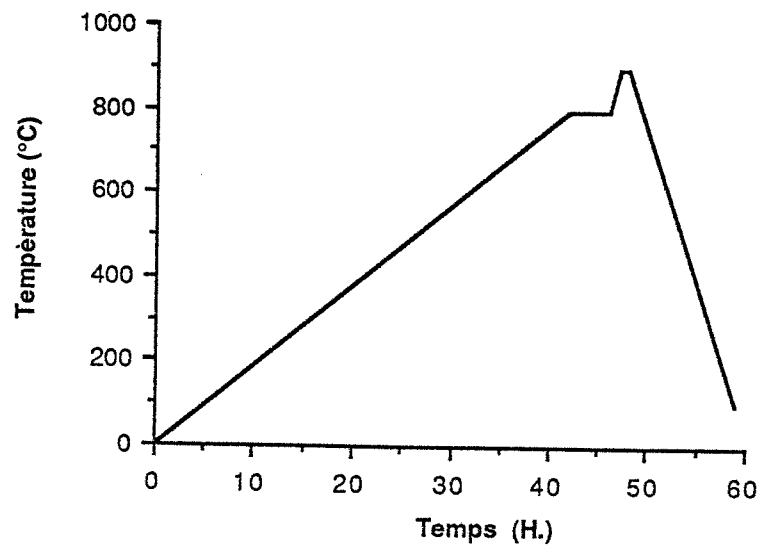


FIGURE IV-7 - Cycle de traitement thermique sous air, des pastilles alumine α -hydrate de zirconium avant frittage.

IV-3 - ELABORATION DE COMPOSITES ALUMINE-ZIRCONNE A PARTIR D'ALCOOLATES

De nombreux travaux ont présenté les avantages de la synthèse directe d'hydroxydes et d'oxydes métalliques à partir de précurseurs organiques. Les travaux réalisés par l'équipe du professeur HAUSNER, qui a synthétisé une alumine très pure et réactive à partir de l'hydrolyse d'isopropylate d'aluminium [IV-4], ont servi de base à notre étude. Nous avons transposé la méthode utilisée pour l'hydrolyse simultanée de deux alcoolates d'aluminium et de zirconium.

IV-3-1 - Hydrolyse

Le cycle d'élaboration d'un composite alumine-zircone à partir de cette méthode est décrit sur la Figure IV-8.

Les produits de départ sont :

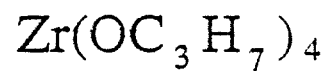
- le butoxyde secondaire d'aluminium* : $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (M_m : 246,33 g) contenant au moins 21 % en masse d'alumine.
- le propoxyde IV de zirconium* : $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (M_m = 327,58 g).

Ces produits ont été choisis car ils se présentent à l'état liquide et permettent une réaction en milieu homogène dans de l'alcool isopropanol. Avant son mélange l'alcool est distillé sous atmosphère d'argon afin d'éliminer toute trace d'eau. Les concentrations du mélange sont : 1,5 moles des deux alcoolates pour un litre d'alcool. La teneur en propoxyde de zirconium varie afin d'obtenir un mélange d'oxydes allant de 0 à 20 volume % de zircone. Le mélange est agité trois heures à la température ambiante avant hydrolyse.

Deux solutions d'hydrolyse sont préparées : à pH 10 et pH 12 à partir d'ammoniaque concentrée à 25 % (solution tampon à pH 12) avec ajout d'eau permutée.

La solution d'alcoolates est introduite goutte à goutte (Figure IV-9) (l'opération dure 1 heure) dans la solution à pH donné, dans un rapport de 50 moles d'eau pour une mole d'alcoolate. La concentration en alcoolate est faible pour permettre l'hydrolyse complète et la formation d'une poudre très dispersée après calcination, comme cela est observé également avec l'alun d'ammonium [IV-35]. Le gel obtenu est agité pendant une heure afin de parfaire l'homogénéisation et l'hydrolyse.

*FLUKA (C.H.) pureté pour analyse.



ALCOOL ISOPROPYLIQUE

AMMONIAQUE

GEL

LAVAGE

SECHAGE

CALCINATION

1000°C

1200°C

FRITTAGE SOUS CHARGE

FIGURE IV-8 - Cycle d'élaboration d'un composite alumine-zircone à partir d'alcoolates.

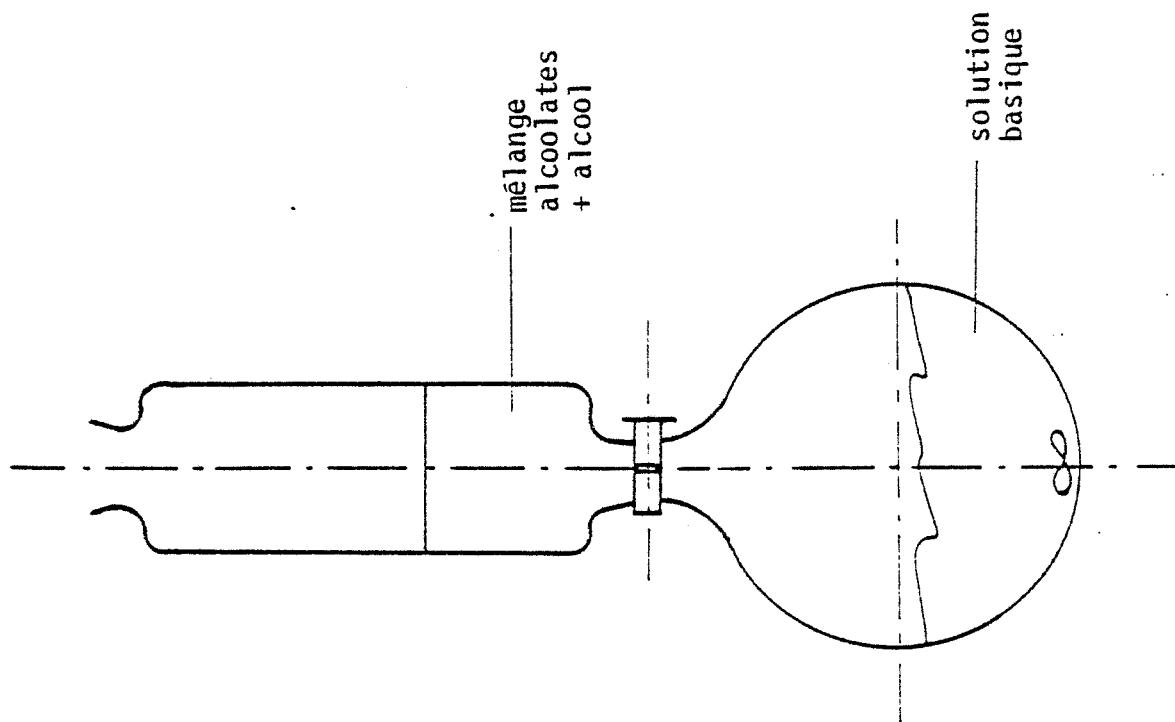


FIGURE IV-9 - Hydrolyse des alcoolates (Al et Zr)

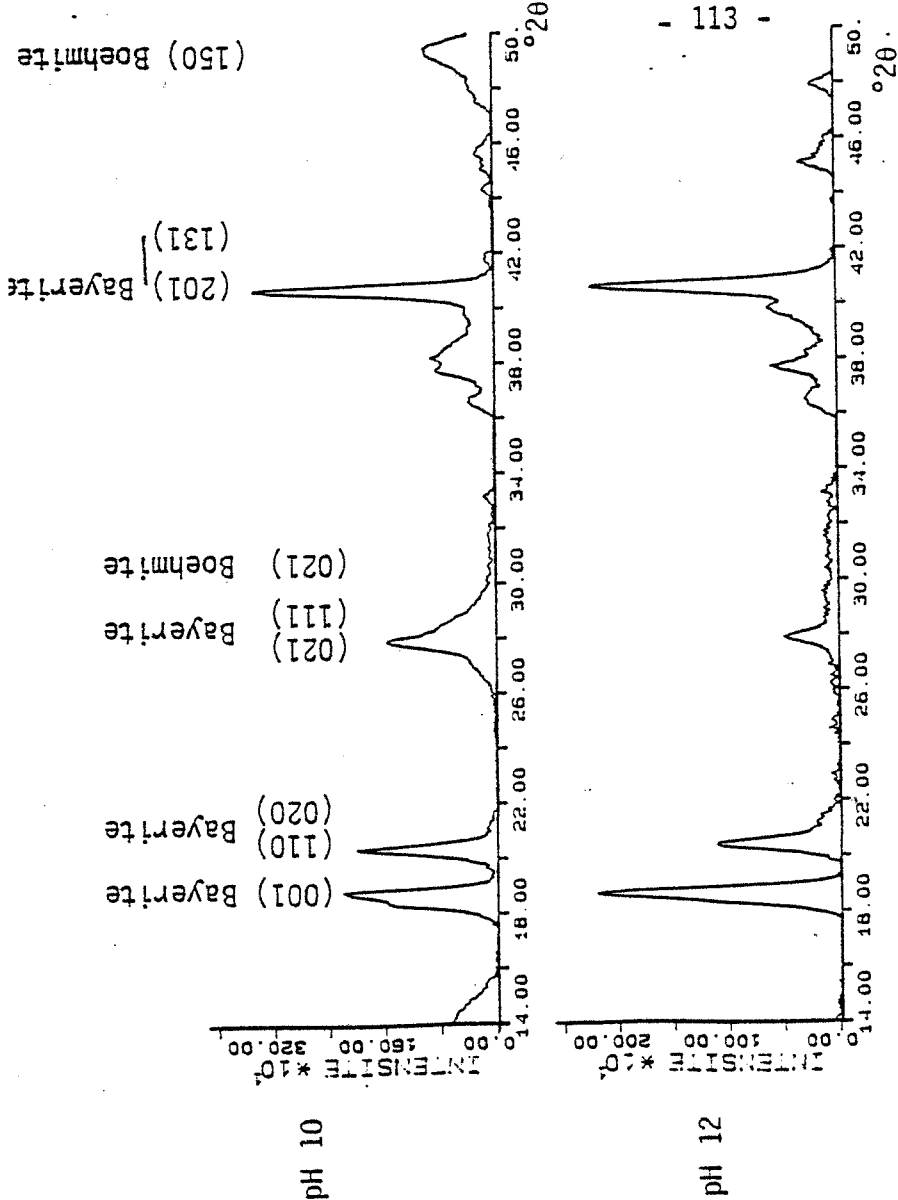
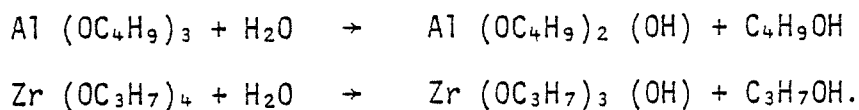


FIGURE IV-10 - Spectres R.X. (anticathode Cu) des gels cohydrolysés séchés à l'étuve.

L'hydrolyse des alcoolates se produit suivant les réactions décrites par YOLDAS [IV-10] :

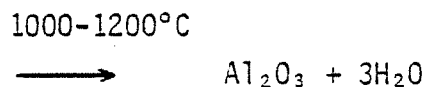
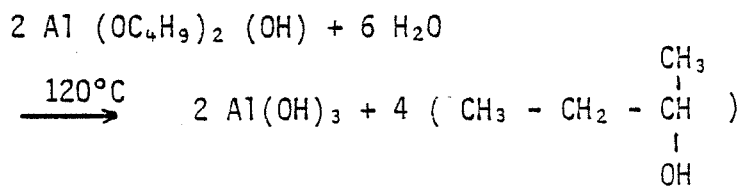


L'alcool résiduel est éliminé par deux lavages successifs : après une première centrifugation (3300 tours/min.) le gel est remis en solution dans l'eau permutée puis recentrifugé avant séchage.

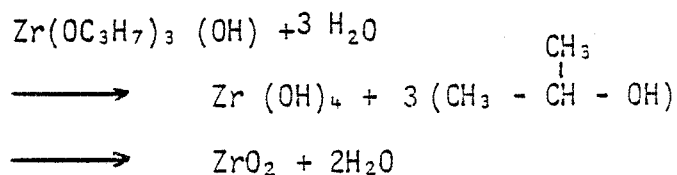
Pour permettre la polymérisation du gel et sa transformation en oxyde, des traitements thermiques sont effectués. Dans un premier temps, lors du séchage à l'étuve pendant 48 heures le gel se transforme en hydrate. Des mesures de diffraction de R.X., indiquent la présence d'un trihydrate d'aluminium de type bayerite bien cristallisé pour le gel préparé à pH 12 et d'un mélange monohydrate-trihydrate pour le gel pH 10 (Figure IV-10), l'hydrate Zr(OH)_4 est amorphe donc non décelable aux R.X.

Après une désagglomération de deux minutes dans un vibrobroyeur recouvert de téflon, la calcination sous air à 1000°C ou 1200°C pendant une heure transforme le gel en oxyde.

Les réactions après hydrolyse sont :
pour le butoxyde d'aluminium :



de même le propoxyde de zirconium subit les réactions suivantes :



IV-3-2 - Calcination

Les Figures IV-11 représentent les thermogrammes d'A.T.D. et de thermogravimétrie des produits préparés à pH 10 et 12 après séchage : la réaction exothermique de décomposition des hydrates débute à 200°C. Les pertes de masse représentées au tableau IV-3 sont différentes selon le pH de préparation du gel.

pH	10					12		
Composition en volume	Al ₂ O ₃	5% ZrO ₂	10 % ZrO ₂	15% ZrO ₂	20% ZrO ₂	Al ₂ O ₃	10%ZrO ₂	15%ZrO ₂
$\frac{\Delta m}{m} \times 100$	28	25	26	26	26	33	32	34

TABLEAU IV-3 - Perte de masse des gels après calcination à 1200°C.

Pour le pH 12 la perte est d'environ 34 %, ce qui correspond à la déshydratation d'un trihydrate Al(OH)₃. Pour le pH 10, la perte est voisine de 25 %, ce qui correspond à la déshydratation simultanée d'un mono et trihydrate. Lors de sa transformation la perte de masse de l'hydrate de zirconium est de 33 %, les variations dues à sa décomposition sont comprises dans les erreurs de mesures (variation voisine de 1 % pour les composites contenant jusqu'à 20 vol.% de zircone).

IV-3-3 - Caractérisation des oxydes

Le degré de cristallisation en alumine α des poudres d'alumines pures est déterminé par les spectres de diffraction X de la Figure IV-12.

La transformation alumine de transition-alumine α s'effectue à plus basse température pour la poudre préparée à pH 10. A pH 12, pour la même température de calcination, l'alumine de transition et l'alumine α sont présentes. La poudre à pH 12 calcinée à 1000°C présente seulement de l'alumine de transition. Les pics représentant l'alumine α sont étroits et plus intenses que ceux des alumines de transition.

Les mesures de répartitions granulométriques sont représentées sur la Figure IV-13. La poudre pH 12, calcinée à 1000°C (courbe 2), qui ne contient pas

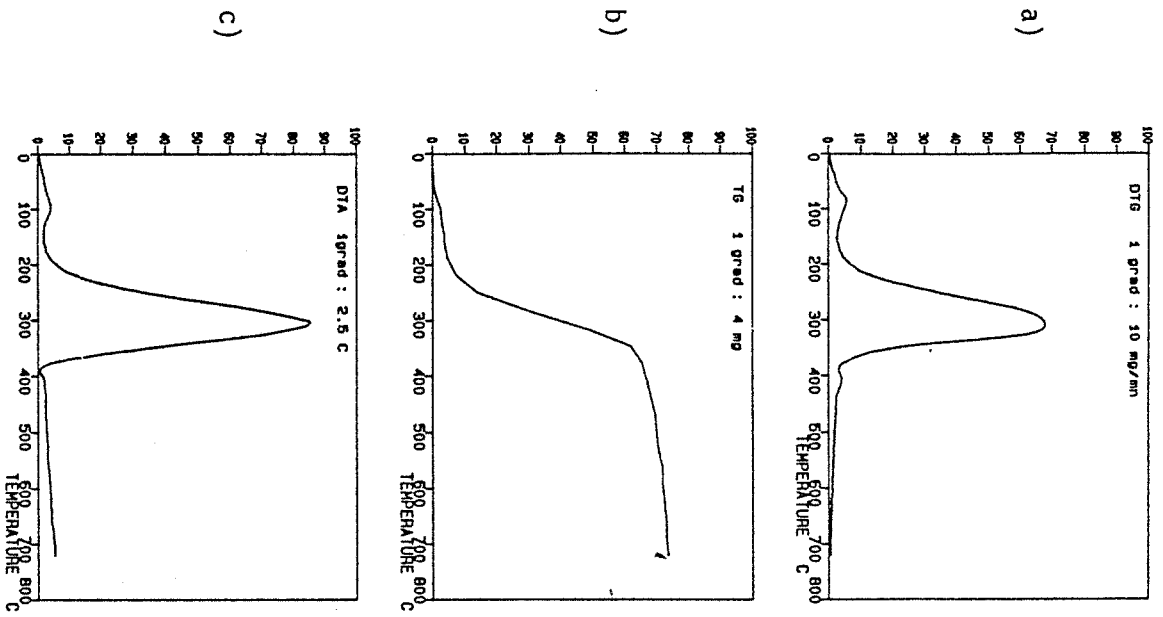


FIGURE IV-11 - Analyses thermiques des gels après séchage
a) analyse thermogravimétrique différentielle
b) analyse thermogravimétrique
c) analyse thermique différentielle

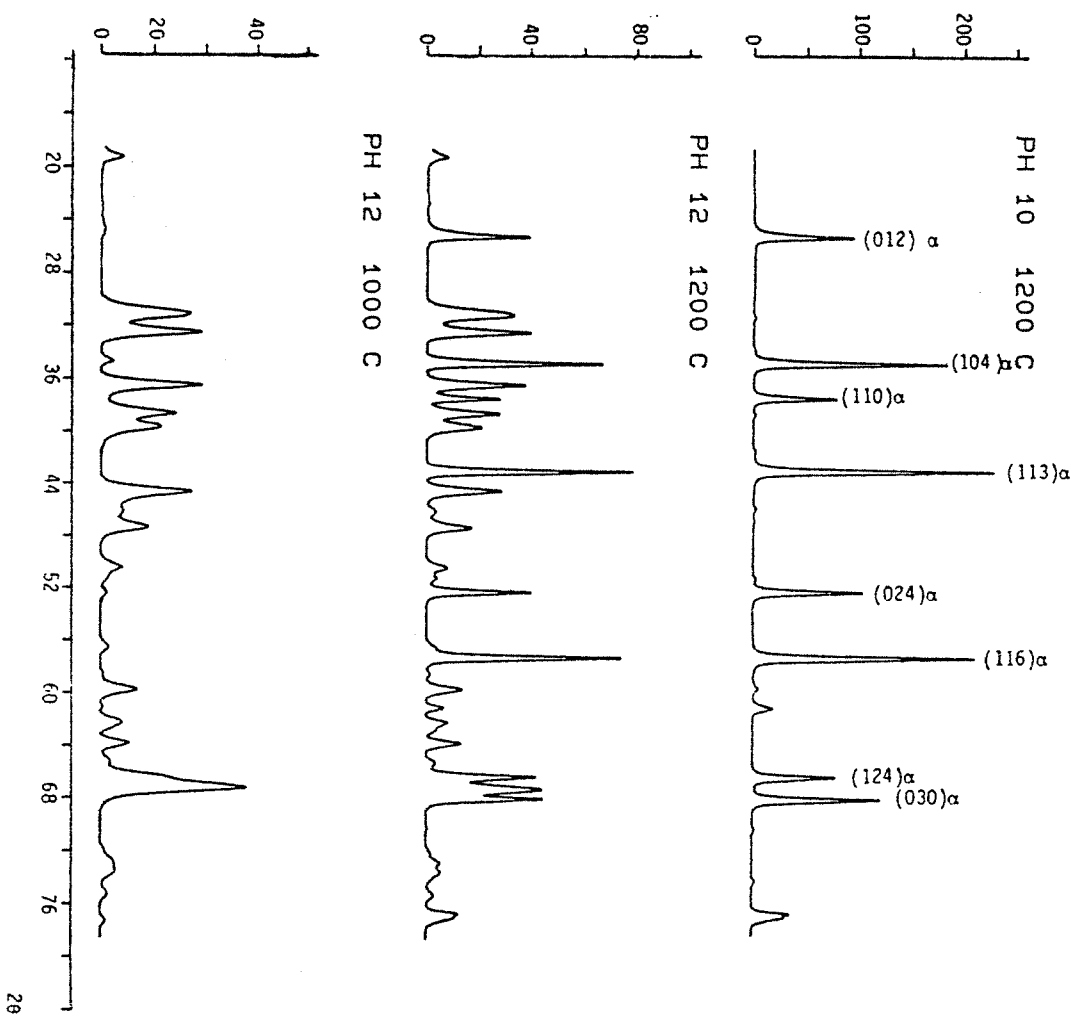


FIGURE IV-12 - Analyse cristallographique des gels d'alumine pure après calcination.

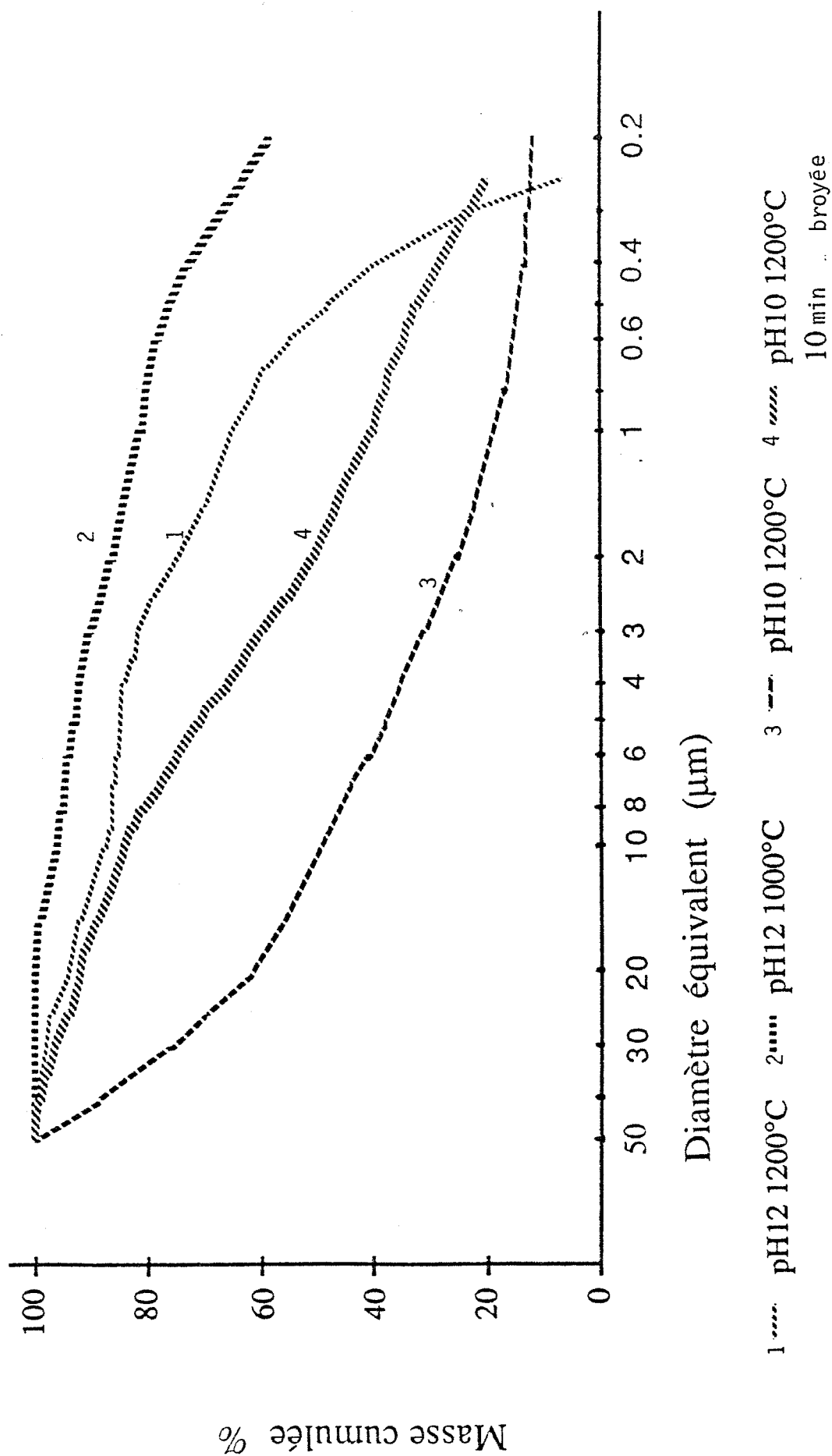


FIGURE IV-13 - Répartition granulométrique (Sedigraph) des poudres mixtes alumine et zircone calcinées à 1000°C et 1200°C.

d'alumine α est la plus fine, celle calcinée à 1200°C (courbe 1) composée d'un mélange alumine de transition - alumine α comporte 80 % des agglomérats ayant une taille supérieure à 2 microns. Il faut un broyage de dix minutes dans un vibro-broyeur pour ramener le diamètre moyen (d_{50}) de la poudre pH 10, 1200°C, de 10 (courbe 3) à 3 microns (courbe 4).

pH	10	12	
T°C Calcination	1200	1000	1200
S.S. B.E.T. m ² /g	8 $\pm$ 1	71 $\pm$ 10	30 $\pm$ 5

TABEAU IV-4 - Surface spécifique des poudres d'oxyde d'aluminium pures.

La surface spécifique de la poudre pH 10, 1200°C (alumine α pure) est de 8 m²/g, tandis que celle de la poudre pH 12, 1200°C représente le mélange d'alumine α et d'alumine de transition.

IV-3-4 - Conclusions

La synthèse de poudre d'alumine-zircone a été réalisée à partir de précurseurs organiques. Nous avons mis en évidence l'influence du pH d'hydrolyse et des températures de calcination sur la granulométrie de la poudre avant densification.

Ce travail a été l'objet de deux publications [IV-36-IV-37].

BIBLIOGRAPHIE

- [IV-1] ZARZYCKI (J.), PRASSAS (M.), PHALIPPOU (J.)
Synthesis of glasses from gels : the problem of monolithic gels
J. Mater. Sci., 17, (1982), pp. 3371-3379.
- [IV-2] PIERRE (A.C.), UHLMANN (D.R.)
Gelation of aluminum hydroxide sols
J. Am. Ceram. Soc., 70, (1), (1987), pp. 28-32.
- [IV-3] ADKINS (H.)
The selective activation of alumina for decarboxylation or for dehydration
J. Am. Chem. Soc., 44, (1922), pp. 2175-2186.
- [IV-4] MIRHADI (B.), HAUSNER (H.)
Frittage d'alumine très pure à basses températures
Cfi-Ber. dt. Keram. Ges., 62, (2), (1985), pp. 86-88.
- [IV-5] MAZDIYASNI (K.S.)
Powder synthesis from metal organic precursors
Ceram. Inter., Vol. 8, (2), (1982), pp. 42-56.
- [IV-6] VICARINI (M.A.), NICOLAON (G.A.), TEICHNER (S.J.)
Propriétés texturales et structurales des aérogels d'alumines préparés
par hydrolyse du butylate secondaire d'aluminium en solution alcoolique
Bul. Soc. Chim. de France, 5, (1969), pp. 1466-1476.
- [IV-7] GREBILLE (D.), DUPIN (T.), BERAR (J.F.), GREGOIRE (P.)
Caractérisation de gels d'hydroxyde d'aluminium préparés à partir
d'oxychlorures d'aluminium
Ann. Chim. Fr., 8, (1983), pp. 435-446.
- [IV-8] YOLDAS (B.E.)
Hydrolysis of aluminum alkoxides and bayerite conversion
J. Appl. Chem. Biotech., 23, (1973), pp. 803-809.
- [IV-9] YOLDAS (B.E.)
Alumina sol preparation from alkoxides
Am. Ceram. Soc. Bull., 54, (3), (1975), pp. 289-290.
- [IV-10] YOLDAS (B.E.)
Preparation of glasses and ceramics from metal organic compounds
J. Mater.Sci., 12, (1977), pp. 1203-1208.
- [IV-11] BYE (G.C.), ROBINSON (J.G.)
Crystallization processes in aluminium hydroxide gels
Kolloid Z., 198, (1-2), (1964), pp. 53-60.

- [IV-12] COVINO (J.), NISSAN (R.A.)
Synthesis and characterization of aluminum propionate sol-gel derived alumina
Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 73, (1986), pp. 565-570.
- [IV-13] FANELLI (A.), BURLEY (J.U.)
Preparation of fine alumina powder in alcohol
J. Am. Ceram. Soc., 65, (8), (1986), pp. C174-C175.
- [IV-14] KAMATA (K.), MOCHIZUCKI (T.), MATSUMOTO (S.), YAMADA (A.), MIYOKAWA (S.)
Preparation of submicrometer Al_2O_3 powder by gas phase oxidation of tri (acetylacetonate) Al
J. Am. Ceram. Soc., 68, (8), (1985), pp. C193-C194.
- [IV-15] KISS (A.), MAGDER (J.), VUKASOVICH (M.S.), LOCKHARJ (J.)
Feroelectrics of ultra fine particle size synthesis of titanate powders of ultrafine particle size
J. Am. Ceram. Soc., 49, (6), (1966), pp. 291-295.
- [IV-16] BARRINGER (E.A.), BOWEN (H.K.)
Formation jacking and sintering of monodispersed TiO_2 powder
J. Am. Ceram. Soc., 65, (12), (1982), pp. C199-C201.
- [IV-17] CATONE (D.L.), MATIJEVIK (E.)
Aluminum hydrous oxide. II Preparation of uniform spherical particle by hydrolysis of Al sec-butoxide
J. Colloid and int. sci., Vol. 48, (2), (1974), pp. 291-301.
- [IV-18] AYRAL (A.), PHALIPPOU (J.)
IIè Conf. Franco-allemande céramiques techniques,
Aix-la-Chapelle, D, (4-6 Mars 1987).
- [IV-19] MAZDIYASNI(K.S.), LYNCH (C.T.), SMITH (J.S.)
Cubic phase stabilisation of translucent yttria zirconia at very low temperature
J. Am. Ceram. Soc., 50, (10), (1967), pp. 532-537.
- [IV-20] VICARINI (M.A.), NICOLAON (G.A.), TEICHNER (S.J.)
Propriétés texturales et structurales des aérogels d'oxydes de titane et de zirconium préparés par hydrolyse d'alcoolates correspondant, en milieu homogène ou hétérogène,
Bul. Soc. Chim., Fr., 5, (1970), pp. 1651-1664.
- [IV-21] OGIHARA (T.), MIZUTANI (N.), KATO (M.)
Processing of monodispersed ZrO_2 powders
Ceram. Int., 13, (1987), pp. 35-40.
- [IV-22] FEGLEY (B. Jr), WHITE (P.), BOWEN (H.K.)
Preparation of zirconia alumina powders by zirconium alkoxide hydrolysis
J. Am. Ceram. Soc., 68, (2), (1985), pp. C60-C62.

- [IV-23] YOLDAS (B.E.)
Effect on variations in polymerized oxides on sintering and crystalline transformation
J. Am. Ceram. Soc., 65, (8), (1982), pp. 387-393.
- [IV-24] ENDL (H.), KRUSE (B.D.), HAUSNER (H.)
Einfluss verfahrenstechnischer Parameter bei der Herstellung von hochreinem Aluminiumoxid aus Aluminiumisopropylat
Ber. Dt. Keram. Ges., (1977), pp. 105-110.
- [IV-25] BECHER (P.F.), SOMMERS (J.M.), BENDERS (B.A.), Mc FARLANE (B.A.)
Ceramics sintered directly from sol-gels
Mater. Sci. Res. 11, (1978), pp. 79-86.
- [IV-26] FRITSCHKE (K.D.)
Herstellung von hochreinem Aluminiumoxid für keramische Zwecke aus aluminiumorganischen Verbindungen
Freib. Forsch. H.A., 657 (1983), pp. 11-23.
- [IV-27] ULBRICHT (J.), POSCHMANN (V.), BARTHEL (J.)
Entwicklung und sinterung hochreiner Tonerden
Silikattechnik, (34), (1983), pp. 361-365.
- [IV-28] BECHER (P.F.), TENNERY (V.J.)
Fracture mechanics of ceramics
edited by R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman, F.F. Lange, A.C. Evans,
Plenum, New-York, U.S.A., (1983), pp. 383-399.
- [IV-29] BECHER (P.F.), SOMMERS (J.H.), BENDER (B.A.), Mac FARLANE (B.A.)
Processing of crystalline ceramics
Mater. Sci. Res., 11, (1978), pp. 79-86.
- [IV-30] BECHER (P.F.)
Transient thermal stress behaviour in ZrO_2 toughened Al_2O_3
J. Am. Ceram. Soc., 64, (1), (1981), pp. 37-39.
- [IV-31] NOGAMI (M.), TOMOZAWA (M.)
 ZrO_2 transformation toughened glass ceramics prepared by the sol gel process from metal alkoxides
J. Am. Ceram. Soc., 69, (2), (1986), pp. 99-102.
- [IV-32] YOSHIMATSU (H.), OSAKA (A.), YABUKI (T.), KAWASAKI (H.)
Preparation of zirconia-alumina composite powder by thermal decomposition of zirconium-aluminium metallo-organic compound
Mater. Lett., 4, (10), (1986), pp. 426-428.
- [IV-33] LIVAGE (J.), DOI (K.), MAZIERES (C.)
Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide
J. Am. Ceram. Soc., 51, (6), (1968), pp. 349-353.
- [IV-34] BACH (J.P.), HOMERIN (P.), THEVENOT (F.), ORANGE (G.), FANTOZZI (G.)
Characterization of zirconia toughened alumina prepared by an organic salt of zirconia
Proceedings of the World Congress on High Techn. Ceramics, 6th CIMTEC, édité par P. Vincenzini, Milan, (I), Juin (1986).

- [IV-35] BARRAL (R.), TITEUX (M.)
Synthèses industrielles des poudres céramiques ultrafines de haute pureté : cas de l'alumine et de la zircone
Indus. Ceram., 790, (1), (1985), pp. 49-50.
- [IV-36] BACH (J.P.), MIRHADI (B.), THEVENOT (F.), HAUSNER (H.)
Elaboration et caractérisation de céramiques composites à partir d'alcoolates
Rev. Int. des Htes Températures et Réfractaires, (1987), sous presse.
- [IV-37] BACH (J.P.), THEVENOT (F.), MIRHADI (B.), HAUSNER (H.)
Relation microstructure - propriétés mécaniques de composites Al_2O_3 - ZrO_2 élaborés à partir d'alcoolates
Colloque : Nouvelles poudres, nouveaux produits en métallurgie des poudres et céramiques, Paris, (F.), 14-16 Mars 1988.

CHAPITRE V

CARACTÉRISATION DES COMPOSITES ALUMINE-ZIRCON OBTENUS A PARTIR DE DIFFÉRENTS PRÉCURSEURS

CHAPITRE V

CARACTERISATION DES COMPOSITES ALUMINE-ZIRCON OBTENUS A PARTIR DE DIFFERENTS PRECURSEURS

V-1 - COMPOSITES ELABORES A PARTIR DE CHLORURES D'ALUMINIUM ET DE ZIRCONIUM

V-1-1 - Résultats

Le tableau V-1 rappelle l'ensemble des caractéristiques physicochimiques effectuées sur les composites alumine-zircone préparés aux différents pH, avec :
Calc. T°C : Température de calcination en °C
% ZrO₂ q : Teneur en zircone métastable à l'état quadratique.

Les figures V-1 à V-4 représentent les microphotographies de ces composites frittés sous charge (1600°C, 15 min), les figures V-5 et V-6 les répartitions granulométriques statistiques a) en nombre et b) en volume.

pH	d μ m Al ₂ O ₃	d μ m ZrO ₂
7,5	1,48	0,23
9	1,78	0,29
10,5	1,67*	0,23

TABLEAU V-2

Le tableau V-2 représente le diamètre moyen (d₅₀) des grains d'alumine et de zircone (à partir de la répartition granulométrique en nombre).

V-1-2 - Discussion des résultats

Les poudres calcinées à 1100°C présentent une quantité d'alumine α et des propriétés mécaniques inférieures à celles calcinées à 1200°C. La densification des poudres augmente avec la température de calcination, la température de frittage et le pH de préparation.

pH	Phase Initiale	ZrO ₂ vol.%	Calc. T°C	Al ₂ O ₃ % α	Frittage T°C	%ZrO ₂ q	d/dth	σ _f MPa	K _{IC} ±0.2 MPa√m
7.5	Amorphe	8.6	1100 1200	2 93	1600 1550 1600	80 93 100	93.5 94.5 96.9	494 ± 52 623 ± 75 731 ± 87	4.5
9	Amorphe	7.2	1100 1200	1 74	1600 1550 1600	15 100 100	97.6 96.6 98.2	434 ± 75 704 ± 102 798 ± 48	5.0
10.5	Bayelite	6.5	1100 1200	0.5 6	1600 1550 1600	100 96 97	94.2 98.6 98.7	755 ± 58 706 ± 95 841 ± 45	4.8

TABLEAU V-1 - Caractéristiques physicochimiques de composites alumine-zircone préparés à partir de chlorures.

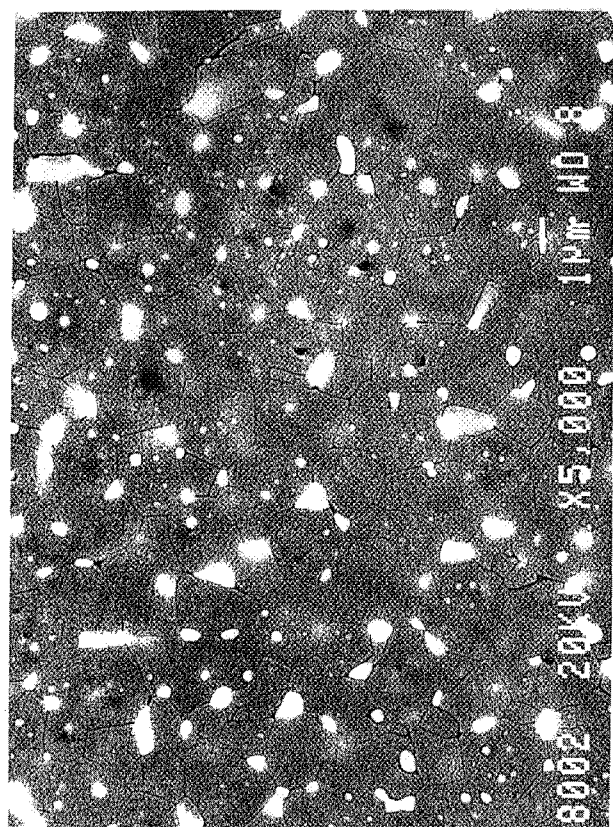


FIGURE V-1 - Al_2O_3 -8,6 Vol.% ZrO_2 - pH 7,5
fritté sous charge 1600°C , 15 min
(électrons rétrodiffusés).

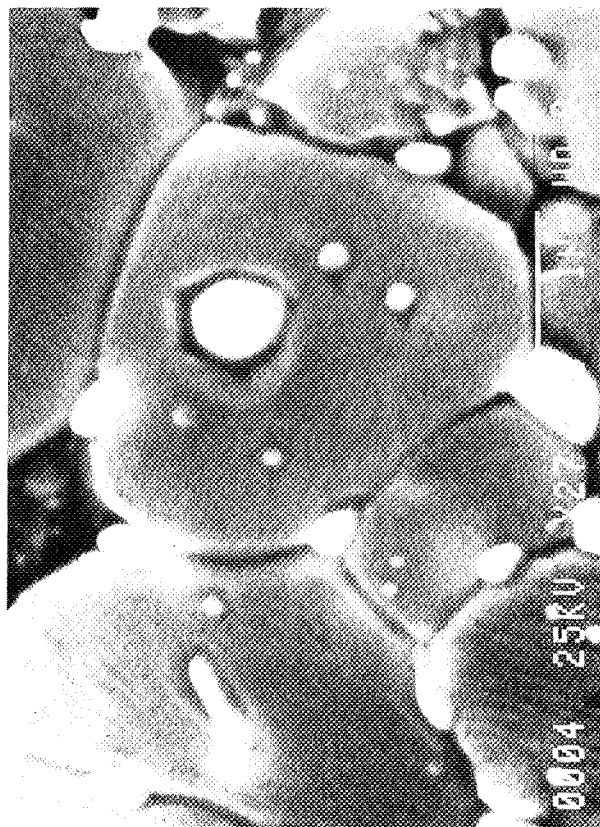


FIGURE V-2 - Al_2O_3 -8,6 Vol.% ZrO_2 - pH 7,5 détail

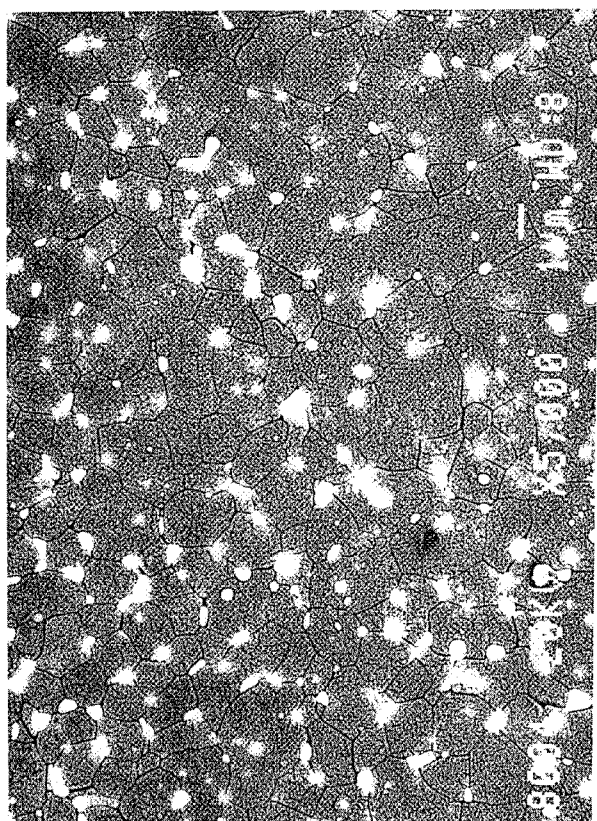


FIGURE V-3 - Al_2O_3 -7,2 Vol.% ZrO_2 - pH 9
fritté sous charge 1600°C 15 min
(électrons rétrodiffusés)

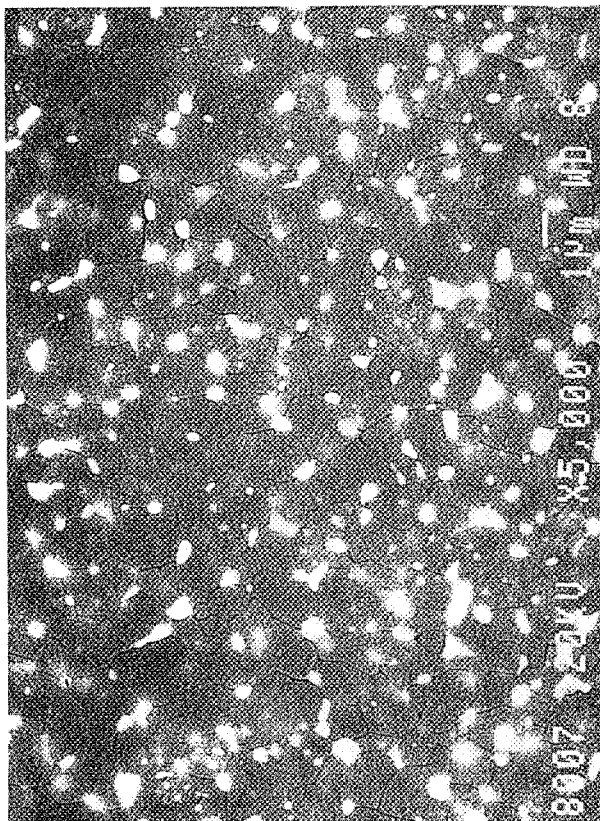


FIGURE V-4 - Al_2O_3 -6,5 Vol.% ZrO_2 - pH 10,5
fritté sous charge 1600°C 15 min (électrons rétrodiffusés)

Al₂O₃ ZrO₂ (CHLORURES) ALUMINE

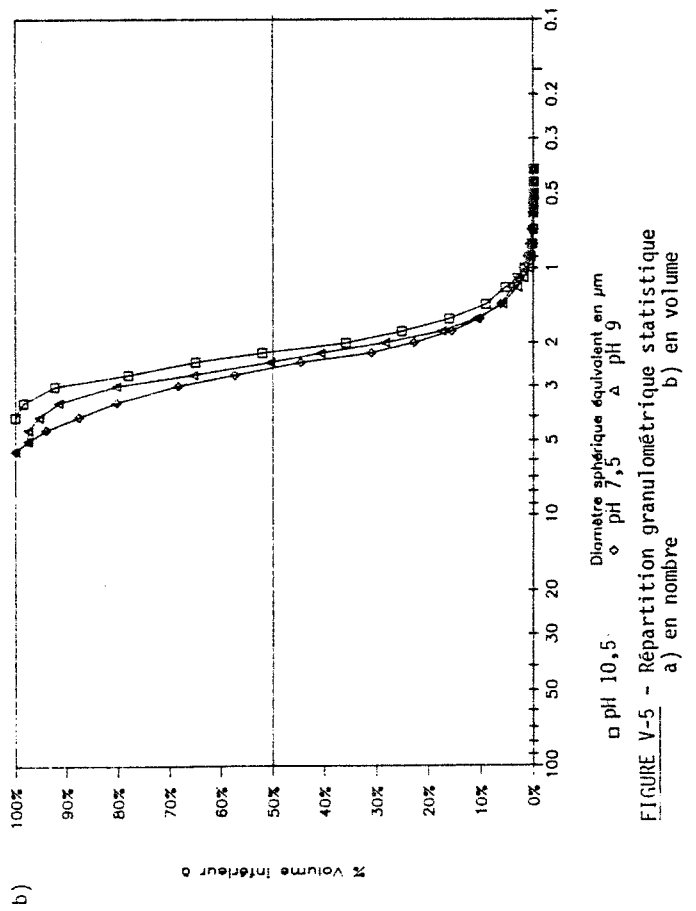
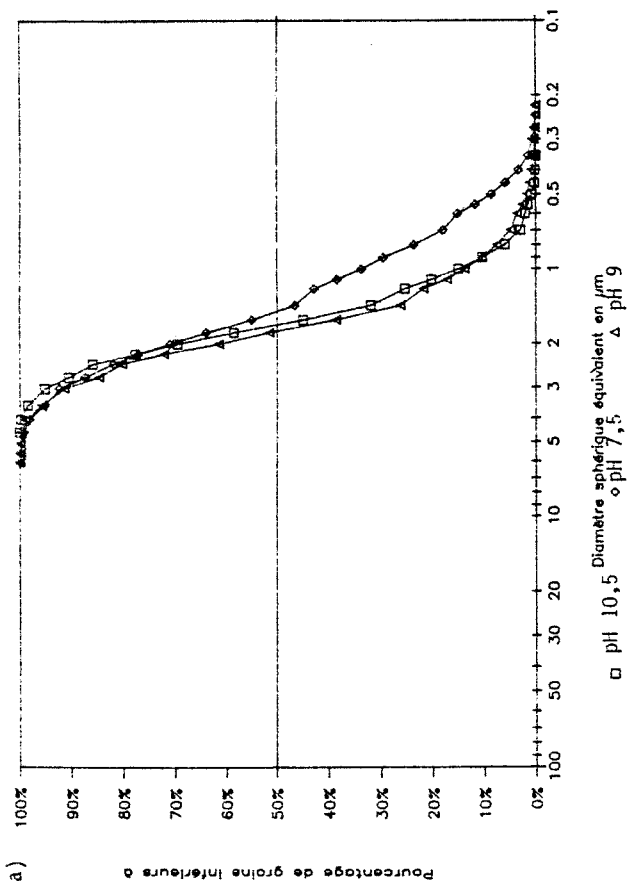


FIGURE V-5 - Répartition granulométrique statistique
a) en nombre
b) en volume

Al₂O₃ ZrO₂ (CHLORURES) ZIRCON

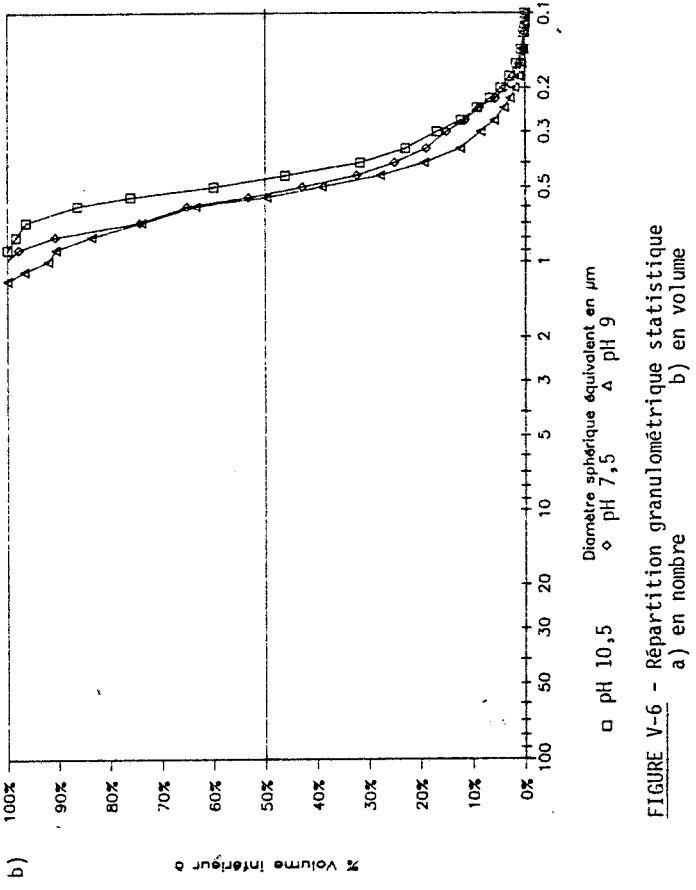
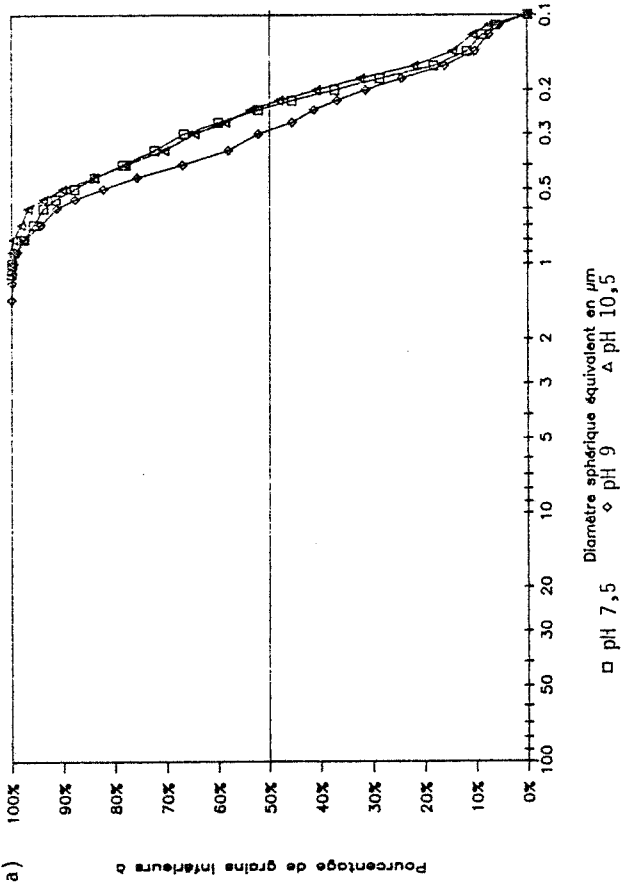


FIGURE V-6 - Répartition granulométrique statistique
a) en nombre
b) en volume

Nous avons comparé (Figure V-7) les vitesses de densification des poudres préparées à pH 10,5 et calcinées à 1100 ou 1200°C, contenant respectivement 0,5 et 6 % d'alumine α . La vitesse de densification passe par un maxima vers 1300°C, ce qui correspond à la transformation des alumines de transition en alumine α . Cette transformation se produit dans un intervalle de température beaucoup plus étroit pour la poudre calcinée à 1200°C. Le second maxima qui représente la densification de la poudre, apparaît 50°C plus tôt pour la poudre calcinée à 1200°C. Nous pouvons donc penser que la transformation de l'alumine retarde la densification.

La Figure V-8 représente les vitesses de densification des poudres calcinées à 1200°C et frittées à 1600°C mais préparées à des pH différents et contenant différentes teneurs en alumine α . Le premier accident sur la courbe de la poudre préparée à pH 10,5 est la transformation des alumines de transition qui débute à 1100°C, tandis que la densification débute à 1250°C ou 1300°C selon que la poudre contient 74 ou 93 % d'alumine α pour les pH 9 et 7,5. Le second accident, qui représente la densification due au frittage débute à 1450°C pour les trois poudres, mais s'accélère plus rapidement pour le pH 10,5. Dans ce cas, la transformation de l'alumine favorise la densification de la poudre.

Les meilleures valeurs de résistance à la flexion correspondent aux densifications à 1600°C qui débutent aux températures les plus basses. C'est-à-dire que les poudres calcinées à 1100°C ne présentent pas suffisamment d'alumine α avant frittage pour assurer une densification permettant l'élimination des porosités ouvertes (densités inférieures à 95 % de la densité théorique). Néanmoins, pour les poudres calcinées à 1200°C, il est nécessaire de fritter à 1600°C afin d'obtenir une densité optimale qui entraîne des meilleures résistances mécaniques avec une distribution de résultats plus serrée.

Les micrographies des Figures V-1 à V-4 montrent que les microstructures sont semblables quelque soit le pH de préparation, que la taille des grains d'alumine est environ 1,6 μm , tandis que celle de la zircone est de 0,29 μm . La microphotographie de la Figure V-2 montre qu'une part importante de la zircone est située en position intragranulaire. Dans ce type de matériau, à microstructure extrêmement fine, la fracture est généralement intergranulaire, ce qui signifie que les grains de zircone intragranulaires ne participent pas

Vitesse de densification

pH 10,5 (Al₂O₃ ZrO₂)

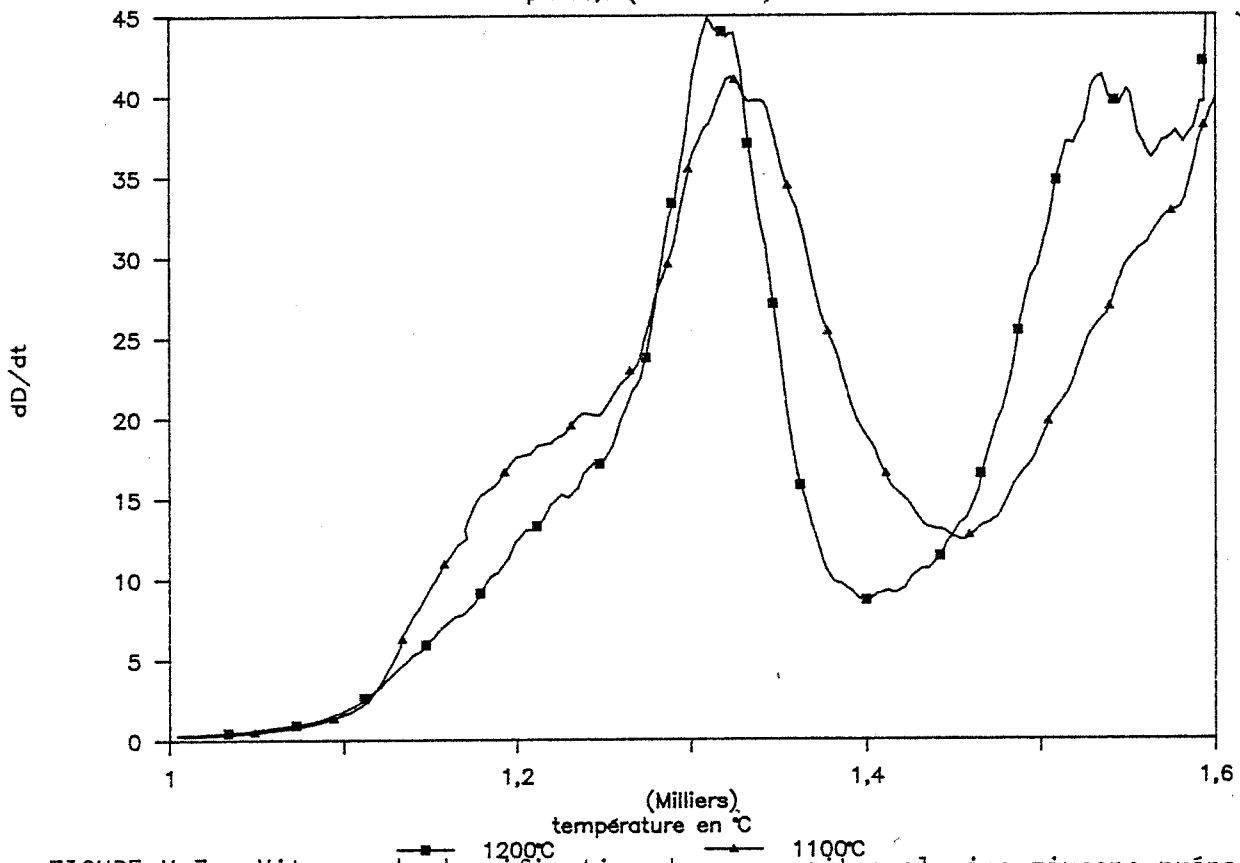


FIGURE V-7 - Vitesse de densification des composites alumine-zircone préparés à pH 10,5 et calcinés à différentes températures (montée 20°C/min, palier 15 min).

Vitesse de densification

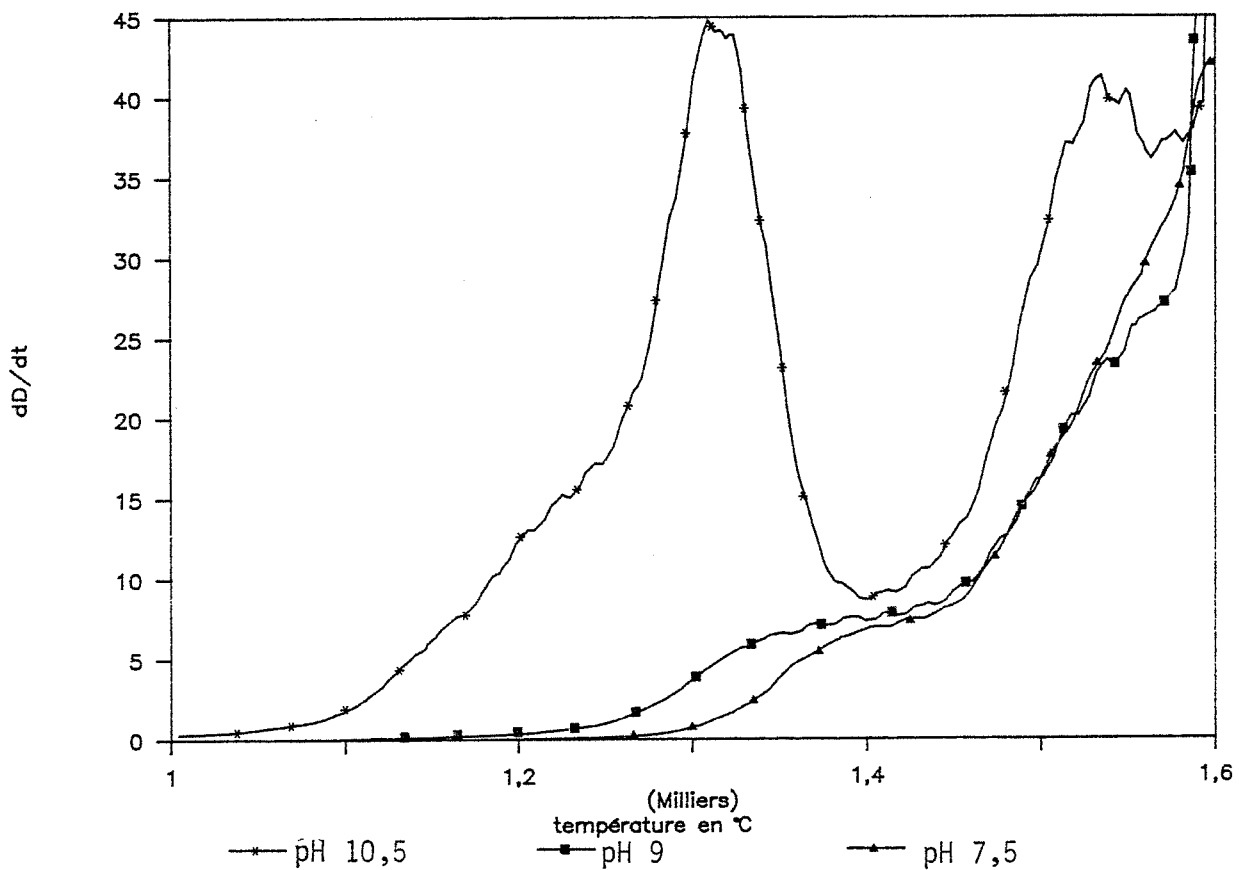


FIGURE V-8 - Vitesse de densification des composites alumine-zircone préparés à différents pH et calcinés à 1200°C (montée 20°C/min, palier 15 min).

au renforcement. De plus, le dosage de la phase quadratique de la zircone indique une métastabilisation pratiquement totale de la zircone : il n'y a donc pas microfissuration du matériau, ce qui explique les faibles valeurs de ténacité. Dans ce cas, le diamètre critique d_c de transformation de la zircone est inférieur à $1\text{ }\mu\text{m}$ (d'après la répartition en volume) et les grains de zircone du matériau ont une taille inférieure à d'_c (cf § I-4).

La valeur du potentiel zêta et le pH de la solution d'hydrates d'aluminium et de zirconium n'ont pas d'influence sur la nature de la microstructure du composite (répartition homogène de la zircone et taille des grains voisine) (Figures V-5 et 6), mais modifient fortement les conditions de transformation de l'alumine, ce qui entraîne des valeurs de propriétés mécaniques différentes. Pour obtenir une densification optimale et de meilleures résistances à la flexion par frittage sous charge de tels composites, la matrice d'alumine doit contenir une quantité d'alumine α voisine de 6 %.

La zircone produite par ce procédé est trop fine pour pouvoir améliorer la ténacité du matériau, néanmoins, par un blocage des grains d'alumine elle participe à l'augmentation de la résistance à la flexion.

V-2 - COMPOSITES ALUMINE-ZIRCONÉ ELABORES A PARTIR DE ZIRCONÉ PAR "FLAMME"

V-2-1 - Résultats

Les tableaux V-3 à V-6 représentent les caractérisations physiques effectuées sur les composites frittés sous 40 MPa à différentes températures :

1500°C 15 min

1550°C 15 min

1450°C 15 min

avec : % Vol. ZrO_2 : % en volume de zirconé

ZrO_2 m : % en volume de zirconé à l'état monoclinique

ZrO_2 q : % en volume de zirconé à l'état quadratique

d : densité du composite,

d/d_{th} : rapport densité composite sur densité théorique.

Les figures V-9 à V-15 représentent les microphotographies des composites. Il est à noter quelques arrachements de grains dus à un début de polissage trop violent, (Microscopie Electronique à Balayage, électrons rétrodiffusés).

Les Figures V-16 à V-22 sont les répartitions granulométriques statistiques mesurées après frittage.

Les Figures V-23 à V-25 représentent les variations des propriétés mécaniques de ces matériaux avec des valeurs de l'alumine RC172DBM frittée sous charge à 1500°C.

$$\sigma_f = 632 \pm 54 \quad K_{Ic} = 4,2 \quad \text{MPa} \sqrt{m} \quad \text{d'après [V-1]}.$$

V-2-2 - Discussion des résultats

a) Effet de la température de frittage

Un frittage sous charge à 1550°C permet d'augmenter la valeur de la résistance à la flexion pour 6,8 volume % de zirconé. C'est pour des teneurs supérieures en zirconé que σ_f est amélioré avec un frittage à 1450°C.

Ref.	% Vol. ZrO ₂	ZrO ₂ m	ZrO ₂ q	d	d/d _{th}	σ_f (MPa)	K_{Ic} (MPa $\sqrt{m}$) $\pm 0,2$
------	-------------------------	--------------------	--------------------	---	-------------------	------------------	--------------------------------------

Cycle de frittage : 1500°C 15 min

1105	3,4	0	100	4,09	99,9	775 $\pm$ 92	4,6
1110	6,8	8	92	4,11	98,1	936 $\pm$ 80	5,5
1120	13,6	35	65	4,26	96,7	832 $\pm$ 92	

1550°C 15 min

3105	3,4	1	99	4,03	98,6	667 $\pm$ 112	4,6
3110	6,8	0	100	4,11	98,0	1005 $\pm$ 77	5,8
3120	13,6	15	85	4,25	96,5	648 $\pm$ 60	

1450°C 15 min

6105	3,4	3	97	4,03	98,6	532 $\pm$ 89	3,5
6110	6,8	4	96	4,09	97,6	995 $\pm$ 65	4,3
6120	13,6	38	62	4,26	96,7	910 $\pm$ 82	

TABLEAU V-3 - Caractéristiques des composites alumine-zircone préparés à partir d'alumine RC172DBM et de zircone par "flamme" (35 m²/g) en fonction du cycle de frittage.

Ref.	% Vol. ZrO ₂	ZrO ₂ m	ZrO ₂ q	d	d/d _{th}	σ_f (MPa)	K_{Ic} (MPa $\sqrt{m}$) $\pm 0,2$
------	-------------------------	--------------------	--------------------	---	-------------------	------------------	--------------------------------------

Cycle de frittage : 1500°C 15 min

1205	3,4	5	95	4,05	99,2	761 $\pm$ 35	4,5
1210	6,8	3	97	4,12	98,3	771 $\pm$ 29	3,8

1550°C 15 min

3205	3,4	0	100	4,05	99,2	584 $\pm$ 14	6,3
3210	6,8	1	99	4,11	98,2	767 $\pm$ 53	5,9

1450°C 15 min

6205	3,4	0	100	4,05	99,2	655 $\pm$ 116	5,9
6210	6,8	0	100	4,10	98,1	813 $\pm$ 111	4,9

TABLEAU V-4 - Caractéristiques des composites alumine-zircone préparés à partir d'alumine AGZ et de la zircone par "flamme" (35 m²/g) en fonction du cycle de frittage.

Ref.	% Vol. ZrO ₂	ZrO ₂ m	ZrO ₂ q	d	d/d _{th}	σ_f (MPa)	K _{IC} (MPa $\sqrt{m}$) $\pm 0,2$
------	-------------------------	--------------------	--------------------	---	-------------------	------------------	---

Cycle de frittage : 1500°C 15 min

1405	3,4	0	100	4,04	98,8	896 $\pm$ 97	4,4
1410	6,8	5	95	4,11	97,5	1000 $\pm$ 49	5,0
1415	10,2	23	77	4,19	97,3	925 $\pm$ 92	5,4

1550°C 15 min

3405	3,4	7	93	4,03	98,6	847 $\pm$ 69	5,4
3410	6,8	6	94	4,12	98,2	893 $\pm$ 81	5,3
3415	10,2	42	58	4,17	97,1	865 $\pm$ 67	5,2

1450°C 15 min

6405	3,4	3	97	4,04	98,8	809 $\pm$ 82	4,0
6410	6,8	4	96	4,11	98,1	855 $\pm$ 90	4,6
6415	10,2	29	71	4,17	97,1	843 $\pm$ 74	5,4

TABLEAU V-5 - Caractéristiques des composites alumine-zircone préparés à partir d'alumine RC172DBM et de zircone par "flamme" (15 m²/g) en fonction du cycle de frittage.

Ref.	% Vol. ZrO ₂	ZrO ₂ m	ZrO ₂ q	d	d/d _{th}	σ_f (MPa)	K _{IC} (MPa $\sqrt{m}$) $\pm 0,2$
------	-------------------------	--------------------	--------------------	---	-------------------	------------------	---

Cycle de frittage : 1500°C 15 min

1305	3,4	0	100	4,03	98,7	853 $\pm$ 44	3,9
1310	6,8	2	98	4,10	97,9	815 $\pm$ 73	5,1
1315	10,2	28	72	4,16	96,7	695 $\pm$ 117	4,5

1550°C 15 min

3305	3,4	0	100	4,03	98,7	906 $\pm$ 74	4,7
3310	6,8	4	96	4,10	97,9	977 $\pm$ 52	
3315	10,2	33	67	4,18	97,8	563 $\pm$ 102	5,5

1450°C 15 min

6305	3,4	3	97	4,03	98,5	697 $\pm$ 99	3,6
6310	6,8	2	98	4,09	97,6	1010 $\pm$ 117	5,6
6315	10,2	32	68	4,16	96,9	734 $\pm$ 117	4,7

TABLEAU V-6 - Caractéristiques des composites alumine-zircone préparés à partir d'alumine RC172DBM et de zircone par "flamme" (60 m²/g) en fonction du cycle de frittage.

Al₂O₃ 6,8 vol.% ZrO₂ (FLAMME)

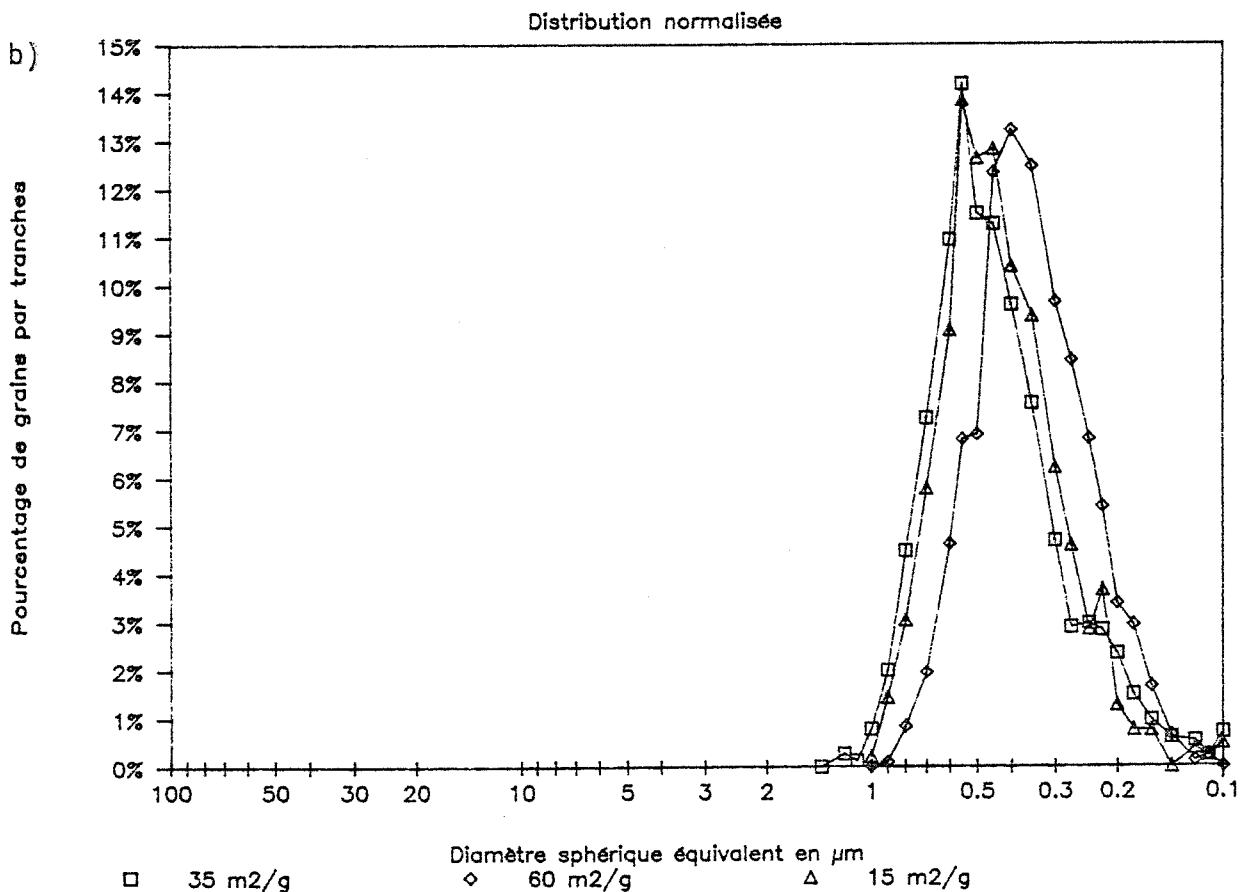
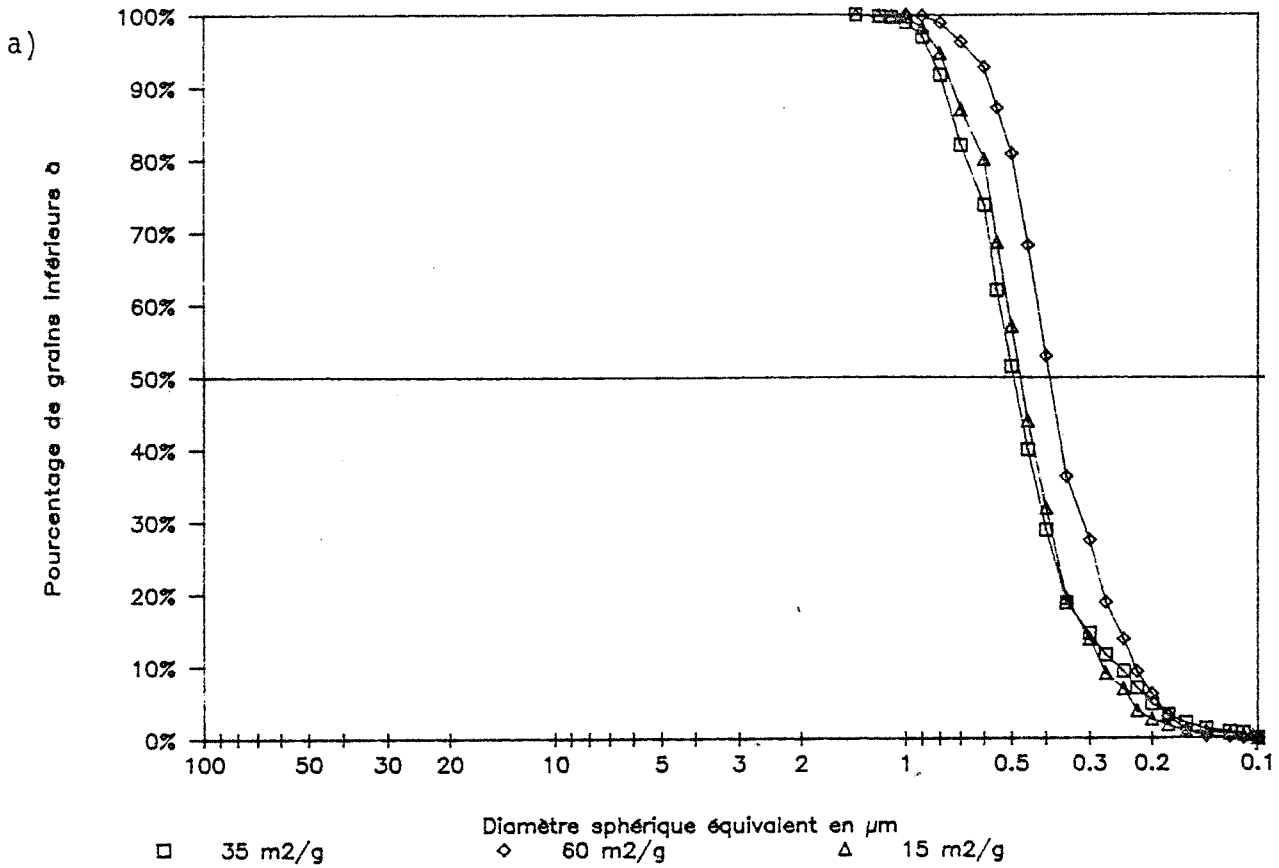
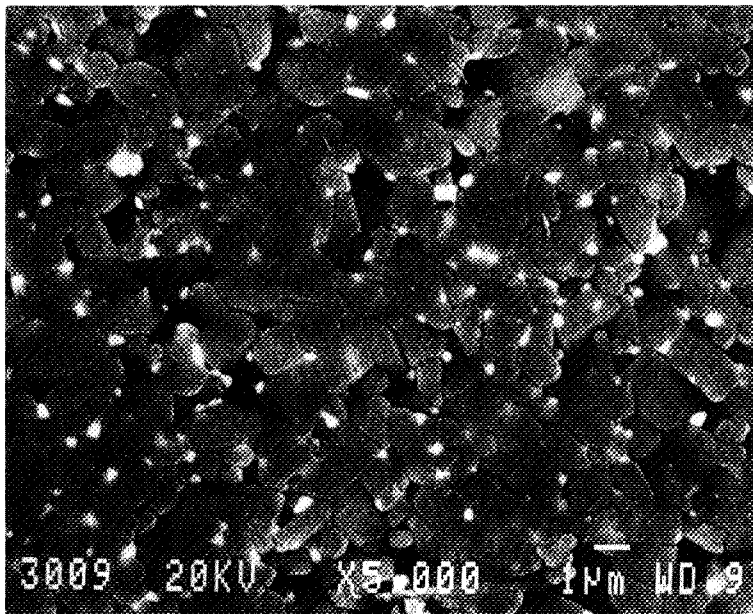


FIGURE V-16 - Répartition granulométrique statistique de composites alumine - 6,8 Vol. zircone par "flamme" en fonction de la surface spécifique de la zircone de départ.

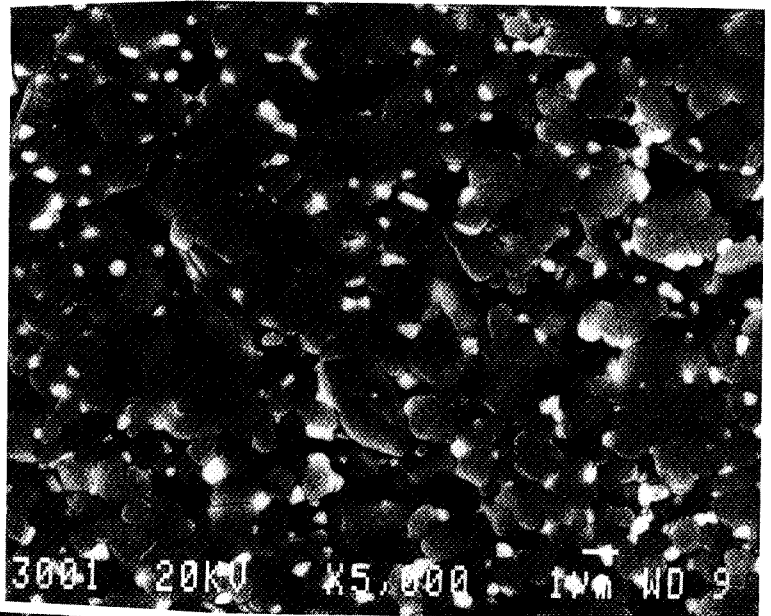
a) distribution cumulée

b) distribution normalisée



Al_2O_3 - 3,4 Vol.% ZrO_2

Al_2O_3 -6,8 Vol.% ZrO_2



Al_2O_3 -13,6 Vol.% ZrO_2

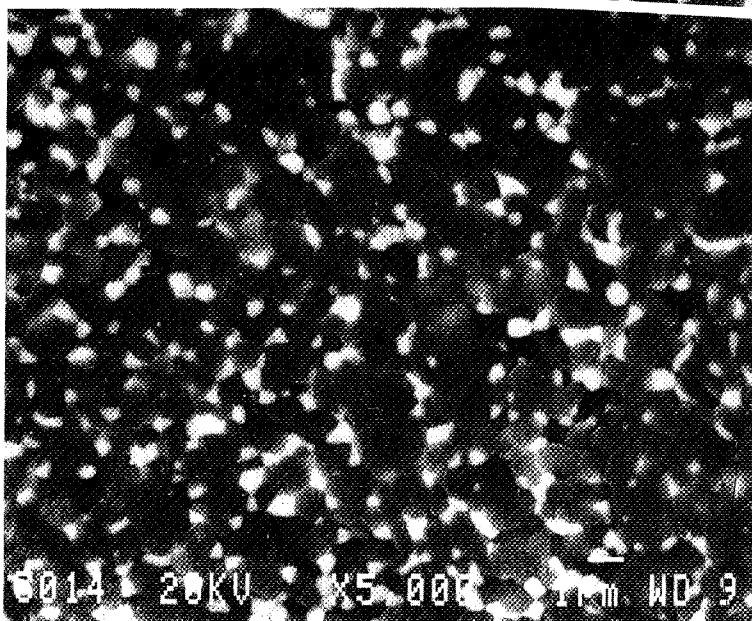
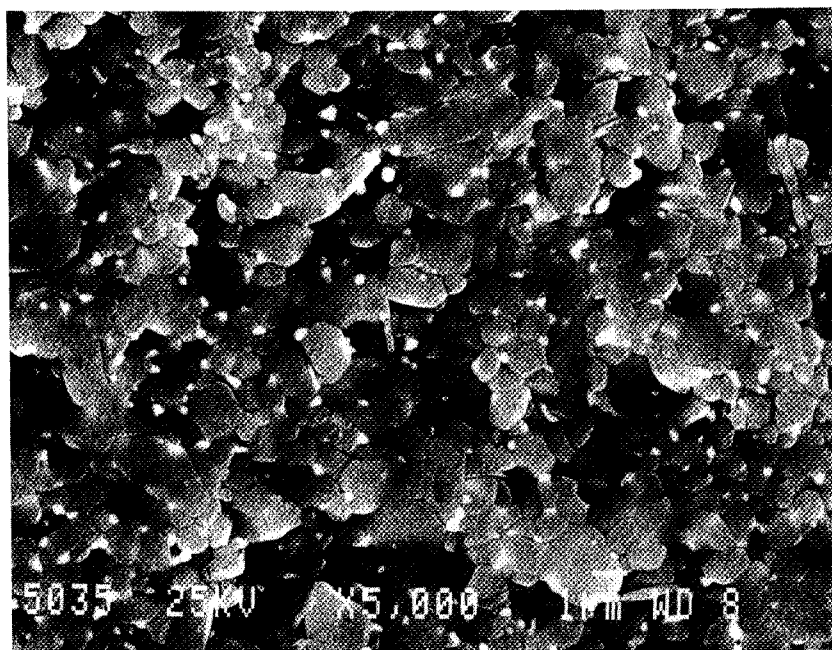


FIGURE V-9 - Composites alumine-zircone "par flamme"
 Al_2O_3 : RC172DBM - ZrO_2 : 35 m²/g
frittés sous charge à 1500°C, 15 min.



Al₂O₃- 3,4 Vol.% ZrO₂

Al₂O₃- 13,6 Vol.% ZrO₂

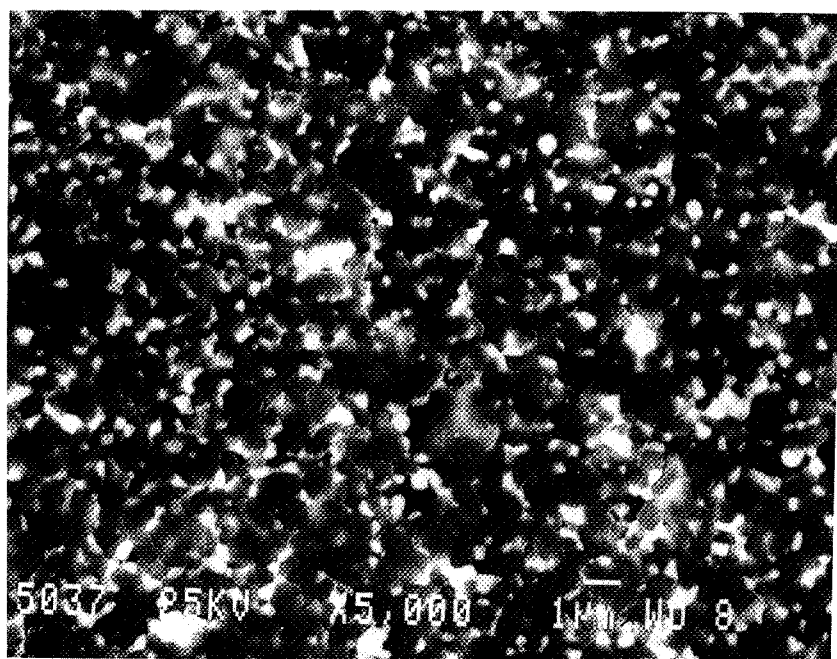
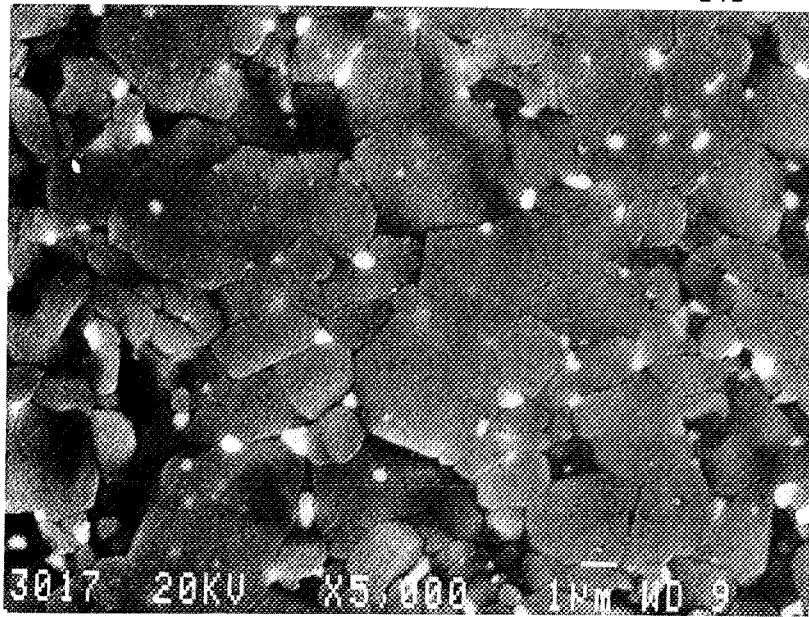
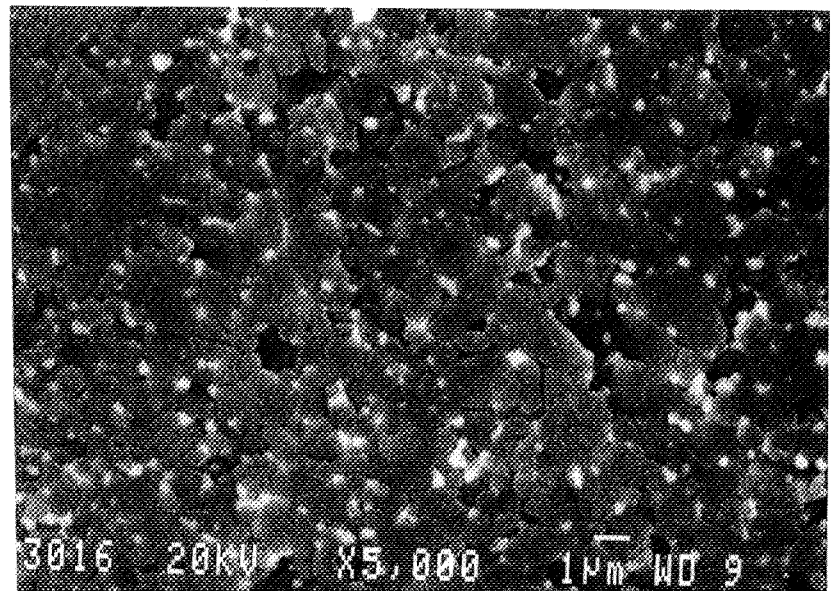


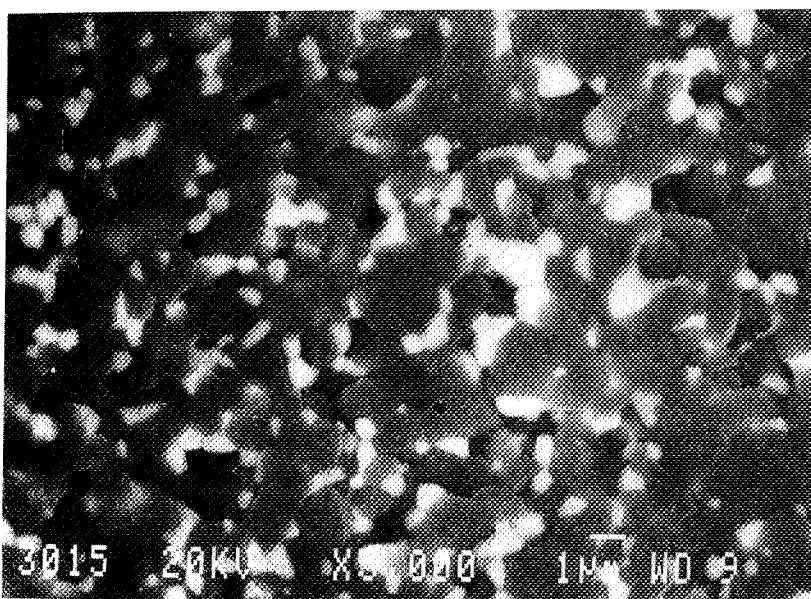
FIGURE V-10 - Composites Al₂O₃-ZrO₂ par "flamme" (Al₂O₃-RC172DBM-ZrO₂ : 35 m²/g) frittés sous charge 1450°C 15 min.



Al_2O_3 - 3,4 Vol.% ZrO_2

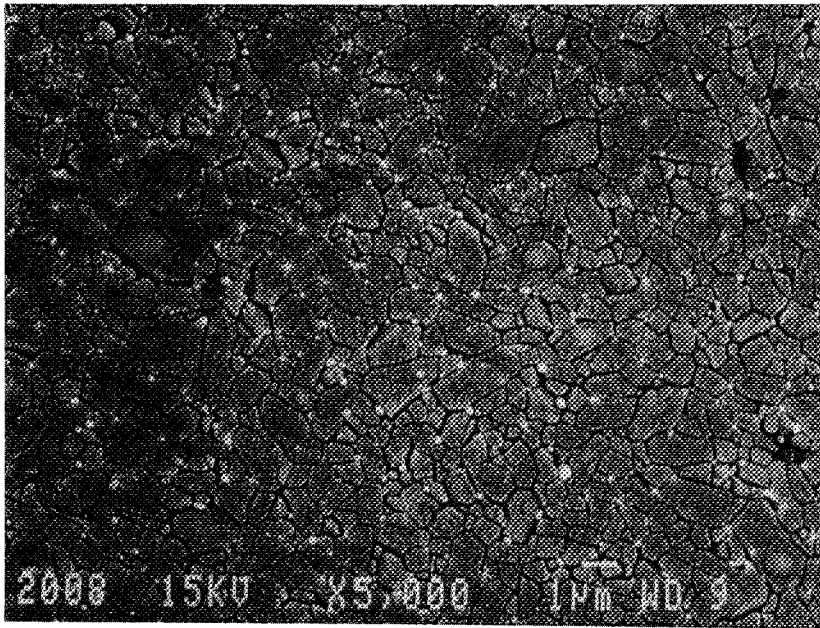


Al_2O_3 - 6,8 Vol.% ZrO_2



Al_2O_3 - 13,6 Vol.% ZrO_2

FIGURE V-11 - Composites alumine-zircone par "flamme"
(Al_2O_3 : RC172DBM ; ZrO_2 : 35 m²/g)
frittés sous charge 1550°C, 15 min.



Al_2O_3 - 3,4 Vol.% ZrO_2

Al_2O_3 - 6,8 Vol.% ZrO_2

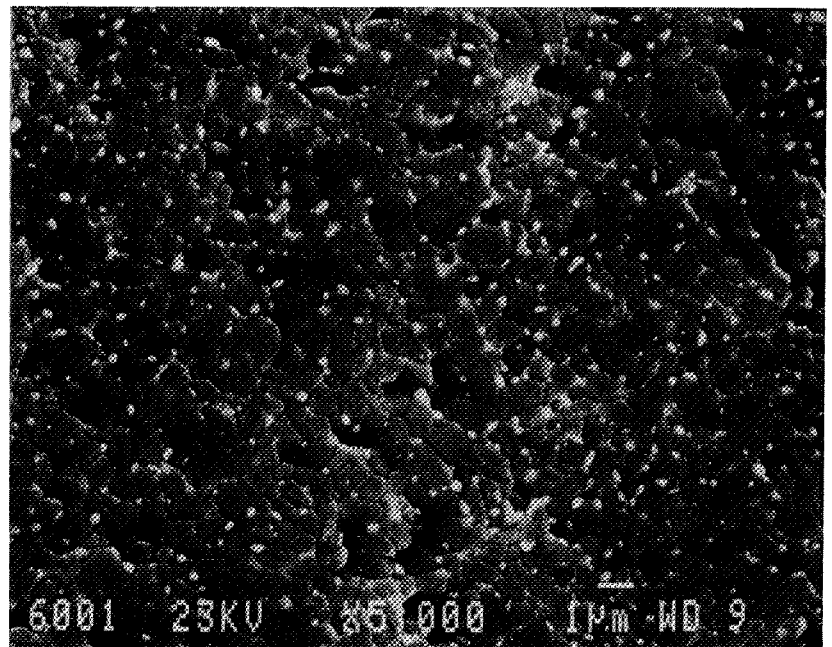
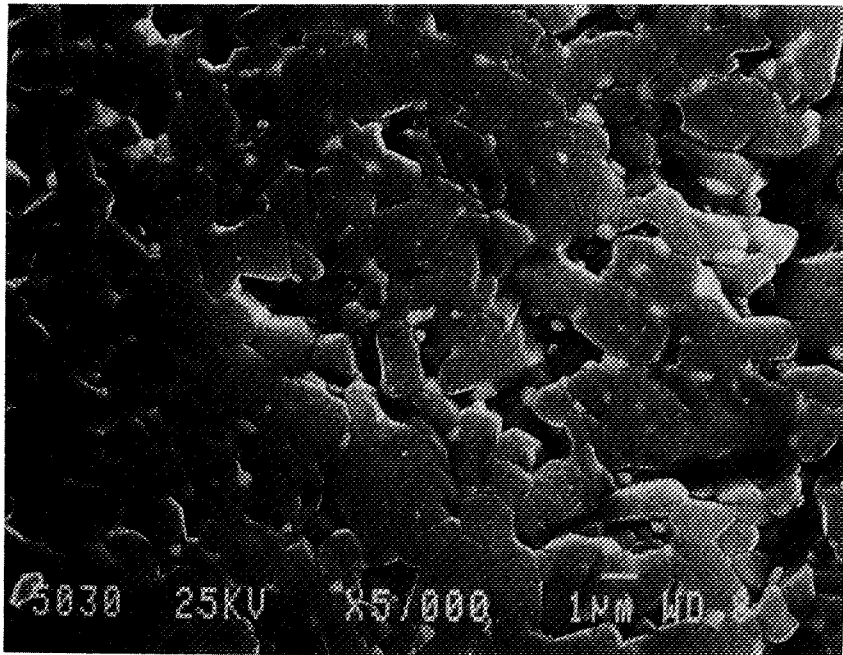


FIGURE V-12 - Composites alumine-zircone par "flamme"
(Al_2O_3 : A6Z - ZrO_2 : 35 m²/g)
frittés sous charge 1500°C, 15 min.



Al_2O_3 -6,8 Vol.% ZrO_2
fritté sous charge
1550°C, 15 min

Al_2O_3 -6,8 Vol.% ZrO_2
fritté sous charge
1450°C, 15 min

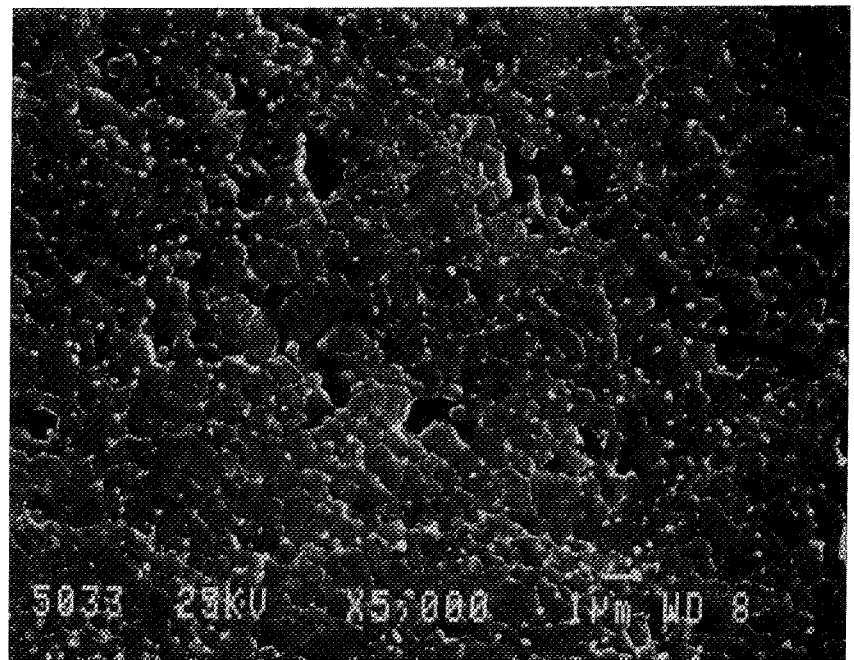
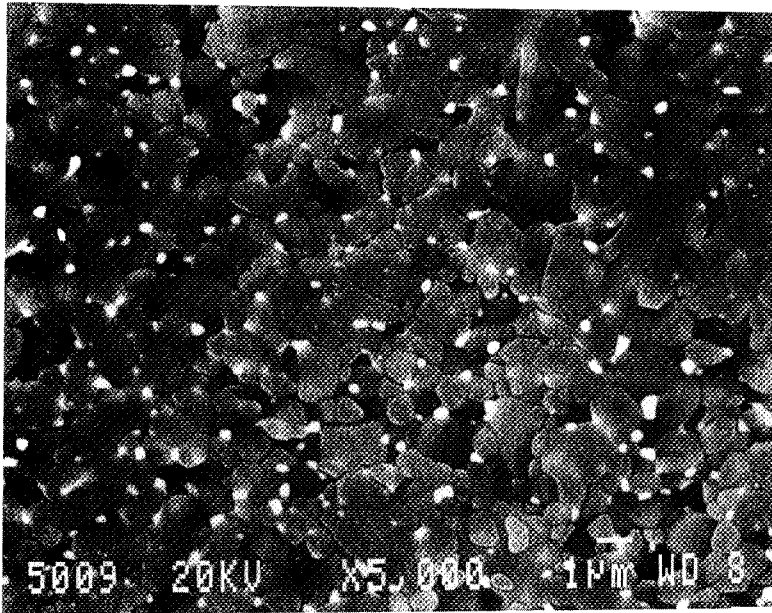
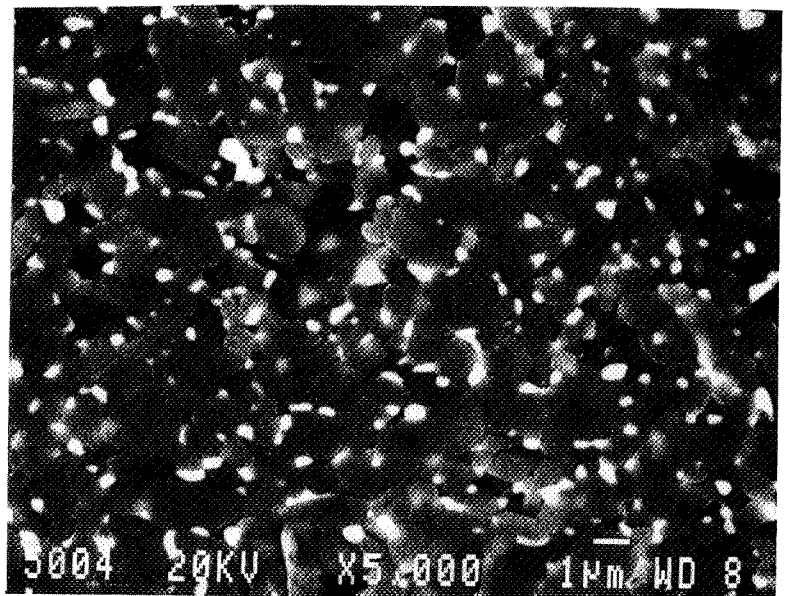


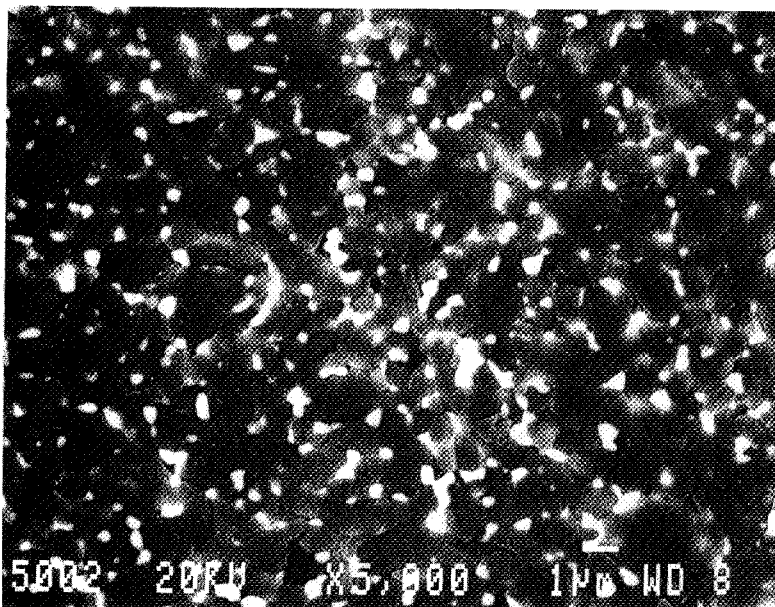
FIGURE V-13 - Composites alumine-zircone (Al_2O_3 : A6Z ; ZrO_2 : 35 m²/g).



Al_2O_3 - 3,4 Vol.% ZrO_2

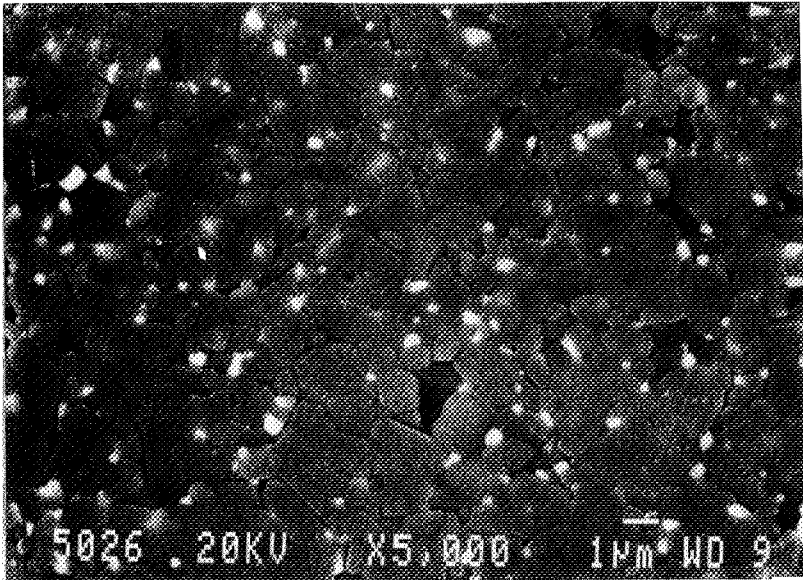


Al_2O_3 -6,8 Vol.% ZrO_2

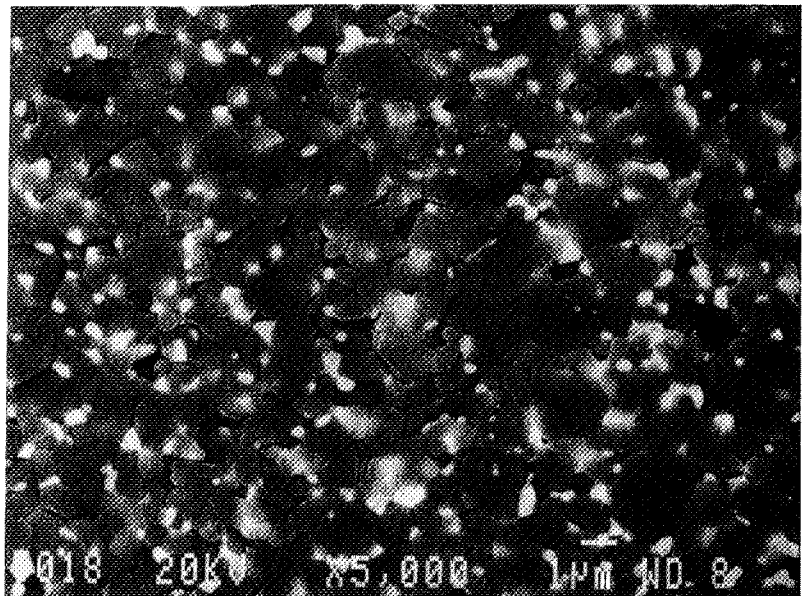


Al_2O_3 -10,2 Vol.% ZrO_2

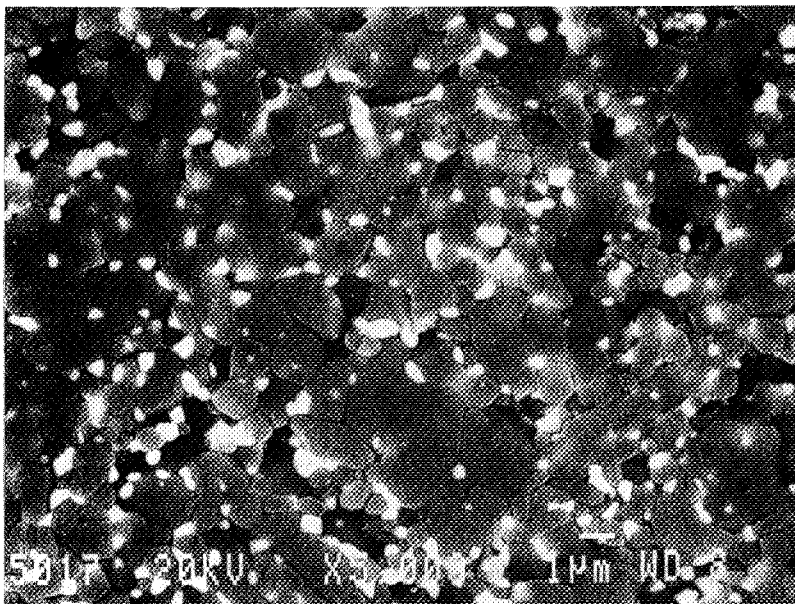
FIGURE V-14 - Composites alumine-zircone par "flamme"
(Al_2O_3 -RC172DBM - ZrO_2 : 60 m²/g)
frittés sous charge 1500°C, 15 min



Al_2O_3 -3,4 Vol.% ZrO_2



Al_2O_3 - 6,8 Vol.% ZrO_2



Al_2O_3 -10,2 Vol.% ZrO_2

FIGURE V-15 - Composites alumine-zircone par "flamme"
(Al_2O_3 : RC172DBM ; ZrO_2 : 15 m²/g)
frittés sous charge 1500°C, 15 min

Al₂O₃ ZrO₂ (FLAMME 15 m²/g) ZIRCON

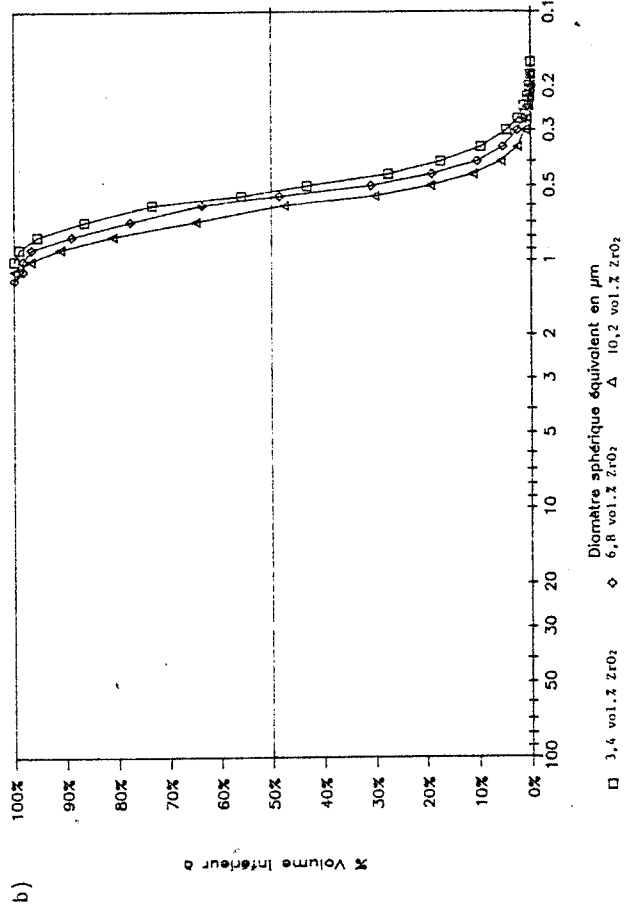
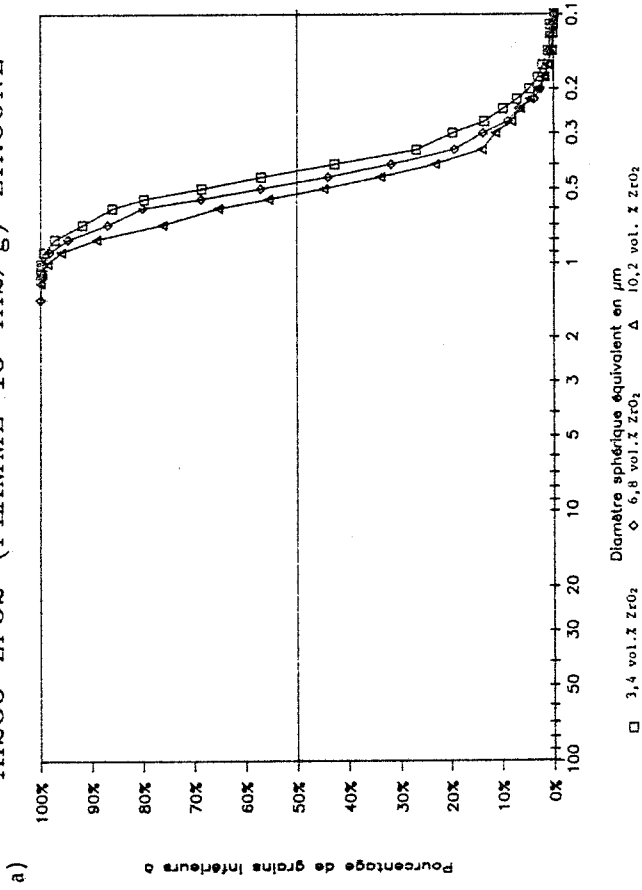


FIGURE V-18 - Répartition granulométrique statistique de la zircone
a) en nombre b) en volume

Al₂O₃ ZrO₂ (FLAMME 15 m²/g) ALUMINE

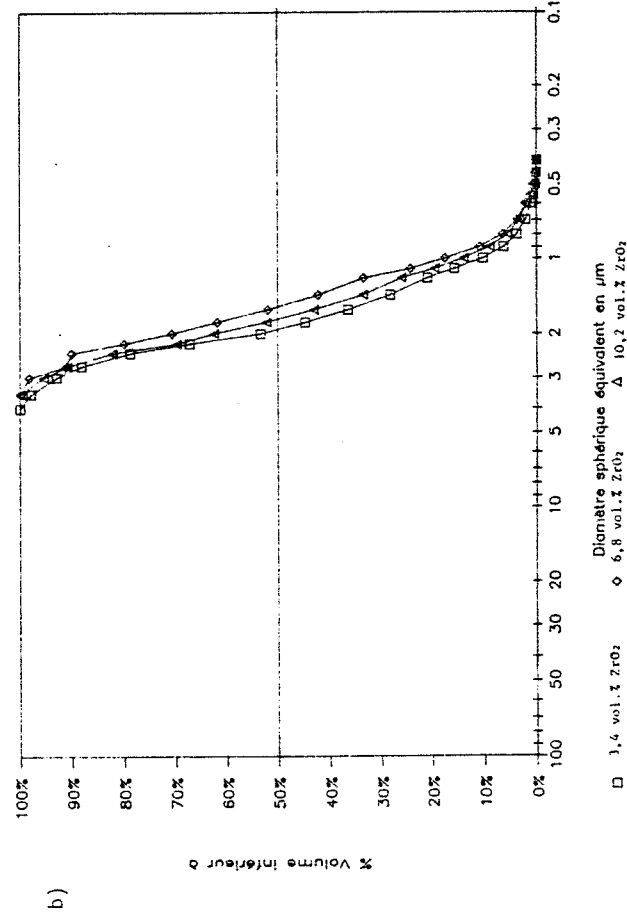
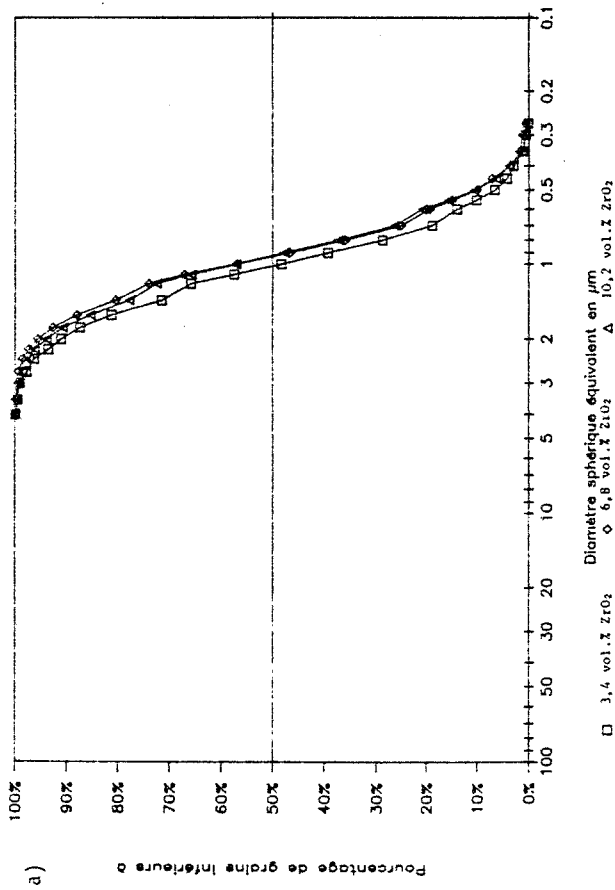


FIGURE V-17 - Répartition granulométrique statistique de l'alumine
a) en nombre b) en volume

Al₂O₃ ZrO₂ (FLAMME 35 m²/g) ZIRCON

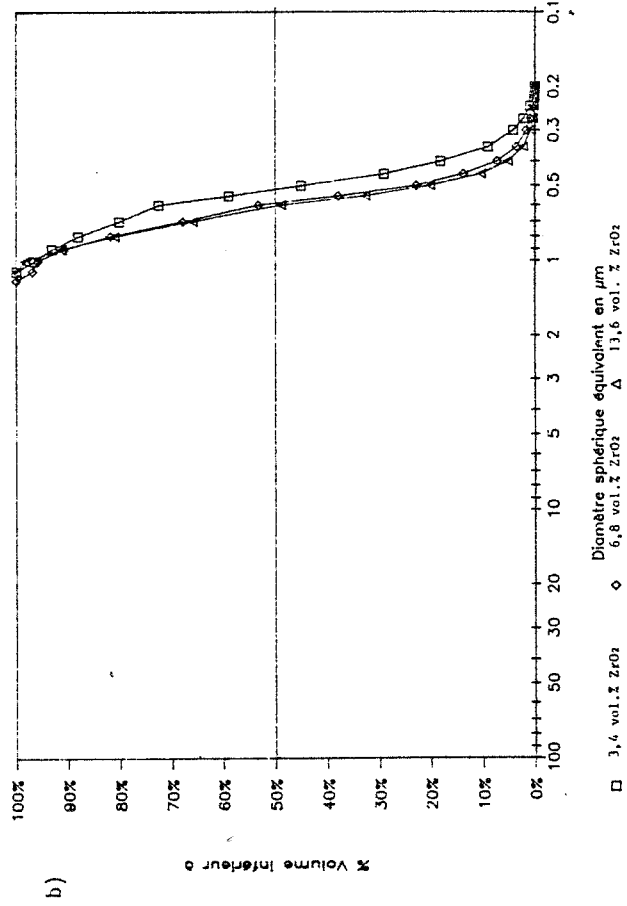
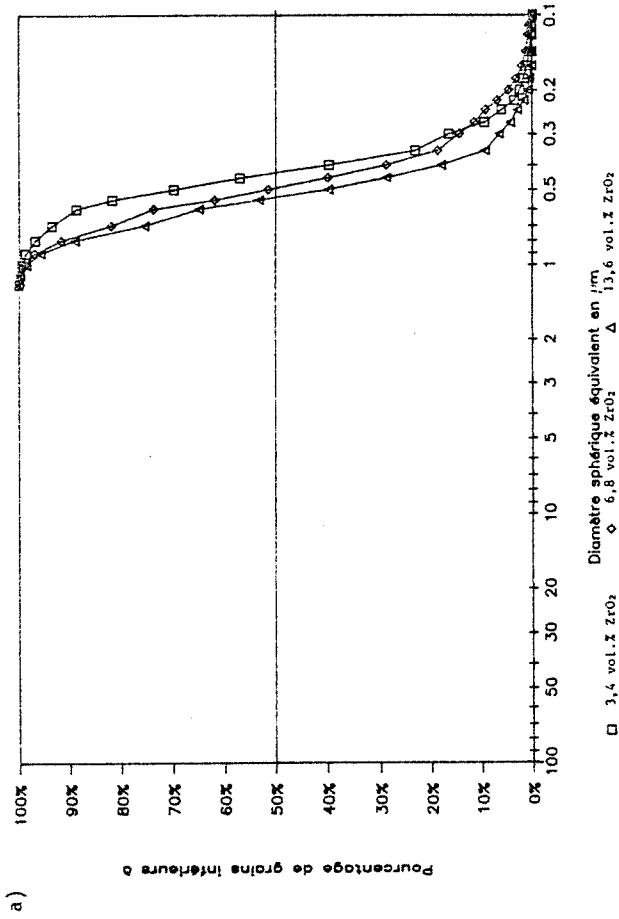


FIGURE V-20 - Répartition granulométrique statistique de la zircone
 a) en nombre
 b) en volume

Al₂O₃ ZrO₂ (FLAMME 35 m²/g) ALUMINE

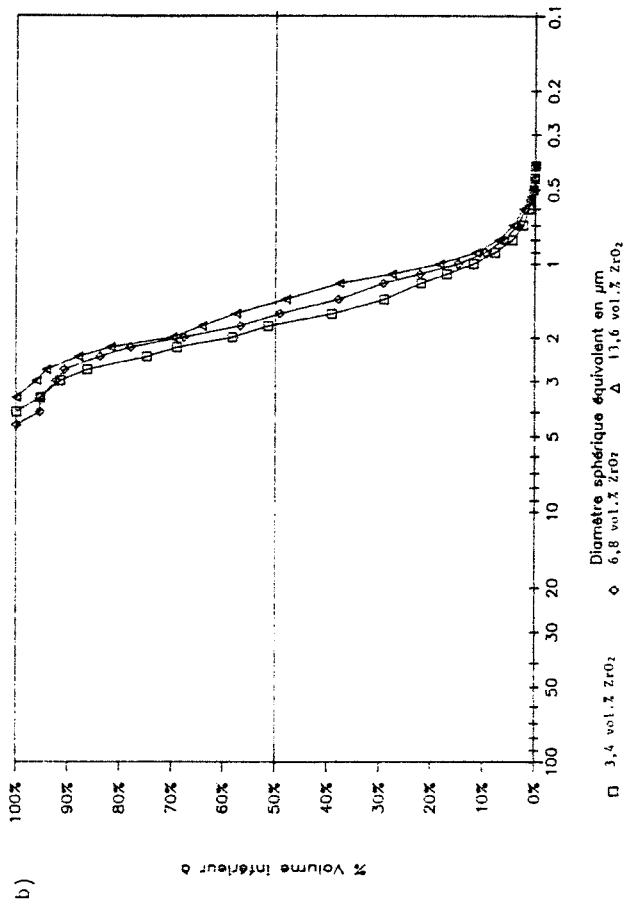
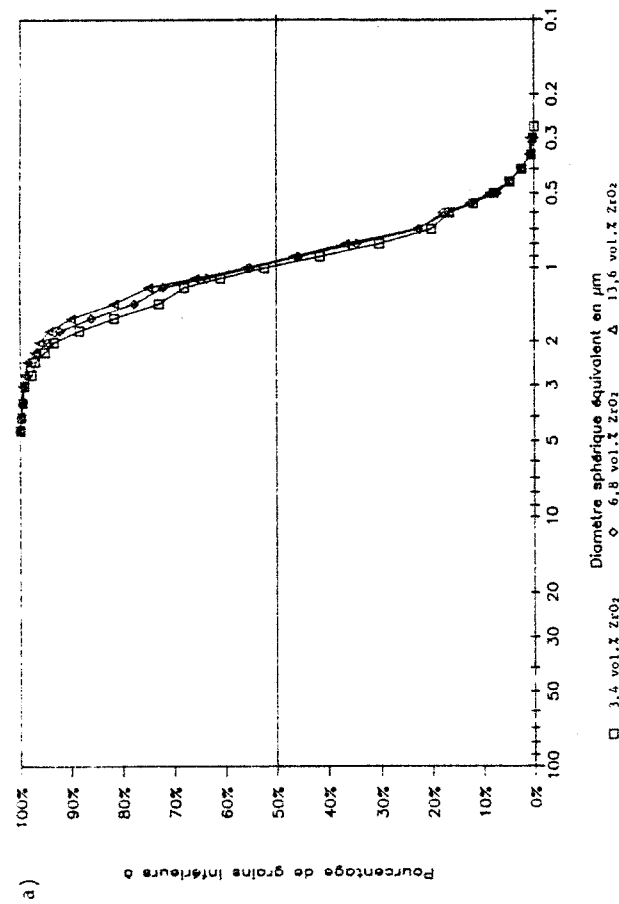


FIGURE V-19 - Répartition granulométrique statistique de l'alumine
 a) en nombre
 b) en volume

Al₂O₃ ZrO₂ (FLAMME 60 m²/g) ZIRCON

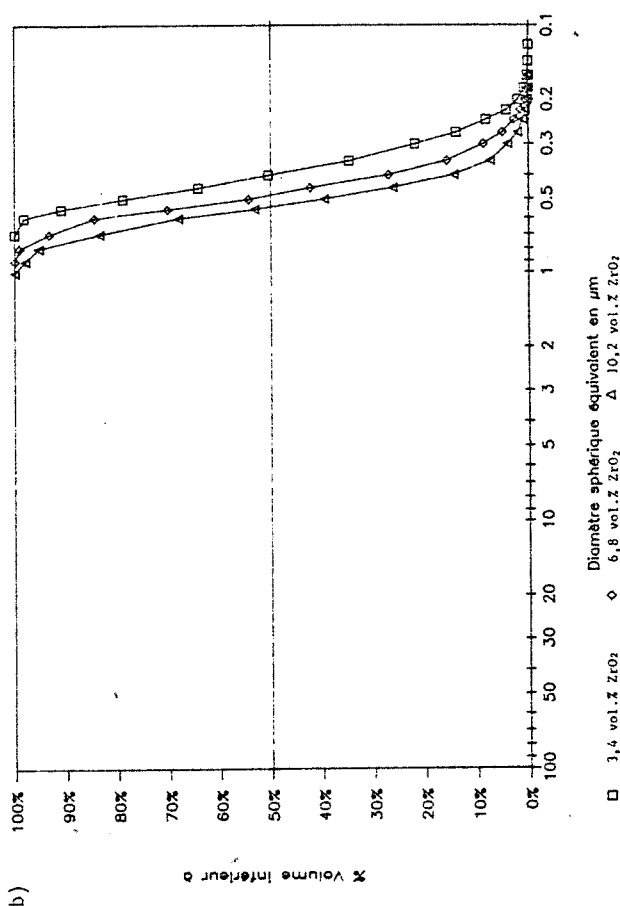
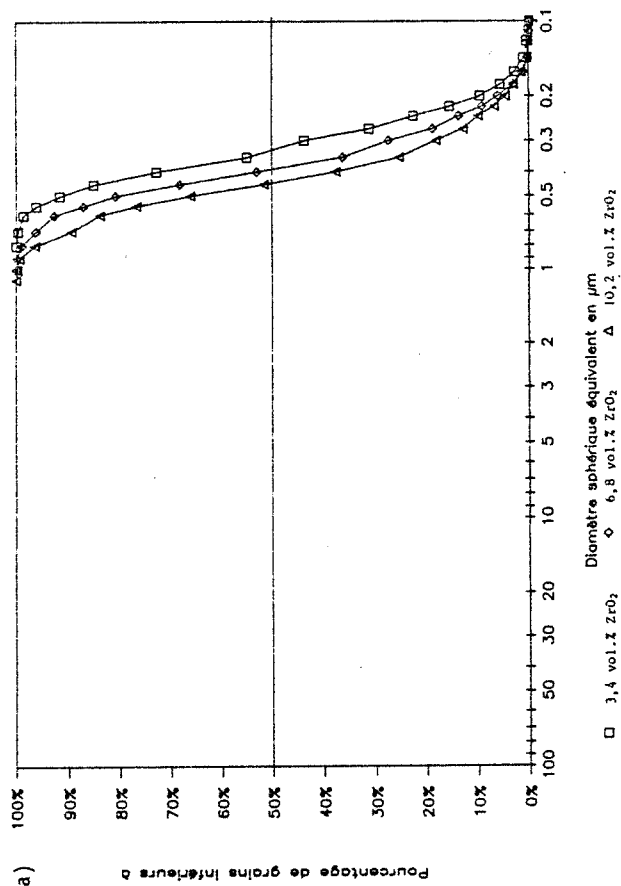


FIGURE V-22 - Répartition granulométrique statistique de la zircone
a) en nombre
b) en volume

Al₂O₃ ZrO₂ (FLAMME 60 m²/g) ALUMINE

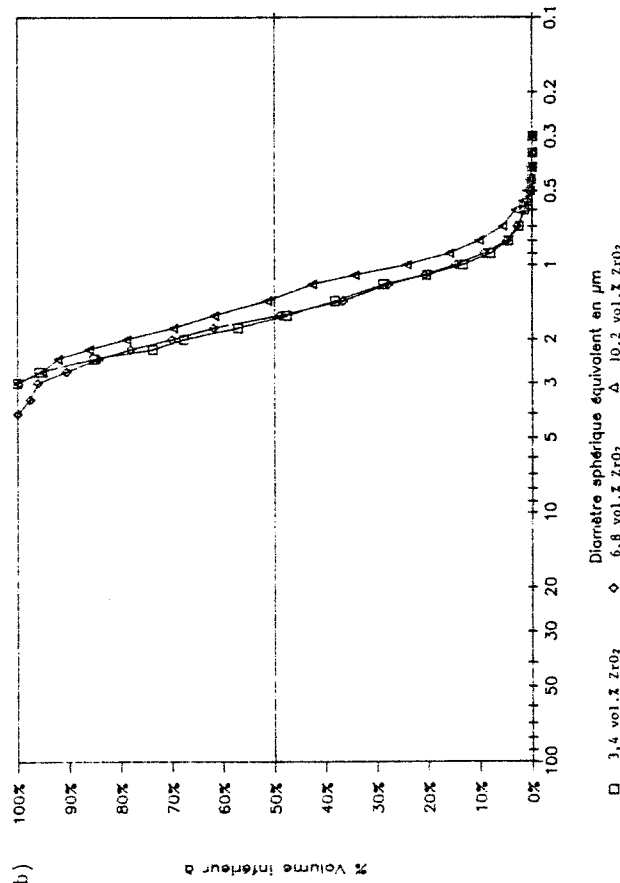
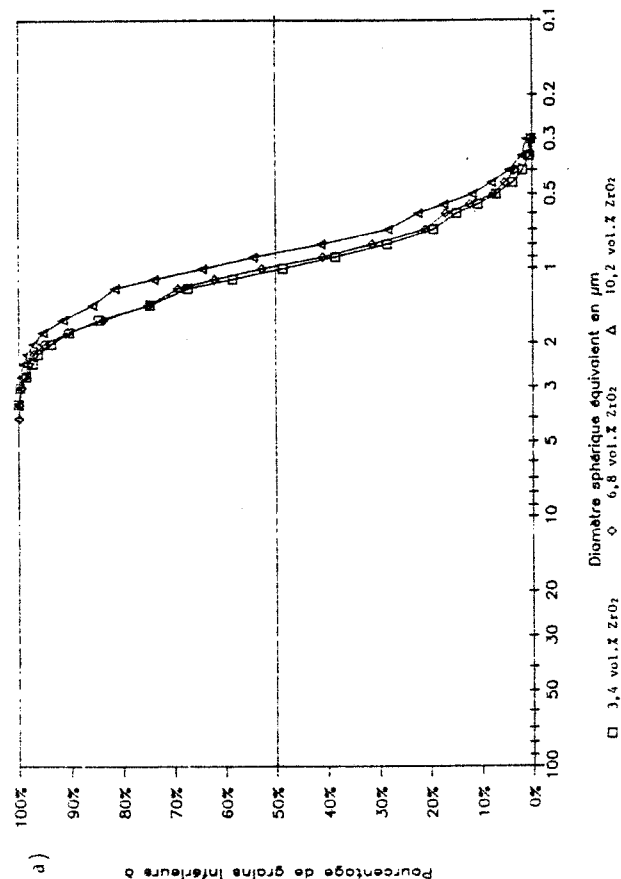


FIGURE V-21 - Répartition granulométrique statistique de l'alumine
a) en nombre
b) en volume

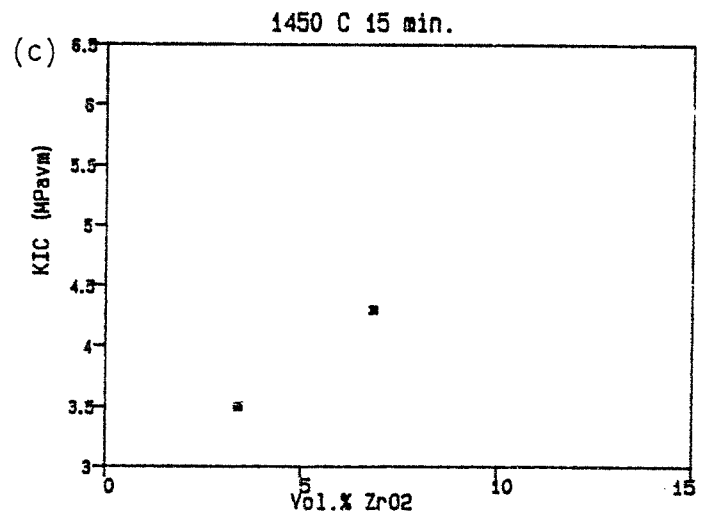
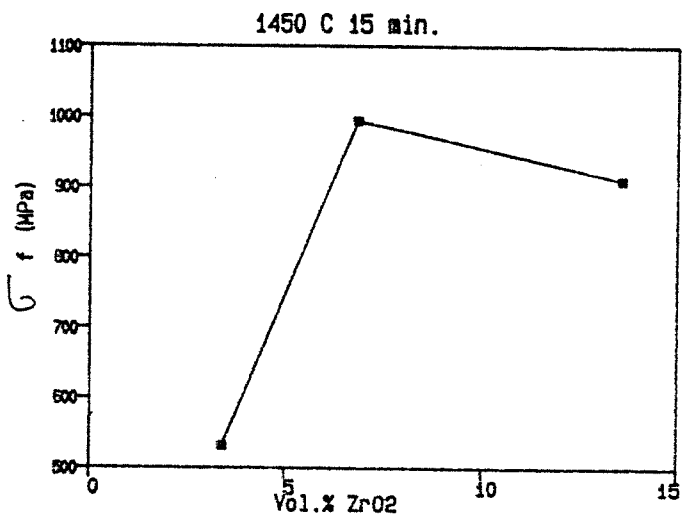
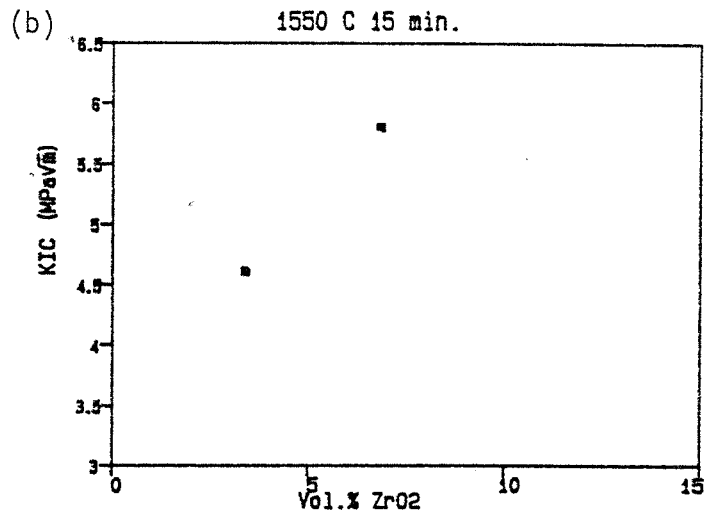
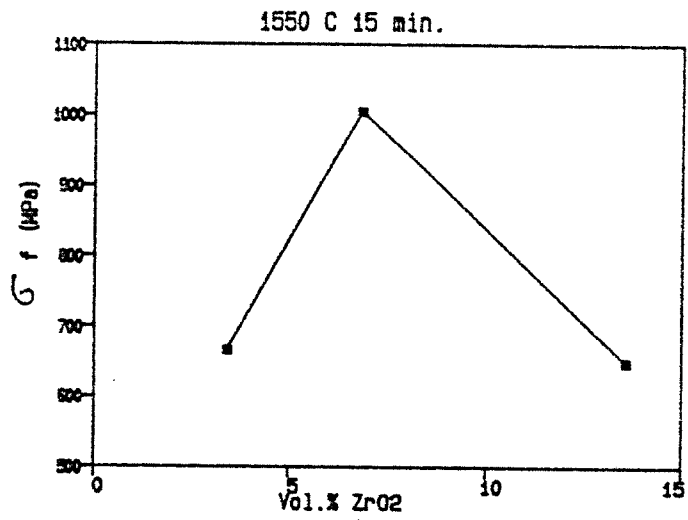
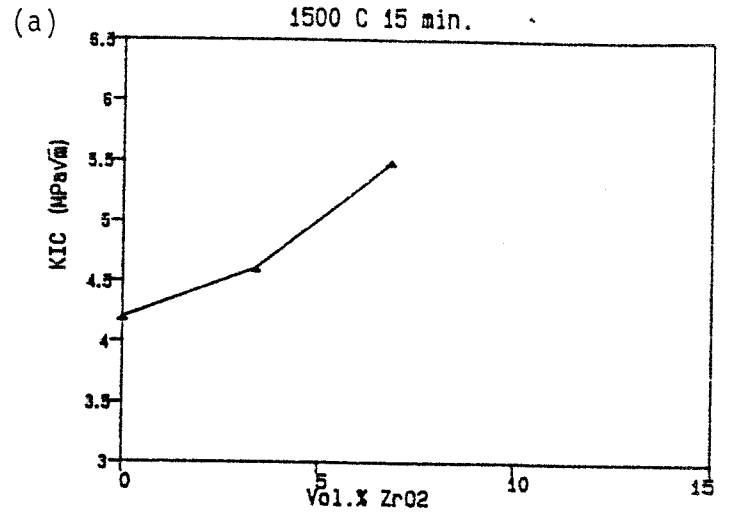
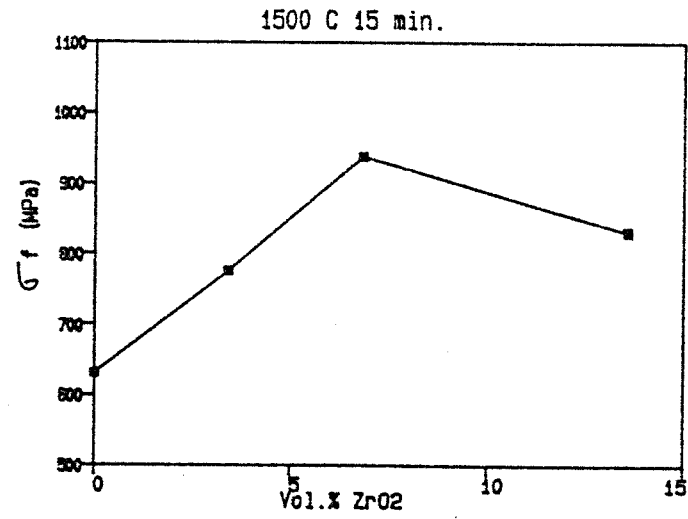


FIGURE V-23 - Propriétés mécaniques des composites alumine (RC172DBM)-zircon (flamme 35 m²/g) en fonction des différentes températures de frittage.

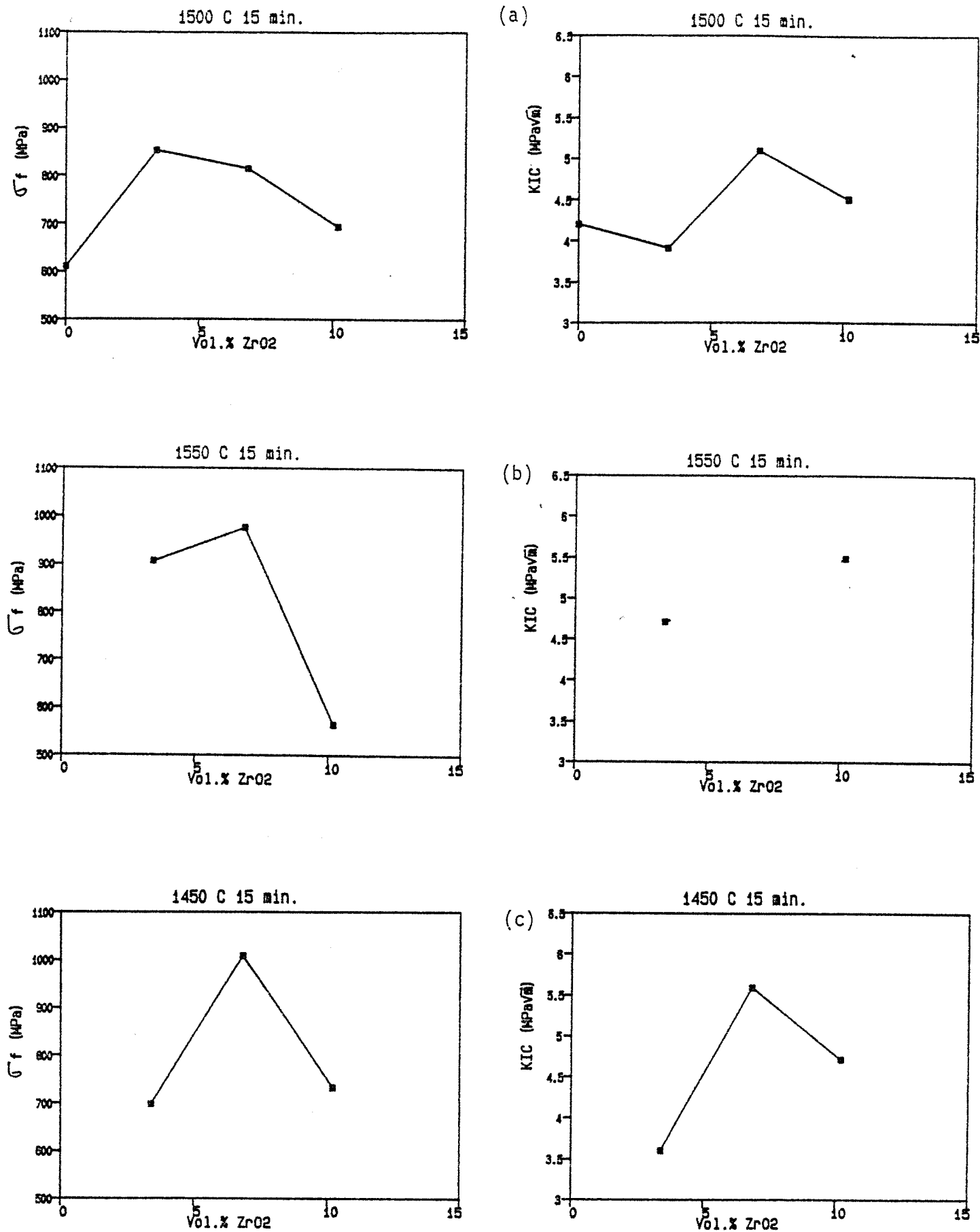
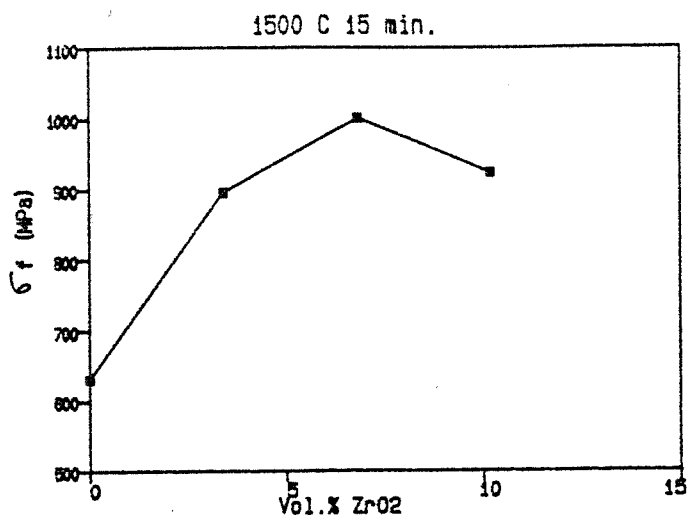
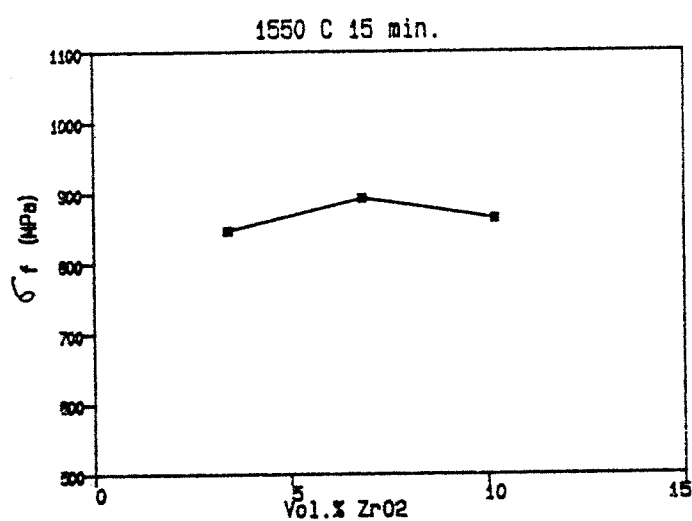
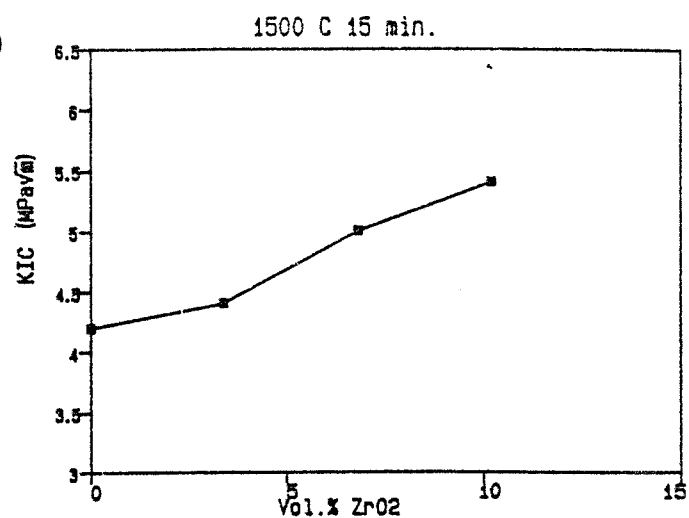


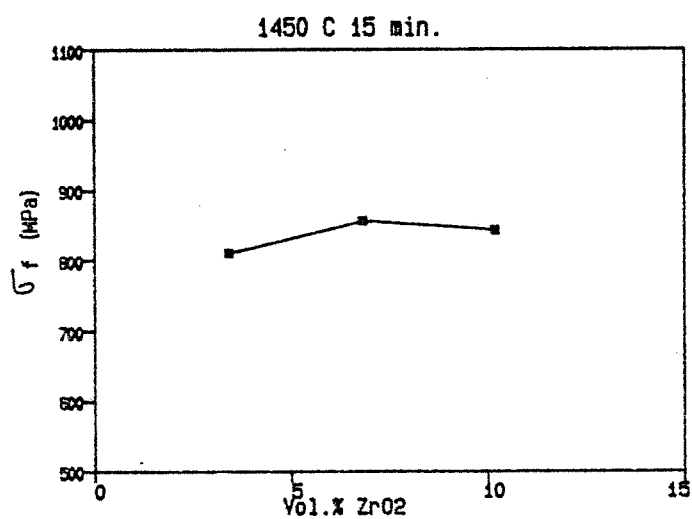
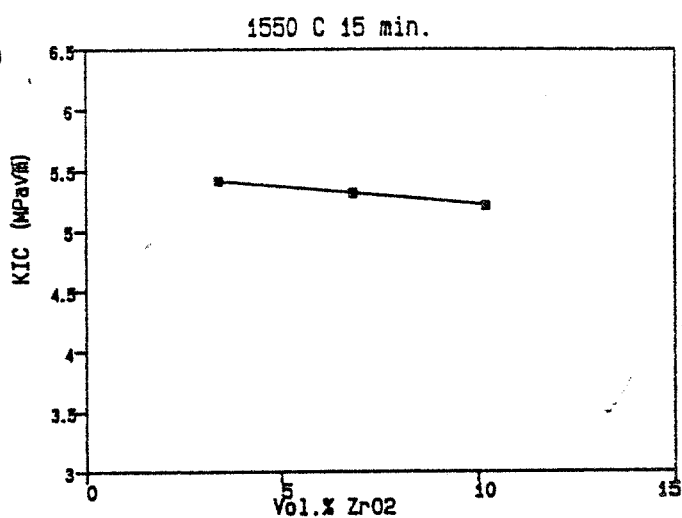
FIGURE V-24 - Propriétés mécaniques des composites alumine (RC172DBM)-zircone (flamme 60 m²/g) en fonction des différentes températures de frittage.



(a)



(b)



(c)

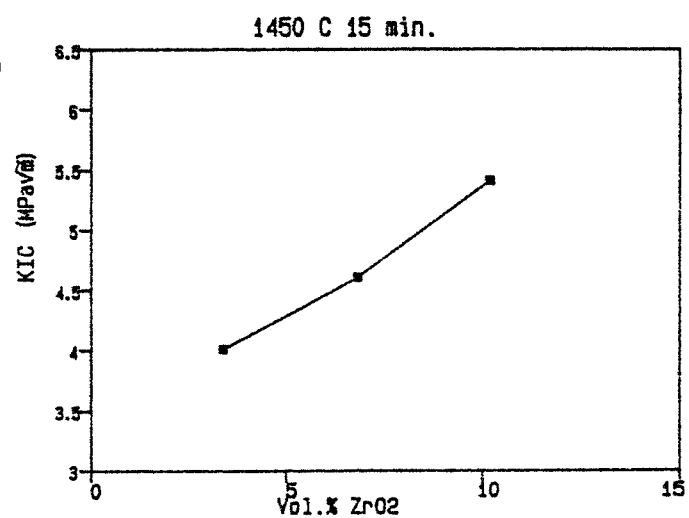


FIGURE V-25 - Propriétés mécaniques des composites alumine (RC172DBM)-zircone (flamme 15 m²/g) en fonction des différentes températures de frittage.

L'observation des microphotographies des figures V-9 à V-13 met en évidence l'influence de l'augmentation de la température de frittage sur le grossissement des grains d'alumine.

Un frittage à 1450°C préserve une taille de grains d'alumine minimale, mais la consolidation n'est pas toujours totale pour les faibles concentrations en zircon (valeurs de σ_f basses), néanmoins pour les concentrations 6,8 volume % en zircon les résistances à la flexion sont élevées.

A 1550°C, pour une faible teneur en zircon, nous observons un grossissement des grains d'alumine, mais qui reste limité car la résistance à la flexion est peu diminuée. Pour des teneurs supérieures à 10 volume % de zircon, l'agglomération des grains de zircon entraîne un grossissement des grains d'alumine et une chute de σ_f .

Les différentes températures de frittage mettent en évidence que la température optimale de frittage qui entraîne des résistances mécaniques maximales est fonction de la composition du matériau.

b) Nature de l'alumine

A l'aide des Figures V-9 et V-12, nous pouvons comparer la morphologie des deux aluminés après frittage. Pour de faibles concentrations en zircon (le grossissement de l'alumine n'est pas limité par la zircon) les grains d'alumine A6Z inférieurs à 0,5 μm semblent être beaucoup plus nombreux que pour le composite contenant l'alumine RC172DBM.

Les valeurs des résistances à la flexion sont supérieures pour les composites élaborés à partir d'alumine RC172DBM, mais la ténacité à la rupture est inférieure. Dans les deux types de composites, la dispersion est optimale.

La poudre d'alumine A6Z (EXAL) présente un diamètre de particule plus petit (0,3 μm contre 0,6) à l'alumine RC172DBM (BAYER), une surface spécifique inférieure (6 contre 7,2 m^2/g) et une aptitude au frittage légèrement supérieure [V-I]. Le frittage sous charge et l'ajout de particules de zircon limitent les différences physicochimiques entre les deux poudres.

c) Effet de la taille de la zircone avant frittage (composites préparés à partir d'alumine RC172DBM)

Les répartitions granulométriques de la zircone pour les composites contenant 6,8 volume % de zircone après frittage et en fonction de la taille de la zircone de départ sont représentées sur la Figure V-16.

La poudre de zircone la plus fine (60 m²/g) conserve après frittage une taille de grains inférieure aux deux autres poudres qui possèdent une répartition semblable. Par contre, quelle que soit la taille de la zircone, la répartition granulométrique de l'alumine reste la même après frittage.

Pour un frittage à 1500°C, l'évolution de la résistance à la flexion des composites en fonction de la taille initiale de la zircone (Figure V-26-a) tend vers une légère augmentation avec l'accroissement de celle-ci. Pour les autres températures les différences sont comprises dans les intervalles d'erreurs.

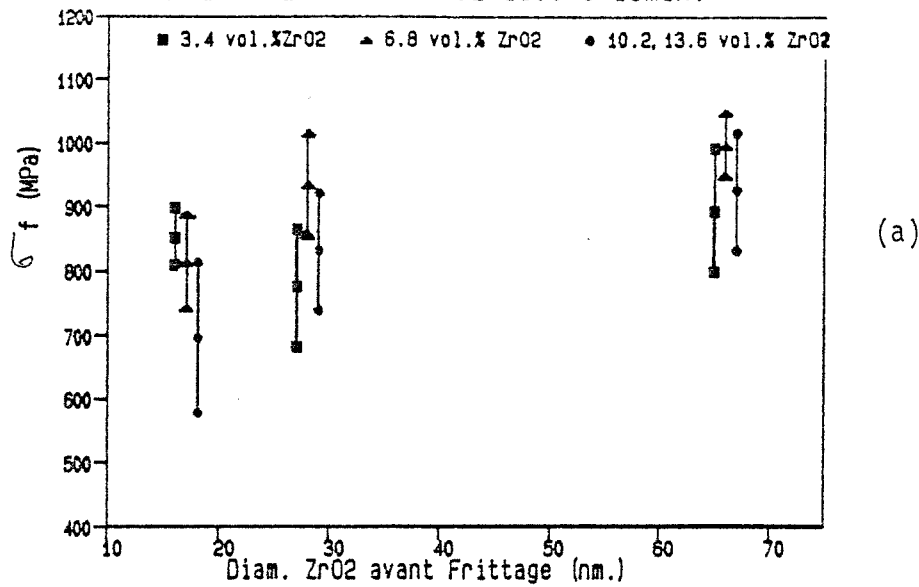
Les valeurs de ténacité à la rupture passent par un maximum pour les composites préparés à partir de zircone la plus fine (60 m²/g) à 6,8 volume % de zircone, pour les deux autres séries de composites, le maximum de ténacité à la rupture est atteint pour 10,2 volume % de zircone ou plus.

d) Effet de la composition

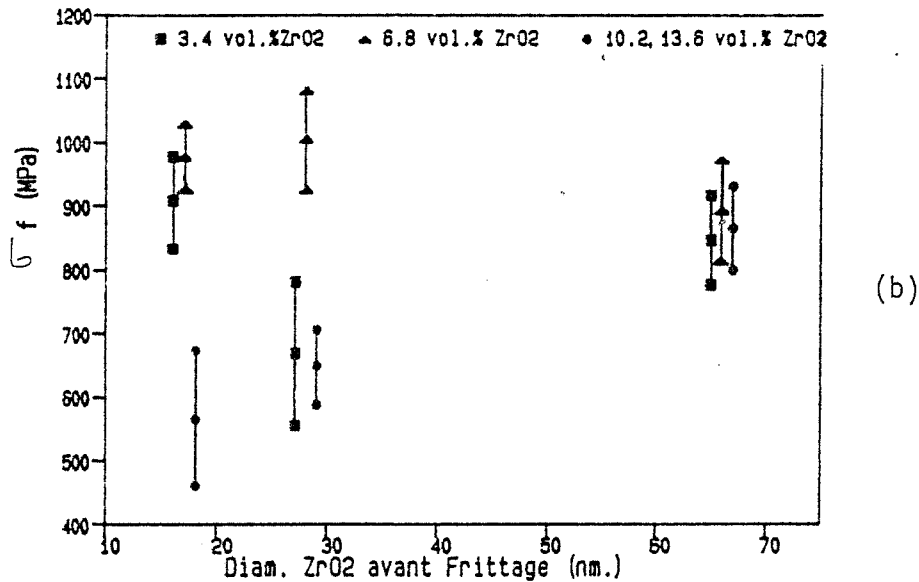
ZrO ₂	% Vol. ZrO ₂	d50 Al ₂ O ₃ μm	d50 ZrO ₂ μm
60 m ² /g	3,4	1,01	0,33
	6,8	0,98	0,39
	10,2	0,87	0,44
35 m ² /g	3,4	0,98	0,43
	6,8	0,94	0,49
	13,6	0,93	0,54
15 m ² /g	3,4	1,02	0,42
	6,8	0,93	0,47
	10,2	0,92	0,52

TABEAU V-7 - Diamètre moyen (d50) des composites alumine-zircone (Al₂O₃ RC172DBM) en fonction de la zircone de départ d'après la répartition granulométrique en nombre.

FRITTAGE SOUS CHARGE 1500°C 15min.



FRITTAGE SOUS CHARGE 1550°C 15min.



FRITTAGE SOUS CHARGE 1450°C 15min.

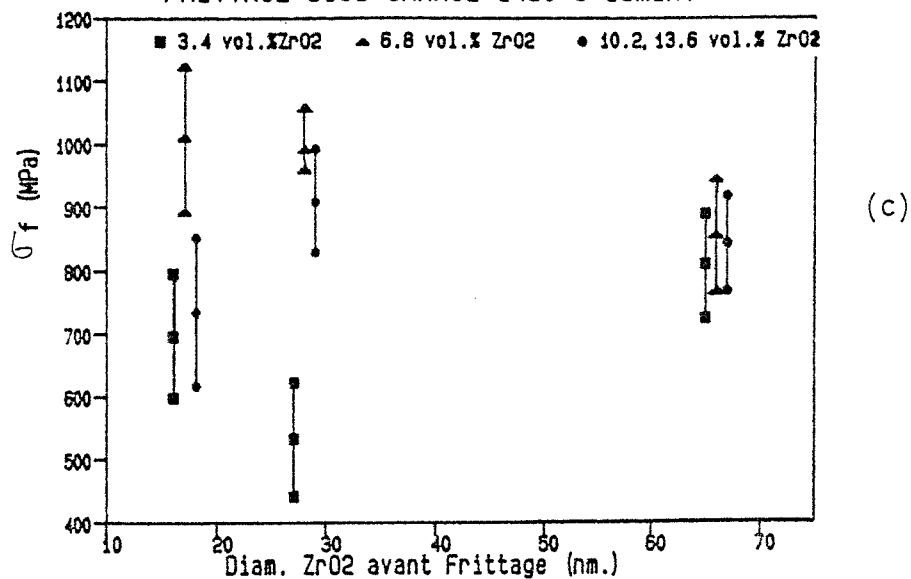


FIGURE V-26 - Evolution de la résistance à la flexion en fonction de la taille de la zircone (17 nm = 60 m²/g ; 28 nm=35 m²/g; 56 nm=15 m²/g) de sa teneur et de la température de frittage.

Les Figures V-17 à V-22 représentent les répartitions granulométriques après frittage des composites et le tableau V-7, les diamètres moyens des différentes compositions.

L'augmentation de la teneur en zircone entraîne une diminution de la taille des grains d'alumine et une augmentation de la taille de la zircone. Ce phénomène déjà observé [V-2] s'explique par un blocage des grains d'alumine par la zircone qui est bien répartie dans le matériau et qui a tendance à s'agglomérer et à coalescer.

Le compromis entre une taille de grains de zircone et d'alumine moyenne entraîne les meilleures valeurs de résistance à la flexion. Grâce à l'introduction de la zircone la résistance à la flexion est nettement améliorée par rapport à l'alumine pure. Mais la ténacité à la rupture varie plus sensiblement, les meilleurs résultats sont obtenus pour des tailles maximales de zircone, ou pour des températures de frittage de 1550°C (léger grossissement des grains) et pour l'alumine A6Z.

A l'aide des courbes de répartitions granulométriques en volume et des dosages de la phase monoclinique les diamètres critiques de transformation ont pu être calculés (Tableau V-8).

Surface spécifique de ZrO_2 avant frittage m^2/g	% Vol. de ZrO_2	% ZrO_2 q	d_c μm
15	3,8	100	0,8
	6,4	95	0,8
	10,2	77	0,8
35	3,8	100	> 0,9
	6,4	92	0,7
	13,6	65	0,6
60	3,8	100	> 0,6
	6,8	98	> 0,6
	10,2	72	0,6

TABLEAU V-8 - Evolution des diamètres critiques de transformation (d_c)
des composites frittés sous charge.

Pour les faibles teneurs en zircone, la taille des grains de zircone reste inférieure au diamètre critique de transformation, et les grains sont maintenus dans l'état métastable. Lorsque la taille des grains augmente, avec la teneur en zircone, la quantité de phase monoclinique augmente, et, dans le cas de la zircone 15 m²/g, la ténacité à la rupture croît légèrement. Toutefois, la quantité de zircone transformée n'est pas suffisante pour obtenir une augmentation significative de la ténacité.

Néanmoins, un mécanisme de transformation de phase, et un blocage des grains de la matrice par les fines particules de zircone apportent une augmentation notable de la résistance à la flexion.

V-3 - COMPOSITES ALUMINE-ZIRCONIUM ELABORES A PARTIR D'ACETATE DE ZIRCONIUM

V-3-1 - Résultats

Les caractéristiques physiques des composites alumine-zircone en fonction du temps de broyage, de la composition et de la température de frittage sont représentées sur les tableaux V-9 à V-14.

Les Figures V-27 à V-33 sont les microphotographies de ces composites frittés sous 40 MPa à 1500°C pendant 15 minutes.

Les variations des propriétés mécaniques (σ_f et K_{IC}) sont sur les Figures V-34, V-36, avec comme référence de l'alumine RC172DBM pure dispersée par voie électrochimique, non broyée et frittée sous charge à 1500°C, 15 min, pour laquelle on trouve :

$$\sigma_f = 632 \pm 54 \text{ MPa} \quad K_{IC} = 4,2 \pm 0,2 \text{ MPa}$$

Les répartitions granulométriques en volume des composites frittés à 1500°C, 15 min sont données sur les Figures V-37 et V-38.

V-3-2 - Discussion des résultats

Avant d'étudier l'influence de la teneur en zircone sur les propriétés mécaniques, nous discuterons de l'effet du broyage sur la microstructure et les propriétés mécaniques.

V-3-2-1 - Influence du broyage

a) - Le temps

A partir d'une barbotine d'alumine contenant 11 Vol.% de zircone (sous forme d'acétate de zirconium), nous avons fait varier le temps de broyage de 0 à 8 heures. Sur les tableaux V-9 et V-10 nous observons une variation de la quantité de zircone avec le temps de broyage, qui est due à une pollution par les billes de broyage. Cette augmentation n'est pas linéaire et semble évoluer par sauts pour 2 et 6 heures de broyage. Nous reviendrons ultérieurement sur l'influence de ce phénomène sur les propriétés mécaniques.

Ref.	tps Broy.	% Vol. ZrO ₂	ZrO ₂ m	ZrO ₂ q	d	d _{th}	d/d _{th}	σ_f MPa	K _{IC} ± 0,2 MPa $\sqrt{m}$
------	-----------	-------------------------	--------------------	--------------------	---	-----------------	-------------------	-------------------	---

V-9 - Cycle de frittage : 1500°C 15 min

1B1	0	11	64	36	4,18	4,18	99,9	681±132	5,6
1B5	2	12,7	41	59	4,19	4,22	99,2	924± 63	4,9
1B4	4	12,6	35	65	4,20	4,22	99,4	1072±105	5,2
115	6	14,0	81	19	4,22	4,23	99,8	889 ± 38	5,7
1B6	8	14,1	56	44	4,21	4,24	99,3	772 ± 77	5,1

V-10- Cycle de frittage : 1550°C 15 min

3B1	0	11	49	51	4,17	4,19	99,6	607 ± 25	
3B5	2	12,7	61	39	4,19	4,22	99,3	792 ±128	
3B4	4	12,6	47	53	4,19	4,22	99,3	701 ± 68	
315	6	14,0	67	33	4,22	4,23	99,8	645 ± 64	5,5
3B6	8	14,1	65	35	4,22	4,24	99,5	681 ± 31	

tps Broy. : temps de broyage par attrition en heure
 % Vol. zircon : % en volume en zircon dans le matériau
 ZrO₂ m : % en zircon monoclinique
 ZrO₂ q : % en zircon quadratique

TABLEAUX V-9 - V-10- Caractéristiques des composites alumine-zircon (acétate)
 en fonction du temps de broyage.

Ref.	Tps Broy.	% Vol. ZrO ₂	ZrO ₂ m	ZrO ₂ q	d	d _{th}	d/d _{th}	σ_f MPa	K _{IC} $\pm$ 0,2 MPa $\sqrt{m}$
------	-----------	-------------------------	--------------------	--------------------	---	-----------------	-------------------	----------------	--

V-11 - Cycle de frittage : 1500°C 15 min

100	6	4,9	0	100	4,06	4,08	99,5	924 $\pm$ 29	5,6
105b	6	8,7	6	94	4,14	4,16	99,5	1067 $\pm$ 38	5,4
115	6	14,0	81	19	4,22	4,23	98,8	889 $\pm$ 38	5,7
110	6	16,1	83	17	4,24	4,31	98,4	602 $\pm$ 71	5,0
115b	6	21	92	8	4,31	4,33	99,6	609 $\pm$ 83	4,7
120	6	29,3	91	9	4,45	4,47	99,6	463 $\pm$ 155	5,7

V-12 - Cycle de frittage : 1550°C 15 min

300	6	4,9	0	100	4,04	4,08	99,0	719 $\pm$ 141	
305	6	8,7	48	52	4,16	4,16	99,9	613 $\pm$ 200	5,8
315	6	14,0	67	33	4,22	4,23	99,8	645 $\pm$ 64	5,5
310	6	16,1	79	21	4,25	4,31	98,6	672 $\pm$ 59	
320	6	29,3	89	11	4,45	4,47	99,6	607 $\pm$ 22	

tps Broy. : temps de broyage par attrition en heure
 % Vol. zircone : % en volume de zircone dans le matériau
 ZrO₂ m : % en zircone monoclinique
 ZrO₂ q : % en zircone quadratique

TABLEAUX V-11, V-12 : Caractéristiques des composites alumine-zircone (acétate) en fonction du cycle de frittage.

Ref.	tps Broy.	% Vol. ZrO ₂	ZrO ₂ m	ZrO ₂ q	d	d _{th}	d/d _{th}	σ_f MPa	K _{IC} $\pm$ 0,2 MPa $\sqrt{m}$
------	-----------	-------------------------	--------------------	--------------------	---	-----------------	-------------------	----------------	--

V-13 - Cycle de frittage 1450°C 15 min

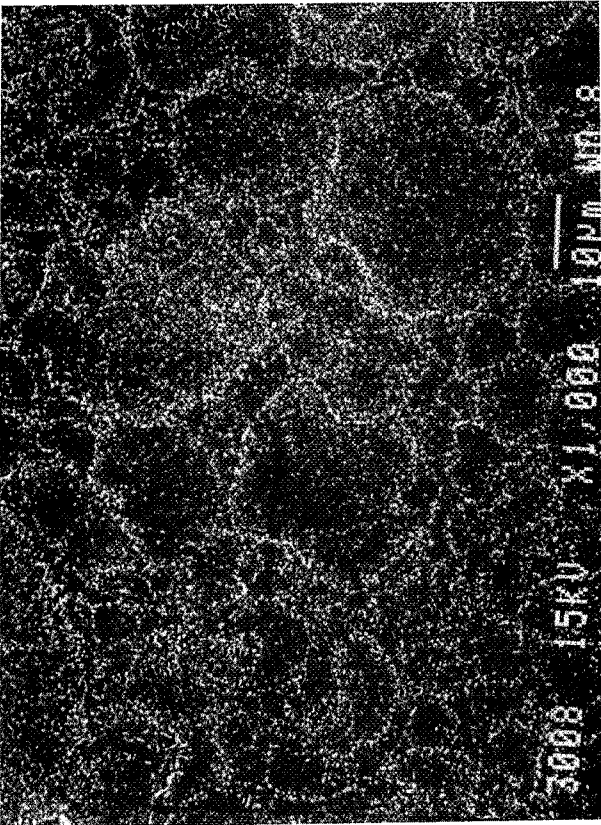
600	6	4,9	0	100	4,06	4,08	99,5	750 $\pm$ 176	4,2
605	6	8,7	15	85	4,16	4,16	99,9	806 $\pm$ 123	3,6
615	6	14,0	53	47	4,23	4,23	99,9	692 $\pm$ 112	4,5
610	6	16,1	44	56	4,25	4,31	98,6	882 $\pm$ 168	4,6
620	6	29,3	86	14	4,45	4,47	99,5	524 $\pm$ 41	3,0

V-14 - Cycle de frittage : 1480°C 1 min

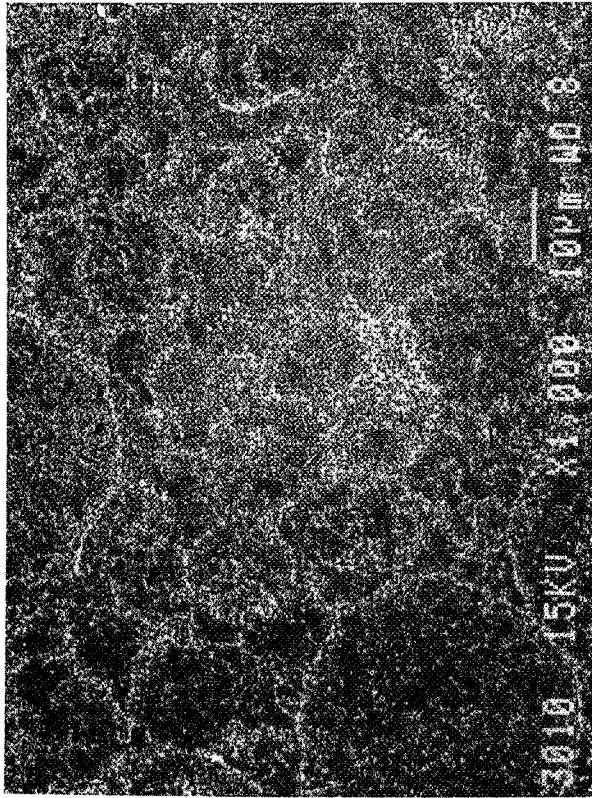
500	6	4,9	0	100	3,99	4,08	97,8	744 $\pm$ 158	4,7
505	6	8,7	19	81	3,96	4,16	95,2	979 $\pm$ 77	4,5
515	6	14,0	60	40	4,22	4,23	99,8	856 $\pm$ 81	4,7
510	6	16,1	68	32	4,25	4,31	98,6	685 $\pm$ 117	4,6
520	6	29,3	91	9	4,44	4,47	99,3	440 $\pm$ 97	3,6

tps Broy : temps de broyage par attrition en heure
 % Vol. zircone : % en volume de zircone dans le matériau
 ZrO₂ m : % en zircone monoclinique
 ZrO₂ q : % en zircone quadratique

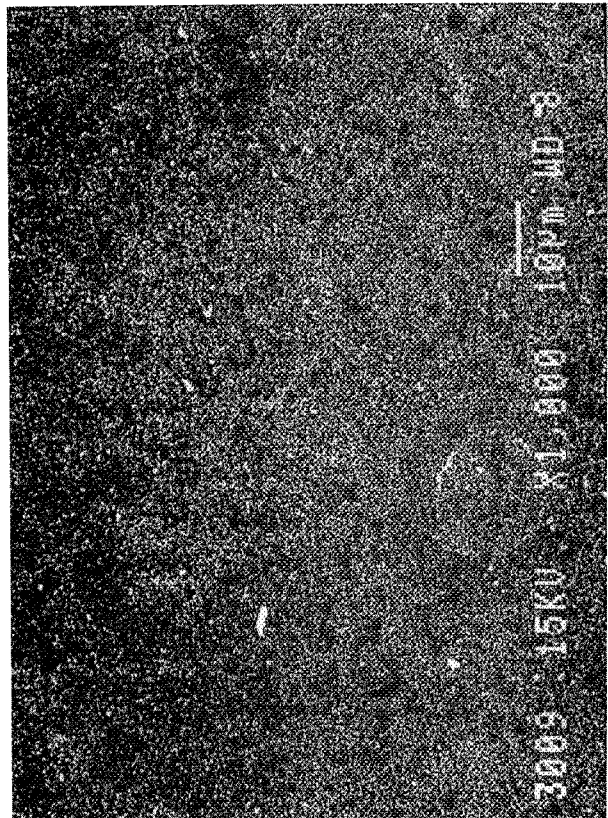
TABLEAUX V-13, V-14 - Caractéristiques des composites alumine-zircone (acétate) en fonction du cycle de frittage.



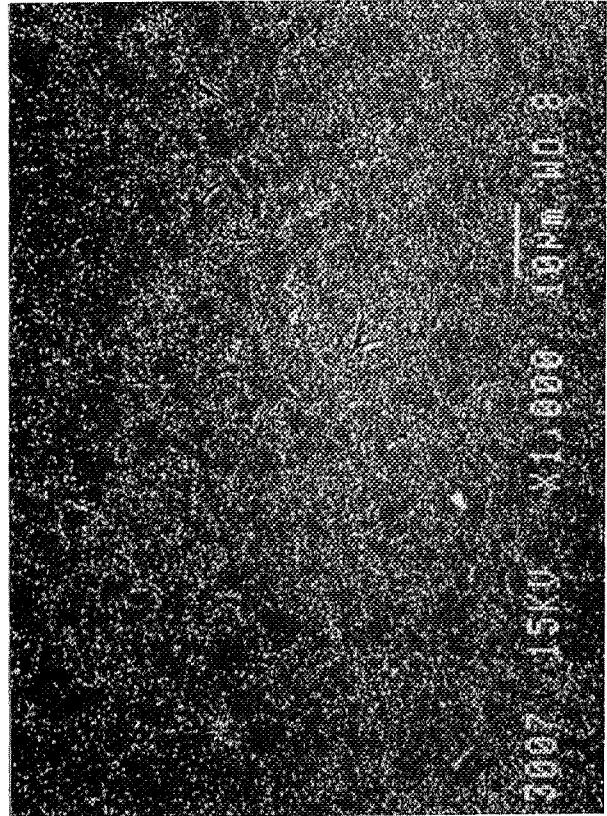
Non broyé



Broyé 2h

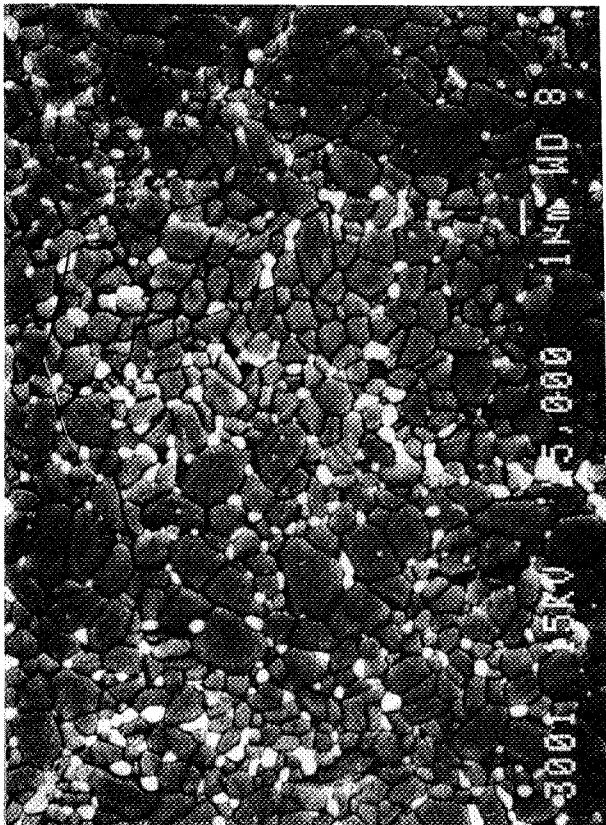


Broyé 6h

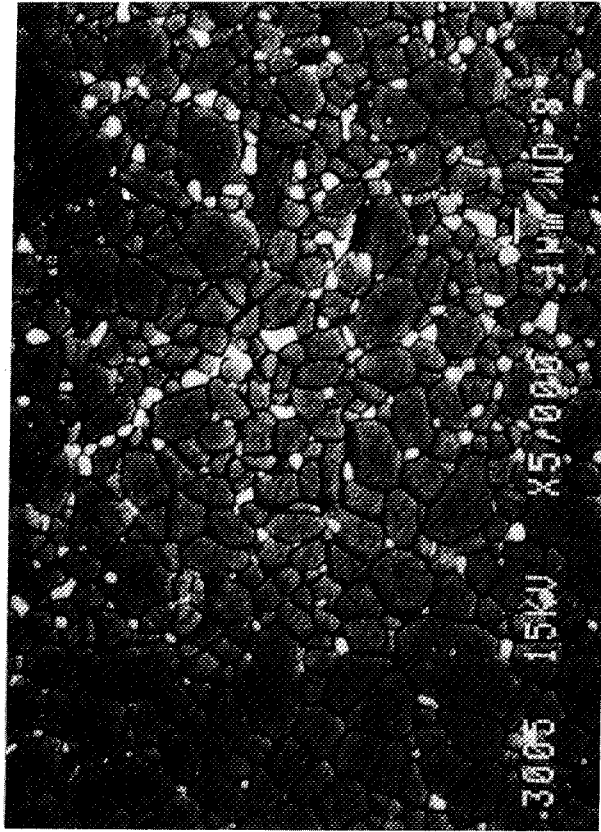


Broyé 8h

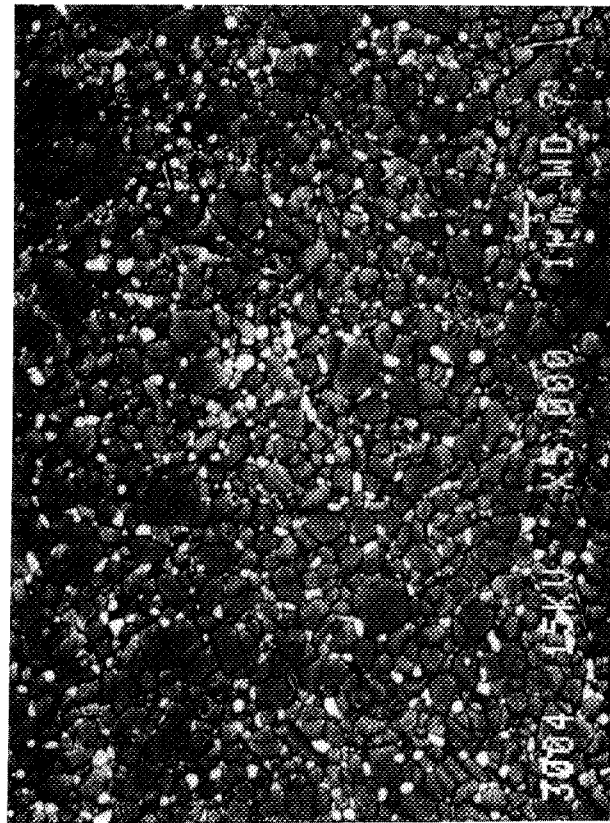
FIGURE V-27 - Composites alumine-zircone (acétate) - Influence du temps de broyage (M.E.B.)



Non broyé



Broyé 2h



Broyé 4h



Broyé 8h

FIGURE V-28 - Composites alumine -zircon (acétate) - Influence du temps de broyage (M.E.B.)

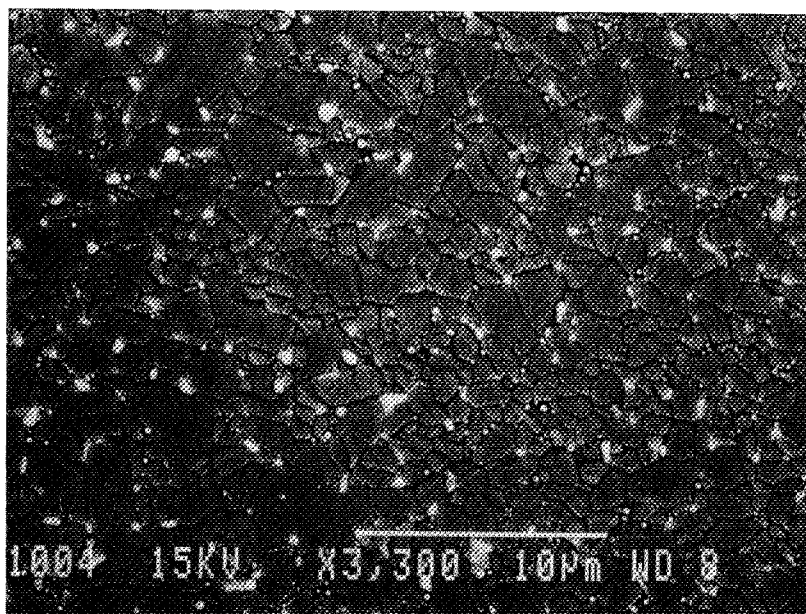


FIGURE V-29 - Al₂O₃- 4,9 Vol.% ZrO₂
broyé 6 heures,
fritté 1500°C, 15 min
(M.E.B.)

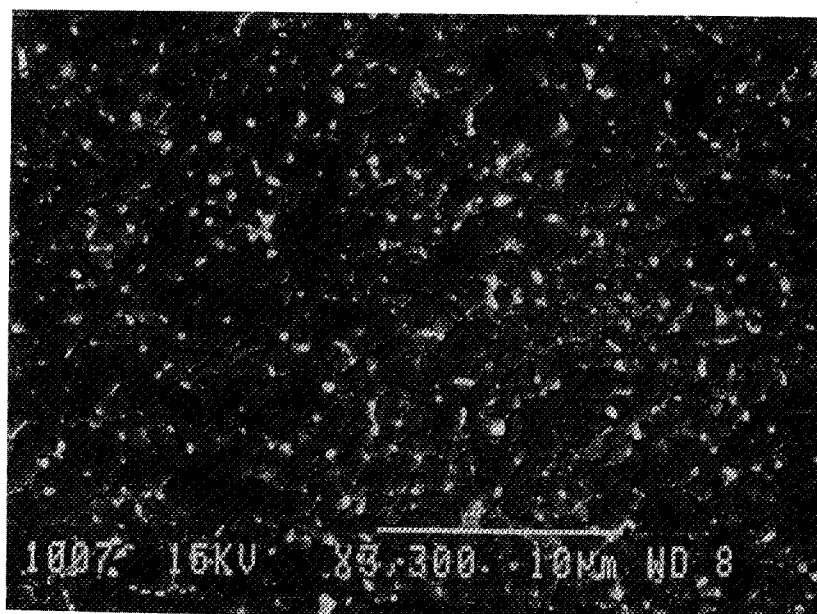


FIGURE V-30 - Al₂O₃- 8,7 Vol.% ZrO₂
broyé 6 heures,
fritté 1500°C, 15 min
(M.E.B.)

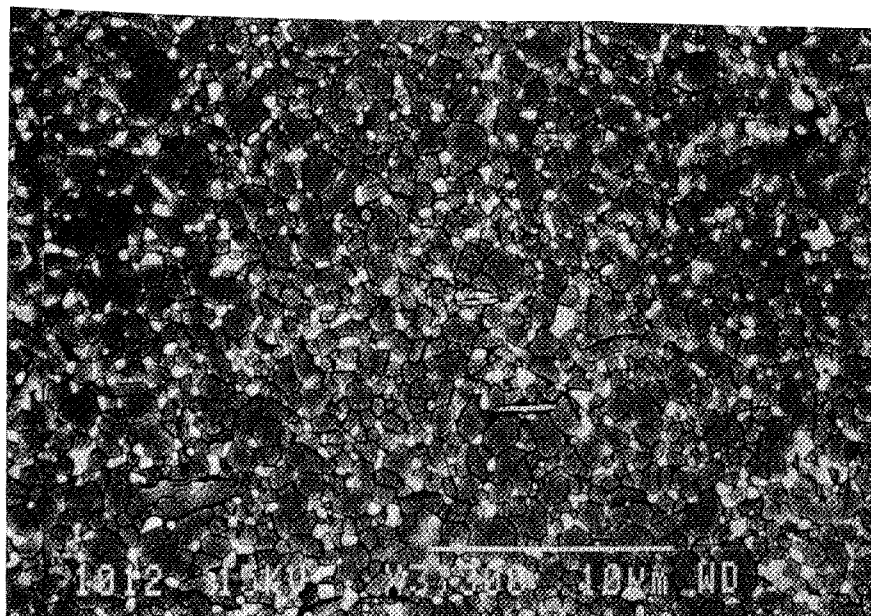


FIGURE V-31 - Al₂O₃- 14 Vol.% ZrO₂
broyé 6 heures,
fritté 1500°C, 15 min
(M.E.B.)

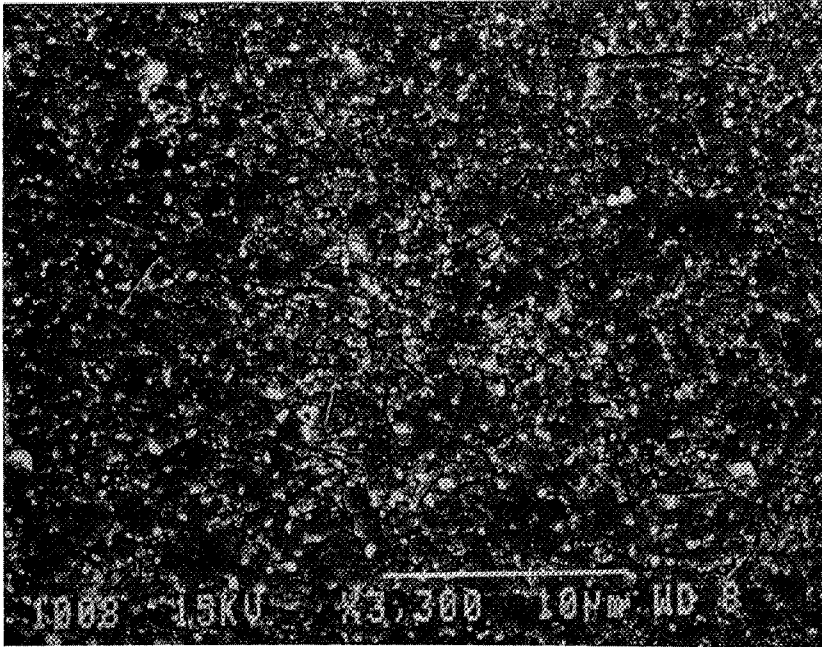
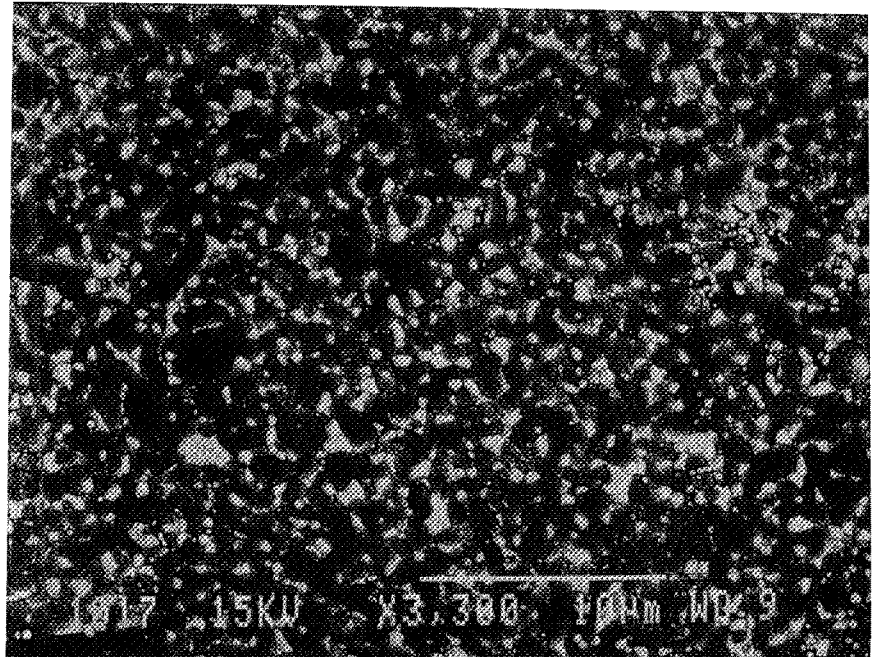


FIGURE V-32 - Al_2O_3 -16,1 Vol.%
 ZrO_2
broyé 6h,
fritté 1500°C ,
15 min (M.E.B.)

FIGURE V-33 - Al_2O_3 -29,3 vol.% ZrO_2
broyé 6h, fritté 1500°C
15 min (M.E.B.)



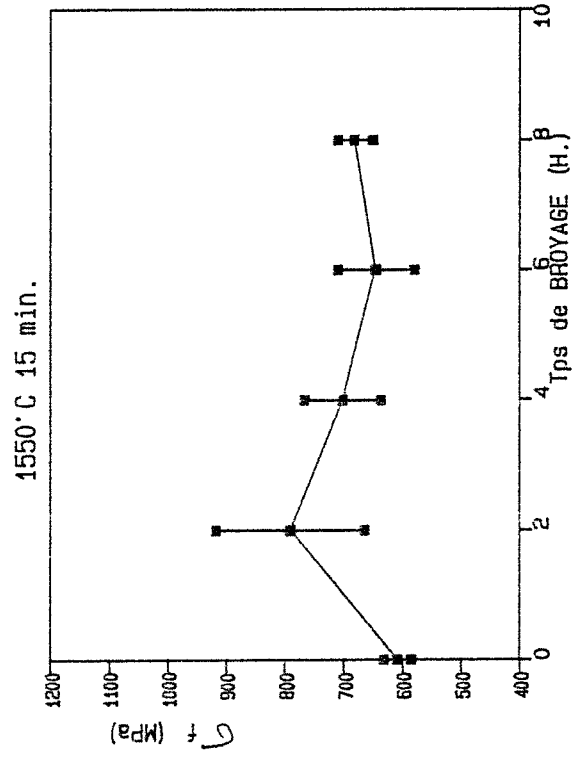
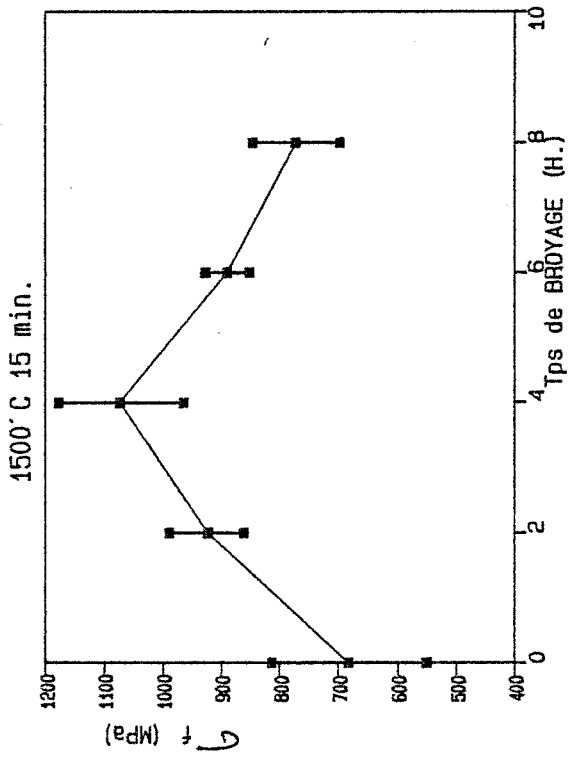
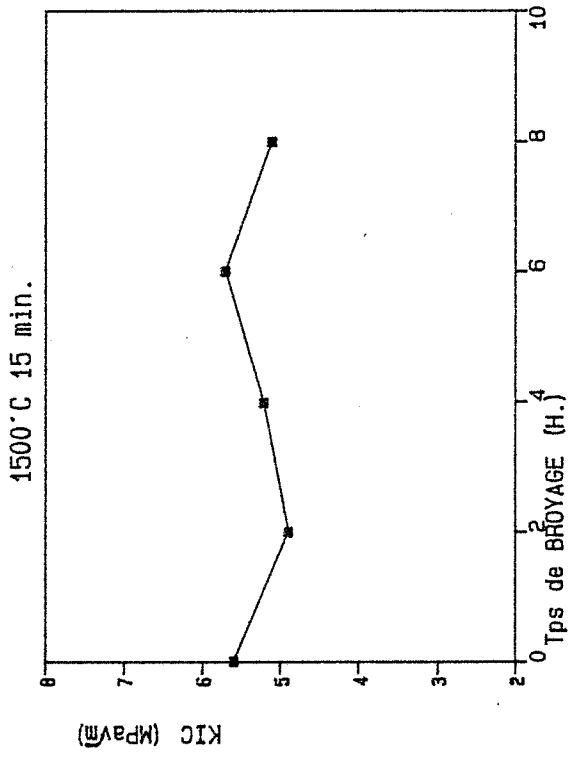


FIGURE V-34 - Propriétés mécaniques des composites alumine-zircone (acétate) en fonction du temps de broyage .
La teneur en zircone évolue en fonction du temps de broyage (cf. Tableau V-9, V-10).

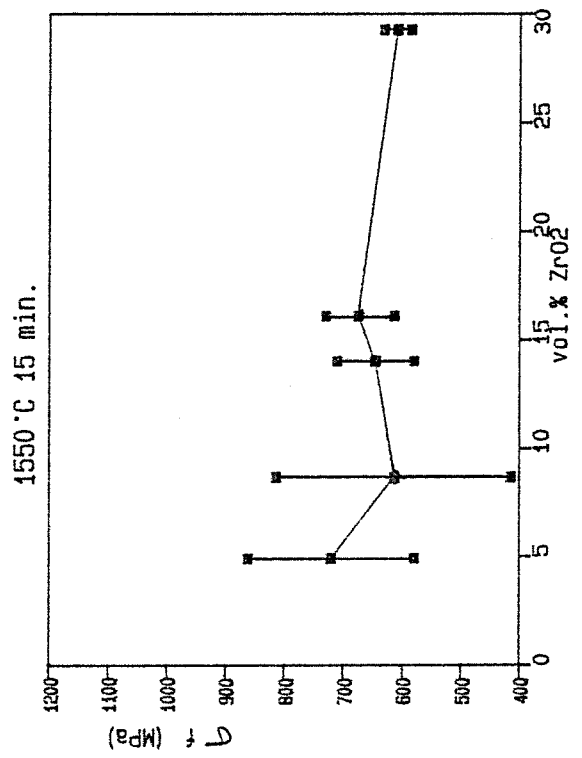
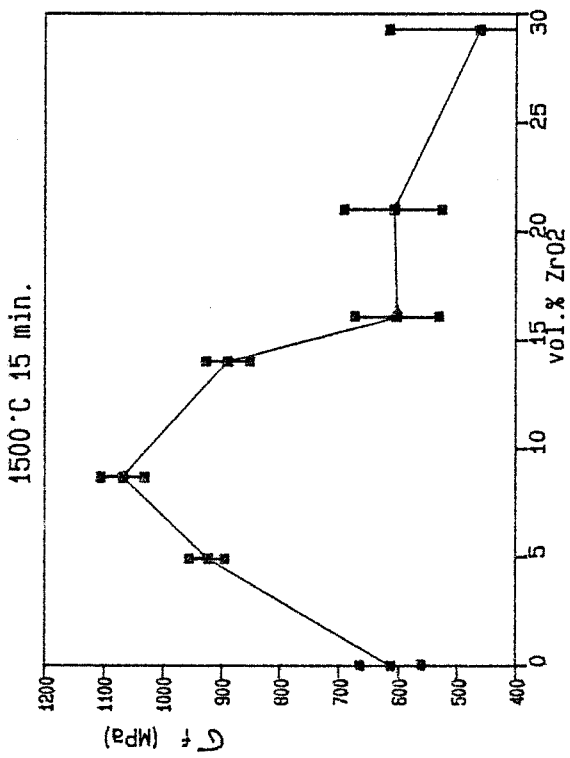
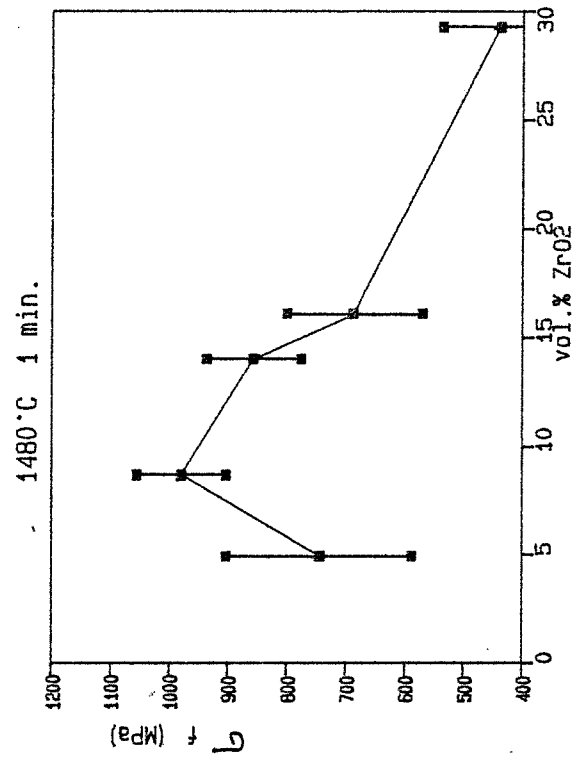
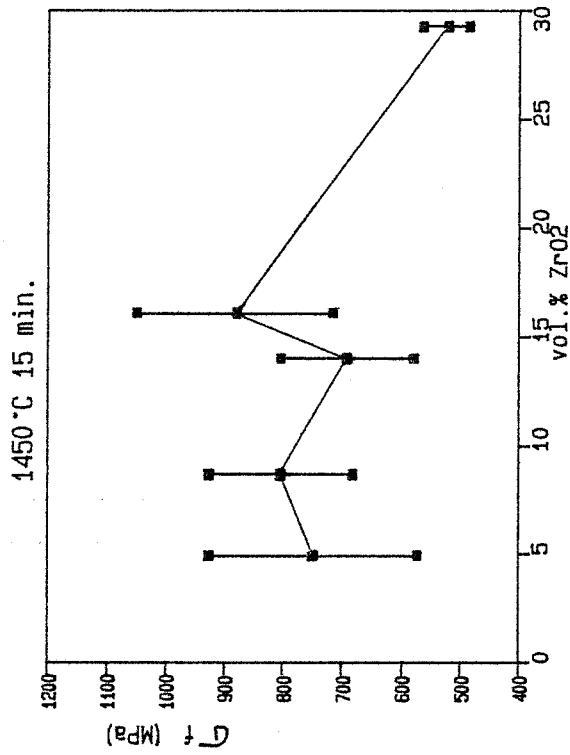


FIGURE V-35 - Evolution de la résistance à la flexion des composites alumine-zircone (acétate) en fonction des températures de frittage et pour un temps de broyage de 6 heures.

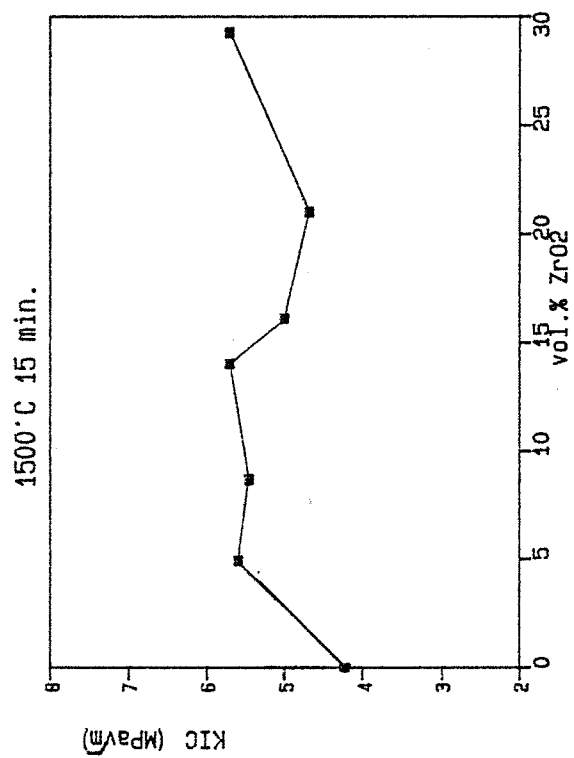
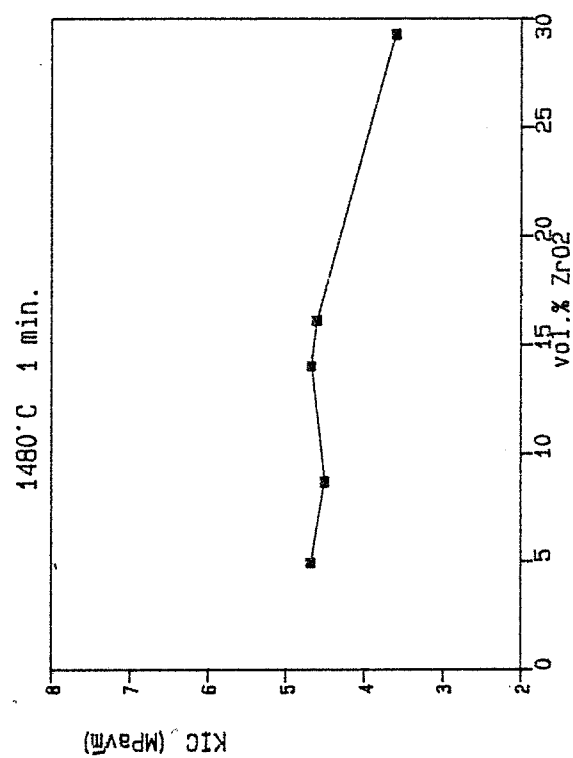
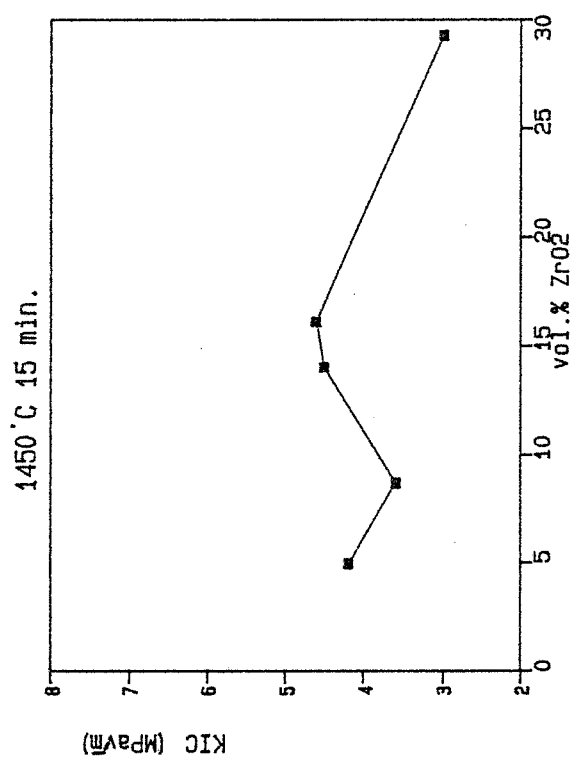


FIGURE V-36 - Evolution de la ténacité à la rupture des composites alumine-zircone (acétate) en fonction des températures de frittage et pour un temps de broyage de 6 heures.

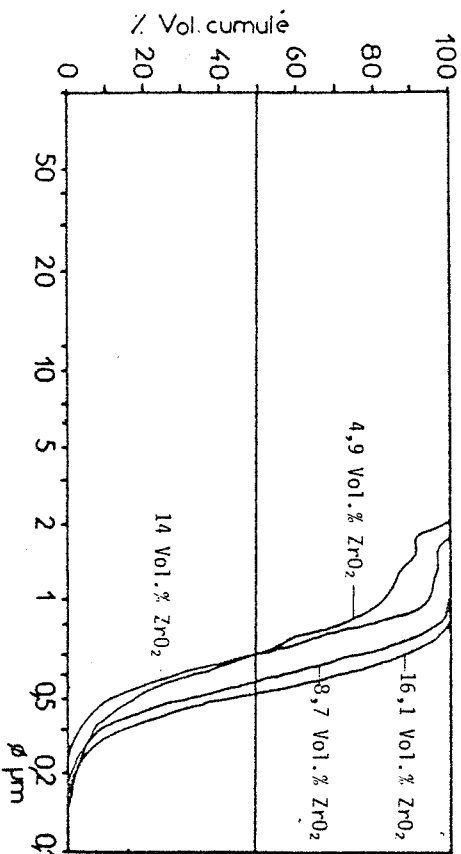
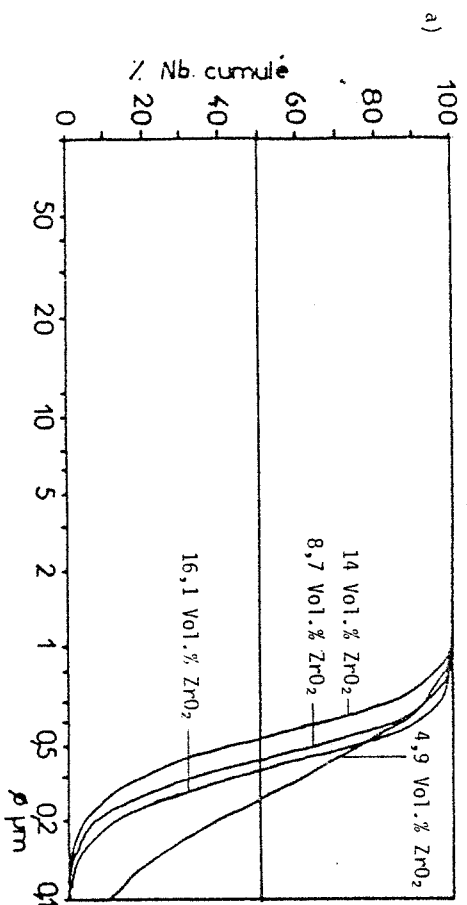


FIGURE V-37 - Répartition granulométrique statistique de la zircone en nombre (a), et en volume (b), des composites alumine-zircone (acétate) frittés sous charge (1500°C, 15 min).

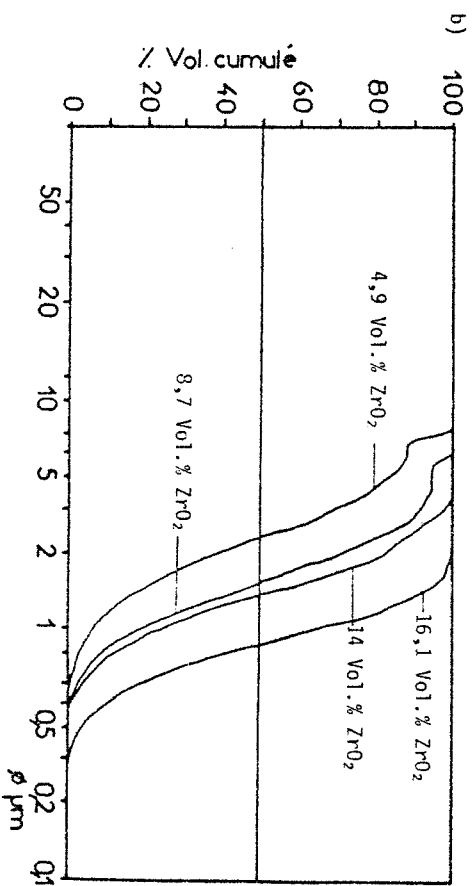
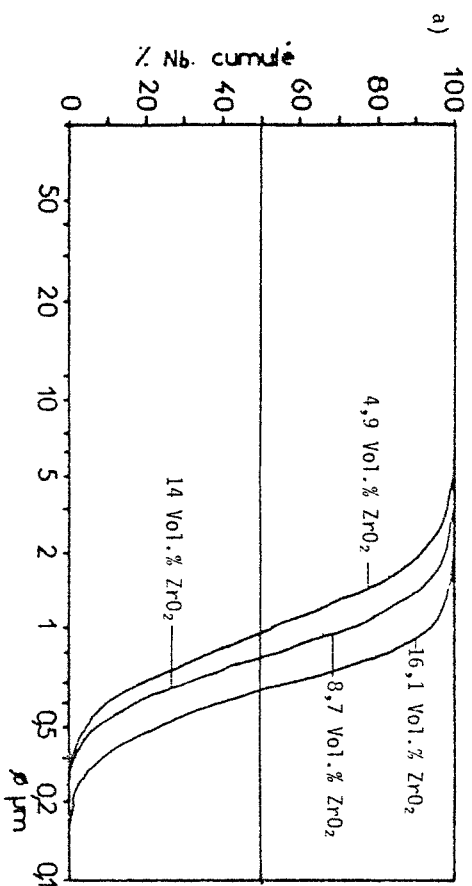


FIGURE V-38 - Répartition granulométrique statistique de l'alumine en nombre (a) et en volume (b) des composites alumine-zircone (acétate) frittés sous charge (1500°C, 15 min).

Les observations au M.E.B. révèlent des inhomogénéités dans le matériau en fonction du temps de broyage (Figures V-27 et V-28). Sur les microphotographies à faible grossissement on remarque des cercles (sphère pour le volume) de forte concentration en grains de zircone. Ces sphères ont la taille des particules atomisées et s'éliminent lorsque le temps de broyage augmente. D'autres auteurs ont rencontré des microstructures semblables sur de tels matériaux hydrolysés par pulvérisation dans l'ammoniaque [V-3]. Les composites préparés à partir de poudre non broyée présentent des valeurs de résistance à la flexion nettement plus basses et plus dispersées que ceux préparés à partir de poudre broyée. La résistance à la flexion est optimale pour 4 heures de broyage. Ce qui correspond à la disparition presque totale des inhomogénéités dues aux grains de zircone.

Ces résultats montrent que l'étape de broyage a une relative importance, car elle permet non seulement une réduction de la taille des grains d'alumine, mais aussi une imprégnation de l'acétate de zirconium dans les grains d'alumine. Si cette imprégnation n'est pas suffisante, lors du séchage par atomisation, l'acétate de zirconium migre à la périphérie de la goutte formée lors de la pulvérisation du mélange (acétate de zirconium, alumine). Ce qui entraîne après un frittage une microstructure non homogène. Néanmoins, l'influence du temps de broyage sur les propriétés mécaniques a une importance moindre car pour deux heures de broyage, la microstructure n'est pas homogène mais les valeurs de résistance à la flexion sont élevées.

b) - Pollution

Nous avons remarqué précédemment que la teneur en zircone augmente avec le temps de broyage. Ceci est dû à l'usure des billes de broyage en zircone électrofondue. Le matériau représenté sur la Figure V-29 a été préparé à partir d'alumine pure. La zircone qui provient des 6 heures de broyage, a coalescé au cours du frittage mais quelques grains inférieurs à $0,5\text{ }\mu\text{m}$ ont gardé leur taille originelle. Les répartitions granulométriques statistiques après frittage de ces grains sont représentées sur la Figure V-37.

Cette zircone est totalement stabilisée, ne se transforme pas au refroidissement et ne participe donc pas au renforcement. Mais par un blocage des grains d'alumine elle permet une augmentation de la résistance à la flexion.

Le broyage en milieu acide introduit un autre type de pollution. Nous avons pu observer sur les Figures V-30 à V-32 notamment, des grains de forme aciculaire. Après analyse des éléments par fluorescence X, nous avons relevé du cobalt. Ces grains de forme aciculaire seraient de l'aluminate de cobalt provenant d'une attaque du bras du broyeur en carbure de tungstène-cobalt, d'où la formation d'une solution solide au cours du frittage.

V-3-2-2 - Influence de la teneur en zircone

Les valeurs de résistance à la flexion passent généralement par un maximum pour 8,7 Vol.% de zircone, puis décroissent légèrement jusqu'à 14 Vol.% avant de chuter fortement pour 29 Vol.%. Les valeurs de ténacité sont à peu près constantes quelque soit la teneur en zircone.

Pour ce type de composite alumine-zircone, la quantité de zircone optimale est comprise entre 5 et 15 Vol.%. Or, 4 à 5 Vol.% de zircone de chaque composition provient de l'usure des billes de broyage, c'est-à-dire que cette zircone ne participe pas aux renforcements par transformation de phase ou microfissuration. Les valeurs élevées de résistance à la flexion sont donc assurées par un blocage des grains d'alumine par des grains de zircone stabilisée (provenant du broyage) et un léger renforcement dû à la transformation de la zircone introduite à partir d'acétate. Le premier phénomène semble prépondérant car lorsque la teneur en zircone augmente, les propriétés mécaniques chutent. De plus, les ténacités évoluent peu, donc l'influence des mécanismes de transformation est faible.

Vol.% ZrO ₂	d50 μm	
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
4,9	1,08	0,38
8,7	0,88	0,38
14,0	0,79	0,34
16,1	0,59	0,38

TABLEAU V-15 - Diamètres moyens (d50) des grains d'alumine et de zircone après frittage d'après les répartitions en nombre.

Le tableau V-15 indique que la taille des grains d'alumine diminue avec l'augmentation de la teneur en zircone. La zircone étant bien dispersée, elle limite le grossissement des grains d'alumine. La taille des grains de zircone évolue peu.

Vol.% ZrO ₂	4,9	8,7	14,0	16,1
d _c µm	> 1	> 1	0,55	0,4

TABLEAU V-16 - Diamètre critique de transformation (d_c) de la zircone contenue dans les différents composites (répartitions en volume).

A partir des répartitions granulométriques en volume de la zircone et du dosage de la phase cristallographique par R.X., nous pouvons déterminer la taille critique de transformation de la zircone (Tableau V-16).

Au-dessous de 8,7 Vol.%, cette taille est supérieure au micron car la zircone provient essentiellement du broyage. Cette taille diminue ensuite avec la quantité de zircone présente. La contrainte exercée par la matrice sur les grains de zircone devient moins importante quand le taux de zircone augmente, d'où un diamètre critique de transformation inférieur.

V-3-2-3 - Influence de la température de frittage

Les meilleures valeurs de résistance à la flexion sont obtenues pour 1500°C 15 min. Un frittage sous charge à 1450°C 15 min, n'est pas suffisant pour faire apparaître une évolution avec la teneur en zircone et bien que les densités soient maximales, les valeurs présentent des dispersions importantes.

Pour un frittage à 1550°C 15 min et jusqu'à 14 Vol.% de zircone, les valeurs sont faibles et les dispersions importantes. La température de frittage élevée provoque un grossissement important des grains, qui est ensuite limité par la zircone au-delà de 14 Vol.%.

La courbe retrait de l'échantillon en fonction de la température de frittage présente un petit palier à 1480°C. Nous avons effectué un "frittage rapide" à cette température pendant 1 minute. Les valeurs de résistance à la flexion sont voisines de celles obtenues par frittage à 1500°C, mais plus dispersées. Nous pouvons estimer qu'à cette température la densité ouverte disparaît, et un palier plus long suffirait pour réduire la porosité fermée qui engendre des dispersions importantes.

V-4 - COMPOSITES ALUMINE-ZIRCON PREPARES A PARTIR D'ALCOOLATES

V-4-1 - Résultats

Les caractéristiques physiques des échantillons frittés à 1500°C pendant 15 min sous 40 MPa et préparés selon les conditions décrites au paragraphe IV-3 sont présentées sur le tableau V-17.

Les variations des valeurs de la résistance à la flexion et de la ténacité à la rupture, les microstructures des composites et les répartitions granulométriques après frittage sont représentées sur les figures allant de V-39 à V-49.

V-4-2 - Discussion

La quantité de phase α (Figure IV-12) et les répartitions granulométriques (Figure IV-13) des poudres avant frittage montrent les différences physicochimiques induites au cours de la préparation. Nous possédons trois poudres ayant un taux d'alumine α différent donc une réactivité différente.

La poudre préparée à pH 10 calcinée à 1200°C, totalement transformée en alumine α , présente une agglomération importante des particules due à un début de frittage entre les particules, qui nécessite une étape de broyage avant la mise en forme.

Pour la poudre obtenue à pH 12 calcinée à 1000°C, qui ne contient pas d'alumine α , le frittage sous charge permet une densification complète, mais les valeurs de résistance à la flexion qui sont légèrement inférieures sont surtout plus dispersées que pour la même poudre calcinée à 1200°C.

pH	10				12	
% Vol.% ZrO ₂	5	10	15	20	10	15
d50 Al ₂ O ₃	1,58	1,42	1,45	1,83	1,01	0,92
d50 ZrO ₂	0,19	0,29	0,45	0,56	0,25	0,23

TABLEAU V-18 - Diamètre moyen (d50) en microns des grains d'alumine et de zircon des poudres calcinées à 1200°C et frittées sous charge (répartition en nombre).

pH	T° calci- nation	S.S. m ² /g	% Vol. ZrO ₂	d	d _{th}	d/d _{th}	%m	%q	σ _f (MPa)	K _{IC} ± 0,2 (MPa √m)
10 (broyé)	1200	8,5	0	3,98	3,98	100			388 ± 41	3,6
			5	4,05	4,14	97,9	0	100	712 ± 79	---
			10	4,12	4,29	96,0	0	100	762 ± 65	4,5
			15	4,22	4,42	95,4	20	80	748 ± 68	5,3
			20	4,30	4,50	95,5	69	31	406 ± 40	5,4
12	1000	71	0	3,97	3,98	99,9			645 ± 116	3,8
			10	4,13	4,29	96,3	0	100	758 ± 108	3,8
			15	4,24	4,43	95,7	15	85	695 ± 110	4,5
12	1200	30	0	3,97	3,98	99,7			575 ± 83	3,7
			10	4,15	4,29	96,7	0	100	878 ± 48	4,0
			15	4,23	4,43	95,4	11	89	414 ± 36	4,1

S.S. : surface spécifique B.E.T.

d : densité échantillon

d_{th} : densité théorique

% m : % de zircone monoclinique

% q : % de zircone quadratique

TABLEAU V-17 - Caractéristiques des produits obtenus par hydrolyse d'alcoolates.

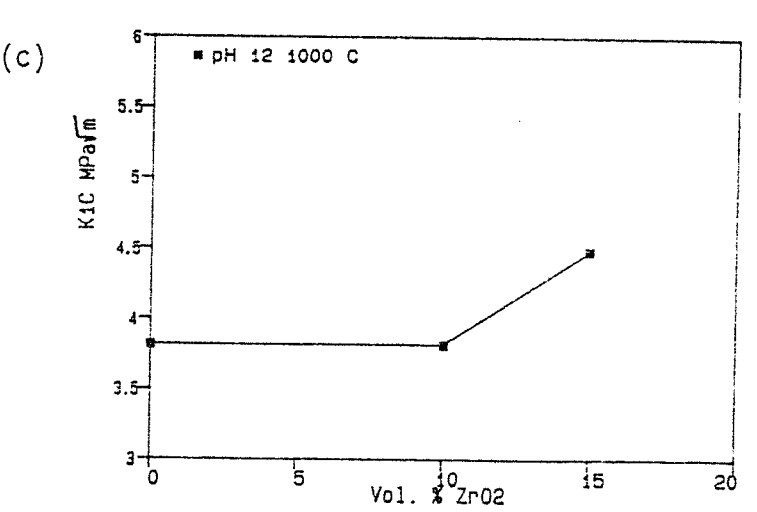
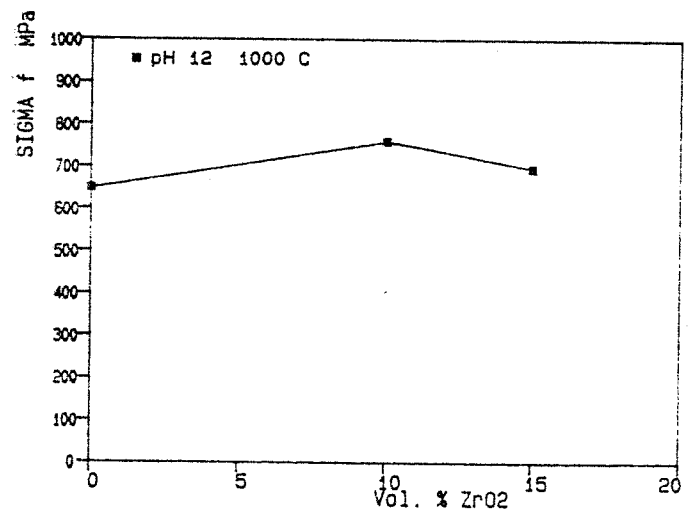
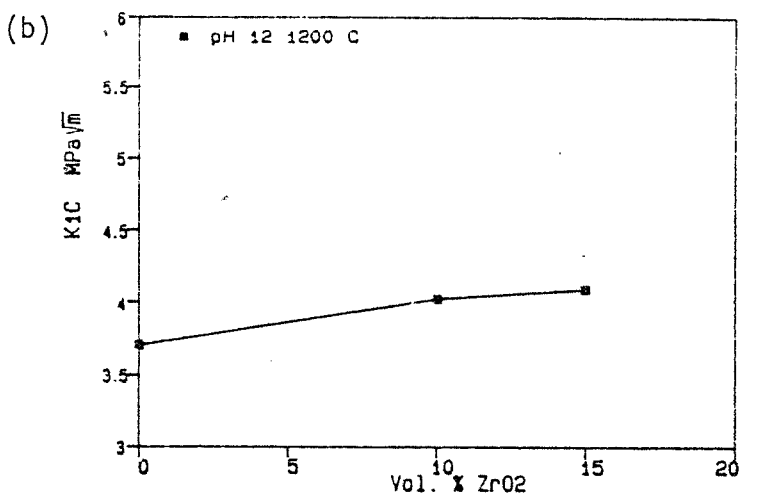
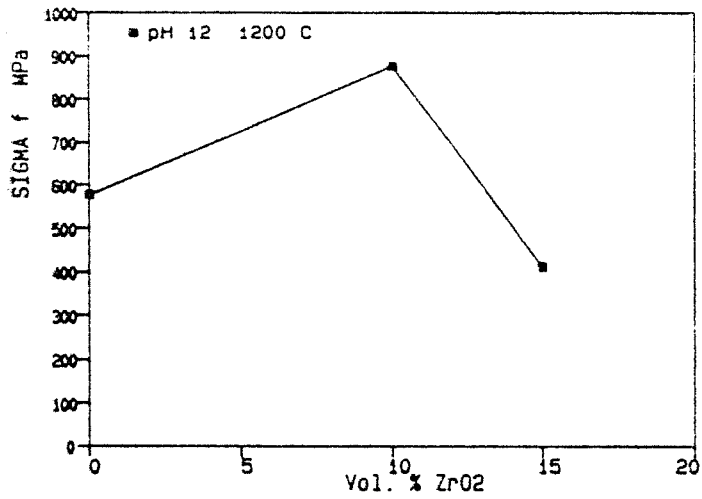
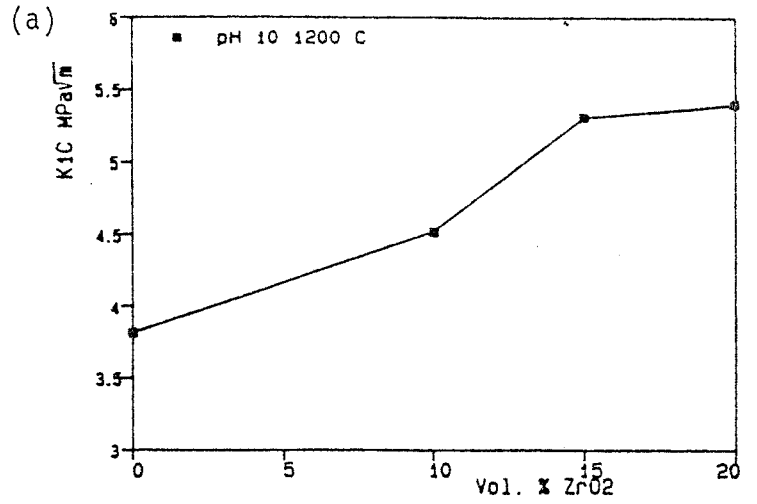
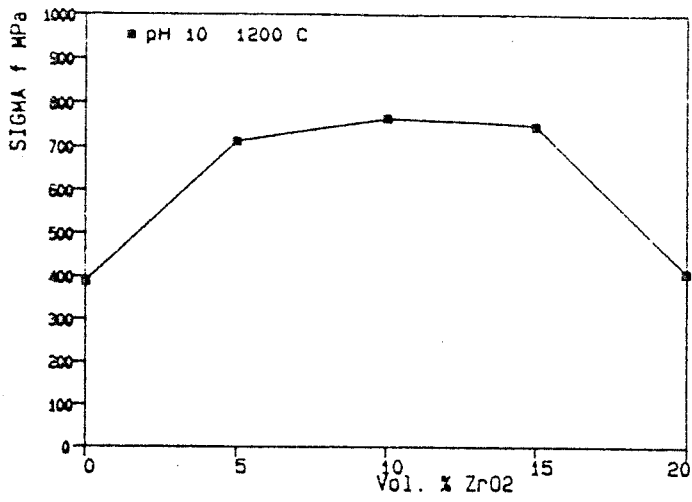


FIGURE V-39 - Variation des propriétés mécaniques en fonction de la teneur en zircone.

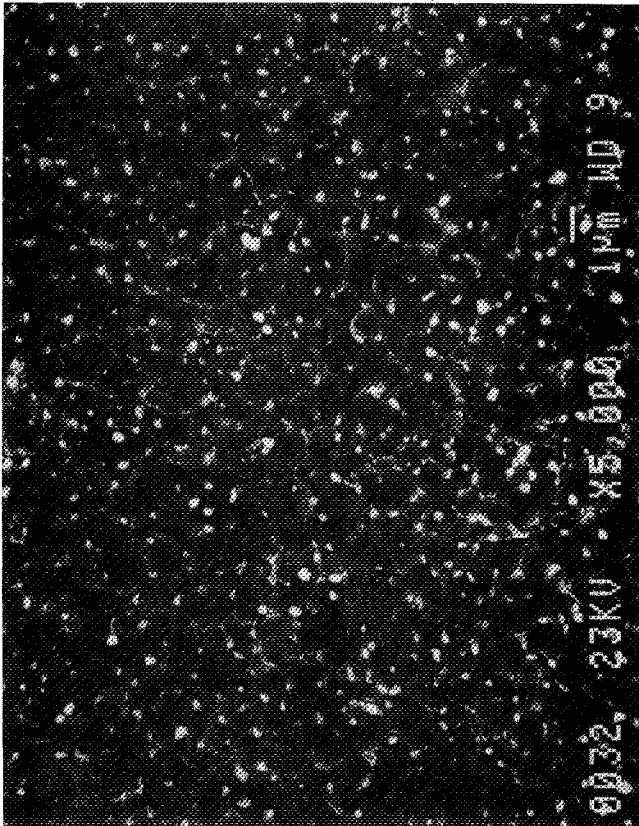


FIGURE V-40 - Al_2O_3 -10 Vol. % ZrO_2
(alchoolates pH 12) (M.E.B.)

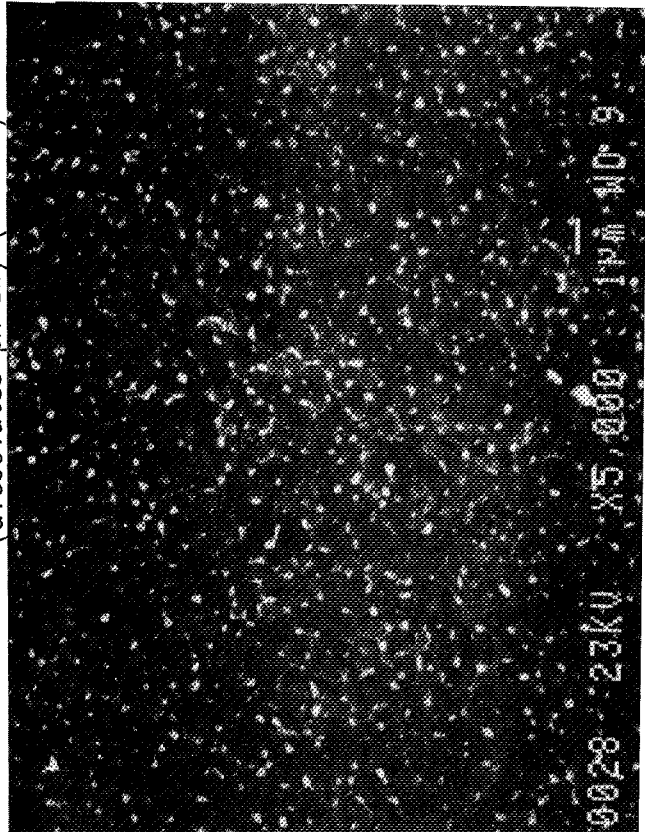


FIGURE V-41 - Al_2O_3 -15 Vol. % ZrO_2 (alchoolates pH 12)
(M.E.B.)

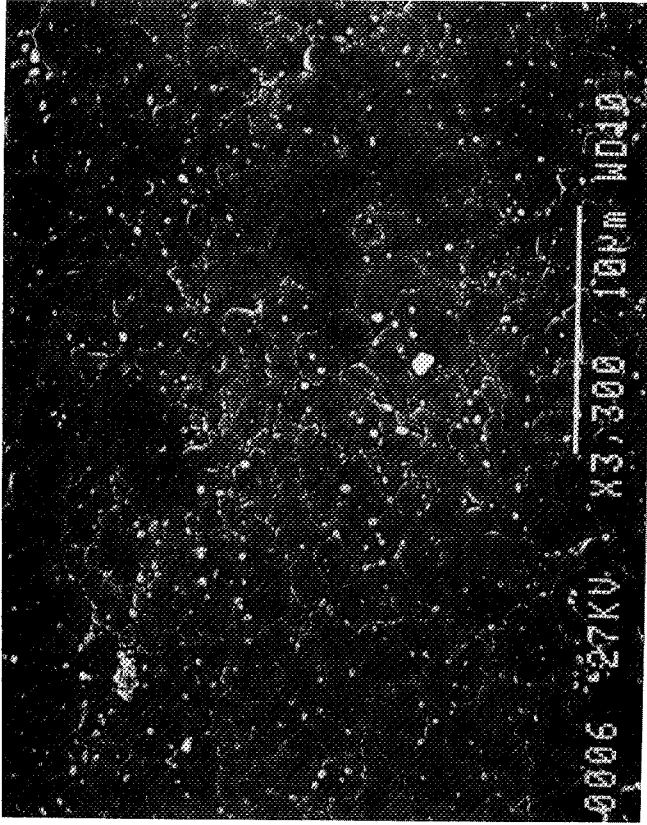


FIGURE V-42 - Al_2O_3 -10 Vol. % ZrO_2
(alchoolates pH 10) (M.E.B.)

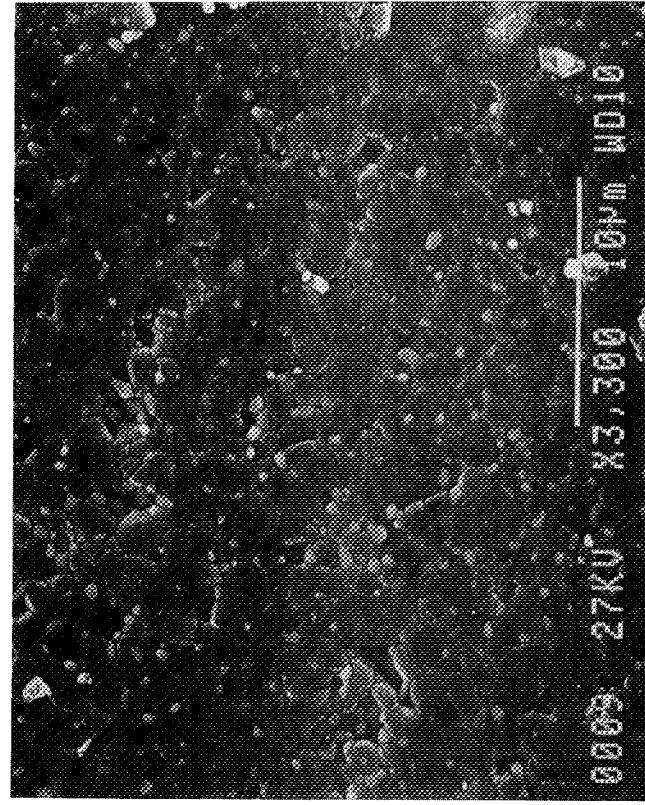


FIGURE V-43 - Al_2O_3 -15 Vol. % ZrO_2 (alchoolates pH 10)
(M.E.B.)

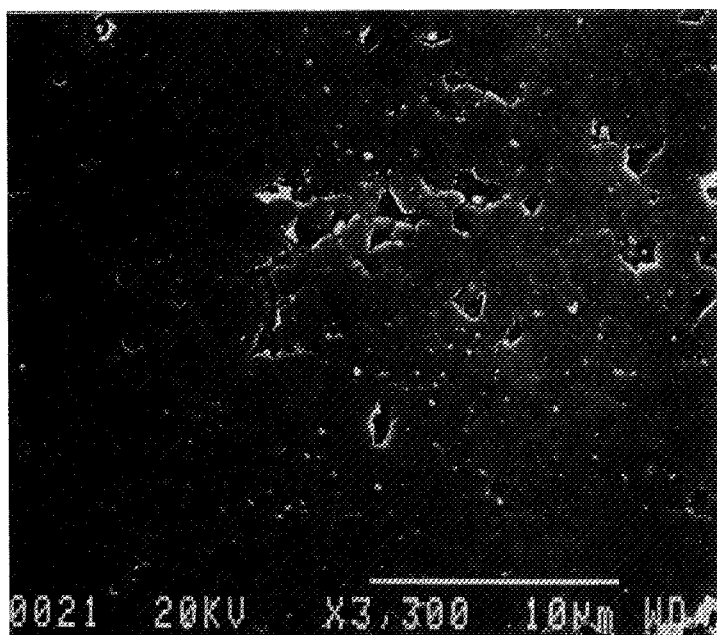


FIGURE V-44 - Al₂O₃- 5 Vol.% ZrO₂ (alcooolates pH 10) (M.E.B.)

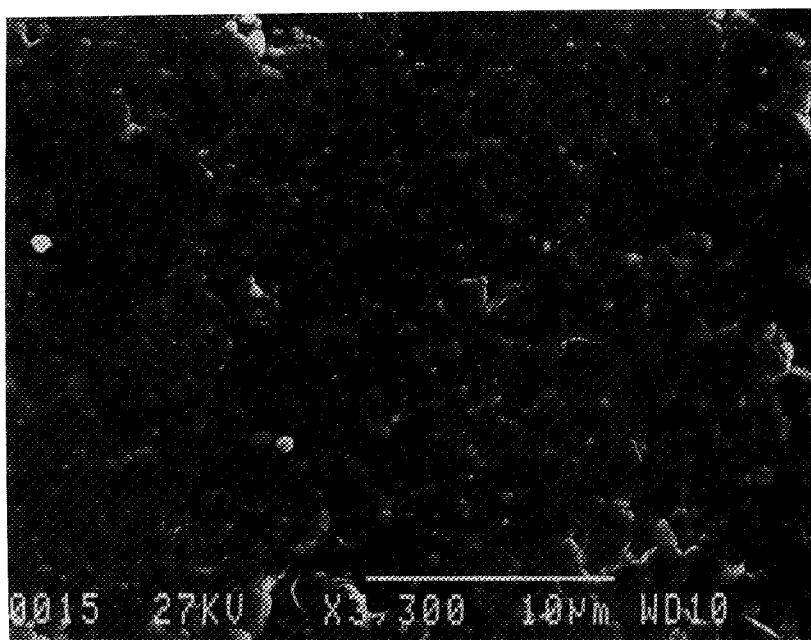


FIGURE V-45 - Al₂O₃ - 20 Vol. % ZrO₂ (alcooolates pH 10) (M.E.B.)

Al₂O₃ ZrO₂ (ALCOOLATES pH 10) ZIRCON

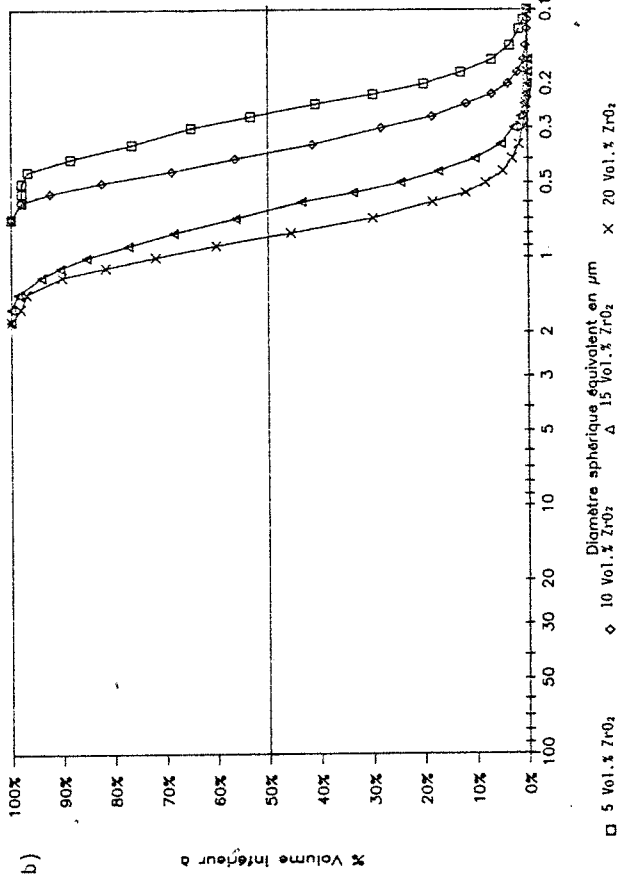
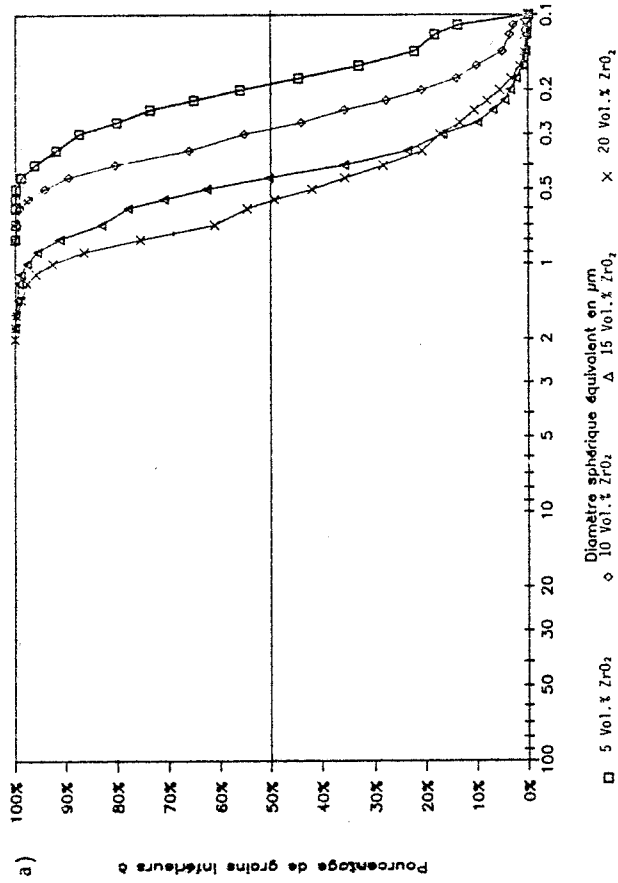


FIGURE V- 47- Répartitions granulométriques statistiques
a) en nombre b) en volume

Al₂O₃ ZrO₂ (ALCOOLATES pH 10) ALUMINE

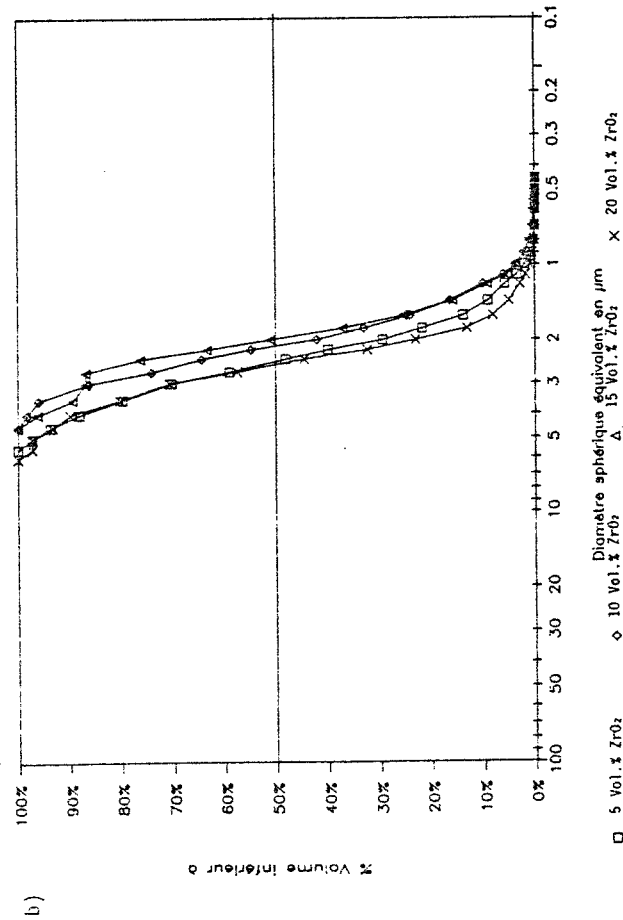
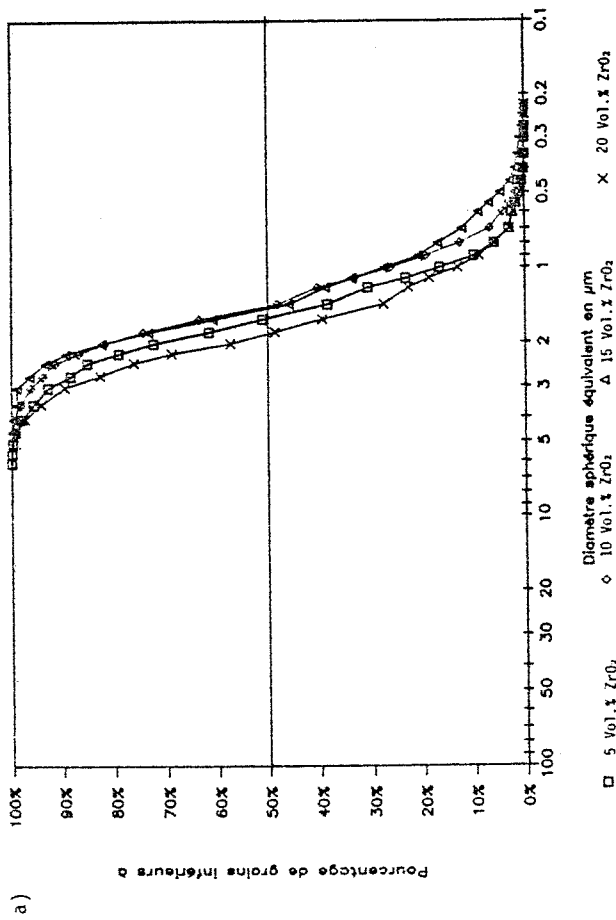


FIGURE V- 46 - Répartition granulométrique statistique
a) en nombre b) en volume

Al₂O₃ ZrO₂ (ALCOOLATES pH 12) ALUMINE

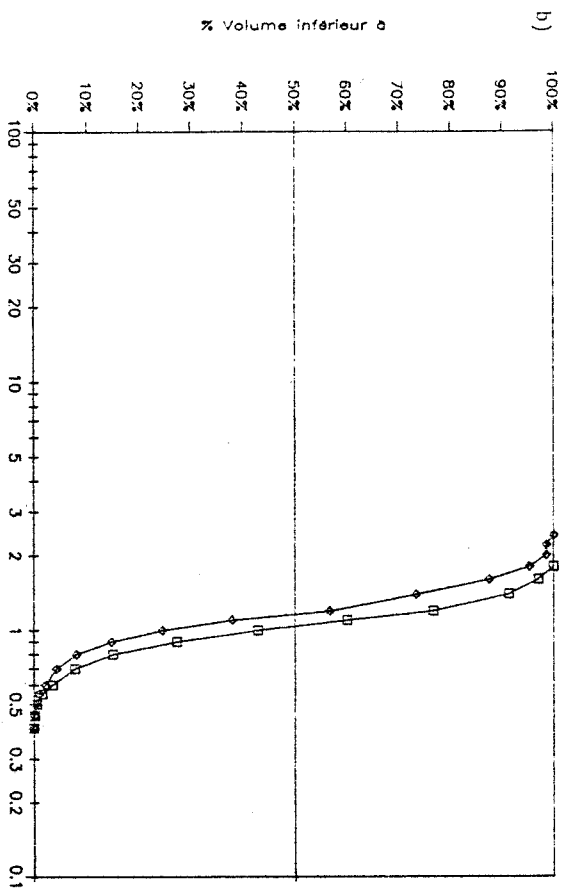
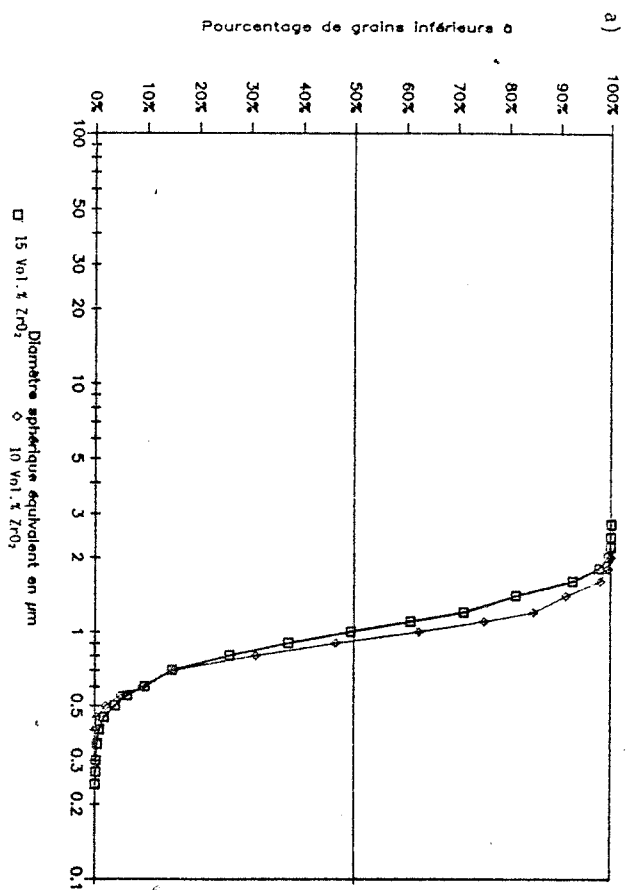


FIGURE V-48 - Répartitions granulométriques statistiques

a) en nombre

b) en volume

Al₂O₃ ZrO₂ (ALCOOLATES pH 12) ZIRCONÉ

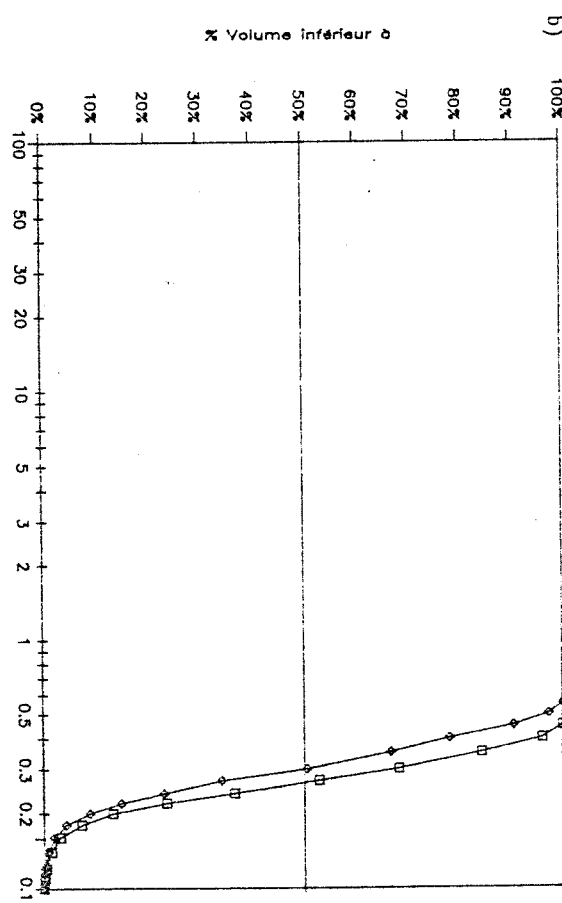
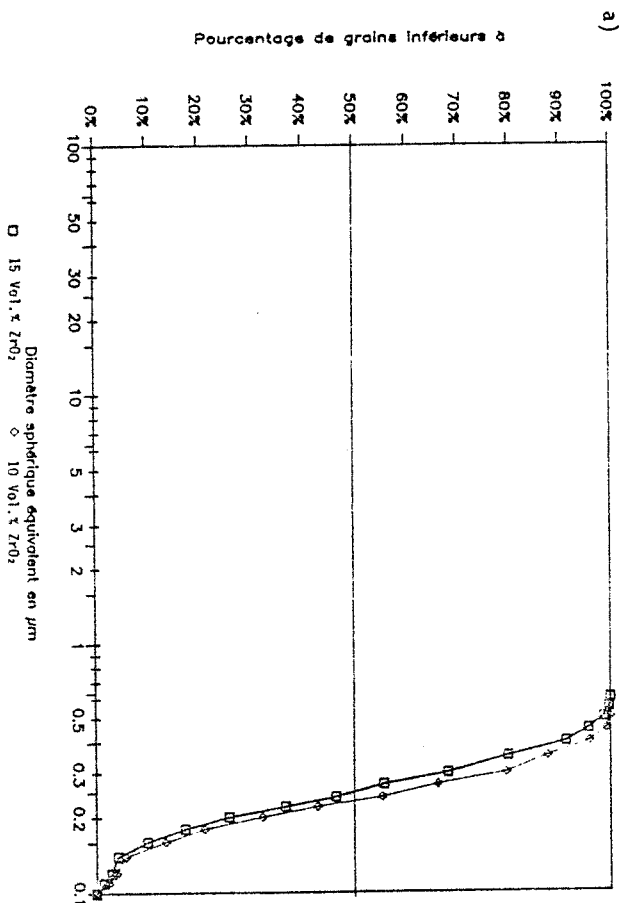


FIGURE V-49 - Répartitions granulométriques statistiques

a) en nombre

b) en volume

Après frittage, on retrouve la différence de granulométrie des poudres calcinées (Figure IV-13 et Tableau V-18). L'augmentation de la teneur en zircone entraîne un grossissement des grains de zircone, mais pas une diminution notable des grains d'alumine, notamment pour 20 Vol.% de zircone, où la répartition de la zircone n'est plus optimale (Tableau V-18).

Pour la poudre obtenue à pH 10, nous observons un maximum de résistance à la flexion lorsque la taille moyenne des grains d'alumine est plus petite (10 Vol.% ZrO_2 , $d_{50} Al_2O_3 = 1,42 \mu m$, Tableau V-18). Cette valeur de σ_f décroît ensuite avec l'augmentation de la taille des grains d'alumine et de zircone, l'augmentation de la quantité de zircone monoclinique dans le matériau ; dans les mêmes conditions la ténacité à la rupture augmente. Lorsque la taille de la zircone a dépassé un certain diamètre, elle se transforme dans la phase monoclinique et provoque une microfissuration de la matrice. En augmentant la taille du défaut critique cette microfissuration fait légèrement chuter la valeur de la résistance à la flexion, mais permet l'augmentation de la ténacité à la rupture [V-4]. A l'aide des répartitions granulométriques en volume de la zircone (Figures V-47 - V-49) et du dosage X de la zircone (Tableau V-17), nous pouvons déterminer le diamètre critique de transformation de la zircone : il varie entre 0,4 et 1 micron selon la teneur en zircone du composite (15 ou 20 Vol.% ZrO_2).

Pour la poudre pH 12 calcinée à 1200°C, la taille plus fine des grains d'alumine et de zircone permet une augmentation plus importante de la résistance à la flexion (10 Vol.% ZrO_2), mais la ténacité à la rupture présente une valeur voisine de celle de l'alumine pure. Il n'y a pas ou peu de microfissuration de la matrice car la zircone est trop fine pour se transformer au refroidissement. L'augmentation de la résistance à la flexion est due à un blocage des grains d'alumine par les fines particules de zircone.

V-5 - ETUDE COMPARATIVE DES DIFFERENTS MATERIAUX OBTENUS

V-5-1 - Evolution de la taille des grains en fonction de la composition du composite

La Figure V-50 représente l'évolution du diamètre moyen (d_{50}) (relevé à l'aide de la répartition statistique en nombre) des grains d'alumine et de zircone du composite en fonction de la composition et de la méthode de préparation.

Pour les matériaux préparés par flamme, ou à partir d'acétate, la taille des grains d'alumine diminue avec l'augmentation de la teneur en zircone. C'est-à-dire qu'il y a un blocage des grains d'alumine par ceux de la zircone et que les grains de zircone restent bien dispersés dans la matrice d'alumine. La zircone a tendance à se mettre aux joints triples augmentant ainsi son efficacité à limiter le grossissement des grains d'alumine.

Pour les composites préparés à partir d'alcoolates à pH 10, cette tendance est moins marquée. En effet entre 10 et 15 Vol.% de zircone, la variation de la taille des grains d'alumine est nulle, tandis que pour 20 Vol.% la taille des grains d'alumine croît. Dans ce cas, l'augmentation de la quantité de zircone provoque une agglomération de la zircone, ce qui ne limite plus le grossissement des grains d'alumine comme dans les cas précédents. C'est l'envahissement total des joints triples qui provoque soit l'agglomération des particules de zircone, soit la formation de particules en positions intragranulaires.

L'accroissement de la teneur en zircone provoque une augmentation de la taille des grains de zircone, sauf dans le cas des composites préparés à partir d'acétate. Dans ce cas, l'étape d'attrition permet d'éviter l'agglomération qui se produit dans les autres procédés.

V-5-2 - Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la taille moyenne (d_{50}) des grains

Les Figures V-51 et V-52 représentent l'évolution des résistances à la flexion et des ténacités à la rupture des différents composites en fonction du diamètre moyen des grains d'alumine et de zircone et de leurs compositions.

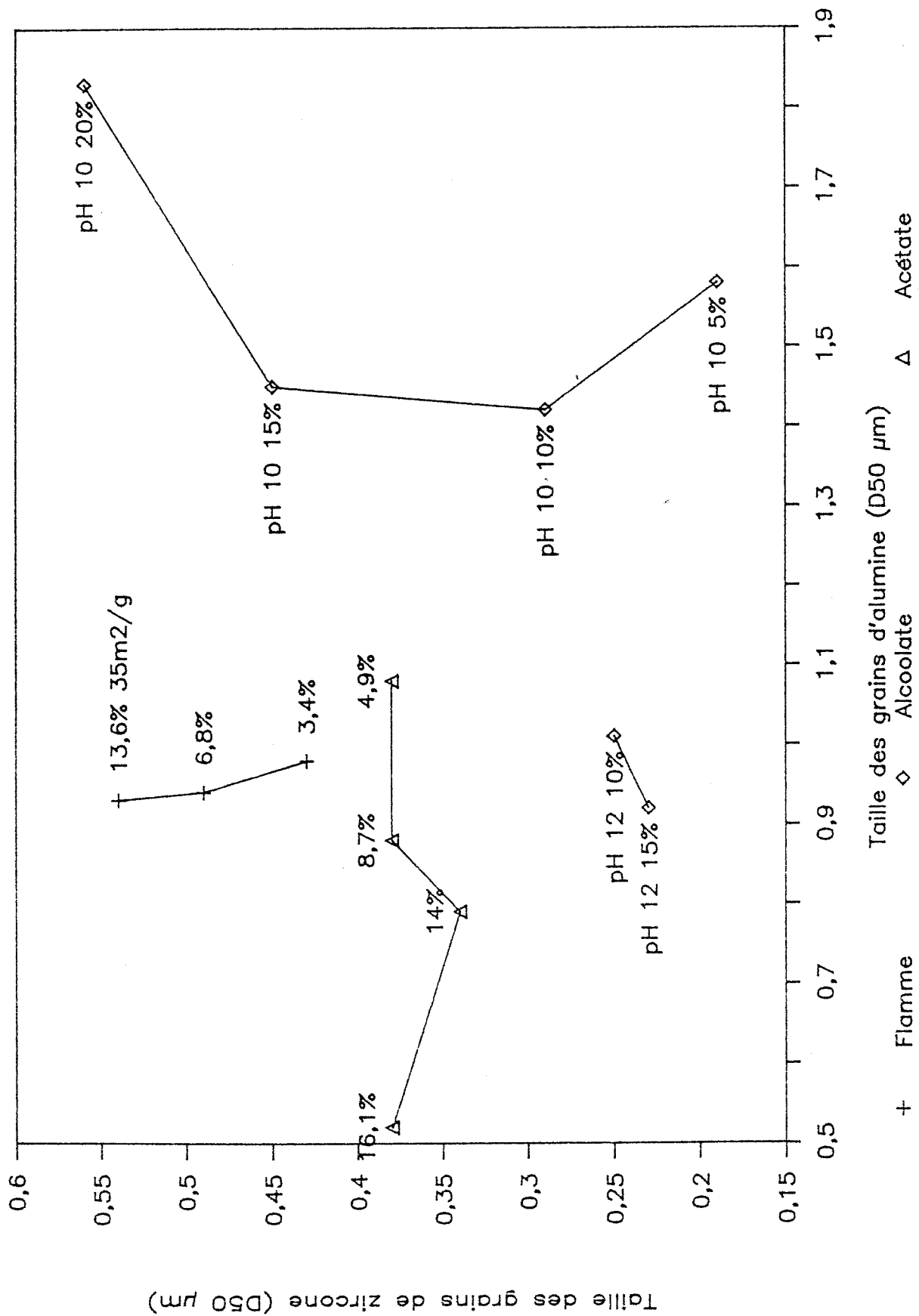


FIGURE V-50 - Evolution des diamètres (d50) des grains des composites alumine-zircone en fonction de leur composition et de leur mode de préparation (à partir des répartitions granulométriques statistiques).

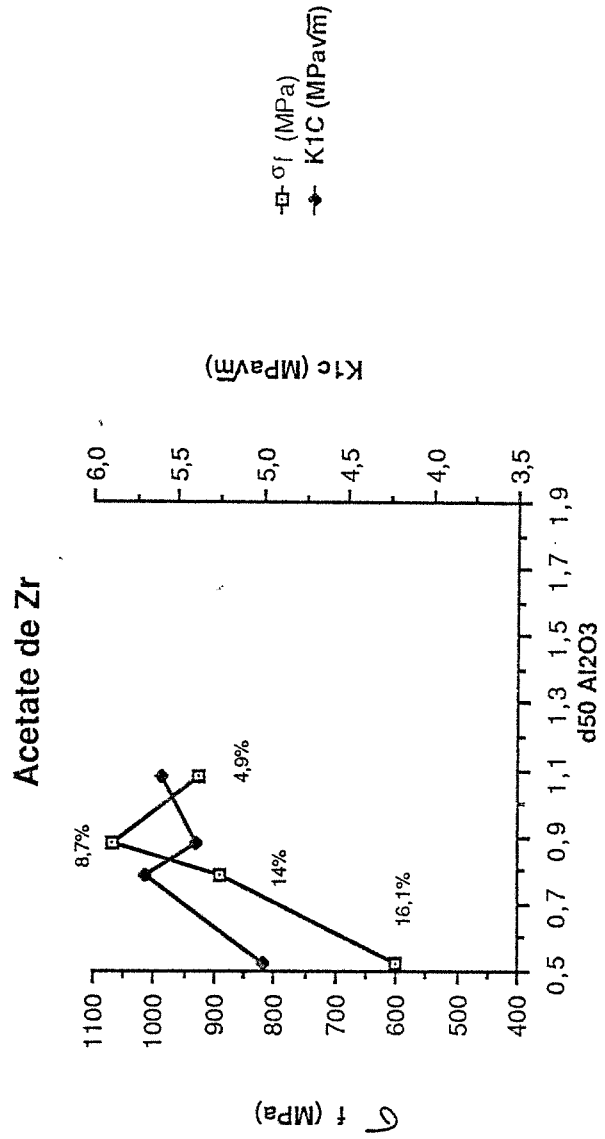
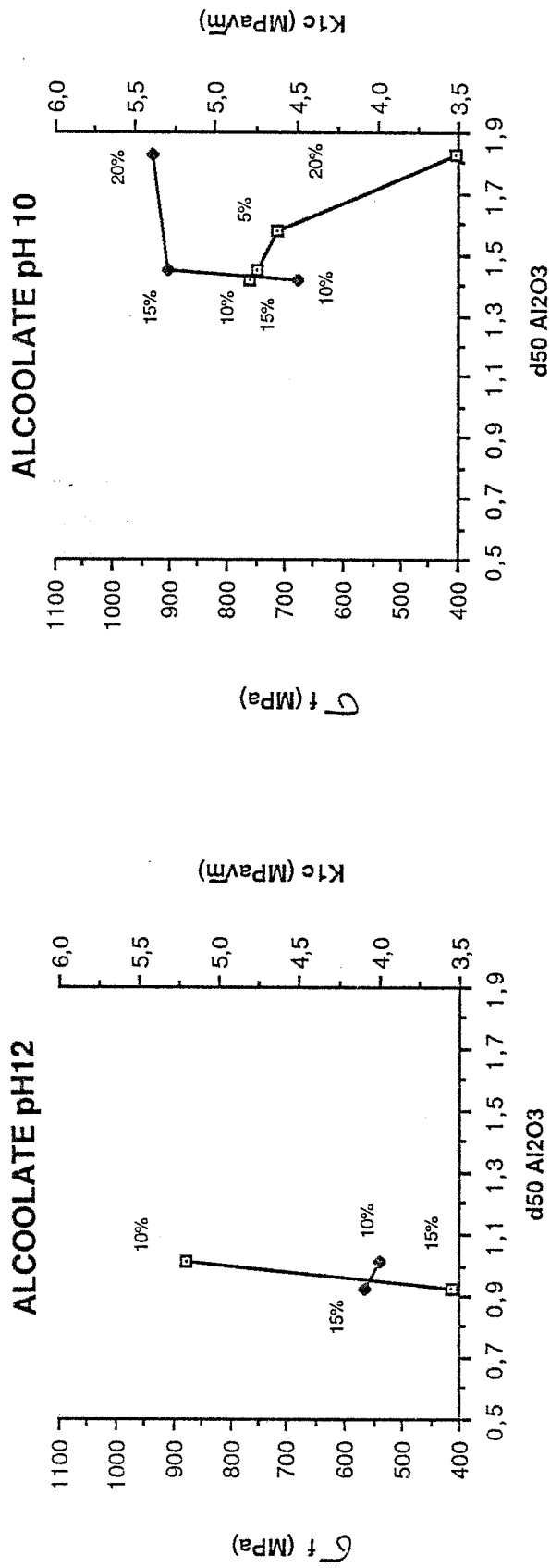


FIGURE V- 51 - Propriétés mécaniques des différents composites alumine-zircone en fonction du diamètre moyen (d50) des grains d'alumine et de leur teneur en zircone.

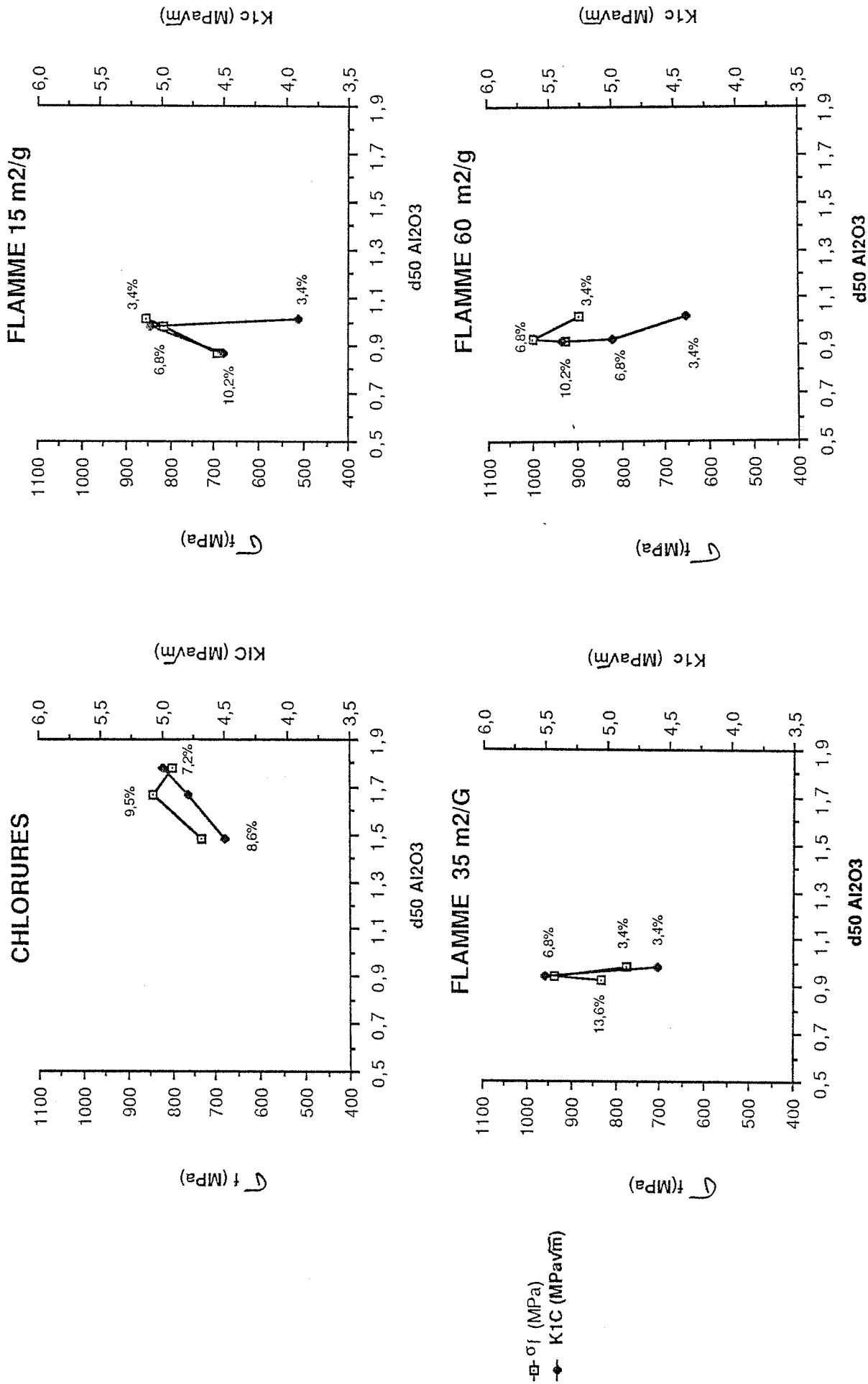


FIGURE V-51 - Propriétés mécaniques des différents composites alumine-zircone en fonction du diamètre moyen (d50) des grains d'alumine et de leur teneur en zircone.

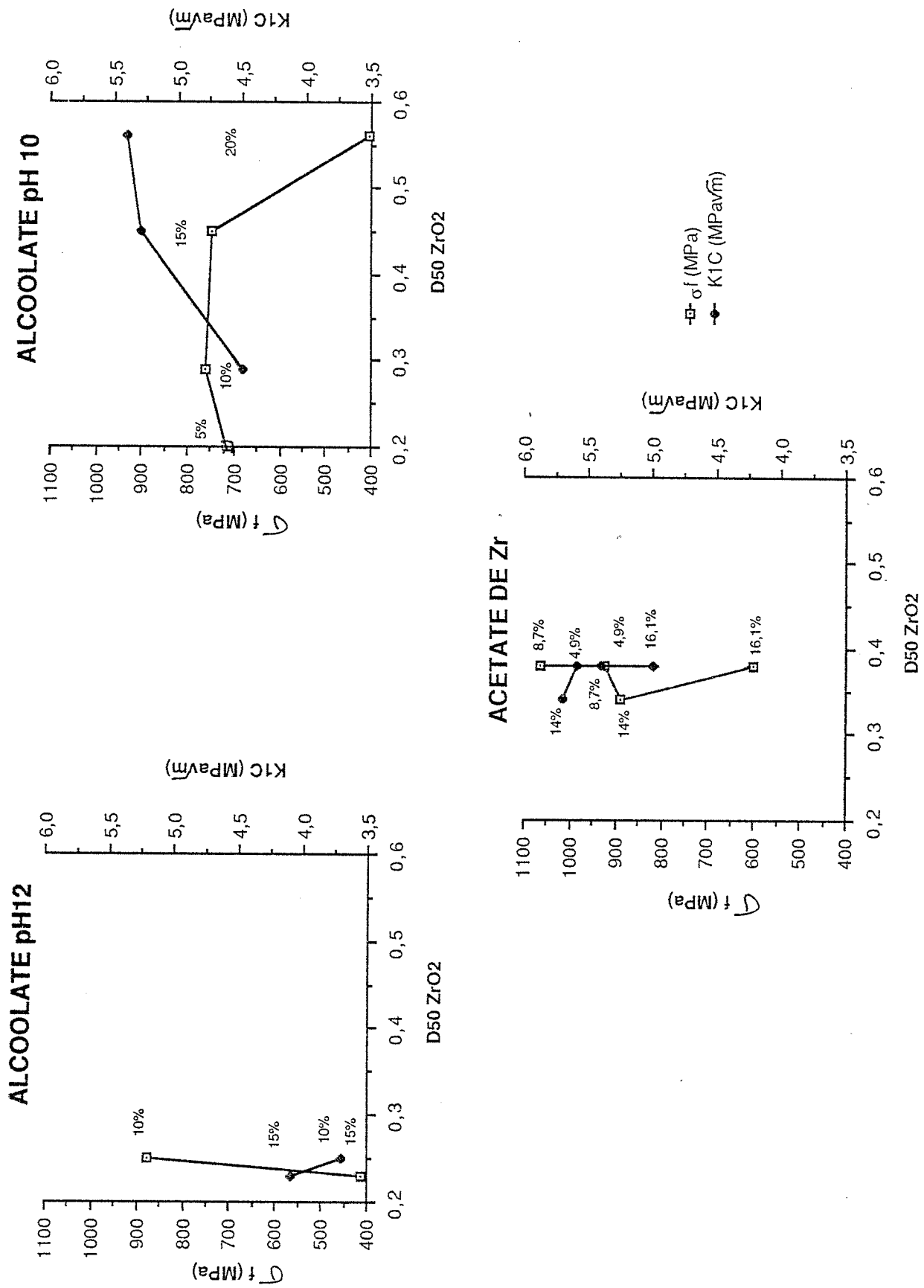
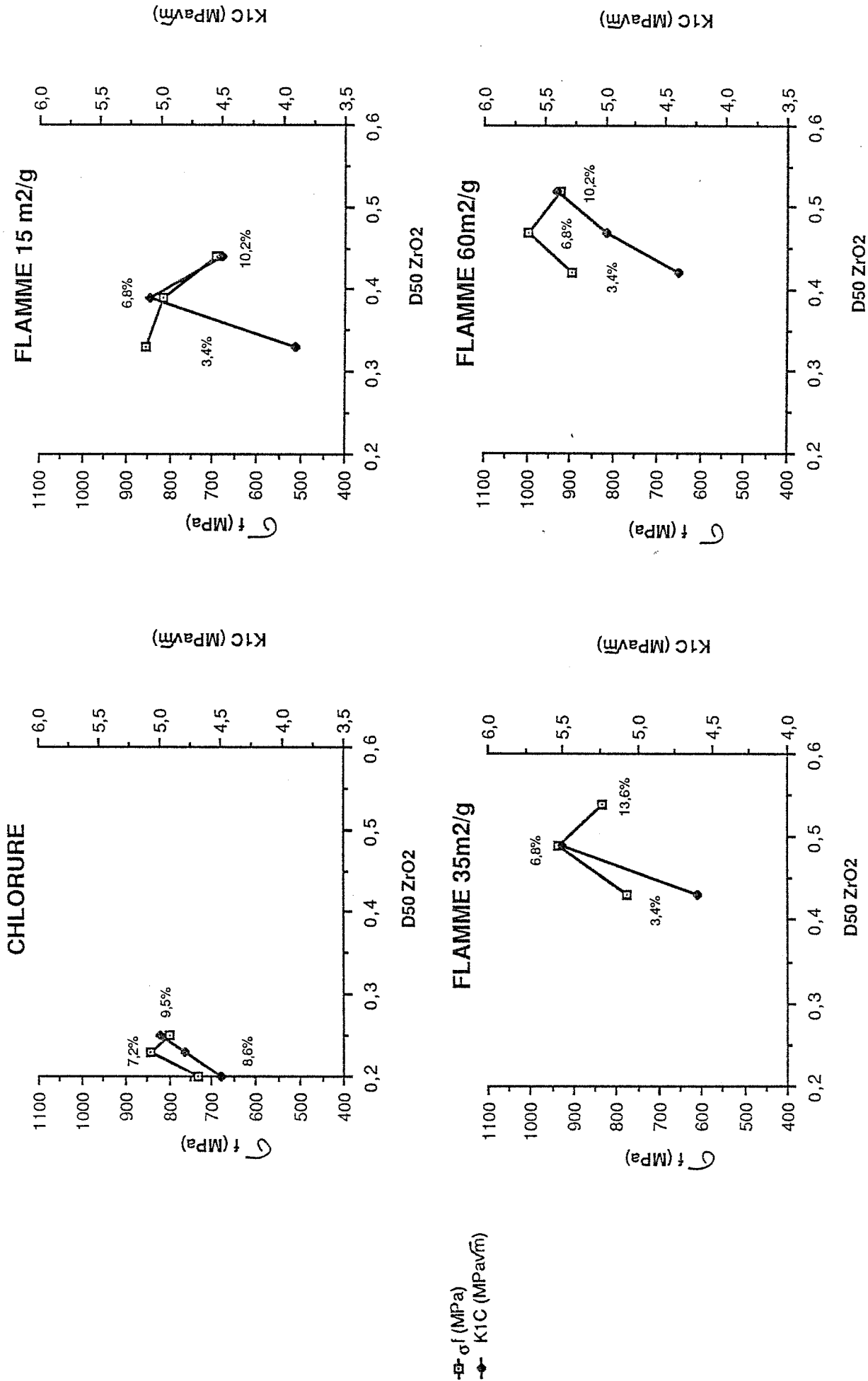


FIGURE V-52 - Propriétés mécaniques des différents composites alumine-zircone en fonction du diamètre moyen (d50) des grains de zircone et de leurs teneurs en zircone.



a) - Chlorures

Il s'agit de poudres préparées à différents pH et contenant une teneur voisine en zircone (cf. Tableau V-1). Le pH de préparation influe peu sur la taille des grains de zircone. Les meilleures valeurs de résistance à la flexion sont obtenues pour une taille de grains d'alumine la plus importante.

b) - Flamme

Nous observons une faible variation de la taille des grains d'alumine, la taille des grains de zircone évolue avec la teneur croissante en zircone.

La résistance à la flexion passe par un maximum pour 6,8 Vol.% de zircone, la ténacité a tendance à augmenter avec la teneur en zircone.

c) - Alcoolates

pH 12 : une forte augmentation de la résistance à la flexion est observée pour 10 Vol.% de zircone, alors que la taille des grains évolue peu.

pH 10 : la ténacité à la rupture augmente avec la taille des grains d'alumine et de zircone. Par contre la résistance à la flexion évolue peu ou diminue avec l'augmentation de la taille des grains d'alumine et de zircone.

d) - Acétate

On note peu d'évolution de la taille des grains de zircone mais une augmentation des propriétés mécaniques avec l'accroissement de la taille des grains d'alumine.

V-5-3 - Evolution des propriétés mécaniques avec la teneur en zircone et avec la quantité de phase quadratique

Dans les composites élaborés à partir d'acétate de zirconium, la quantité de phase quadratique évolue fortement avec la teneur en zircone.

Les courbes de la Figure V-53 représentent les variations des résistances mécaniques en fonction de la teneur en zircone, le pourcentage de zircone quadratique est représenté sur la surface noircie des courbes, le pourcentage en phase monoclinique étant le complément représenté hachuré.

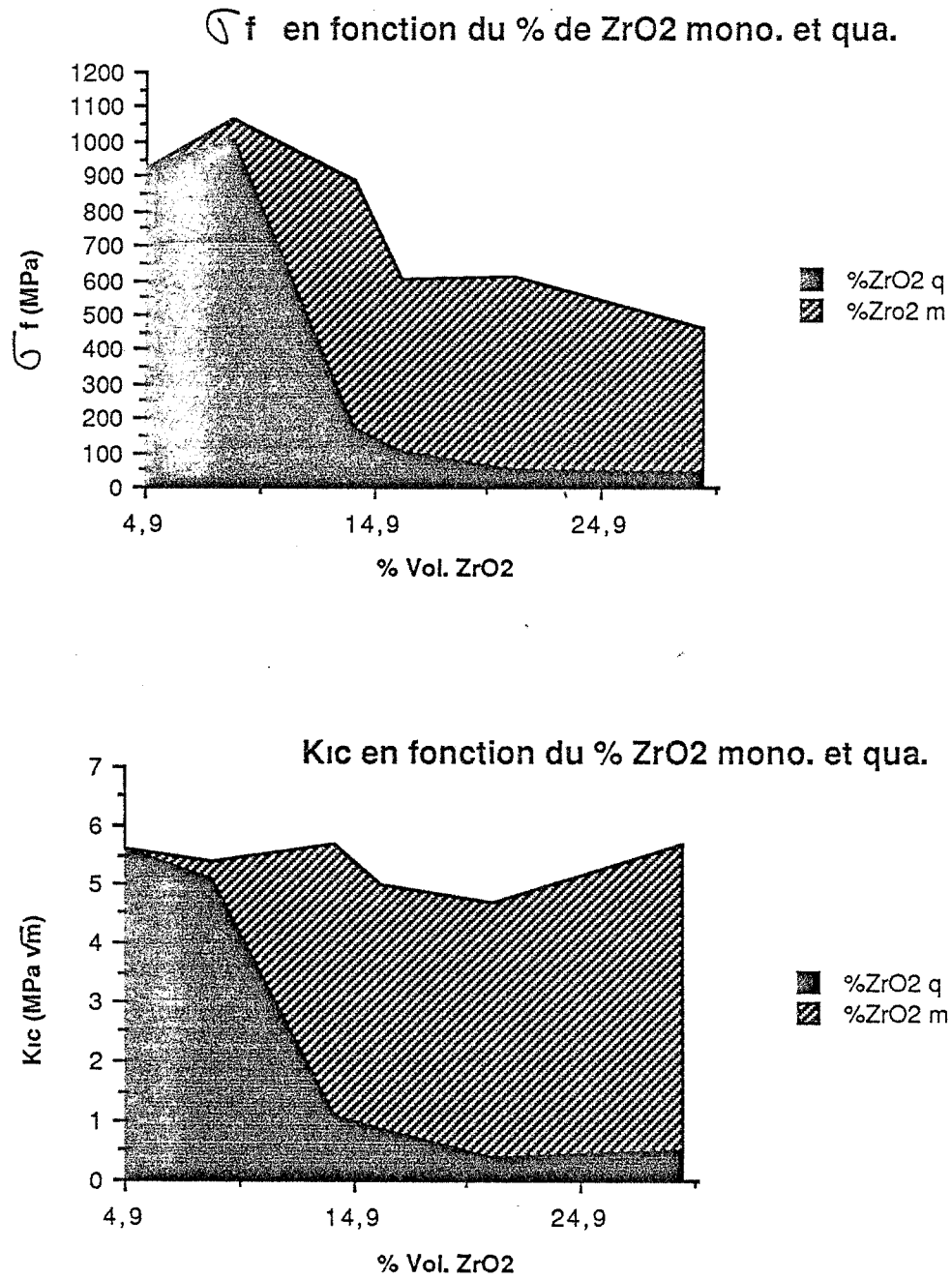


FIGURE V-5 3 - Résistances mécaniques des composites alumine-zircone (acétate) en fonction de leur teneur en zircone et de la quantité de zircone quadratique.

Nous observons une chute de la résistance à la flexion avec la diminution de la quantité de phase quadratique, jusqu'à 15 Vol.% de zircone. Ensuite la quantité de phase quadratique se stabilise ($\approx 10\%$) et la variation de la résistance reste faible et est voisine de celle de l'alumine pure.

Jusqu'à 10 Vol.% de zircone, le matériau contient beaucoup de phase quadratique (90 %), ce qui entraîne une augmentation de la résistance à la flexion par un renforcement par transformation de phase sous contrainte (formule de GRIFFITH [V-4]) (bien qu'une partie de la zircone reste dans l'état quadratique car elle est stabilisée).

Au-delà de 15 Vol.% de zircone, cette dernière s'est transformée dans la phase monoclinique au refroidissement entraînant une microfissuration importante de la matrice qui fait chuter la résistance à la flexion.

Les valeurs de ténacité à la rupture sont peu affectées par les variations de phase de la zircone. La forte microfissuration de la matrice due à la transformation de la zircone n'entraîne pas une augmentation significative de la ténacité à la rupture.

V-5-4 - Evolution des diamètres critiques de transformation

Les tailles critiques de transformation des particules de zircone contenues dans les différents composites sont représentées sur la Figure V-54. Ces diamètres sont calculés à partir des répartitions granulométriques statistiques en volume et des analyses radiocristallographiques de la zircone.

La taille critique de transformation varie selon le type et les paramètres de préparation.

Pour les composites préparés à partir de zircone par flamme, la taille critique de transformation dépend de la taille de la zircone avant frittage.

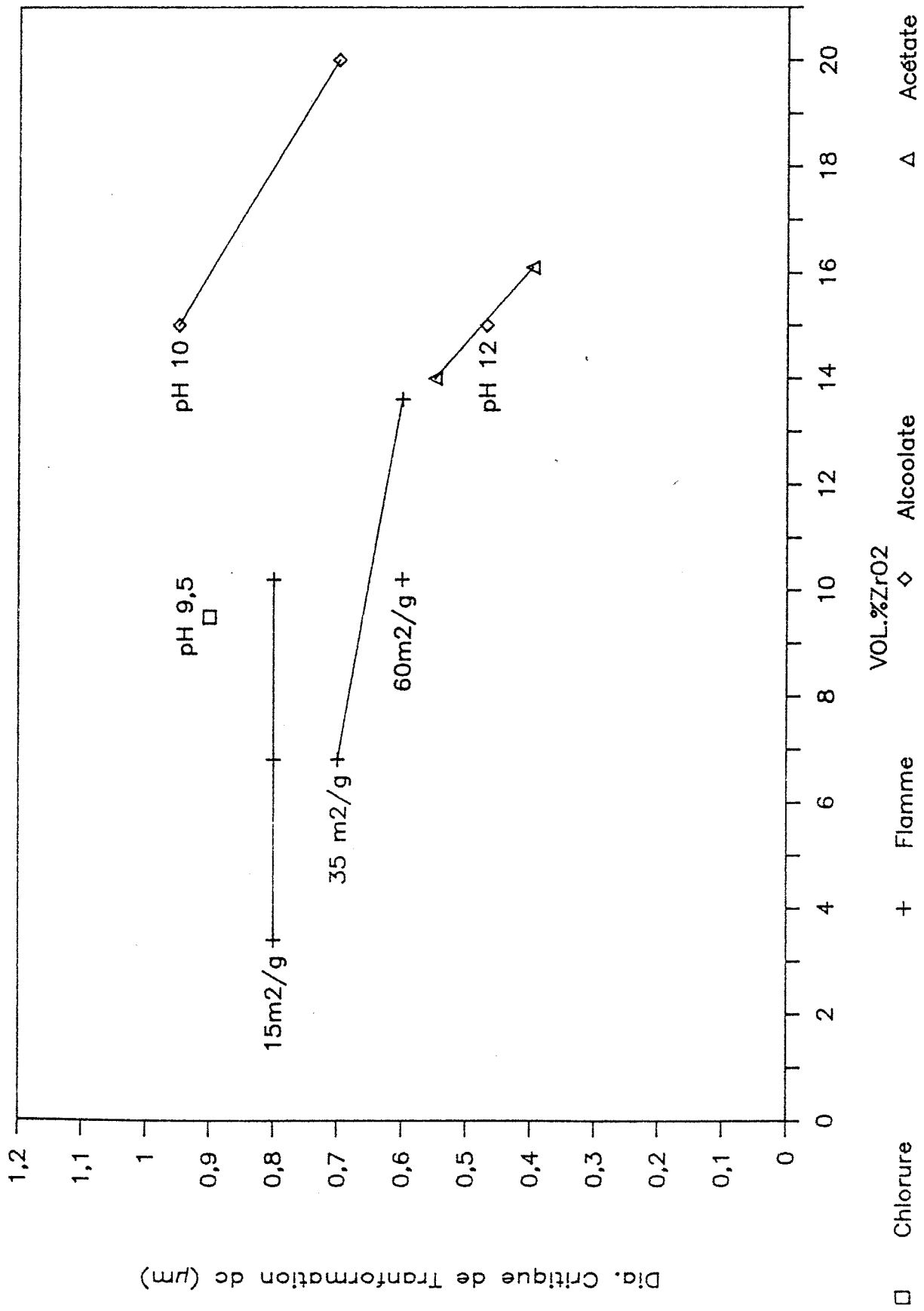


FIGURE V-54 - Evolution des diamètres critiques de transformation (d_c) de la zircone des différents composites alumine-zircone en fonction de leurs compositions (à partir des répartitions granulométriques en volume).

Dans le cas de composites préparés à partir d'alcoolates, une micro-structure plus grossière entraîne un diamètre critique de transformation supérieur car la contrainte exercée par la matrice sur les particules de zircon est plus faible : donc la transformation se produit plus facilement.

Pour les faibles concentrations en zircon (jusqu'à 9 Vol.%), la taille des grains de zircon est toujours inférieure au diamètre critique de transformation, ces valeurs ne sont donc pas représentées sur la Figure V-54. Cela signifie que le composite n'est pas microfissuré lorsque la teneur en zircon est inférieure à 9 Vol.% de zircon.

Au-dessus de 10 Vol.% de zircon, le diamètre critique de transformation diminue, donc une partie des grains de zircon peut se transformer au refroidissement créant ainsi des microfissurations dans le matériau.

Les meilleures résistances à la flexion sont obtenues pour les composites contenant des teneurs égales ou inférieures à 9 Vol.% de zircon, donc pour des matériaux qui ne sont pas microfissurés. Ce qui laisse penser que le renforcement est dû à la transformation de la zircon sous contrainte, mais la ténacité n'est pas augmentée. Nous considérons donc que les particules de zircon ne se transforment pas au refroidissement (ou une faible proportion d'entre elles), et sont donc en dessous du diamètre critique d_c [V-5 - V-7] où les particules de zircon restent à l'état métastable quelque soit les contraintes exercées par l'environnement de la particule.

Les microfissurations produites dans les matériaux contenant plus de 10 Vol.% de zircon provoquent généralement la chute de la résistance à la flexion sans augmentation des valeurs de ténacité à la rupture car les défauts engendrés par ces microfissurations sont supérieurs à la taille du défaut critique.

V-5-5 - Conclusions

La taille des grains des composites obtenus dépend non seulement de leurs compositions, mais surtout du mode de préparation (différents paramètres, degré de dispersion ...).

Pour les faibles concentrations, les particules de zirconium ont une taille inférieure au diamètre critique de transformation, c'est-à-dire qu'elles sont, au refroidissement, à l'état métastable quadratique, et qu'une partie d'entre elles peut se transformer sous l'effet d'une contrainte.

Lorsque la concentration en zirconium est supérieure à 10 Vol.%, la taille des grains de zirconium augmente, et une partie se transforme dans la forme monoclinique au cours du refroidissement, ce qui entraîne une microfissuration de la matrice et fait chuter la résistance à la flexion sans accroître les valeurs de la ténacité à la rupture qui, d'autre part, sont peu affectées par la composition ou la taille des grains.

Pour des teneurs inférieures à 10 Vol.% de zirconium, l'augmentation de la résistance à la rupture est donc liée à une microstructure fine du matériau ($d_{50} \text{ Al}_2\text{O}_3 < 1,5 \mu\text{m}$ et $d_{50} \text{ ZrO}_2 < 0,5 \mu\text{m}$) et à une bonne dispersion de la zirconium. Le renforcement peut être dû, soit à la transformation de phase sous contrainte, soit à un blocage des grains d'alumine par la zirconium. Mais comme nous observons peu de variations de la ténacité, nous pensons que le second mécanisme est prépondérant.

BIBLIOGRAPHIE

- [V-1] HOMERIN (P.)
Préparation et caractérisation des matériaux céramiques à base d'alumine renforcés par une dispersion de zirconie.
Thèse présentée à l'INSA, Saint-Etienne le 29 Septembre 1987, n° d'ordre 87 ISAL 0041, 175 pages.
- [V-2] ORANGE (G.), FANTOZZI (G.), HOMERIN (P.), THEVENOT (F.), LERICHE (A.), CAMBIER (F.)
Thermomechanical properties of zirconia toughened alumina materials : Effects of microstructure and temperature on toughening mechanisms.
A paraître au compte-rendu de "Science and Technology of Zirconia III" Tokyo, (J), 9-11 Septembre (1986).
- [V-3] BRAUN (C.), GRITTI (O.), VIGUIE (J.C.)
Frittage naturel de composites alumine zirconie
C.E.A., Grenoble, C.E.A.-D.M.G. (F.), (1985), 13 pages.
- [V-4] GRIFFITH (A.A.)
The phenomena of rupture and flow in solids
Phil. Trans. Roy. Soc., 221, A (4), (1920), pp. 163-198.
- [V-5] CLAUSSEN (N.), RUHLE (M.)
Science and Technology of zirconia, Advance in Ceramics
The Am. Ceram. Soc., Ohio, U.S.A., Vol. 3, (1981), pp. 137-142.
- [V-6] CLAUSSEN (N.), STEEB (J.), PABST (R.F.)
Effect of induced microcracking on the fracture toughness of Ceramics
J. Am. Ceram. Soc., 60,(6), (1977), pp. 559-562.
- [V-7] CLAUSSEN (N.)
Fracture toughness of alumina with an unstabilized zirconia dispersed phase
J. Am. Ceram. Soc., 59, (1-2), (1976), pp. 49-51.

CONCLUSIONS

La densification par compression à chaud, la caractérisation des propriétés mécaniques (résistance à la flexion et ténacité à la rupture) et des microstructures ont été réalisées sur des produits obtenus à partir de poudres d'alumine-zircone synthétisées à partir de différents précurseurs : d'abord des chlorures, puis un acétate de zirconium et des alcoolates de zirconium et d'aluminium.

La mise au point du mode de préparation d'une poudre d'alumine à partir de la précipitation d'un chlorure d'aluminium a permis de transposer cette méthode à la préparation de poudres d'alumine-zircone au départ des chlorures des deux métaux. Après avoir mis en évidence une quantité optimale d'alumine α pour une densification plus rapide, un frittage sous charge à 1600°C a permis d'obtenir des composites présentant des tailles moyennes de grains de zircone comprises entre 0,2 et 0,3 μm et ceux d'alumine inférieurs à 2 μm . Les valeurs de résistance à la flexion atteignent 840 MPa (pour 6,5 Vol.% de zircone), mais la taille relativement fine, et la position parfois intragranulaire des particules de zircone n'entraîne pas une augmentation importante de la ténacité à la rupture.

Le mélange de poudres d'alumine commerciales et de zircone préparée par réaction en phase gazeuse, de taille variant de 17 à 56 nm, nous a permis d'utiliser la méthodologie de dispersion et de mise en forme de poudres d'oxydes commerciales. Les meilleures valeurs de résistance à la flexion sont obtenues pour les composites préparés à partir d'alumine BAYER, et pour une zircone qui a une taille la plus grossière (56 nm) avant frittage.

Mais la différence de taille des grains de zircone ne s'observe pas sur les microstructures qui présentent une taille moyenne des grains de zircone comprise entre 0,4 et 0,5 μm et celle de l'alumine voisine de 1 μm (pour 6,8 Vol.% de zircone). Dans ce cas, les résistances à la flexion sont parfois supérieures à 1000 MPa, et des essais de frittage sous charge à différentes températures montrent une bonne densification des composites à partir de 1450°C.

Le mélange d'une poudre d'alumine commerciale et d'un précurseur organique de la zircone (acétate) a montré la faisabilité d'un tel procédé. Nous avons pu observer l'importance de l'étape d'imprégnation de l'acétate dans l'alumine sur la microstructure du composite. Après frittage, le diamètre moyen des grains de zircone est voisin de $0,4\ \mu\text{m}$ et celui de l'alumine proche de $0,8\ \mu\text{m}$ (pour 8,7 Vol.% de zircone). Une augmentation de la résistance à la flexion a été mise en évidence grâce à un renforcement par transformation de phase induite sous contraintes, ou à un blocage de la fissure par les particules de zircone.

L'étude de la cohydrolyse des deux alcoolates d'aluminium (butoxyde II) et de zirconium (propoxyde IV) dans des milieux de pH différents a permis d'obtenir deux types de composites. L'un à microstructure fine, (diamètre moyen de la zircone inférieur à $0,3\ \mu\text{m}$ et celui de l'alumine égal à $0,9\ \mu\text{m}$ pour 10 Vol.% de zircone) avec une valeur maximale de la résistance à la flexion (878 MPa), mais une chute de cette valeur pour 15 Vol.% de zircone, l'autre avec une microstructure plus grossière (d50 zircone égal à $0,3\ \mu\text{m}$, d50 alumine égal à $1,5\ \mu\text{m}$ pour 10 Vol.% de zircone) offrant des valeurs de résistance à la flexion légèrement inférieures (762 MPa pour 10 Vol.% de zircone) qui se maintiennent jusqu'à 15 Vol.% de zircone et des valeurs de ténacité à la rupture supérieures.

L'ensemble des composites préparés présente de bonnes valeurs de résistance à la flexion dues à la bonne dispersion des particules de zircone dans les matrices d'alumine à grains fins. Les valeurs de ténacité à la rupture ne sont que très légèrement augmentées, car la taille des grains de zircone étant trop petite, en général bien inférieure à d_c , la transformation martensitique ne peut pas se produire au refroidissement.

Le diamètre critique de transformation d_c , au-dessus duquel la particule de zircone se transforme au refroidissement (de la forme quadratique à monoclinique) varie avec le procédé d'élaboration et avec la quantité de zircone contenue dans le matériau.

Nous pensons que l'accroissement de la résistance à la flexion est dû à un renforcement par transformation de phase induite sous contrainte (taille $< d_c$) et/ou à une interaction fissure-particule qui peut bloquer, dévier ou diviser une fissure, grâce aux grains de zirconie extrêmement fins et bien dispersés dans la matrice (taille $< d'_c$, § I-4, Figure C-1).

Nous avons vu, au début de notre mémoire que les différents auteurs qui commentent les mécanismes de renforcement n'étaient pas toujours d'accord sur l'effet d'une faible taille des particules de zirconie (§ I-4).

Au départ :

- CLAUSSEN pensait que la ténacité augmente lorsque la taille des particules de zirconie diminue [C-1] ;
- LANGE prévoyait une augmentation de la ténacité avec la taille des particules [C-2].

Notre étude permet d'éclairer ce point. Nous avons préparé des composites dans lesquels les grains de zirconie ont une taille moyenne légèrement supérieure à d'_c . Dans ce cas, les particules de zirconie, dispersées dans la matrice d'alumine, ne se transforment pas en quantité suffisante pour permettre une microfissuration de la matrice qui entraînerait une augmentation de la ténacité.

Lors de la poursuite de ces travaux, il conviendrait de faire varier la taille des particules de zirconie tout en préservant une taille des grains d'alumine aussi petite que celle réalisée dans cette étude, afin de bénéficier des deux renforcements principaux (microfissuration et transformation de phase).

Afin de vérifier l'effet du renforcement dû à l'interaction fissure-particule, il serait intéressant d'élaborer des composites à matrice d'alumine contenant une dispersion homogène de fines particules ayant des propriétés semblables à la zirconie (notamment un coefficient de dilatation voisin, Tableau C-1) mais ne comportant pas de transformation martensitique (CrB_2).

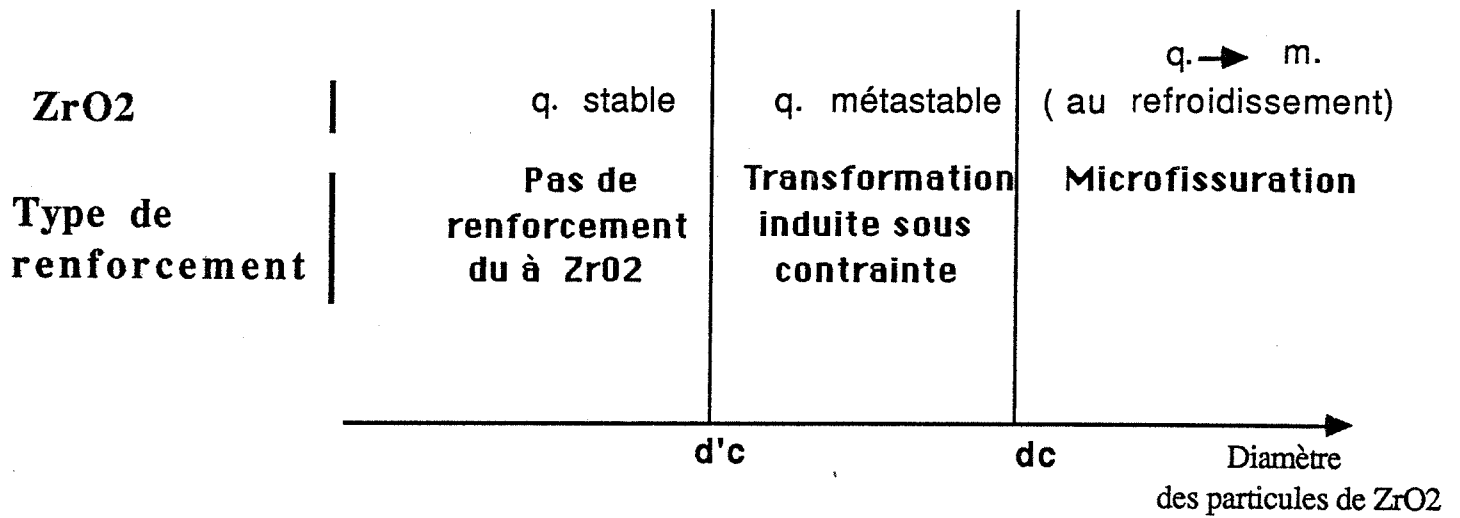


FIGURE C-1 - Forme de la zircone. (q. quadratique, m. monoclinique) en fonction de la taille des particules.

	Al ₂ O ₃	ZrO ₂ q	CrB ₂
E (GPa)	400	220	210
α °C ⁻¹	8.10 ⁻⁶	11.10 ⁻⁶ (a) et 16.10 ⁻⁶ (c)	10,5.10 ⁻⁶

TABEAU C-1 - Modules d'élasticité et coefficients de dilatation des composés.

BIBLIOGRAPHIE

- [C-1] CLAUSSEN (N.), STEEB (J.), PABST (R.F.)
Effect of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics
J. Am. Ceram. Soc., 60, (6), (1977), pp. 559-562.

- [C-2] LANGE (F.F.)
Fracture mechanisms of ceramics,
Plenum Press, New-York, U.S.A., Vol. 4, (1978), pp. 799-819.

ANNEXE

PREPARATION DES POUDRES PAR REACTION EN PHASE VAPEUR

1. Préparation d'oxydes métalliques par réaction en phase vapeur

A. La méthode du réacteur à flamme.

De nombreux oxydes métalliques peuvent être préparés par réaction en phase vapeur (hydrolyse ou oxydation) à partir du chlorure correspondant : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , GeO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , MoO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 La méthode mise au point et développée au laboratoire consiste à injecter la vapeur du chlorure dans une flamme hydrogène-oxygène. Les particules d'oxydes recueillies à la sortie de la flamme sont non poreuses, monocristallines ou amorphes et leur taille peut varier entre quelques nanomètres et une centaine de nanomètres.

Le chlorure est vaporisé dans un four. Si le chlorure est liquide, il est injecté au débit choisi dans le four porté à une température supérieure à la température d'ébullition du chlorure. Il est alors entraîné par un gaz vecteur (O_2 ou azote) préchauffé. Si le chlorure est solide, une charge est placée à l'intérieur du four (figure 1) dont la température détermine la pression partielle dans le gaz vecteur.

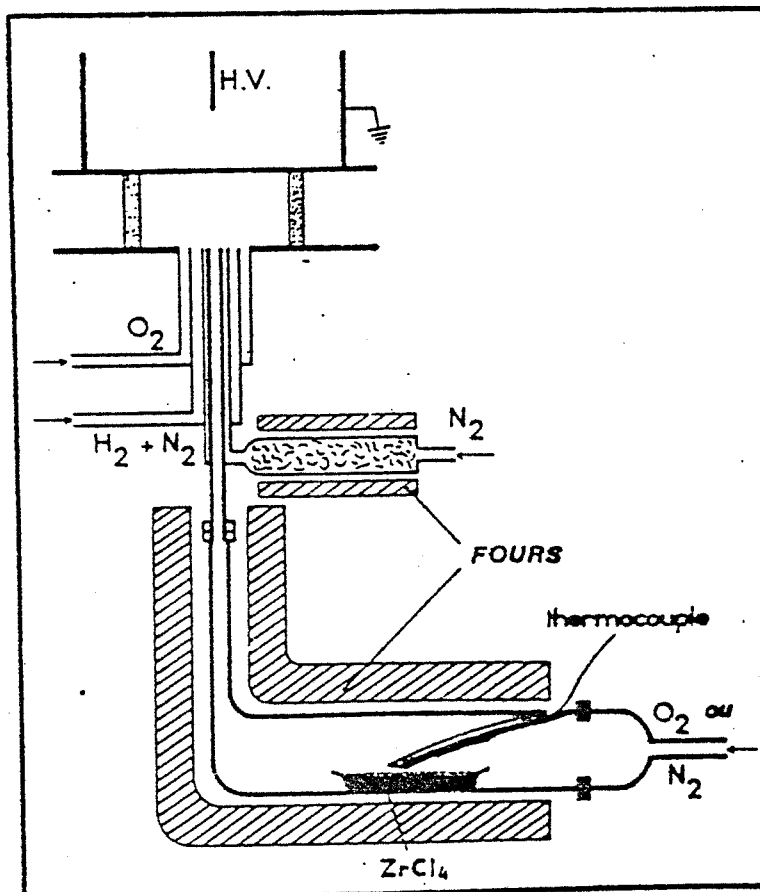


FIGURE 1 - SCHEMA DU REACTEUR A FLAMME
UTILISE POUR LA PREPARATION DE ZrO_2 .

Dans ce dernier cas l'évolution de l'état de surface et l'aire superficielle du chlorure au cours du temps ne permettent pas de maintenir une pression partielle de chlorure constante jusqu'à l'épuisement du chlorure. En général, la charge est renouvelée lorsqu'elle est à moitié consommée. Ce procédé se prête donc mal à la préparation de quantités importantes d'oxyde, c'est pourquoi un dispositif d'alimentation continue en chlorure solide décrit ci-après est actuellement en cours de mise au point.

Le réacteur utilisé est un chalumeau constitué de tubes concentriques (fig. 1). La vapeur du chlorure est entraînée par un courant d'air ou d'oxygène dans la tubulure centrale. L'hydrogène, pur ou dilué par de l'azote du 3e tube, est séparé du tube central par un écran d'azote (tube n° 2) destiné à "décoller" la flamme, c'est-à-dire la zone réactionnelle, du chalumeau afin d'éviter son obstruction par l'oxyde formé. Un 4e tube est prévu pour maintenir un léger excès d'oxygène par rapport à l'hydrogène, quel que soit le débit d'oxygène utilisé dans le tube central.

Un tel réacteur permet :

- . de faire varier la température de la flamme en diluant l'hydrogène par de l'azote,
- . de faire varier la concentration en chlorure dans la flamme en ajustant le débit de chlorure,
- . de faire varier le temps de séjour des espèces réactives dans la flamme en modifiant le débit du gaz porteur du tube central.

Il est donc possible de contrôler les paramètres thermodynamique et cinétique de la réaction de formation de l'oxyde.

A la sortie de la flamme, les particules sont recueillies par précipitation électrostatique.

B. Préparation de ZrO_2 .

Le précurseur utilisé est le tétrachlorure de zirconium. C'est un solide à température ambiante. Il se sublime à $320^\circ C$. Sa tension de vapeur qui est de 3,5 torr à $200^\circ C$ croît très rapidement au-delà de cette température.

Les premiers échantillons ont été préparés à partir de charges de 20 grammes dans des flammes à $2200^\circ C$. En maintenant un débit

moyen de tétrachlorure de zirconium (entraîné par de l'oxygène préchauffé) de 30 g h^{-1} , il a été possible d'obtenir un oxyde pulvérulent dont la surface spécifique est de $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. L'examen par microscopie électronique montre que les particules d'oxyde sont comprises entre 5 et 50 nm, la valeur moyenne correspondant au diamètre BET, soit 28 nm.

L'analyse radiocristallographique montre que l'oxyde ainsi obtenu cristallise dans le système monoclinique bien que la phase cubique soit également présente.

C. Alimentation continue en chlorure de zirconium.

Un dispositif de transport de poudre a été fourni par la Société PARI. Le schéma de fonctionnement est représenté sur la figure 2. Il permet de convoier le chlorure de zirconium depuis une réserve jusqu'au four de sublimation en l'injectant perpendiculairement au flux du gaz porteur dont la température supérieure à celle de sublimation permet la vaporisation totale du chlorure au fur et à mesure de son introduction dans le flux. La mise en place de ce dispositif est en cours de réalisation.

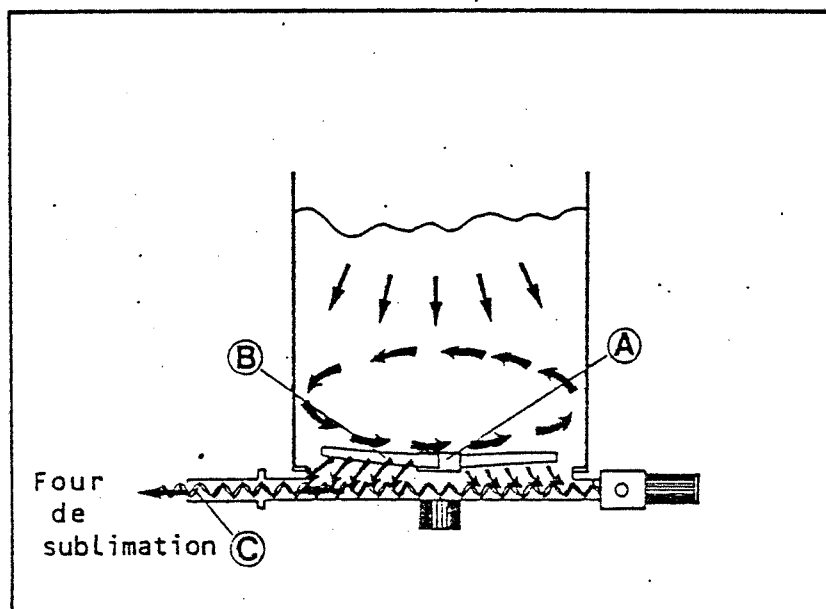


FIGURE 2 - SCHEMA DU DOSEUR DE CHLORURE DE ZIRCONIUM

A : Moyen de dévoutage ; B : Aubes semi-rigides
C : Spire de dosage

2. PREPARATION DE ZrO_2 PAR INJECTION DE GOUTTELETTES DANS UNE FLAMME.

Une autre possibilité pour obtenir de la zircone très divisée a été étudiée. Il s'agit de nébuliser une solution de sels de zirconium et d'injecter les fines gouttelettes ainsi formées dans la flamme du chalumeau. Cette méthode est particulièrement intéressante pour l'obtention de zircone yttrée puisque le chlorure d'yttrium n'est pas volatil à des températures modérées.

Les premiers essais ont montré que des échantillons d'une dizaine de $m^2 g^{-1}$ pouvaient être obtenus.

AUTORISATION de SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'article 15 Titre III de l'arrêté du 5 juillet 1984
relatif aux études doctorales,

Vu les rapports de présentation de :

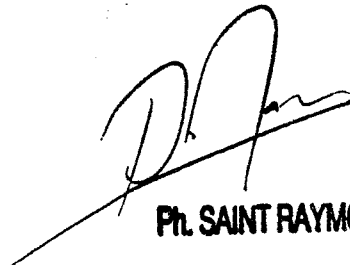
M. G. FANTOZZI
M. A. ROUSSET

Monsieur Jean-Pierre BACH

est autorisé à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du
diplôme de DOCTEUR de l'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE
LYON et de L'ECOLE DES MINES DE SAINT-ETIENNE,
spécialité **GENIE DES MATERIAUX**

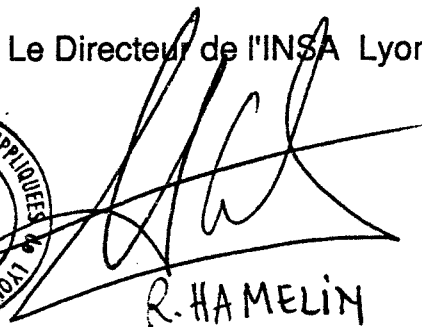
Fait à St Etienne le 24 décembre 1987

Le Directeur de l'E.M.S.E


Ph. SAINT RAYMOND

Le Directeur de l'INSA Lyon




R. HAMELIN

JAN 1988

Nom : BACH Jean-Pierre

Titre de la thèse : Elaboration et caractérisation de composites céramiques
alumine-zircone préparés à partir de différents précurseurs.

Spécialité : GENIE DES MATERIAUX

MOTS CLEFS :

- Céramiques
- Alumine
- Zircone
- Gel
- Précurseurs minéraux
- Précurseurs organiques
- Microstructures
- Résistances mécaniques

RESUME :

La densification par compression à chaud, la caractérisation des propriétés mécaniques (résistance à la flexion et ténacité à la rupture) et des microstructures ont été réalisées sur des produits obtenus à partir de poudres d'alumine-zircone synthétisées à partir de différents précurseurs.

La mise au point du mode de préparation d'une poudre d'alumine à partir de la précipitation d'un chlorure d'aluminium a permis de transposer cette méthode à la préparation de poudres d'alumine-zircone au départ des chlorures des deux métaux.

Le mélange de poudres d'alumines commerciales et de zircone préparée par réaction en phase gazeuse, nous a permis d'utiliser la méthodologie de dispersion et de mise en forme des poudres d'oxydes commerciales.

Le mélange d'une poudre d'alumine commerciale et d'un précurseur organique de la zircone (acétate) a montré la faisabilité d'un tel procédé.

L'étude de la cohydrolyse des deux alcoolates d'aluminium (butoxyde II) et de zirconium (propoxyde IV) dans des milieux de pH différents a permis d'obtenir deux composites à microstructure différente.

Une étude des corrélations entre les microstructures et les propriétés mécaniques a été réalisée. L'ensemble des composites présente de bonnes valeurs de résistance à la flexion dues à la bonne dispersion des particules de zircone dans les matrices d'alumine à grains fins. Nous avons mis en évidence une taille des particules de zircone au-dessous de laquelle celles-ci ne se transforment pas et n'apportent pas une amélioration de la ténacité à la rupture.