



HAL
open science

Mullitisation et inhibition du retrait dans des systèmes multioxydes alumine-zircon et porcelaine alumineuse

Florent Belnou

► **To cite this version:**

Florent Belnou. Mullitisation et inhibition du retrait dans des systèmes multioxydes alumine-zircon et porcelaine alumineuse. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002. Français. NNT: . tel-01697395

HAL Id: tel-01697395

<https://hal.science/tel-01697395>

Submitted on 31 Jan 2018

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

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

N° d'ordre : 290TD

THESE

présentée par

Florent BELNOU

en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE
ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

SPECIALITE : SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX

**MULLITISATION ET INHIBITION DU RETRAIT
DANS DES SYSTEMES MULTIOXYDES
ALUMINE-ZIRCON ET PORCELAINE ALUMINEUSE**

Soutenu à Saint-Etienne, le Jeudi 12 Décembre 2002

Composition du jury

Président	Mr Paul CARRY	UJF, Grenoble
Rapporteurs	Mr Francis CAMBIER	BCRC, Mons
	Mr Jean-Pierre BONNET	ENSCI, Limoges
Examineurs	Mr Bernard LACAN	Revol Porcelaine, Sainte-Uze
	Mme Dominique GÆURIOT	ENSM, Saint-Etienne
	Mr François VALDIVIESO	ENSM, Saint-Etienne

Thèse préparée sous la direction de Dominique Gœuriot et François Valdivieso au centre Sciences des Matériaux et des Structures, département Céramiques Spéciales, de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex 2

N° d'ordre : 290TD

THESE

présentée par

Florent BELNOU

en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE
ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

SPECIALITE : SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX

**MULLITISATION ET INHIBITION DU RETRAIT
DANS DES SYSTEMES MULTIOXYDES
ALUMINE-ZIRCON ET PORCELAINE ALUMINEUSE**

Soutenue à Saint-Etienne, le Jeudi 12 Décembre 2002

Composition du jury

Président	Mr Paul CARRY	UJF, Grenoble
Rapporteurs	Mr Francis CAMBIER	BCRC, Mons
	Mr Jean-Pierre BONNET	ENSCI, Limoges
Examineurs	Mr Bernard LACAN	Revol Porcelaine, Sainte-Uze
	Mme Dominique GÆURIOT	ENSM, Saint-Etienne
	Mr François VALDIVIESO	ENSM, Saint-Etienne

Thèse préparée sous la direction de Dominique Gœuriot et François Valdivieso au centre Sciences des Matériaux et des Structures, département Céramiques Spéciales, de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex 2

Remerciements

Je souhaite exprimer toute ma gratitude au département Céramiques Spéciales pour l'accueil et les moyens mis à ma disposition pour ce travail, en m'adressant tout d'abord à son directeur de l'époque, François Thévenot : merci pour tout cela Monsieur Thévenot, mais aussi pour votre sympathie et toutes ces conversations sur le cinéma et bien d'autres sujets.

Ma plus profonde reconnaissance va naturellement aux deux personnes qui ont encadré mon travail, Dominique Gœuriot et François Valdivieso. Sans vous, je me serais sans doute perdu dans les méandres de cette étude et n'aurais pas su la mener à terme. Merci pour votre encadrement irréprochable et évolutif, vos conseils, votre disponibilité et votre gentillesse. Merci aussi de m'avoir fait confiance au départ malgré la particularité de ma situation et de m'avoir conservé cette confiance tout au long de la thèse, notamment lors de cette longue et difficile période d'adaptation aux porcelaines.

Je tiens également à remercier très sincèrement Messieurs Francis Cambier et Jean-Pierre Bonnet d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, d'y avoir consacré du temps et de l'énergie en le passant au crible de leur expérience, et d'avoir suscité une discussion à la fois intéressante et agréable - pour moi en tous cas - au moment de la soutenance.

Paul Carry a accepté la présidence du jury de thèse, après avoir été mon premier professeur de céramiques en d'autres lieux et le rapporteur de mon DEA. Je souhaite le remercier pour l'attention portée à mon travail lors de ces grandes étapes de ma vie de céramiste.

Un grand merci à Monsieur Bernard Lacan de la société Revol Porcelaine, qui a su patienter trois longues années devant la partie fondamentale de cette étude avant d'en voir les conclusions et perspectives industrielles. A travers lui, je souhaite également remercier le groupe Cerama et la région Rhône-Alpes qui ont soutenu financièrement une partie de mes travaux.

Je voudrais adresser des remerciements particuliers à Patrice Gœuriot, qui fut en quelque sorte mon troisième directeur de thèse. Merci pour toutes ces discussions et ces remises en question incessantes qui, si elles donnent d'abord l'impression déroutante que tout est à refaire, finissent toujours par porter leurs fruits. Je tiens à te témoigner tout mon respect, en particulier pour ta vision pure de la recherche scientifique.

Christophe Reynaud a partagé le même bureau que moi pendant cinq ans. J'ai découvert une personne profondément humaine et d'une extrême gentillesse, avec laquelle j'ai partagé bien plus qu'une pièce et une expérience scientifique. Merci Christophe pour toutes ces années d'échange, pour ta patience et tes encouragements.

J'aimerais dire tout le plaisir que j'ai eu à travailler dans ce laboratoire, dont l'humanité des permanents contribue largement à une ambiance empreinte de convivialité, et remercier par la même occasion tous ceux que je n'ai pas encore cités : Danièle, René, Antoine, Olivier « Jambon », Flo, Sandrine, Céline, Carine, Jacqueline, Xav, Dom, Mathieu, Christelle, Sandrine, Marion, Eric, André, Sébastien, Bernadette, Muriel, Marta, Karin, et les Marseillais, Seb, Max et Bruno.

Sans la précieuse assistance technique de Paul Jouffrey, Gilles Blanc, Huguette Bruyas, Maud Schembri, Grégory Teste, Annie Reynaud, Roger Delabre, Pierre Igier, Fatima Benmamar et Joël Monnatte, rien de tout ce qui suit n'aurait été possible : merci à tous.

Amitiés à tous ceux que j'ai rencontré dans cette école et autour, en particulier les agités des jeudis et autres soirs : Niko « kestendi », Flo, Laure, Cédric « le Chauv », Anna, David, Sandrine, Greg, Marilyne, Paulo do Brasil, Elo, Gilles, Lionel, Bob, Olivier B., Antoine « le Corse », Stéphane V., Anne-Cath, Agnès « la méchante », Gaël, Martial, Agnès « la gentille », Cedric « Mazouille », Aurélie, Stéphanie, Christophe B., Fred D., Greg « le ch'ti », David « à l'Attac » C., Matthew, Gouenou, Gontrand, Gervais, Martin, Valérie, Marta « Checape », Tarcisio, Markus, Jean, Sylvie, Mathieu F., Xavier F., le Couz, le Xav « Jean-Louis », Olivier C., Natacha B., Hougo T., Julietta, Frédérique F., Marc T., Eric S., Stéphane P., Gilbert M., Christian S., Gaëtan et Laurent au Santa Clara, Angelo et Marylène au Vol de Nuit, Michel et Louise à la Friterie, Christophe au Richelieu, Sister au défunt Phoenix, l'astronome et le joueur de cuillères.

Je dois beaucoup de choses enrichissantes et quelques moments mémorables à tous les fondus de l'association GENEPI : Nad, Gaël, Jérémie, Ben, Ju, Sophie, Jérôme M., Anne-So, Séverine, Bérengère, Nadia, Anne-Claire, Michaël, Patricia, Adeline, Jérôme B., Ghislaine, Hélène, Louise, Claire-Marie, Erwann, Amélie, Danielle, Romain M., Romain E., Pierrick, Flo, Malvina, Bertrand, Cécile, Charly, Marie, Pascal, Emeline, les deux Lydiane, Alice, Jérôme d'Aurillac, Bruno, Seb et bien d'autres complices d'un soir ou d'une journée.

Pour tout ce que vous m'avez enseigné, merci Moussa, Hicham, Gérard, Mohamed, Bruno, Yann, René, Abdallah, Nordine, les deux Mehdi, Kamel, Liamine, Christophe, André, Brahim, Adnan, Abdel, Ali, Olivier, Saïd, Pierrot, Mourad, Anouar, Farid, et tous les autres : que vos cages finissent enfin par disparaître.

Merci aussi à Marc, Régine, Xavier, Vincent, Dorothée, Christel, Carine, Jésus, Komar, Philippe, Carl, David, Guillaume, Tata, Christian, Bertrand, Chantal, Eliška, Pierre-Yves, Raph, Imad, Delphine, Tony, Jean-Charles, Zora, Laurent, Seb, Caro et Malya.

Dédicace spéciale à Saint-Etienne et aux Stéphanois qui cultivent l'esprit ; au Burkina Faso, à Ouaga et la pension Sarah, à Bobo et la Casa Africa, à Jean-Marie à Banfora, à Madame Coulibaly et aux Peuls à Toumousseini, à Solo à Tengrela ; au Mali, à Mamadou Keita à Ségou, à Yaya et Ba Fouré à Nyamina, à Solo, Youssouf, l'Explosion et Monsieur Keita à Koulikoro ; au Bénin, à toute la famille Bagan, à Barthélémy à Cotonou, à Brutus et Monsieur Hadjolohoun à Abomey, au Coin des Amis à Grand-Popo, à Benoît et Théo à Possotomé, à Pekos à Bopa ; aux Israéliens qui prennent les stoppeurs ; à Saint-Jean d'Acre ; à la Jordanie, au cuisinier de Wadi Musa ; au Val d'Aoste ; à Venise ; à toutes les musiques, les cinémas, les écrivains et les cuisines du monde ; à tous ceux qui me donnent la rage.

Enfin, il reste tous ceux dont le soutien et la compréhension sont indispensables et jamais remis en cause, et sans qui la vie ne vaut pas grand-chose.

Mes amis de toujours (ou presque) : François, Rico, Sandra, Manue, Ju, Marion, William, Patou, Denis, Christelle, Emilie et David.

Ma famille : La Nez, Papa, Mat, Midge, Patrick, Monique, Willie, Charlie et Jeimy qui n'est plus là.

Ma Doude qui me supporte tous les jours.

Sommaire général

Introduction	1
Chapitre 1 - Mullite et mullitisation	3
I. La mullite	3
I.1. Un peu d'histoire	4
I.2. Composition et structure	6
I.2.1. Le diagramme alumine-silice	6
I.2.2. Stoechiométrie et structure cristalline	7
I.2.3. Propriétés et applications	8
II. La mullitisation	9
II.1. Mullitisation à partir d'alumine- et de silice sous différentes formes	10
II.1.1. Le système alumine-/silice cristalline	10
II.1.2. Le système alumine-/silice amorphe	11
II.1.3. Le cas particulier du système alumine-/zircon	12
II.2. Mullitisation à partir de gels	19
II.2.1. Gels monophasés	19
II.2.2. Gels biphasés	22
II.3. Mullitisation à partir de la kaolinite	24
II.3.1. La série de réactions kaolinite-mullite selon Brindley et Nakahira	25
II.3.2. Contributions récentes	26
II.3.3. Remarques sur les difficultés des investigations dans ce système	31
II.4. Mullitisation à partir de kaolinite et d'alumine	31
II.4.1. La mullitisation	31
II.4.2. Remarques sur l'alumine et la réaction	35
II.5. Mullitisation dans les systèmes porcelainiques	35
II.5.1. La mullitisation	35
II.5.2. Croissance et morphologie de la mullite	36

II.5.3. Composition de la mullite.....	38
II.5.4. Remarque sur le verre	39
III. Conclusion.....	39

Chapitre 2 - Mullitisation dans un système alumine-zircon

Influence d'un excès d'alumine et d'ajouts de frittage	41
---	-----------

I. Généralités sur les matériaux du système.....42

I.1. L'alumine.....	42
I.1.1. Les alumines de transition.....	42
I.1.2. L'alumine-alpha	43
I.1.3. Propriétés	43
I.1.4. Applications	43
I.2. Le zircon et la zircone.....	45
I.2.1. Le zircon et la baddeleyite	45
I.2.2. La zircone.....	45

II. Les matériaux de l'étude.....48

II.1. L'alumine	48
II.2. Le zircon.....	48
II.3. Préparation des échantillons.....	49
II.4. Choix des mélanges.....	50

III. Ajout de zircon et retrait.....50

III.1. Premières différences au début du frittage.....	50
III.2. De nombreux accidents entre 1300 et 1700°C.....	51
III.3. Bilan et suite de l'étude.....	52

IV. Etude du frittage-réaction.....52

IV.1. Comportement en densification	52
IV.2. Mise en évidence de la double réaction entre alumine et zircon	54
IV.3. Etude aux points remarquables : corrélation entre réaction et retrait	55
IV.3.1. Evolution des phases aux températures de ralentissement du retrait	55
IV.3.2. Aspect dimensionnel	57

IV.4. Cinétique et réactivité	58
IV.4.1. Etude en isotherme	58
IV.4.2. Influence de la rampe de montée en température.....	59
IV.4.3. Mise en évidence du frittage en phase liquide	62
IV.4.4. Influence de la densité à cru.....	63
IV.5. Bilan sur le frittage-réaction anisotherme.....	65
V. Elaboration de composites en palier de frittage isotherme	65
V.1. Influence de la température de frittage.....	65
V.1.1. Nature des phases	65
V.1.2. Densification.....	67
V.1.3. Microstructures.....	68
V.2. Influence d'un palier intermédiaire.....	71
V.3. Caractérisation diélectrique.....	73
VI. Influence d'ajouts de frittage.....	74
VI.1. Choix des matériaux	75
VI.1.1. Taux d'ajouts.....	75
VI.1.2. Préparation des mélanges.....	75
VI.2. Etude du frittage-réaction	76
VI.2.1. Expériences en montée de température.....	76
VI.2.2. Etude aux points remarquables	81
VI.3. Elaboration de composites en palier de frittage isotherme	83
VI.3.1. Microstructures	83
VI.3.2. Nature des phases.....	84
VI.4. Caractérisation diélectrique	85
VII. Conclusion.....	86
Chapitre 3 - Mullitisation dans un système porcelainique	
Influence de la présence d'alumine de taille nanométrique	89
I. Les matériaux porcelaines.....	90
I.1. L'argile (kaolin).....	91
I.2. Le feldspath.....	92
I.3. La silice.....	93
I.4. L'alumine.....	95

II. Les matériaux choisis pour ce travail	95
II.1. Les kaolins.....	95
II.2. Les feldspaths.....	96
II.3. Les alumines.....	97
II.4. La craie.....	98
II.5. Procédé d'élaboration des pièces.....	98
II.5.1. Préparation de la pâte.....	98
II.5.2. Mise en forme.....	99
II.5.3. Fabrication des échantillons.....	100
III. Effets et optimisation de l'adjonction de gel	101
III.1. Résistance des pièces crues.....	101
III.2. Comportement en température.....	103
III.3. Conclusion et suites de l'étude.....	104
IV. Etude du frittage-réaction	105
IV.1. Comportement à $T < 1150^{\circ}\text{C}$	105
IV.1.1. Evolution des phases.....	106
IV.1.2. Densification.....	113
IV.1.3. Bilan à 1150°C	117
IV.2. Comportement entre 1150 et 1250°C	118
IV.2.1. Densification.....	118
IV.2.2. Evolution des phases présentes.....	120
IV.2.3. Bilan à 1250°C	129
IV.3. Comportement à $T > 1250^{\circ}\text{C}$	129
IV.3.1. Evolution des phases présentes.....	130
IV.3.2. Densification.....	133
IV.3.3. Bilan en fin de cycle thermique.....	134
IV.4. Synthèse sur le frittage-réaction dans les systèmes étudiés.....	134
IV.4.1. Réactivité et retrait.....	134
IV.4.2. Conséquences sur la densification.....	138
V. Optimisation du matériau dans une optique industrielle	140
V.1. Choix des nouvelles pâtes.....	141
V.1.1. Formulation.....	141
V.1.2. Préparation.....	142
V.2. Influence de la nouvelle formulation sur la densification.....	145
V.3. Optimisation du frittage.....	149

V.3.1. Choix des cycles	149
V.3.2. Résultats de l'étude.....	150
V.3.3. Bilan et remarques finales	155
V.4. Caractérisation des matériaux optimisés	156
V.4.1. Compléments sur le frittage-réactif : phases et microstructures.....	156
V.4.2. Propriétés thermomécaniques finales	163
VI. Conclusion	166
Conclusion générale	169
Références bibliographiques	173
Annexes	181

Introduction

La fabrication de céramiques est une technique maîtrisée par l'homme depuis des millénaires. Les développements théoriques importants concernant ces matériaux sont néanmoins contemporains : ainsi, il est à la fois amusant et fascinant de constater qu'il a fallu attendre des études très récentes pour théoriser certaines des réalisations de nos ancêtres, véritables génies de l'empirisme qui employaient parfois des techniques de pointe sans les comprendre au sens où nous l'entendons maintenant. L'arrivée des céramiques dites « techniques », par opposition aux céramiques dites « traditionnelles », plus simples que les premières céramiques fabriquées à partir de matières premières naturelles, a largement contribué à cette progression des connaissances des céramistes.

Dès lors que le matériau est multiphasé, des réactions peuvent se produire lors du cycle thermique, en plus du processus de frittage : changements de phases, apparition d'un liquide, etc. On parle alors de frittage-réaction. Ce phénomène concerne la majorité des céramiques, en particulier les céramiques traditionnelles, et peut considérablement compliquer l'étude du frittage.

Parmi les nombreux exemples de frittages-réaction, certains mettent en jeu la réaction de mullitisation. Cette réaction est susceptible de se produire lors du frittage dès lors que de l'alumine et de la silice sont présentes dans le système, sous quelque forme que ce soit : ces deux oxydes se combinent à haute température pour former la mullite. Les systèmes aluminosilicatés étant « la » céramique par excellence, tout comme l'acier est « le » métal par excellence, cette réaction est d'une importance capitale pour les céramistes.

Les études abondent sur la mullitisation dans les très nombreux systèmes où elle a lieu : leur enjeu principal est en général la détermination des mécanismes qui y sont associés et d'autres caractéristiques importantes de la réaction comme son étendue ou encore la température précise à laquelle elle se déroule. Certains chercheurs, ayant travaillé sur des

matériaux variés, associent la mullitisation à un ralentissement du retrait. Ce phénomène est visible, par exemple, sur des courbes dilatométriques enregistrées lors du cycle de frittage. Dans certains cas, il est interprété comme un ralentissement de la densification, dans d'autres comme une dilatation volumique induite par la mullitisation : néanmoins, l'éclaircissement de ce point n'étant jamais la raison d'être des études dans lesquelles il y est fait allusion, ces interprétations interviennent en général à titre de simple remarque et aucune investigation poussée n'est faite sur le sujet.

C'est donc à ce phénomène précis que nous allons nous intéresser. A travers l'étude de deux systèmes très différents, un mélange de poudres d'alumine et de zircon d'une part, une porcelaine alumineuse d'autre part, nous allons chercher à déterminer si cette inhibition du retrait correspond à un ralentissement de la densification ou à une variation volumique. Au-delà, nous verrons si ce phénomène a des conséquences sur le comportement en frittage de nos matériaux, et en particulier s'il est un obstacle à la densification. En effet, l'obtention de pièces correctement densifiées sera notre préoccupation constante tout au long de ce travail, car les deux types de matériaux considérés ici ont des applications potentielles pour lesquelles ce paramètre est crucial : les composites ternaires alumine-mullite-zircone fabriqués à partir d'alumine et de zircon peuvent être intéressants pour leurs propriétés diélectriques (application aux isolants haute tension), et la porcelaine alumineuse étudiée est spécialement conçue pour répondre à des problèmes de résistance à cru des pièces industrielles destinées à des applications culinaires. Ce souci constant de densification nous conduira à faire appel à des modifications chimiques, via l'adjonction de fondants, qui seront autant de paramètres supplémentaires de notre étude.

Au-delà de cet axe général commun, notre travail sur ces deux systèmes nous permettra d'étudier l'influence de facteurs spécifiques sur la réactivité et le frittage : les paramètres du cycle thermique et l'emploi d'ajouts oxydes pour le système alumine-zircon, la présence de particules nanométriques d'alumine et la granulométrie du dégraissant alumineux pour le système porcelainique.

Chapitre 1

Mullite et mullitisation

L'objet de ce chapitre est, d'une part, de présenter la mullite, produit du frittage-réaction dans les systèmes étudiés ici, qui est présente tout au long de ce travail et, d'autre part de passer en revue les travaux consacrés à la formation de la mullite à partir de matériaux de départ divers: ce dernier point, la réaction de mullitisation revêt une importance critique dans notre étude du frittage.

I. LA MULLITE

La mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) est un matériau extrêmement étudié, depuis les premiers balbutiements scientifiques sur les céramiques jusqu'à nos jours, ceci pour au moins deux raisons principales.

Tout d'abord, les minéraux à base argileuse, en particulier ceux du groupe sillimanite auquel appartient la mullite, sont parmi les premières céramiques utilisées par l'homme. Au sein de ce groupe, les matériaux comme la sillimanite, la kyanite ou encore l'andalousite, largement disponibles à l'état naturel, se forment à pression élevée. Par contre, la mullite, rare dans la nature, est le seul composé stable à pression atmosphérique dans le diagramme d'équilibre de phases alumine-silice, le diagramme le plus important pour la plupart des céramistes : elle est donc un produit courant du frittage-réaction de poudres comptant l'alumine et la silice parmi leurs constituants de départ, ce qui fait de la connaissance de la mullite un enjeu majeur, notamment dans le domaine des céramiques traditionnelles ou des réfractaires.

Ensuite, au-delà de ces domaines classiques où la présence de mullite est la plupart du temps inévitable, les spécialistes des céramiques techniques s'intéressent également à ce matériau depuis une trentaine d'années environ. La mullite est considérée comme une perspective intéressante pour des applications à haute température car elle garde l'essentiel de ses propriétés mécaniques à température élevée et est très résistante vis-à-vis des chocs thermiques et du fluage. En plus de celles-ci, un certain nombre d'autres propriétés la rendent attractive, comme sa faible densité, ses faibles coefficients de dilatation et constante diélectrique, ou encore sa grande stabilité chimique et sa transparence aux infra-rouges. Toutes ces caractéristiques en font un matériau potentiel pour des applications très variées, aussi bien en optique qu'en électronique mais aussi comme céramique structurale.

I.1. UN PEU D'HISTOIRE (AVEC PASK [PAS90] ET AKSAY [AKS91])

En 1865, Sainte-Claire Deville et Caron, deux chercheurs français, mettent en évidence l'existence d'un composé du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ contenant environ 70,5%pds d'alumine. La même année, Vernadsky, en Russie, évoque un composé similaire à 70,3%pds d'alumine et propose la formule chimique $11\text{Al}_2\text{O}_3.8\text{SiO}_2$. Bien plus tard, en 1909, trois américains, Shepherd, Rankin et Wright publient le premier diagramme d'équilibre de phases dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Ils pensent que la sillimanite ($\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) est ce fameux composé binaire dont parlent leurs prédécesseurs.

On touche là à l'une des deux principales raisons pour laquelle l'importance de la mullite n'a été reconnue que tardivement, bien qu'elle soit l'un des composants essentiels de la plupart des céramiques industrielles: elle a été longtemps confondue avec la sillimanite et ses polymorphes qui ont une structure orthorhombique très proche de celle de la mullite et sont instables à pression atmosphérique, se transformant toujours en mullite à haute température.

La seconde raison de cette reconnaissance tardive est probablement sa rareté à l'état naturel. L'une des seules sources naturelles connues de mullite se trouve à l'ouest de l'Ecosse, sur l'île de Mull dont elle tire son nom (Cf. Figure 1), un endroit mythique pour tous les chercheurs qui s'intéressent à la mullite, voire un lieu de pèlerinage pour les plus chanceux d'entre-eux. Sa présence sur cette île est très certainement due à d'anciennes activités volcaniques: le magma libéré à cette occasion a pu chauffer à haute température des dépôts argileux, permettant ainsi la formation de mullite.

Il faut donc attendre 1924 et le travail de Bowen et Greig, qui présentent le premier diagramme alumine-silice où la mullite est le seul composé, pour que ce minéral prenne une

juste place dans l'étude des céramiques. A compter de cette date, les travaux sur la mullite se multiplient. Les chercheurs se focalisent d'abord sur sa caractérisation structurale, notamment par rapport aux autres minéraux du groupe sillimanite. Ensuite, en 1950 et 1951, Bauer et coll. publient des travaux sur la croissance de cristaux mullitiques par le procédé Verneuil qui remettent en question le caractère non congruent de la fusion de la mullite reporté sur le diagramme de Bowen et Greig. Ils ouvrent ainsi la voie à toute une série de travaux sur le diagramme alumine-silice qui dureront jusqu'à nos jours (Cf. I.2.1). Parallèlement à ces recherches, les céramistes ont entrevu les potentialités de la mullite vers le milieu des années 70, et depuis lors, l'essentiel des études s'est consacré au développement de ce matériau pour les applications diverses évoquées plus haut en introduction. Les techniques de fabrication de mullite issues de ces travaux sont nombreuses mais, malgré cette diversité, les chercheurs constatent qu'il est en général très difficile d'éviter la formation d'un film vitreux aux joints de grains qui vient ruiner toutes les belles possibilités entrevues au départ. Alors, à la croisée des recherches sur le diagramme de phases alumine-silice et de celles sur le développement d'un matériau avancé apparaît une troisième voie, qui rejoint les études sur les séquences réactionnelles intervenant lors du frittage des céramiques à base argileuse. C'est cette troisième voie qui nous intéresse plus particulièrement et que nous développeront un peu plus loin: elle concerne la formation de la mullite (Cf. II).

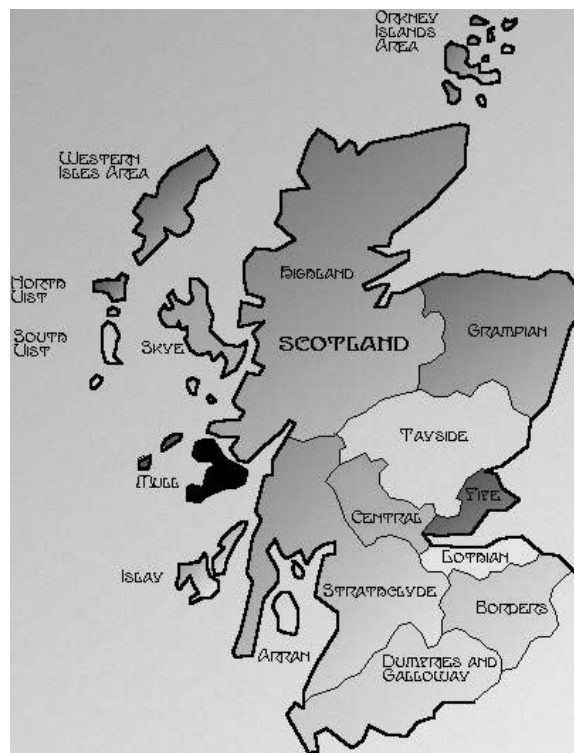


Figure 1 – L'île de Mull (en noir) à l'ouest de l'Ecosse

I.2. COMPOSITION ET STRUCTURE

Nous venons de le voir, la mise en évidence de la mullite a été assez laborieuse, et ce d'autant plus que le diagramme d'équilibre de phases alumine-silice (particulièrement le domaine mullitique) a été l'objet d'une très longue controverse, depuis les premiers travaux de Shepherd, Rankin et Wright en 1909, jusqu'à quasiment la fin du vingtième siècle.

I.2.1. Le diagramme alumine-silice [KLU87, PAS90, AKS91, PAS96]

L'essentiel des sources de désaccord entre les chercheurs concernant ce diagramme peut se résumer en deux points principaux : le comportement à la fusion de la mullite et l'étendue du domaine de solution solide mullitique, deux aspects capitaux pour la connaissance du matériau et surtout pour le contrôle des microstructures.

Parmi les diagrammes les plus récents, celui d'Aramaki et Roy reflète assez bien l'expérience sans toutefois permettre de tout expliquer : il montre une mullite qui fond de façon congruente (elle donne directement un liquide de composition stable en température) et un domaine de solution solide très resserré autour de la stoechiométrie 3:2 (rapport molaire alumine:silice¹). Plus près de nous, Aksay et Pask ont modifié ce diagramme, présenté Figure 2 : la fusion de la mullite est non congruente, comme pour les pionniers Bowen et Greig, et l'on y trouve des extensions métastables pour lesquelles, entre-autres, le point de fusion et l'étendue du domaine de solution solide sont variables. Après la publication de ce diagramme, d'autres ont été proposés, comme par exemple celui de Klug et Prochazka, et la controverse s'est poursuivie. En fait, la discussion survient chaque fois qu'une méthode expérimentale unique est employé pour l'élaboration du diagramme : en procédant ainsi, l'expérimentateur court le risque de, par exemple, construire un diagramme qu'il estime stable en observant des états métastables, et le produit de son travail ne rendra pas correctement compte de toutes les expériences.

Aujourd'hui, des incertitudes subsistent, mais l'on considère généralement que : quand des germes d'alumine sont présents tout au long de la réaction avant que l'état d'équilibre ne soit atteint (par exemple dans le liquide refroidi), la fusion est non congruente et la mullite formée au refroidissement avoisine la composition 3:2 ; et que, lorsqu'on ne rencontre pas d'alumine (par exemple un liquide homogène) la fusion est congruente et la mullite cristallisée est alors plus riche en alumine, proche de la composition 2:1 voire même 3:1. L'influence des matériaux de départ est primordiale.

¹ La mullite ayant une stoechiométrie variable (Cf. I.2.2), elle est généralement désignée par sa composition molaire alumine:silice : on a ainsi plusieurs types de mullite, les mullites 3:2 et 2:1, voire même 3:1.

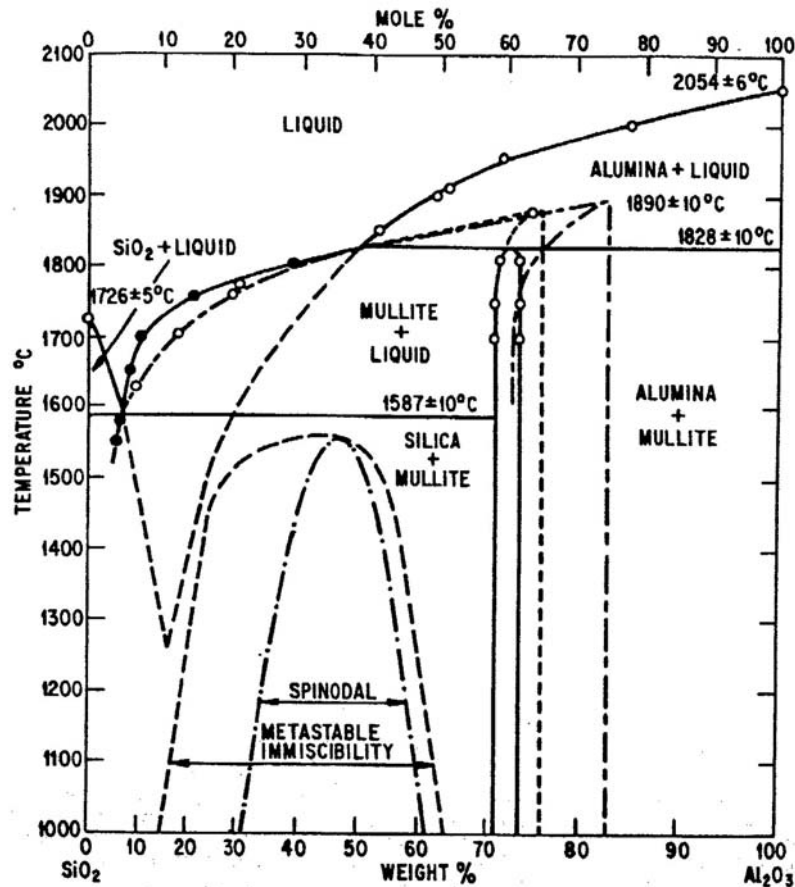


Figure 2 – Diagramme alumine-silice d'Aksay et Pask [PAS90]

I.2.2. Stoechiométrie et structure cristalline [AKS91]

La mullite cristallise dans le système orthorhombique. Sa structure est celle de la sillimanite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) avec des défauts : la stoechiométrie de la mullite y est atteinte d'une part grâce à la substitution d'ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} dans les sites tétraédriques (sur le modèle $2\text{Si}_{\text{Si}} + \text{O}_{\text{O}} \rightarrow 2\text{Al}_{\text{Si}}' + \text{V}_{\text{O}}''$), et d'autre part grâce à la présence de lacunes d'oxygène. Nous n'entrerons pas dans les détails, ce qui nous importe ici est que la mullite est une solution solide non-stœchiométrique de formule $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$, où x varie en fonction de la température de 0,17 à 0,60 (70 à 84% pds d' Al_2O_3) selon la quantité d'oxygène manquant dans le réseau. Ceci conduit à une composition variant en gros entre $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($x=0,25$) et $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ($x=0,57$).

La stoechiométrie de la mullite formée est alors fortement dépendante des conditions d'élaboration. Aujourd'hui, les conditions exactes menant à chaque type de mullite ne sont pas connues, mais les études sur la mullitisation montrent l'influence du procédé sur la composition finale de la mullite et suggèrent qu'il est possible de former plusieurs mullites dans des matériaux complexes et/ou élaborés selon un procédé induisant des chauffes ou refroidissements différentiels.

I.2.3. Propriétés et applications [ENG91, LEE94]

La mullite 3:2, produite à des températures avoisinant 1600°C par frittage-réaction à partir de poudres d'alumine et de silice, est un matériau constitué en général de cristaux de mullite entourés d'une phase vitreuse, contenant un certain taux de porosité. Il en découle une faible résistance à la rupture (≤ 200 MPa) et une faible ténacité (1 à 2 Mpa \sqrt{m}). Néanmoins, une nouvelle génération de mullites à haute résistance à la rupture (500 Mpa à 1300°C) et haute ténacité (2 à 4 Mpa \sqrt{m}) est désormais produite par frittage ou pressage à chaud de particules submicroniques, mélanges de matériaux généralement pré-réagis et obtenus par des voies originales (gels à partir de mélanges de suspensions colloïdales comme γ -Al₂O₃ et SiO₂ ou AlOOH et Si(OC₃H₇)₄, décomposition thermique ou hydrolytique d'alkoxydes métalliques, coprécipitation de mélanges de AlCl₃ et SiCl₃ dans le diéthyl-éther et l'ammoniaque, pyrolyse de AlNO₃ et Si(OC₃H₇)₄, CVD...). Il ressort de ce qui précède que les propriétés mécaniques de la mullite dépendent fortement du mode d'élaboration. Ces différences peuvent être en partie expliquées en termes de densité obtenue, morphologie des grains et présence de phases additionnelles cristallines ou amorphes.

Obtenir peu ou pas de phase vitreuse aux joints de grains est particulièrement difficile avec la mullite et nécessite un procédé d'élaboration très précis. Dans le cas où l'on limite ces phases additionnelles et lorsqu'elle est bien densifiée, la mullite a des propriétés intéressantes comme une résistance à la flexion constante à haute température, une bonne résistance aux chocs thermiques et une faible conductivité thermique. Mais sa faible ténacité est un facteur significatif pour limiter ses applications. Les cinétiques de diffusion lentes qui rendent ce matériau si difficile à fritter sont source d'une excellente stabilité microstructurale en température. Ce comportement le démarque d'autres céramiques comme le HPSN qui contient suffisamment de phase vitreuse aux joints de grain pour qu'une élévation de température entraîne un abaissement de sa viscosité et un phénomène de glissement aux joints de grains, dont la conséquence est une perte de résistance. Dans la mullite, ces effets catastrophiques du glissement de joint sont réduits. Les propriétés physiques de la mullite sont présentées dans le Tableau 1.

La mullite est classiquement utilisée comme réfractaire dans l'industrie métallurgique, dans les toits de fours électriques ou les fours à induction basse-fréquence. Son champ d'applications comprend également les substrats céramiques pour l'électronique, les revêtements protecteurs, les pièces de moteurs à turbine, les fenêtres de transmission infra-rouge, etc...

Propriétés physiques	Mullite
Densité	3,26
Point de fusion (°C)	1828
Module élastique (GPa)	220
K_{Ic} (MPa \sqrt{m})	2
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	
Ambiante	5,7
100°C	6,1
500°C	4,3
1100°C	4
1900°C	3,9
Coef. de dilat. thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	
entre 200 et 1200°C	3-6
Cste diélectrique relative	6,6

Tableau 1 – Propriétés physiques de la mullite

II. LA MULLITISATION

Comme énoncé plus haut, la réaction de formation de la mullite revêt une importance particulière dans ce travail, et nous allons donc nous y attarder un peu. La mullitisation, puisque c'est ainsi que l'on appelle cette réaction, a été l'objet de nombreuses études pour deux raisons essentielles, brièvement évoquées dans la partie précédente. Premièrement, parce que la fabrication de mullite est difficile : les poudres de mullite ne sont pas aisément disponibles et leur frittage est compliqué par la lenteur des phénomènes de diffusion dans ce matériau. Les chercheurs ont donc essayé d'éviter cet écueil en élaborant la mullite par frittage-réaction à partir de matériaux de départ variés contenant l'alumine et la silice. Deuxièmement, parce que lorsque l'on cherche à fritter des poudres oxydes contenant de l'aluminium et du silicium, sous forme d'alumine et de silice ou comme constituants de matériaux plus complexes (par exemple des argiles), la mullite se forme au cours du traitement thermique, et cette réaction a généralement

des conséquences sur le comportement en frittage. Mieux comprendre la mullitisation est donc parfois un enjeu majeur d'études qui ne concernent pas la mullite en premier lieu. Les principaux résultats concernant cette réaction sont résumés dans ce qui suit, en partant des techniques de fabrication de mullite « pure » à priori les plus simples et en allant, à complexité croissante, vers les matériaux naturels dont la mullite n'est qu'un constituant post-frittage parmi d'autres.

II.1. MULLITISATION A PARTIR D'ALUMINE- α ET DE SILICE SOUS DIFFERENTES FORMES

Commençons par le système qui semble le plus évident pour obtenir de la mullite par frittage-réaction : un mélange stoechiométrique (3:2) de poudres d'alumine et de silice, sous différentes formes y compris amorphe en ce qui concerne la silice (le cas où l'alumine est elle aussi amorphe sera traité plus loin (Cf. II.2)). La littérature est peu abondante sur le sujet : voici néanmoins quelques exemples parmi les plus couramment rencontrés.

II.1.1. Le système alumine- α /silice cristalline

Dans cette approche conventionnelle, la silice utilisée est essentiellement sous forme de quartz, bien qu'il existe quelques études dans lesquelles celui-ci est remplacé par de la cristobalite.

Quel que soit le système, on observe toujours la formation très localisée d'une phase liquide avant l'apparition de la mullite. Ce phénomène est souvent attribué à l'existence d'un eutectique métastable alumine-silice du côté riche en silice du diagramme [RAN82] ou, dans les systèmes où la silice est sous forme de quartz, à la transformation quartz→cristobalite qui se fait très progressivement via un passage en phase amorphe à haute température, facilité en présence d'impuretés [SCH94]. Quoi qu'il en soit, la périphérie des grains de quartz fond de façon métastable et la phase vitreuse résultante vient pénétrer les agglomérats alumineux. Ce verre dissout de l'alumine et très rapidement la mullitisation se produit à l'interface entre cette phase liquide aluminosilicatée et les cristaux d'alumine, ou plus rarement au sein même du liquide, ceci à partir de 1500°C. Le quartz restant est totalement converti en cristobalite vers 1600°C. La croissance de la mullite a lieu ensuite par interdiffusion puisque alumine et silice sont désormais séparées par les cristaux mullitiques [SCH94]. La vitesse de croissance est donc contrôlée par la diffusion des atomes d'aluminium et de silicium dans la couche de mullite. Ce phénomène suivant une loi cinétique parabolique, il ralentit avec le temps, ce qui explique que l'élimination de la phase liquide riche en silice soit difficile (Cf. I.1), même à des températures de frittage dépassant 1650°C [AKS91].

II.1.2. Le système alumine- α /silice amorphe

La silice employée ici se trouve habituellement soit sous forme de particules vitreuses, éventuellement calibrées, ou sous forme de suspensions colloïdales.

Schéma réactionnel

Le verre de silice pur montre un adoucissement visqueux qui, dès 1250°C, conduit à une vitesse de densification très élevée : plus haut, vers 1400-1450°C, la viscosité du verre diminue encore. Ceci facilite la diffusion d'aluminium dans les particules de silice : la phase amorphe dissout lentement l'alumine. Au-delà de 1450°C, la silice amorphe commence à se transformer en cristobalite, puis la mullitisation a lieu à partir de 1500°C [SAR96, KLE01]. Le mécanisme de la réaction n'est pas clair et il semble que plusieurs schémas réactionnels puissent coexister du fait de la présence de deux polymorphes de la silice dans le système. A partir du verre, la réaction se fait par dissolution-cristallisation : elle est très rapide car la diffusion de l'aluminium a permis aux grains primaires de silice amorphe d'approcher au préalable la composition mullitique. Des grains de mullite se développent entre la silice et l'alumine et agissent comme des barrières de diffusion, ce qui ralentit le phénomène : la croissance finale de la mullite a alors lieu par interdiffusion, et peut s'accélérer si l'on augmente la température de frittage [SAR96, KLE01]. A partir de la cristobalite, la réaction est plus complexe et surtout plus lente : on retrouve un mécanisme proche de celui décrit au paragraphe précédent (Cf. II.1.1) où l'interdiffusion joue un rôle prépondérant [KLE01].

Effet de la composition

La conséquence essentielle d'un écart à la stoechiométrie dans la composition globale du mélange alumine-silice est de favoriser l'un ou l'autre des deux mécanismes décrits ci-dessus [OBA88]. Si le mélange est riche en silice, les particules de silice et d'alumine vont réagir pour former l'eutectique métastable prévu par le diagramme de phases et le processus de dissolution-cristallisation va être prépondérant : les cristaux mullitiques formés approchent la composition 2:1. Si le mélange est riche en alumine, le processus d'interdiffusion a lieu lors duquel les cristaux mullitiques croissent de façon épitaxiale à la surface des grains d'alumine : on aboutit alors à la stoechiométrie 3:2.

Effet de la taille des grains d'alumine

Puisque la réaction fait appel à la dissolution d'alumine, il apparaît a priori évident que la taille des particules alumineuses peut avoir une influence sur le schéma réactionnel [KLE01]. Dans un système à grains fins, la dissolution de l'alumine est plus rapide. Ceci retarde la

conversion de la silice amorphe en cristobalite car le verre s'enrichit en aluminium. Dans un tel système, le mécanisme de dissolution-précipitation est donc favorisé, alors que dans un système à gros grains c'est au contraire l'interdiffusion qui prédomine. Si l'on ajoute à ceci que plus les grains sont gros, plus les distances de diffusion sont grandes, la mullitisation est bien plus rapide dans un système à grains fins. Malgré cela, au-delà de 1700°C, les deux types de systèmes présentent des microstructures similaires. Enfin, il faut noter que, lorsque l'on utilise une alumine commerciale, dont le spectre granulométrique est souvent assez large, ces deux mécanismes ont lieu simultanément.

II.1.3. Le cas particulier du système alumine- α /zircon

Ce système est qualifié de cas particulier car la composition finale en phases obtenue après frittage est ici mullite + zircon et non mullite seule : l'intérêt de ces particules de zircon peut par exemple résider dans l'amélioration de la tenue mécanique du matériau fritté, comme nous le verrons plus loin (Cf. Chapitre 2). Nous traitons cet exemple ici car la réaction de mullitisation se produit à partir d'alumine et de silice amorphe : ce cas « particulier », dont la description est d'importance pour la suite de ce travail, se rapproche donc du cas traité au paragraphe précédent.

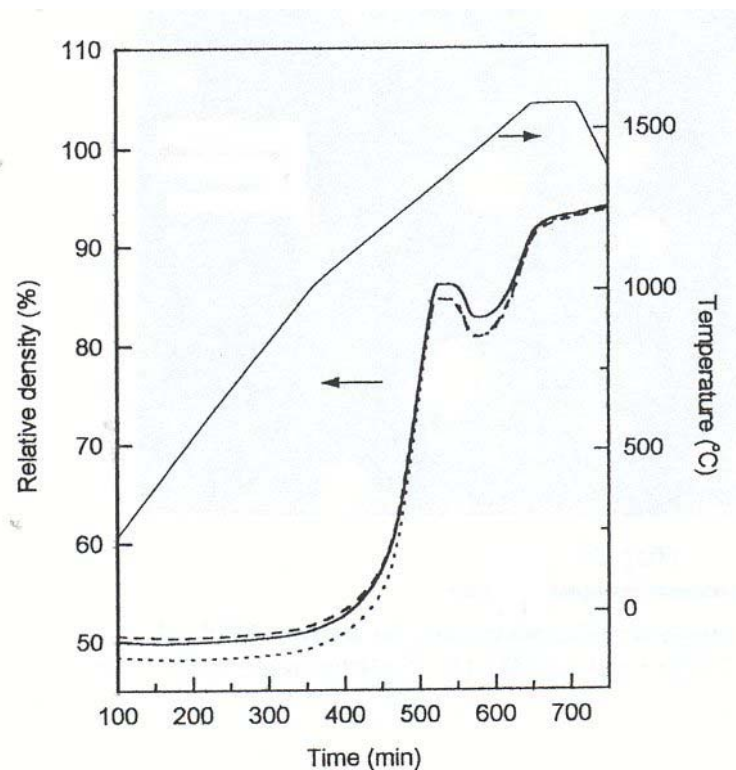
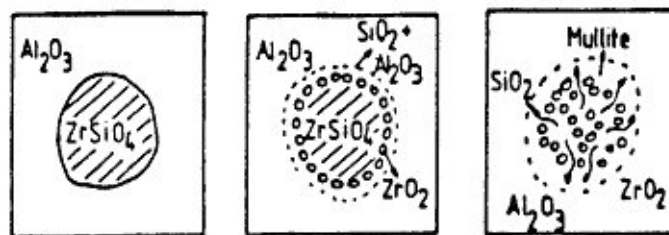


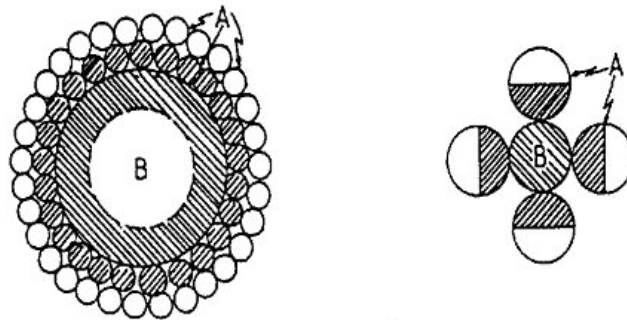
Figure 3 – Effet dilatant de la mullitisation à partir d'alumine et de zircon (d'après [YAR01])

Schéma réactionnel

Le processus intervenant lors du frittage-réaction de poudres d'alumine et de zircon se décompose en deux étapes successives: la décomposition du zircon en zircone et silice amorphe, et la formation lente de mullite [LER88]. La décomposition du zircon est une condition sine qua non de la mullitisation car elle est la seule source de silice dans le système : elle doit donc avoir lieu en premier, mais il est possible que les deux réactions se superposent sur un certain intervalle de température [YAR01]. Cette double réaction s'accompagne d'une dilatation volumique de 3 à 5% [LER92, YAR01] qui se reflète sur les courbes de retrait dont un exemple est donné Figure 3.



a)



b)

Figure 4 – Schéma descriptif a) du mécanisme réactionnel et b) de l'influence de la taille des grains d'alumine (A) et de zircon (B) [LER88, LER92]

L'avancée de ces deux étapes est optimale lorsque le zircon et l'alumine de départ ont des tailles de grain voisines, comme l'illustre la Figure 4. Ceci s'explique en considérant que le zircon se dissocie depuis la surface jusqu'au centre du grain, produisant de fines particules de

zircon et de la silice amorphe. La silice migre alors vers l'extérieur du grain pour réagir avec l'alumine, et ce processus continue tant que cette réaction entre alumine et silice a lieu : si le zircon est trop grossier, il n'est pas totalement consommé par la réaction avec les grains d'alumine de son voisinage immédiat. Seuls les grains de zircon et d'alumine directement en contact réagiront rapidement sans nécessiter une diffusion dans les joints de grain alumine-alumine. Un volume important de liquide est produit durant la réaction, permettant la densification rapide du matériau : on peut atteindre 97 à 98% du taux de densification après des temps de cuisson de quelques minutes [LER88]. Il semble qu'il y ait d'abord formation de mullite amorphe (ou de pré-mullite non cristalline), puis cristalline, en palier de frittage vers 1500°C [LER85, YAR01].

Les différentes étapes de la réaction, décomposition et mullitisation, sont favorisées par l'augmentation du temps et de la température de frittage, ce qui apparaît clairement Figure 5. Mais la cuisson à haute température entraîne la formation d'une porosité ouverte (Cf. Figure 6) et un grossissement des grains de mullite [RIN87, LER88]. En effet, la germination et la croissance des grains de mullite a lieu dans la phase silicoaluminatée amorphe formée à l'interface alumine-zircon : la croissance de grain est favorisée par une diminution de viscosité de cette phase amorphe, ce qui se produit lorsque la température augmente [LER88].

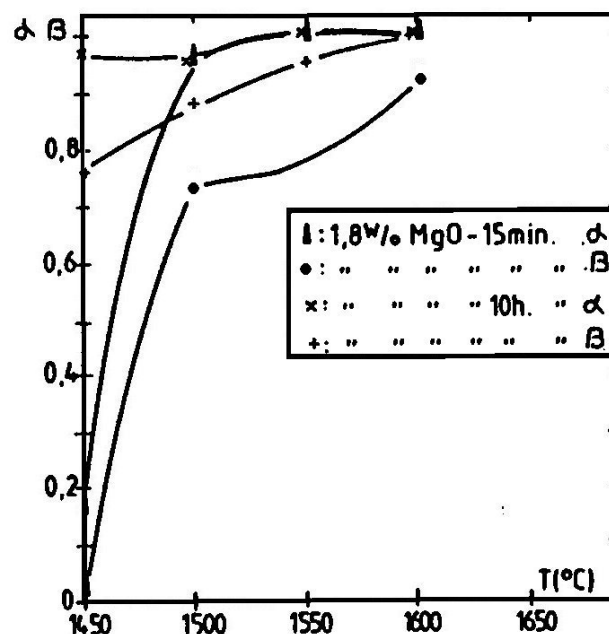


Figure 5 – Influence de la température et du temps sur la dissociation du zircon (α) et la mullitisation (β) dans un mélange alumine-zircon (avec ajouts de magnésie) [LER86]

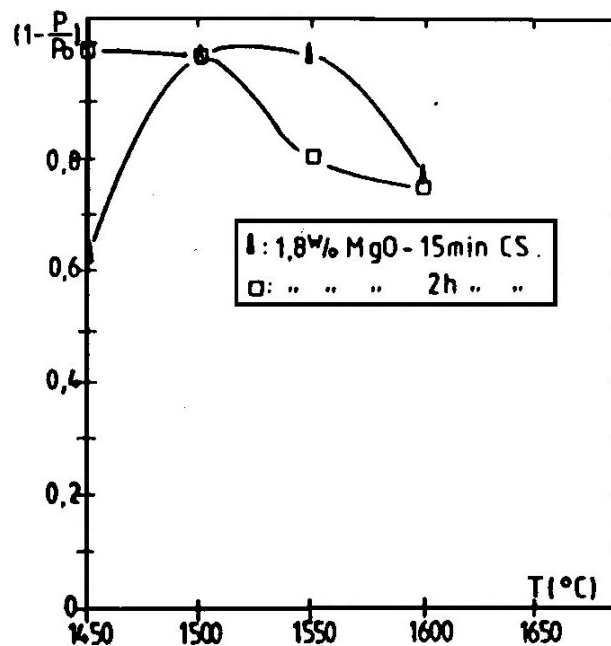


Figure 6 – Phénomène de dédensification à haute température de frittage pour un mélange alumine-zircon (avec ajouts de magnésie) [LER86]

Rôle de la zircone (remarques sur les systèmes alumine-silice avec ou sans zircone)

Quelques études comparatives, sur des systèmes alumine-silice d'une part et des systèmes alumine-silice-zircone d'autre part, montrent que la présence de grains de zircone, provenant de la décomposition du zircon ou non, a plusieurs effets sur le matériau qui le démarquent d'une simple mullite sans ajouts.

Par exemple, comme dans un matériau sans zircone, le problème des phases vitreuses résiduelles résultant d'une mullitisation incomplète via un mécanisme d'interdiffusion se pose : néanmoins, la phase amorphe riche en silice située aux joints de grains souvent observée dans ces matériaux est réduite en présence de zircone, probablement du fait de différences en terme d'énergies interfaciales [PRO83] ou d'un effet catalyseur de la zircone pour la cristallisation de la phase amorphe résiduelle [WAN92].

Un autre effet peut-être plus significatif de la zircone est l'inhibition du grossissement de grain de la matrice mullitique. Ceci est dû au fait que la zircone est présente sous forme de petites particules intra ou intergranulaires : la conséquence de l'existence de grains de zircone aux joints de grains mullitiques est une interaction où l'inclusion exerce une force de rappel sur le joint de grain migrant, limitant ainsi la croissance des grains. Pour se produire, un tel processus nécessite toutefois une concentration minimale en zircone, idéalement lorsque chaque

point triple contient au moins un grain (pratiquement, environ 5%vol. de zircon) [PRO83, HOL89, BOC91, WAN92].

Enfin, il semble qu'en présence de zircon le processus de densification soit favorisé (Cf. Figure 7a) : il n'y a pas d'explication claire de ce phénomène [PRO83, MOY84, HOL89, BOC91, WAN92]. Certains auteurs notent également une accélération de la mullitisation [HOL89, BOC91] (Cf. Figure 7b).

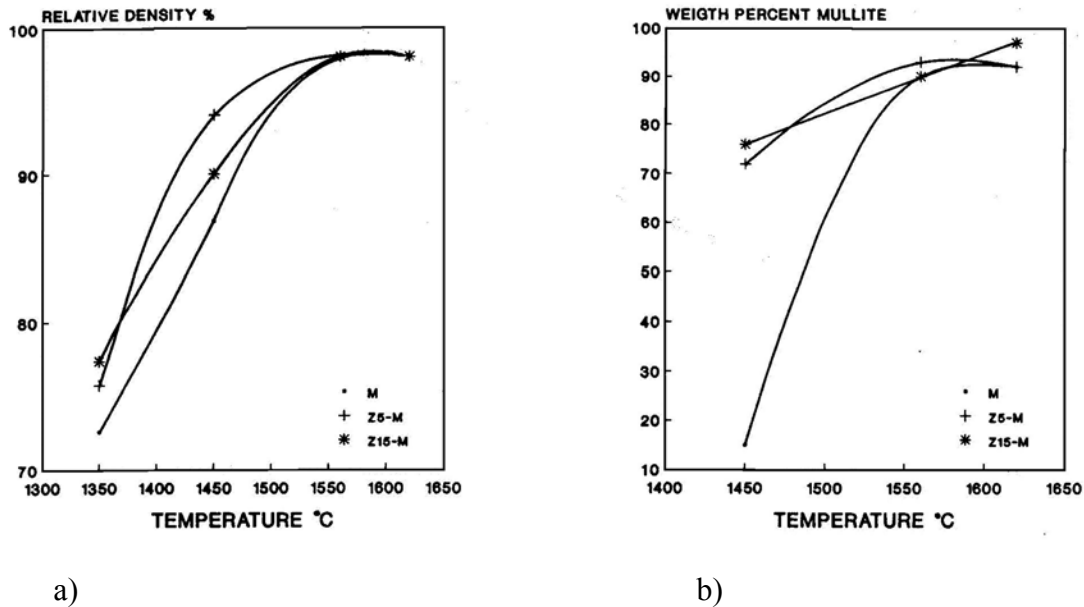


Figure 7 - Effet d'ajouts de zircon sur a) la densification et b) la mullitisation d'un mélange alumine-silice (M=composition mullitique, Z5-M=M+5%pds zircon, Z15-M=M+15%pds zircon) [BOC91]

Effet des impuretés (retour au système alumine-zircon)

Le rôle des impuretés, ou tout du moins de certaines, vis-à-vis de la mullitisation a énormément été étudié dans ce système. Du fait de la température assez élevée à laquelle se produit la réaction, de nombreux auteurs ont testé l'influence des impuretés fondantes classiques du système alumine-silice (MgO, CaO, TiO₂) en les ajoutant volontairement aux matériaux de départ dans le but d'abaisser cette température de mullitisation.

Pour ces trois types d'ajouts oxydes, le résultat escompté est obtenu : la température de réaction est diminuée et la densification est favorisée du fait de la formation d'une phase liquide transitoire ou permanente à basse température pour la composition eutectique du système alumine-silice-ajout. La présence de ce liquide a bien sûr des inconvénients, communs aux trois ajouts étudiés : grossissement des grains de mullite en environnement liquide de faible viscosité, d'autant plus favorisé que la quantité d'ajout est grande, et persistance d'une phase vitreuse aux

jointes de grains après refroidissement, ce qui affecte les propriétés finales du matériau. Au-delà de ces effets généraux communs, chaque type d'ajout a une influence spécifique sur la réaction.

Ajouter du MgO conduit à l'apparition d'un spinelle $MgAl_2O_4$ par réaction en phase solide entre l'alumine et la magnésie, en-deçà de 1350°C : une partie de ce spinelle peut participer à la phase liquide qui va se former, mais des grains peuvent subsister dans la microstructure finale [LER85, MIR85]. Le liquide transitoire n'apparaît que vers $1400-1425^\circ\text{C}$ [MIR85]. Dès cette température, la réaction peut se produire et la dissociation du zircon précède la mullitisation. L'augmentation du taux de MgO permet de diminuer la porosité [LER85, LER88] (Cf. Figure 8) et accroître l'étendue de la double réaction [LER85, MIR85, LER86], mais trop de MgO ($>2\%$ pds) déplace la composition dans le domaine de cristallisation préférentielle de l'alumine [LER86, LER88]. La conséquence en est l'inhibition de la mullitisation, puisque la mullite n'est plus la phase secondaire prévue par le diagramme quaternaire $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2-MgO$: au-delà de 1450°C , la mullite se dissout dans le liquide et l'alumine apparaît [MIR85]. La Figure 9 montre cet effet « mixte » de l'ajout de MgO sur la double réaction et en particulier la mullitisation.

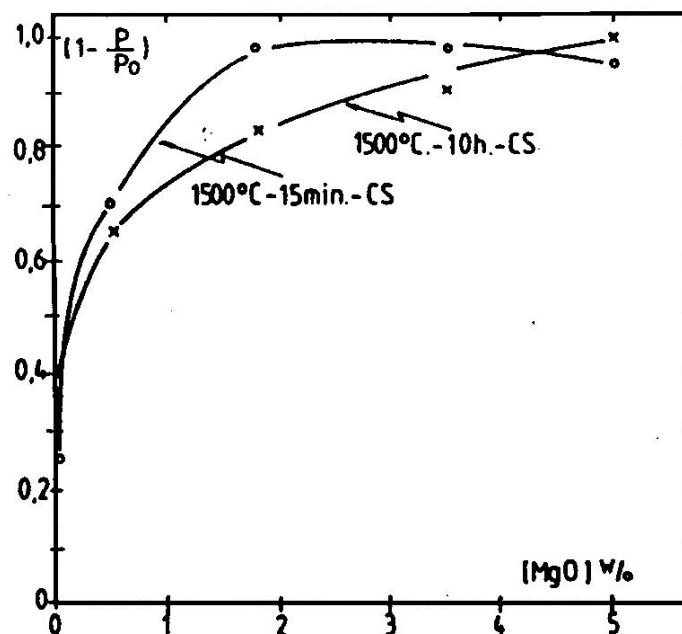


Figure 8 – Effet d'ajouts de magnésie sur la densification du mélange alumine-zircon [LER86]

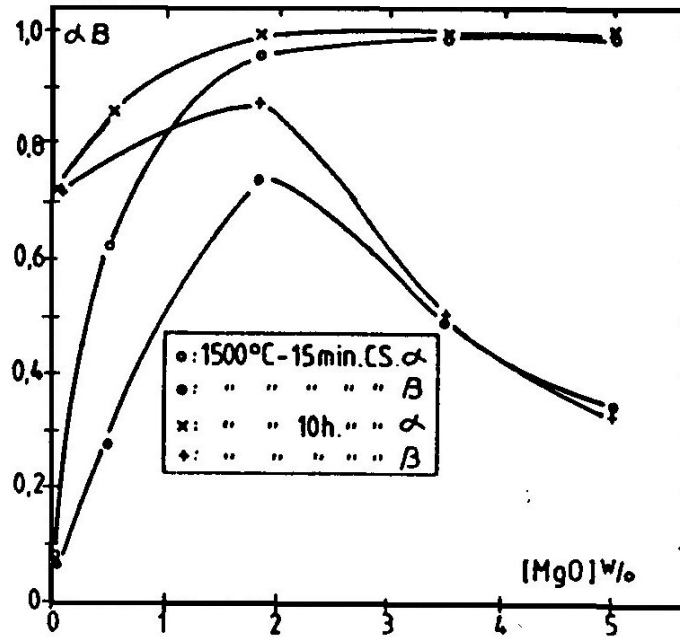


Figure 9 – Effet d'ajouts de magnésie sur la décomposition du zircon (α) et la mullitisation (β) dans un mélange alumine-zircon [LER86]

Lorsque l'on ajoute du CaO au système [PEN85], l'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ se forme vers 1200°C alors que le zircon commence à se décomposer. La coexistence de l'anorthite, du zircon et de la zircone suggère qu'un liquide transitoire peut apparaître à la température du point invariant $\text{ZrO}_2\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-ZrSiO}_4\text{-CaSiO}_3$ ($\sim 1200^\circ\text{C}$) : le retrait commence d'ailleurs à peu près à cette température, vraisemblablement grâce à ce liquide qui vient assister le phénomène de réarrangement des grains. Cette situation hors équilibre évolue avec l'apparition de la mullite et atteint l'équilibre anorthite-mullite-zircone à 1440°C . Plus haut en température, l'anorthite disparaît et un liquide permanent qui facilite fortement la densification se forme dans le système en petite quantité. Comme pour MgO, trop de CaO ($>4\%$ pds) dans le système déplace l'équilibre vers la recristallisation de l'alumine et est donc néfaste à la mullitisation.

En présence de TiO_2 , le titanate de zirconium ZrTiO_4 apparaît dès 1350°C , ainsi que la mullite : ceci signifie que l'influence première du TiO_2 est de diminuer la température de dissociation du zircon et est lié à la formation du liquide transitoire $\text{ZrTiO}_4\text{-mullite-zircon-silice}$ qui correspond au point invariant le plus bas du système quaternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$. Malgré cet eutectique assez bas, l'équilibre final n'est atteint que bien plus haut en température ou après un long maintien (ex : 67h à 1425°C). Ici, dissociation du zircon et mullitisation se produisent simultanément [MEL85]. Plus l'on ajoute de TiO_2 , plus la réaction est exacerbée [LER85, MEL85] : néanmoins, comme pour MgO et CaO, au-delà d'une certaine quantité d'ajout ($>6,8\%$ pds), la mullitisation n'est plus favorisée et l'on observe la formation de

titanate d'aluminium Al_2TiO_5 [LER85, MEL89]. En plus de cette réaction, une partie du TiO_2 est consommée par un passage en solution solide dans la mullite et surtout dans la zirconite [RIN86, MEL89]. Petite différence avec les autres ajouts, la phase vitreuse résiduelle persistant après frittage est ici réduite car celle-ci a tendance à recristalliser en titanate d'aluminium [LER85].

II.2. MULLITISATION A PARTIR DE GELS

L'utilisation de gels aluminosilicatés n'a bien entendu pas été la première technique de fabrication de mullite par frittage-réaction. Par contre, les gels ont été beaucoup employés par les chercheurs pour leur réactivité élevée, les hautes températures de réaction étant l'inconvénient majeur des techniques classiques (Cf. II.1), et également dans un souci de simplification de systèmes complexes où la multiplication des paramètres rendait l'étude de la mullitisation difficile : les travaux sur la série de réaction conduisant de la kaolinite à la mullite (Cf. II.3), ou sur les systèmes multioxydes en général (Cf. II.4 et II.5), sur lesquels nous reviendrons plus loin, sont une bonne illustration de ces difficultés. C'est donc pour leur simplicité – relative - que nous commencerons par les gels.

Bien vite, les investigateurs qui se sont penchés sur ce procédé ont constaté qu'il fallait distinguer deux types de gels aluminosilicatés. En effet, les études révèlent que la formation de mullite est fortement influencée par le degré de mélange des atomes d'aluminium et de silicium contenus dans le matériau de départ.

II.2.1. Gels monophasés

Les gels dits monophasés sont généralement préparés à partir de nitrate d'aluminium nanohydraté ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et de tétraéthoxysilane ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), en solution dans l'éthanol absolu. Il en résulte un degré de mélange très important puisque, après hydrolyse et polymérisation, le gel est homogène au niveau atomique : on peut par exemple y trouver des liaisons du type Al-O-Si dans lesquelles les ions Al^{3+} et Si^{4+} sont très proches.

Schéma réactionnel

Lorsque l'on chauffe le gel, celui-ci reste amorphe jusqu'à la formation de la mullite qui intervient vers 990°C , cette température variant légèrement ($985\text{-}1100^\circ\text{C}$) selon les auteurs [PAS87, LOW88, OKA88, HYA90, LI90, SAR94]. La réaction est marquée par un pic aigu et fortement exothermique en analyse thermique différentielle (voir courbe 2A sur la Figure 10). Le déroulement exact des événements physico-chimiques à cette température a toujours été sujet à controverse. Concernant les phases en présence, des mesures de diffraction des rayons X

conduisent certains auteurs à attribuer clairement le pic exothermique à l'apparition de mullite [PAS87, OKA88, LI90], tandis que d'autres observent également une phase spinelle aluminosilicatée [LOW88] qui coexiste avec la mullite : pour Hyatt et Bansal [HYA94], cette spinelle est métastable et cristallise en premier, puis il disparaît en formant la mullite par réaction avec la silice ; pour Saruhan et coll [SAR94], il s'agit de l'alumine- γ (structure spinelle lacunaire). Les mécanismes mis en jeu ne sont pas clairs non plus et souvent à peine évoqués : Pask [PAS87] parle d'un réarrangement des atomes du gel conduisant à la mullite, Li [LI90] soutient qu'il s'agit d'une transformation contrôlée par la germination, la croissance des cristaux mullitiques étant limitée par la taille initiale des particules du gel.

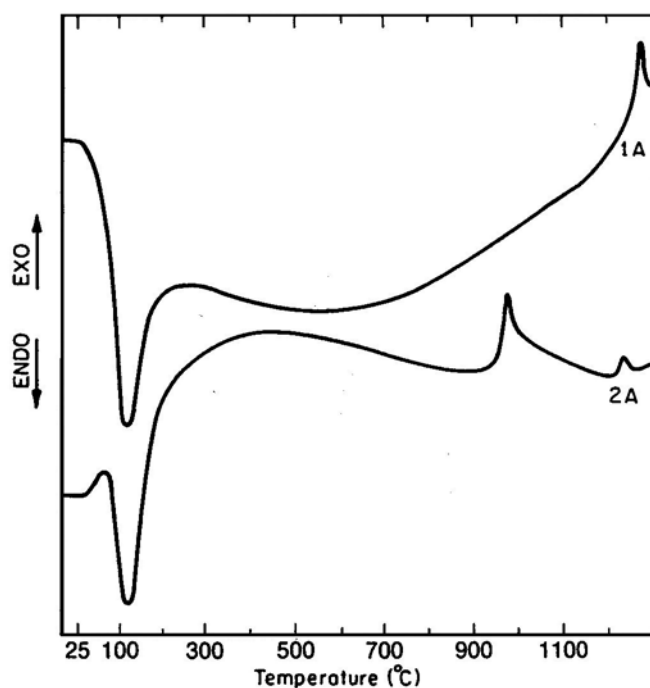


Figure 10 – Courbes d'ATD pour un gel monophasé (2A) ou biphasé (1A) [PAS87]

Si l'on augmente encore la température, la conversion du gel en mullite se poursuit : elle est relativement lente et ne s'achève qu'à des températures voisines de 1400°C. Là encore, les phénomènes mis en jeu varient selon les auteurs et découlent des diverses observations décrites au paragraphe précédent. Ceux qui avaient vu la seule cristallisation de mullite vers 990°C affirment que la réaction se poursuit, après une germination instantanée, uniquement par croissance des cristaux aux dépens de la phase amorphe qui les entoure. Ceux qui observaient une spinelle voient également la transformation de cette spinelle en mullite (2:1) se poursuivre progressivement du fait des similitudes en termes de composition et de structure entre ces deux phases [LOW88] ou intervenir brusquement à 1250°C [HYA94]. Enfin, certains observent une

seconde phase de cristallisation de mullite à 1250°C [OKA88, SAR94], en général marquée en ATD par un pic exothermique bien plus petit que celui associé à la réaction à 990°C, comme cela apparaît sur la courbe 2A de la Figure 10.

Saruhan [SAR94] corrèle clairement mullitisation et inhibition du retrait, comme le montre la Figure 11 sur laquelle les deux brusques ralentissements de retrait observés sont associés à des phases de mullitisation intense.

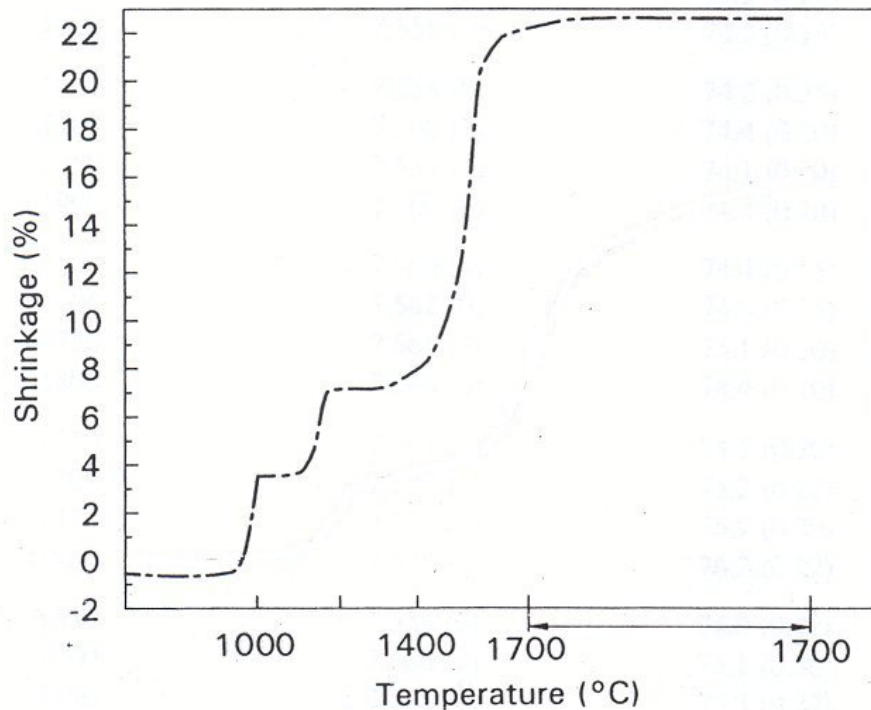


Figure 11 – Effet des deux phases de mullitisation sur le retrait d'un gel monophasé (d'après [SAR94])

Composition et structure de la mullite

La composition de la mullite varie avec la température tout au long du traitement thermique. La plupart des auteurs s'accordent sur le fait que la mullite formée initialement est riche en alumine (65 à 75%mol, proche de la stoechiométrie 2:1), puis que sa composition évolue graduellement vers la stoechiométrie 3:2 (59 à 65%mol). Certains remarquent qu'au-delà de 1400°C ce processus s'inverse et que la mullite s'enrichit à nouveau en alumine [OKA88, SAR94]: ceci est tout à fait en accord avec le diagramme d'équilibre dans lequel le domaine de solution solide de la mullite s'incurve vers les fortes teneurs en alumine à haute température.

La microstructure obtenue après frittage à haute température est constituée de grains équiaxes de quelques micromètres de diamètre, de composition 3:2, sans aucune trace de phase secondaire [PAS87]. Ce résultat est néanmoins à manier avec précaution. Li [LI90] fait

justement remarquer que si la composition de la mullite s'enrichit en alumine à haute température, il doit être possible d'obtenir une microstructure de grains allongés car ces grains croissent nécessairement dans une phase secondaire riche en silice et amorphe. Plus récemment, Saruhan [SAR94] observe une microstructure mixte de grains équiaxes et allongés: il l'explique par le fait que peu de germes apparaissent à 990°C qui croissent dans la phase amorphe coexistante, produisant des grains allongés, puis que de nouveaux germes mullitiques formés par réaction entre cette phase amorphe et de l'alumine- γ apparue avec la première mullite donnent naissance au développement d'une matrice cristalline plus fine vers 1250°C. Il semble donc possible de faire varier la microstructure d'un point de vue morphologique en modifiant le cycle de frittage et en jouant ainsi sur l'existence de différentes zones stables et métastables dans le diagramme alumine-silice pour un mélange de composition globale de stoechiométrie 3:2. Une illustration de ceci est présentée sur la Figure 12 (page 24).

II.2.2. Gels biphasés

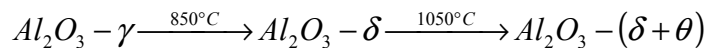
Les gels dits biphasés sont en général préparés à partir de boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$) dispersée dans un mélange eau-acide nitrique et d'une solution de tétraéthoxysilane dans l'éthanol absolu. Il existe un certain nombre de variantes mais le fond du procédé reste le même. Ici, et c'est ce qui fait la différence avec les gels monophasés, la boehmite est préalablement dispersée, puis l'on ajoute la solution riche en silice : on obtient alors au final un gel constitué de particules ou de clusters de boehmite de quelques nanomètres de diamètre entourées de silice, ce qui signifie que le degré de mélange est moindre que dans le cas d'un gel monophasé, l'échelle de l'homogénéité étant ici de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

Schéma réactionnel

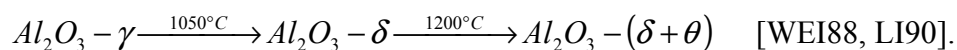
Lorsque le gel est chauffé, la mullitisation, marquée par un pic exothermique en ATD (voir la courbe 1A de la Figure 10 page 20), commence entre 1200 et 1350°C, la température étant fonction du degré de mélange du gel utilisé. En effet, de ce degré de mélange vont dépendre les distances de diffusion qui, comme nous le verrons un peu plus loin, vont jouer un rôle puisqu'ici le gel n'est pas homogène au niveau atomique. Concernant le déroulement de la réaction, on a cru tout d'abord que des particules de spinelle se formaient, puis que la mullite apparaissait aux interfaces entre cette spinelle et la silice amorphe avant de croître par interdiffusion chimique [PAS87]. Nous retrouvons ici le "problème de la spinelle" déjà rencontré avec les gels monophasés : nous le constaterons tout au long de ce chapitre, cette question de la présence ou non d'une spinelle comme phase intermédiaire de la réaction et de la confusion entre spinelle

aluminosilicatée et alumine- γ est une constante des études sur la mullitisation, ceci quels que soient les matériaux de départ. Quoi qu'il en soit, fermons cette brève parenthèse pour dire qu'aujourd'hui les auteurs s'accordent sur le fait que les constituants du gel biphasé, boehmite et silice, se comportent indépendamment jusqu'à la formation de mullite par réaction entre les deux à haute température [WEI88, HYA90, SUN91, WAN96].

La boehmite commence par se déshydrater pour donner l'alumine- γ vers 400-450°C. Celle-ci commence à se transformer en phase δ vers 950-1050°C, puis les alumines δ et θ coexistent à partir de 1150-1200°C [WEI88, HYA90]: quelques divergences subsistent quant aux températures exactes des transitions, mais la succession de phases précitée est généralement admise. Les températures diffèrent de celles prévues théoriquement pour les transitions de l'alumine. Ceci est dû à la présence de la silice amorphe qui vient retarder ces transitions. La séquence de transformations est, pour l'alumine pure



et devient en présence de silice amorphe



La mullite se forme ensuite par réaction entre les alumines de transition et la silice amorphe. Le mécanisme exact de la réaction a été mis en évidence par Sundaresan et Aksay [SUN91]. Lorsque l'on chauffe le gel (ou qu'on le maintient à température de mullitisation), les particules d'alumine se dissolvent dans la silice amorphe. Lorsque l'on atteint une concentration critique d'alumine dans la phase amorphe, des noyaux de mullite se forment et croissent, ce qui diminue la concentration d'alumine dans la silice. La croissance de la mullite se poursuit à une vitesse gouvernée par la vitesse de dissolution de l'alumine dans la phase amorphe et d'autres processus comme le mûrissement d'Ostwald. La concentration en alumine n'atteint plus jamais le seuil critique de germination et par conséquent il n'y a pas formation ultérieure de nouveaux noyaux mullitiques. Un tel mécanisme permet en particulier d'expliquer la fourchette 1200-1350°C obtenue en comparant les températures de mullitisation des différentes publications sur le sujet. Dans la mesure où la dissolution de l'alumine est le processus limitant la cinétique de la réaction car la mullite ne germe qu'à partir d'une concentration critique d'alumine dans la phase amorphe, on peut aisément imaginer que la taille de l'alumine va déterminer la vitesse de mullitisation: plus l'alumine sera fine, plus sa solubilité sera élevée et plus la mullite pourra germer à basse température. La température à laquelle la conversion en mullite s'achève est donc également variable.

Composition et structure de la mullite

Comme dans les gels monophasés, la mullite est initialement riche en alumine puis évolue vers la composition stoechiométrique 3:2. Là aussi, le processus s'inverse à haute température [YU00].

Concernant la morphologie des grains de mullite, gardons en mémoire les avertissements de Li (Cf. II.2.1) qui rappelle qu'il n'est pas forcément justifié de s'attendre à une microstructure à grains allongés, ce qui paraîtrait pourtant logique au vu du mécanisme de mullitisation: de nombreux paramètres, notamment au niveau des procédés d'élaboration des gels et de frittage, peuvent également jouer un rôle dans la formation de la microstructure finale, que les gels employés soient stoechiométriques [LI90] ou non [LI91]. La Figure 12 montre un exemple où, à haute température, la microstructure obtenue pour un gel biphasé est constituée de grains équiaxes (et non allongés) et est bien plus homogène que pour un gel monophasé.

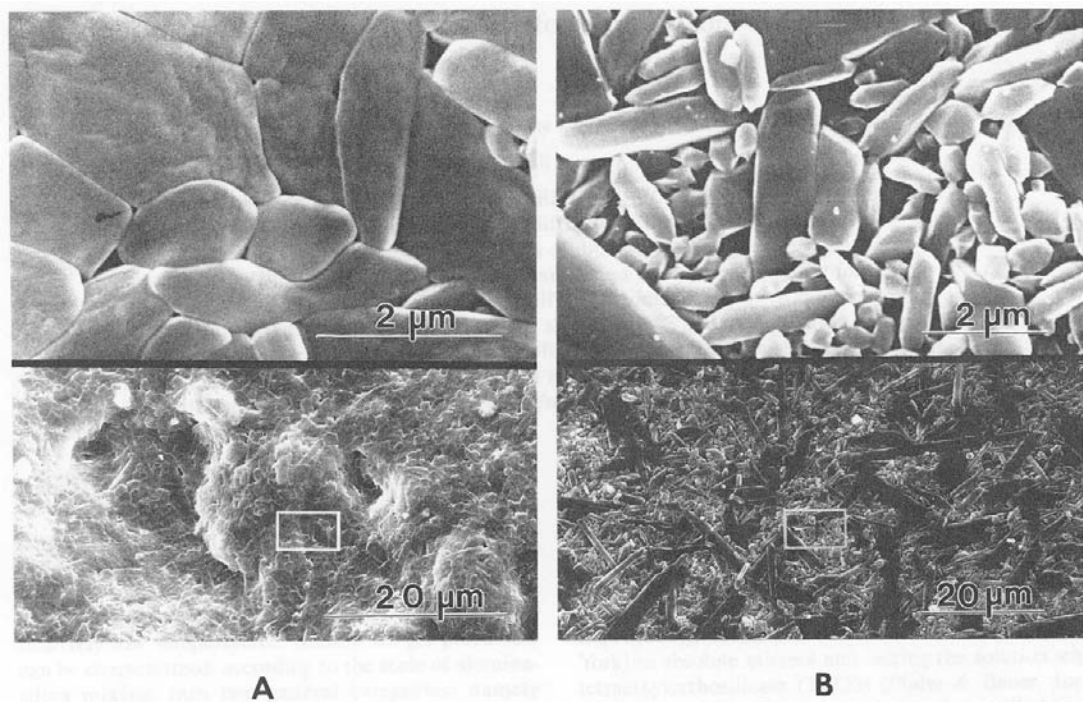


Figure 12 – Microstructures obtenues pour un gel (A) biphasé (3h à 1500°C) ou (B) monophasé (2h à 1600°C) [LI90]

II.3. MULLITISATION A PARTIR DE LA KAOLINITE

La kaolinite est le constituant majoritaire des kaolins, les argiles les plus réfractaires (Cf. Chapitre 3). Lorsqu'elle est chauffée, elle subit une succession de transformations aboutissant à la cristallisation de mullite. Si l'évolution thermique des argiles est étudiée depuis la fin du

XIX^{ème} siècle, pour la plupart des chercheurs le travail de référence est celui de Brindley et Nakahira [BRI59], pionniers de la compréhension de la série de réactions conduisant de la kaolinite à la mullite. Nous commencerons donc par rappeler leurs principaux résultats avant d'aborder les apports des études plus récentes.

II.3.1. La série de réactions kaolinite-mullite selon Brindley et Nakahira [BRI59]

L'essentiel du travail de ces deux chercheurs a été d'apporter une cohérence structurale à la succession des phases impliquées dans l'évolution thermique de la kaolinite, déjà plus ou moins mise en évidence d'un point de vue purement chimique (réactions). Ceci les a amenés à discuter la nature des phases intermédiaires de la série réactionnelle et à en proposer une nouvelle interprétation. Nous laisserons de côté les détails de l'étude structurale pour nous attarder sur la nature des phases présentes au cours de la réaction et les mécanismes de transformation mis en jeu.

Lorsque l'on chauffe la kaolinite, le premier événement thermique qui survient est un pic d'ATD large et endothermique, vers 500°C: il est provoqué par la déshydroxylation du kaolin et la formation du métakaolin. Puis, aux environs de 925°C a lieu une brusque réaction exothermique: une réorganisation structurale du métakaolin se produit qui donne une phase cubique de type spinelle et libère de la silice (environ un quart de la quantité contenue dans le métakaolin). Contrairement aux chercheurs qui les ont précédé, Brindley et Nakahira pensent que la phase formée ici est une spinelle aluminosilicatée et non l'alumine- γ : leur justification repose sur des mesures de paramètres de maille et un raisonnement faisant appel à la nécessité d'avoir une spinelle Al-Si plutôt que de l'alumine- γ pour assurer une continuité structurale tout au long de la séquence réactionnelle. De la même façon, introduire cette spinelle permet de maintenir une autre continuité au niveau, cette fois, de la libération de silice: celle-ci se fait petit à petit tout au long du processus réactionnel. Un second phénomène exothermique, vers 1050-1100°C, est associé à la transformation de la structure spinelle en mullite, avec une libération supplémentaire de silice: cette dernière apparaît progressivement en diffraction des rayons X sous forme de cristobalite. Plus haut en température, entre 1200 et 1400°C, cristobalite et mullite se développent et apparaissent de manière plus évidente aux rayons X: le paramètre de maille de la mullite, incertain à plus basse température, correspond à la composition 3:2.

Cette interprétation de la séquence de réactions conduisant de la kaolinite à la mullite a servi de base à tous les chercheurs qui ont succédé à Brindley et Nakahira. L'essentiel des discussions a, nous allons le voir, principalement tourné autour de ce fameux spinelle, un problème qui a torturé les méninges des céramistes pendant près d'un siècle.

II.3.2. Contributions récentes

Nous choisissons de nous attarder ici sur quelques travaux des quinze à vingt dernières années, en laissant de côté les années 1960 à 1985, les incertitudes restant sensiblement les mêmes aujourd'hui.

Le problème de la spinelle

Tous les chercheurs s'accordent sur le fait qu'un événement exothermique très brutal se produit à 980°C environ, facilement mis en évidence par des mesures d'ATD. Par contre, la controverse va bon train sur les détails de la réaction à l'origine de cet exotherme et notamment sur la nature et le rôle exact des produits de cette réaction.

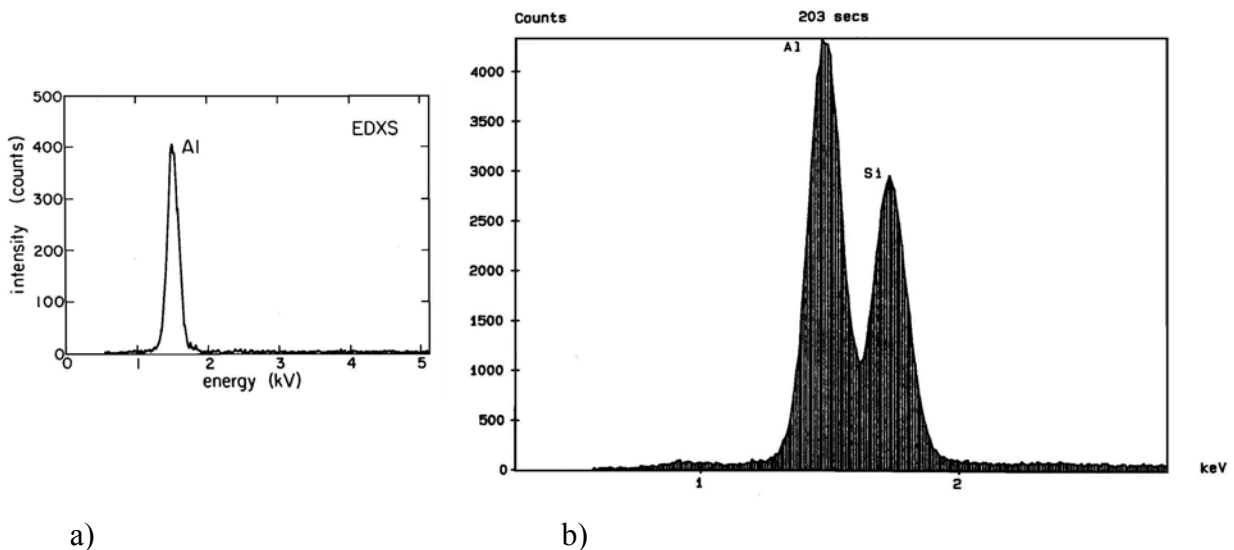


Figure 13 – Exemples de spectres EDX obtenus par différentes équipes pour des cristaux de spinelle (dans a) [SON87] et b) [SRI90])

Généralement, les observations corrélient ce pic exothermique avec la cristallisation simultanée de deux phases, la mullite et une phase cubique: cette réaction libère une grande quantité de silice amorphe. Il subsiste néanmoins un désaccord sur la nature de la spinelle que les auteurs ont cherché à identifier par diverses méthodes allant de l'extraction chimique de la silice amorphe à des techniques de pointe comme la résonance magnétique nucléaire: pour certains, cette spinelle est l'alumine- γ [BRO85], parfois avec une faible quantité de silice (<8%pds) en substitution [OKA86], pour d'autres il s'agit d'une spinelle Al-Si [SAN88] dont la composition peut être très proche de celle de la mullite [SRI90]. Ceci est illustré par la Figure 13. Concernant la nature exacte de cette phase, beaucoup considèrent désormais que tant l'alumine- γ qu'une spinelle Al-Si peuvent se former, voire éventuellement les deux en même temps. Quoi qu'il en

soit cette spinelle est toujours une phase transitoire : elle ne fait jamais partie des phases existant après frittage car elle se décompose ou se transforme directement en mullite autour de 1200°C maximum. Un extrait de travaux concernant l'effet de la rampe de montée en température sur la succession des phases formées lors de la réaction est donné à titre d'exemple Figure 14.

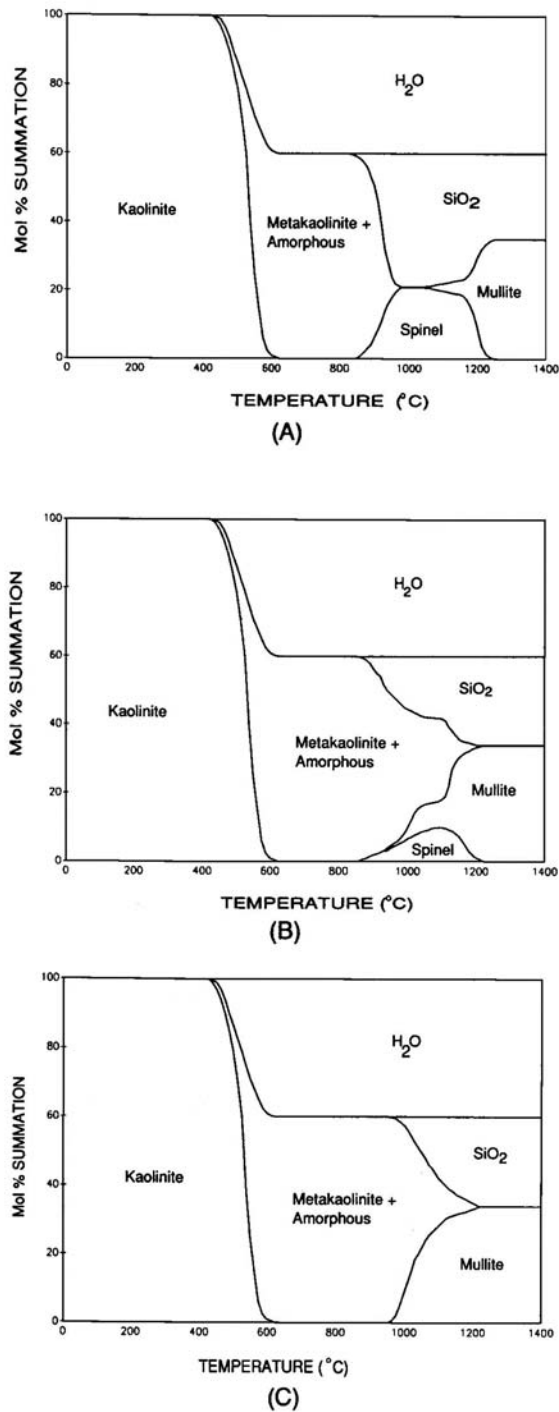


Figure 14 – Cartes schématiques des quantités de chaque phases à masse totale constante en fonction de la température pour : A) une rampe de chauffe très faible, B) une rampe normale et C) une rampe très forte (l'eau part sous forme de vapeur) [PAS91]

La mullitisation

Comme nous l'avons vu un peu plus haut, on considère en général que la mullite apparaît en même temps que la spinelle à 980°C. Du fait de la structure du cristal de kaolinite, composé de couches $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{2+}$ (Cf. Chapitre 3), les ions Si^{4+} et Al^{3+} sont placés de façon séquentielle sur l'axe c : c'est ce qui explique que l'on retrouve ici une température de mullitisation basse, très proche de celle obtenue avec les gels monophasés. Le développement de la mullite est, semble-t-il, ralenti en présence de spinelle : en effet, la mullite présente au départ est sous forme de noyaux faiblement cristallisés qui doivent attendre la disparition progressive de la spinelle pour se développer, vraisemblablement parce que ces deux phases étant très proches elles ont certainement des mécanismes de croissance concurrents (par exemple vis à vis de l'apport en Al et/ou Si) [PAS91, LEE99]. Cette disparition est plus ou moins rapide selon les auteurs : pour certains, la spinelle se combine très rapidement avec la silice libre et la mullite apparaît clairement en DRX dès 1000-1050°C [BRO85, OKA86, SAN88, SRI90], puis son développement complet, notamment sa croissance sous forme d'aiguilles, ne démarre réellement pleinement que vers 1150-1200°C ; pour d'autres, il faut attendre 1150-1250°C pour réellement voir une mullite correctement cristallisée [CHA91, LEE99, CHE00a]. Ces écarts sont certainement dus à la sensibilité de la réaction aux matériaux de départ et au procédé, telle que la décrivent certains chercheurs (Cf. Le problème de la spinelle). D'autres interprétations peuvent également expliquer les difficultés de compréhension de cette séquence réactionnelle : certains suggèrent par exemple qu'il puisse en fait y avoir deux processus concomitants de mullitisation à partir de la kaolinite [PAS91, CHA91] : l'un serait une réaction de transformation structurale polymorphe et l'autre un phénomène de nucléation dans une phase aluminosilicate amorphe.

Le développement significatif de la mullite, qui se produit dans tous les cas vers 1250°C, donne lieu à un second exotherme. Cette réaction s'accompagne ou est suivie de la cristallisation de la silice amorphe en excès sous forme de cristobalite, qui peut donner lieu à un troisième exotherme. Mullite et cristobalite sont ainsi les deux phases d'équilibre obtenues lors du frittage de la kaolinite. Un exemple d'évolution thermique d'un kaolin est donné Figure 15 où le schéma réactionnel décrit dans les paragraphes qui précèdent est résumé au travers de diffractogrammes X.

Enfin, similitude avec la mullitisation à partir de gels (Cf. II.2), il semble qu'ici la première mullite formée soit riche en alumine [LEE99], probablement issue de régions dans lesquelles la silice ne s'est pas encore totalement séparée [BRO85]. Sa composition évolue ensuite vers la stoechiométrie 3:2 à mesure que le matériau est chauffé, comme le montre la Figure 16.

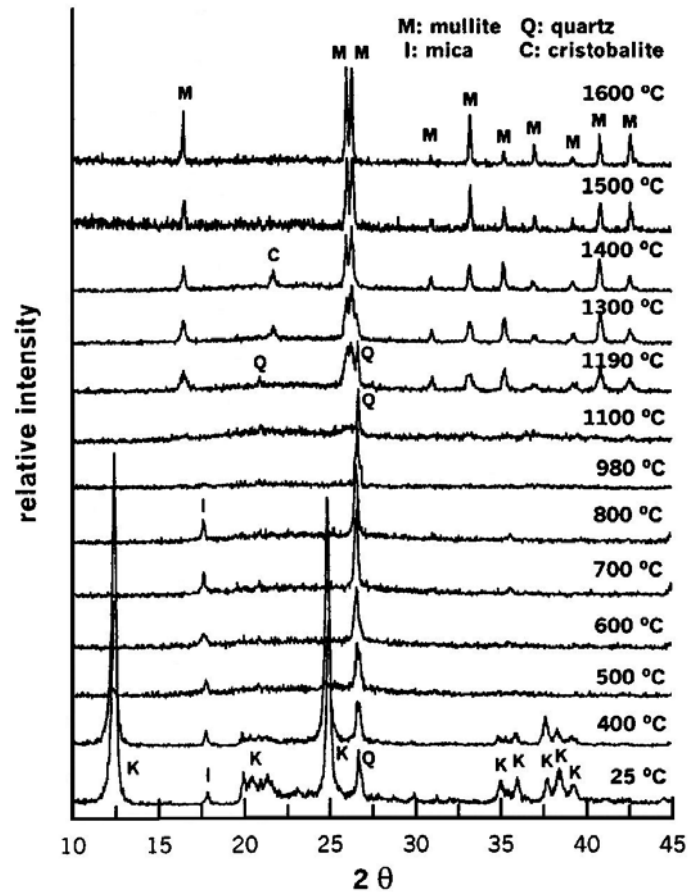


Figure 15 – Evolution thermique d'un kaolin contenant du quartz et du mica comme impuretés principales : il faut attendre 1100°C pour voir l'amorce diffuse des premiers pics de mullite [CHE00a]

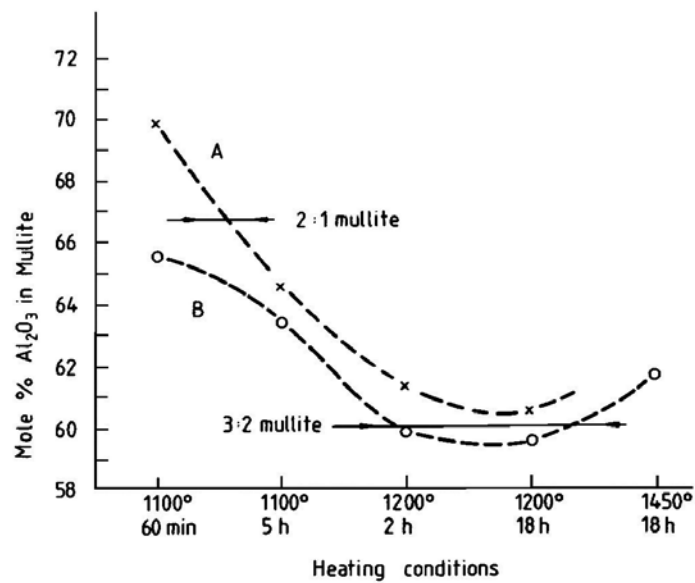


Figure 16 – Evolution de la composition de la mullite issue de la kaolinite avec la température [BRO85]

Effet des impuretés

Toute impureté présente dans le système peut essentiellement jouer un rôle en affectant la composition et les propriétés du liquide formé entre les grains. Ceci signifie que ces impuretés ont à priori un effet bien plus visible sur le comportement du matériau après apparition du liquide que sur les réactions en phase solide. Autrement dit, dans le cas précis de la kaolinite, les réactions relatives au premier pic exothermique doivent être bien moins sensibles à la présence d'impuretés que celles qui suivent (second et/ou troisième pic exothermique). Prenons deux exemples tirés de [JOH82] et apparaissant Figure 17 pour illustrer notre propos.

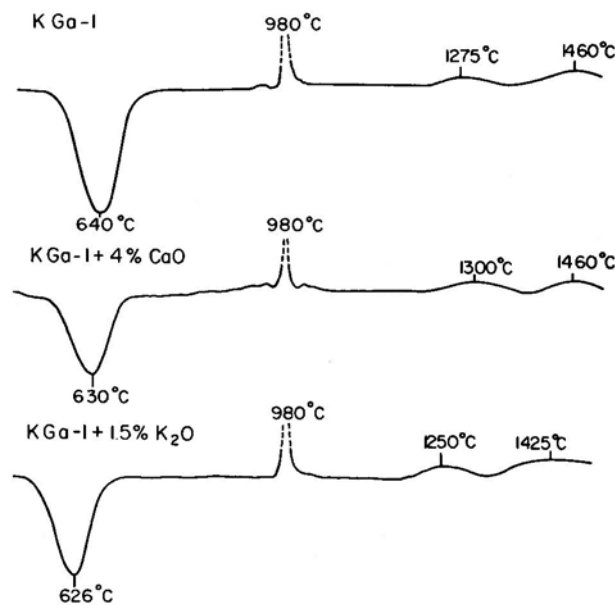


Figure 17 – Courbes d'ATD d'une kaolinite pure ou avec ajouts de CaO ou de K₂O [JOH82]

Dans le cas où du K₂O est ajouté, celui-ci peut s'introduire, après décomposition du métakaolin, dans la silice amorphe libérée. Un liquide à fort taux de K₂O se forme, qui va accélérer la croissance de la mullite et donc décaler le second pic exothermique vers les basses températures, du fait de l'existence d'un eutectique à 985°C dans le système Al₂O₃-SiO₂-K₂O. Si l'on ajoute du CaO, on obtient l'effet inverse car l'eutectique du système Al₂O₃-SiO₂-CaO est situé à 1340°C. L'amplitude de ces déplacements en température du second pic exothermique dépend bien entendu de la quantité d'impuretés présentes dans le système mais aussi de la cristallinité de la kaolinite : l'effet des ajouts est moins marqué pour une kaolinite désordonnée. De plus, la présence d'une quantité suffisante de K₂O ou CaO va accélérer la cristallisation et la croissance de la cristobalite : en d'autres termes, ces impuretés vont également décaler le troisième pic exothermique vers les basses températures jusqu'à éventuellement l'amener à se

confondre avec le second. A plus haute température, la cristobalite est mise en solution, et ce d'autant plus rapidement qu'il y a d'ajouts : si la quantité d'ajouts est suffisante, le temps assez long et/ou la température assez élevée, toute la cristobalite peut se dissoudre et la composition finale est alors mullite + liquide.

II.3.3. Remarques sur les difficultés des investigations dans ce système

Si aujourd'hui le schéma réactionnel avancé par Brindley et Nakahira est toujours discuté et que l'on semble avoir finalement assez peu avancé, ceci est dû à plusieurs facteurs que l'investigateur n'est pas forcément à même de contrôler. Le premier est bien entendu la complexité intrinsèque du système, sensible à de nombreux paramètres, et donc source de bien des contradictions (Cf. II.3.2). Le second, non encore évoqué, est la difficulté pratique à mener des études sur ce matériau, même des caractérisations qui peuvent sembler basiques. Par exemple, trancher entre alumine- γ et spinelle Al-Si avec des techniques classiques comme la diffraction des rayons X est rendu particulièrement ardu du fait de la très petite taille des grains et de leur faible cristallinité : même avec la microscopie électronique en transmission, il n'est pas évident de caractériser des phases microcristallines qui font le plus souvent moins de 10 nm.

II.4. MULLITISATION A PARTIR DE KAOLINITE ET D'ALUMINE

L'idée de départ des études sur ce mélange de matériaux vient simplement du constat que si la kaolinite permet d'obtenir de la mullite après traitement thermique, cette dernière est toujours accompagnée d'une quantité certaine de silice résiduelle (Cf. II.3), puisque la quantité de silice est bien plus importante dans la kaolinite que dans la mullite : ajouter de l'alumine doit permettre, si celle-ci est suffisamment réactive, de consommer la silice en excès pour former un supplément de mullite et de réduire la quantité de phase vitreuse.

II.4.1. La mullitisation

Comme on peut s'y attendre compte-tenu de la remarque d'introduction, le processus de mullitisation va ici se dérouler suivant deux voies distinctes.

Mullitisation primaire

Les premières étapes de la réaction sont sensiblement les mêmes que pour la kaolinite pure : on retrouve les deux principales réactions que sont la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite puis la décomposition de cette dernière. Conséquence de cette décomposition, la mullitisation est observée vers 1150-1300 dans le système kaolinite-alumine. Jusqu'à 1300 voire

1400°C, la quantité d'alumine présente ne varie pas, ce qui suggère qu'elle reste largement inerte vis-à-vis de la formation de mullite. Les cristaux formés ont une distribution en taille assez resserrée et un aspect ratio élevé. Ils sont formés dans ce qui était le grain primaire de kaolinite et sont par conséquent agrégés sur la base des plaquettes de métakaolinite [LIU94a, CHE00b, SAI00]. Par opposition à la mullite qui nécessitera la consommation de l'alumine libre pour se former, cette mullite issue de la kaolinite est dénommée mullite primaire.

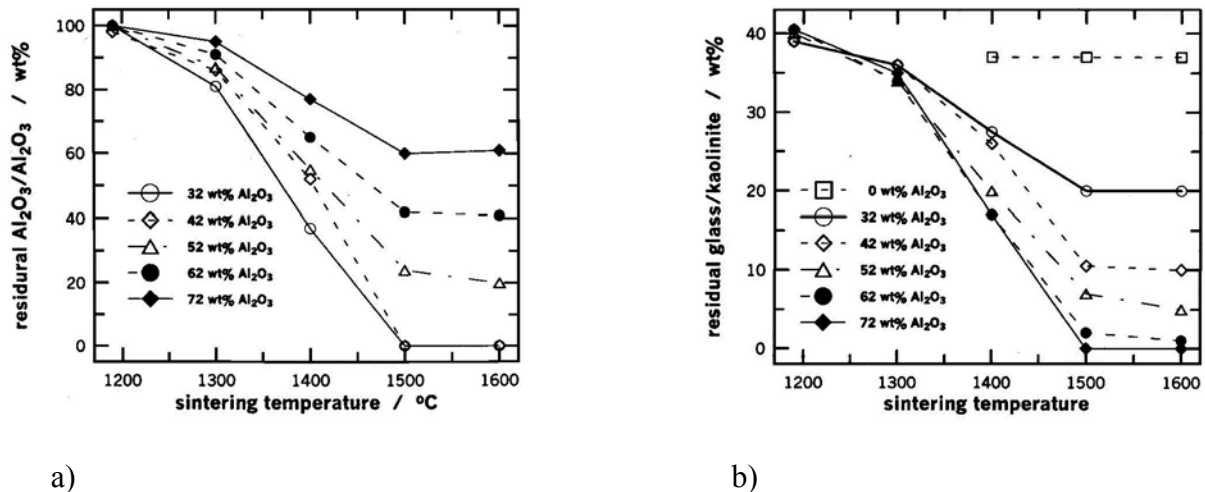


Figure 18 – Evolution des quantités de a) alumine et b) phase vitreuses résiduelles avec la température dans un mélange kaolinite-alumine à différents taux d'alumine [CHE00b]

Mullitisation secondaire

A partir de 1300-1400°C et au-delà, la quantité d'alumine dans le système diminue nettement au profit de celle de mullite. La mullite présente désormais une distribution en taille de grain bimodale. Les plus gros cristaux ont un rapport d'élongement élevé et ne sont autres que les grains de mullite primaire qui ont cru dans la matrice vitreuse riche en silice issue de la décomposition du métakaolin : les plus petits, équiaxes, sont des grains de mullite dite secondaire, formés par réaction entre l'alumine libre et la phase vitreuse [LIU94a, CHE00b, SAI00] qui sont consommées, comme le montre la Figure 18. L'observation des microstructures dans ce domaine de température permet de mettre en évidence, au sein du verre riche en silice, des agrégats vitreux enrichis en alumine dont la composition – variable - peut avoisiner la stoechiométrie 3:2 de la mullite. Ceci indique que l'alumine se dissout dans la phase vitreuse, provoquant la germination de petits cristaux de mullite [LIU94a]. Liu et coll ont également observé des agrégats alumine-mullite-verre ayant l'apparence de couples d'interdiffusion : les calculs effectués montrent que la taille des cristaux de mullite observés dans ces agrégats est tout

à fait compatible avec les équations de diffusivité associées à la formation de mullite secondaire par interdiffusion chimique entre l'alumine et le verre riche en silice. Néanmoins, ils ajoutent que ce mécanisme reste marginal et que seule l'existence de la réaction de dissolution-précipitation dans la phase vitreuse permet d'expliquer la mullitisation secondaire dans son ensemble, notamment en ce qui concerne l'étendue considérable de la réaction, sa vitesse (élevée, mais qui dépend de la taille des grains d'alumine), et la morphologie prismatique des grains formés. L'ensemble du schéma réactionnel est résumé Figure 19.

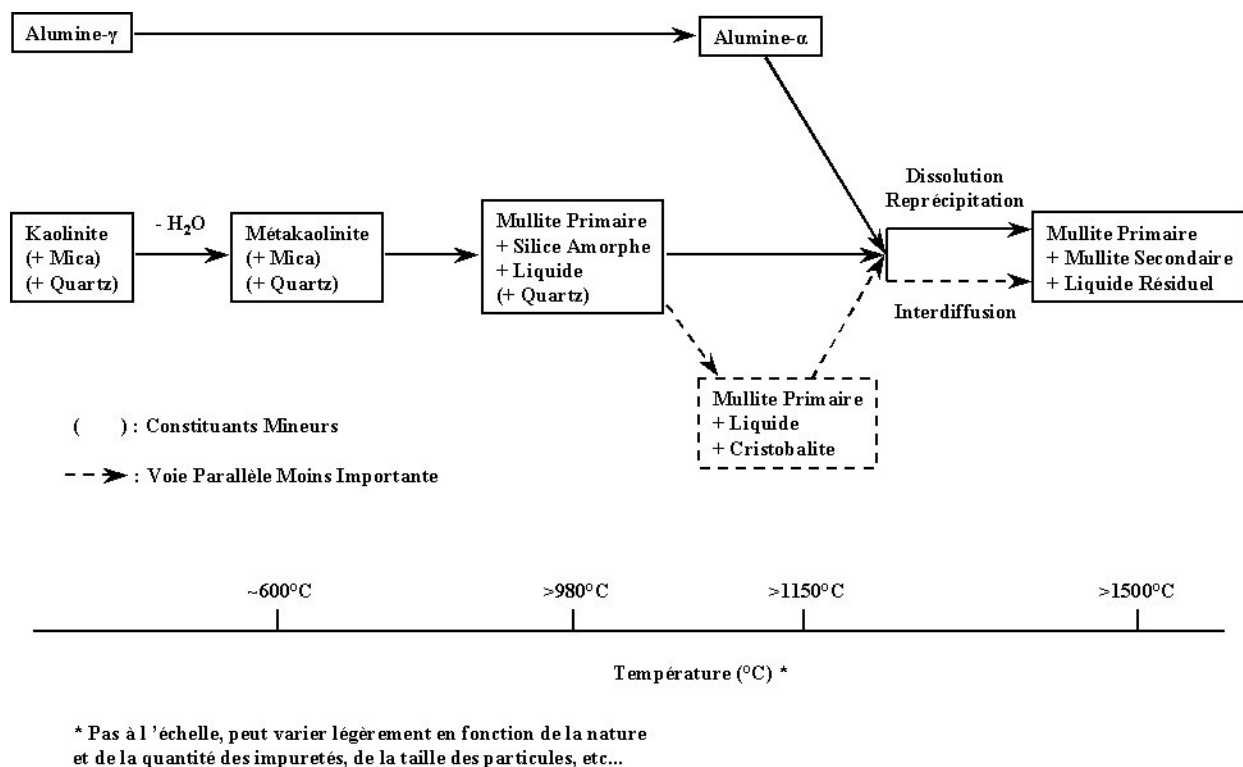


Figure 19 – Schéma bilan de la mullitisation à partir de kaolinite et d'alumine (d'après [LIU94b])

Croissance de la mullite

Lorsque l'on augmente encore la température, le phénomène de dissolution-précipitation continue et participe à la croissance de la mullite, en particulier lorsque l'on dépasse la température de l'eutectique alumine-silice à 1587°C et que le processus de dissolution de la mullite dans le liquide permanent commence. La cinétique de croissance semble alors être plus élevée pour la mullite primaire : ceci est essentiellement dû au fait que ces cristaux sont allongés et que leur croissance s'effectue de façon naturelle dans le sens de l'allongement grâce aux plus faibles énergies interfaciales des faces cristallines parallèles à l'axe c [SAI00].

Rôle des impuretés

Il est clair que la présence d'impuretés dans la kaolinite utilisée peut venir modifier les températures et les cinétiques d'apparition de la mullite secondaire. Par exemple, en présence de K_2O , le premier liquide apparaît bien plus bas que les eutectiques métastables du diagramme alumine-silice ($\sim 1260^\circ C$) puisqu'il existe un eutectique à $985^\circ C$ dans le diagramme ternaire, ce qui peut faciliter le processus de dissolution-précipitation.

Mullitisation et densification

Il n'existe pas d'étude poussée de l'effet de la mullitisation dans les mélanges kaolinite-alumine sur la densification. On trouve néanmoins quelques remarques à ce propos dans les publications consacrées à la réactivité du système, malheureusement peu ou pas développées par les auteurs.

Chen et coll [CHE00b] remarquent que la vitesse de densification est faible dans le domaine de température où la mullitisation secondaire a lieu et en déduisent que la réaction est nocive à la densification : mais leur raisonnement est basé sur des mesures de densité effectuées sur des échantillons frittés une heure puis refroidis, avec un point tous les $100^\circ C$, et non sur un suivi de la densification en anisotherme pendant le cycle thermique (comme on peut le faire par dilatométrie).

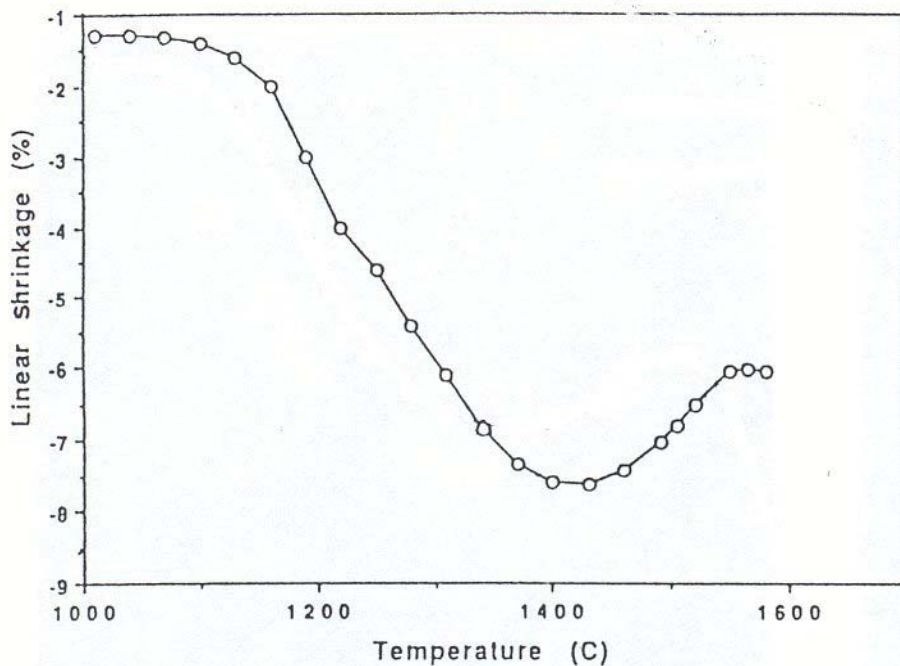


Figure 20 – Effet de la mullitisation sur le comportement en retrait d'un mélange kaolin-alumine (d'après [CHA94])

Chan et coll [CHA94] montrent des courbes de retrait (Cf. Figure 20) grâce auxquelles ils corrélaient clairement mullitisation et inhibition du retrait, malheureusement sans préciser si cette dernière est imputable à un ralentissement de la densification ou à un phénomène volumique lié à la formation de mullite. Par contre, à plus haute température, bien après la réaction et donc sans lien direct avec elle, ils constatent un ralentissement de la densification qu'ils attribuent à l'encombrement stérique des grains de mullite, qui ont crû et forment un squelette rigide.

II.4.2. Remarques sur l'alumine et la réaction

L'alumine peut influencer la réaction de deux manières. Premièrement, la taille de l'alumine joue bien entendu un rôle en conditionnant sa réactivité lors de la mullitisation secondaire. Deuxièmement, la quantité d'alumine est également importante puisqu'un nombre accru de grains augmente la quantité de sites de germination pour la mullite. De plus, celle-ci peut rester sous forme de corindon dans le matériau à l'issue du frittage si elle est en excès lors de la mullitisation par réaction avec la silice contenue dans la phase vitreuse : par exemple, pour une kaolinite à 48,6%pds de silice, 41,7%pds d'alumine dans le mélange initial suffisent pour réagir avec tout le verre ; au-delà, on observe de l'alumine résiduelle dans les microstructures [CHE00b].

II.5. MULLITISATION DANS LES SYSTEMES PORCELAINIQUES

Avec les systèmes porcelainiques, nous nous enfonçons encore un peu plus loin dans la complexité, puisqu'ils sont classiquement principalement constitués d'argile (souvent du kaolin), de feldspath et de quartz : à ces matières premières riches en impuretés peuvent s'ajouter l'alumine, substitut en tout ou en partie du quartz, le talc, la chaux, etc...

II.5.1. La mullitisation

La mullitisation à partir d'un tel système oxyde à plusieurs composants a essentiellement lieu en phase liquide et les cristaux de mullite obtenus sont aciculaires : ceci contribue d'ailleurs au renforcement mécanique du matériau. Là encore, cette réaction peut se diviser en plusieurs étapes.

Mullitisation primaire

Les réactions qui se produisent à basse température sont identiques à celles qui ont lieu dans la kaolinite pure ou les mélanges kaolinite-alumine : on assiste à la déshydroxylation du kaolin autour de 500°C puis, vers 1000°C, à la décomposition du métakaolin obtenu. On peut

alors observer la mullitisation primaire dès cette température de 1000°C [IQB00], ou un peu plus haut en température, le processus étant plus ou moins précoce selon le degré de mélange au niveau atomique [CAR98]: la mullite formée n'est bien souvent pas détectable en DRX avant 1100 voire parfois 1200°C.

Mullitisation secondaire

Le feldspath est supposé fondre vers 1100°C, mais il peut également former un eutectique à plus basse température avec la silice amorphe libérée lors de la décomposition du métakaolin, qui est très réactive [IQB99, IQB00]. Cet eutectique ne peut apparaître qu'aux contacts entre les reliquats d'argile et les grains de feldspath, et sa température d'apparition varie entre 990 et 1050°C, selon si le feldspath est potassique ou sodique (diagrammes de phases $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ et $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$) [CAR98]. Un liquide feldspathique se forme alors progressivement dans le matériau qui va participer à la densification, bien entendu, mais également à la formation de mullite secondaire.

La mullite secondaire ne cristallise pas à partir du feldspath pur, car celui-ci n'est pas suffisamment riche en alumine. Par contre, lorsque le liquide feldspathique pénètre les reliquats argileux qui contiennent encore de l'alumine (sous forme γ ou spinelle), la mullitisation a lieu [LEE01]. La mullite primaire présente peut servir de germe pour la mullite secondaire et les cristaux de mullite secondaire croissent depuis la surface externe des reliquats argileux vers le feldspath [IQB99].

Mullitisation tertiaire

Dans le cas précis où le système est enrichi en alumine (porcelaines alumineuses où l'alumine est substituée au quartz), il est possible d'assister à une troisième phase de mullitisation à haute température. L'alumine libre peut se dissoudre dans le liquide qui s'enrichit alors en alumine jusqu'à ce que la mullite tertiaire précipite [CAR98, IQB99, LEE01]: le processus est le même que celui qui conduit à la formation de la mullite appelée « secondaire » dans les mélanges kaolinite-alumine. Cette troisième mullite apparaît très tardivement dans l'évolution microstructurale du matériau et reste une phase mineure.

II.5.2. Croissance et morphologie de la mullite

La mullite primaire, formée en phase solide ou visqueuse, et la mullite secondaire, formée en phase liquide, vont toutes deux croître dans un environnement liquide ou visqueux. Du fait de leurs conditions de formation différentes, elles vont atteindre des tailles et des formes elles aussi très différentes [IQB99, IQB00, LEE01].

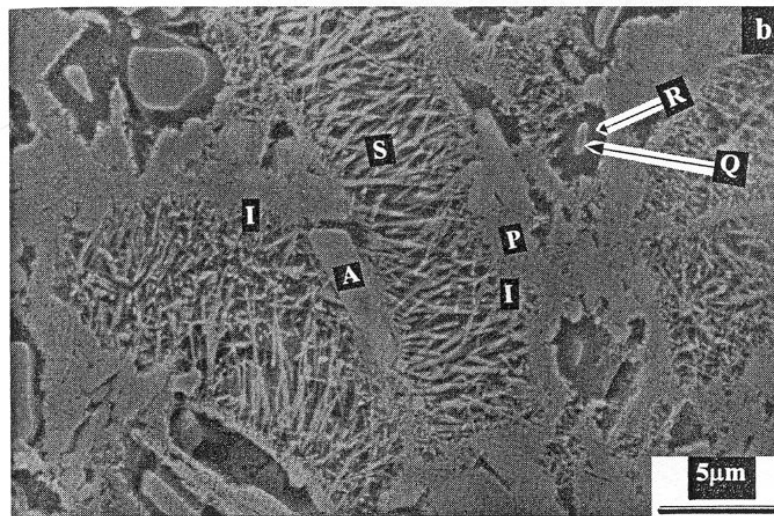


Figure 21 – Microstructure type d'une porcelaine alumineuse (argile, feldspath, quartz, alumine) frittée où l'on retrouve la mullite primaire très agrégée (P), la mullite secondaire aciculaire (S), l'interface entre reliquats argileux et feldspathiques (I), des grains d'alumine (A) et des grains de quartz (Q) entourés de silice (R) [IQB99]

Dans les microstructures, dont un exemple est présenté Figure 21, la mullite primaire est présente sous forme d'agrégats de petits cristaux souvent submicroniques (non visible sur la photo) et plus ou moins équiaxes (rapport d'élongement maxi 3:1) dans les reliquats argileux purs. Sa cristallisation a laissé un verre très riche en silice. Ce type de verre est connu pour être particulièrement visqueux, ce qui signifie que le transport de masse (i.e. d'alumine) et donc la croissance potentielle y sont limités. Néanmoins, si l'on fritte à température élevée, au-delà de 1400°C, le verre se fluidifie et les conditions sont réunies pour obtenir une mullite primaire aciculaire à fort rapport d'élongement (10:1).

La mullite secondaire, quant à elle, est présente dans les reliquats argileux pénétrés par le feldspath ou dans les reliquats de feldspath sous la forme d'aiguilles prismatiques qui peuvent parfois atteindre plusieurs micromètres de long (Cf. Figure 21): leur rapport d'élongement varie entre 3 et 10:1, mais certaines sont très allongées (rapport d'élongement 30 à 40:1). Ici, le liquide environnant est très fluide, car il est riche en alcalins : de ce fait, la croissance des cristaux est facile et rapide. Ceci explique, d'une part, la morphologie bien plus allongée de la mullite secondaire que celle de la mullite primaire et, d'autre part, le fait que la croissance de la mullite secondaire se fasse depuis la surface externe du reliquat argileux vers le feldspath. Le fait que certaines aiguilles sont extrêmement développées et atteignent des rapports d'élongement supérieurs à 30:1 peut provenir de la composition du fondant : en effet, les feldspaths riches en Na_2O produisent des liquides plus fluides et donc a priori des aiguilles plus longues que les

feldspaths riches en K_2O , dans des pièces frittées à la même température, comme ceci apparaît sur un exemple de microstructure donné Figure 22.

Au-dessus de $1400^\circ C$, on peut observer une dissolution partielle de la mullite [IQB00].

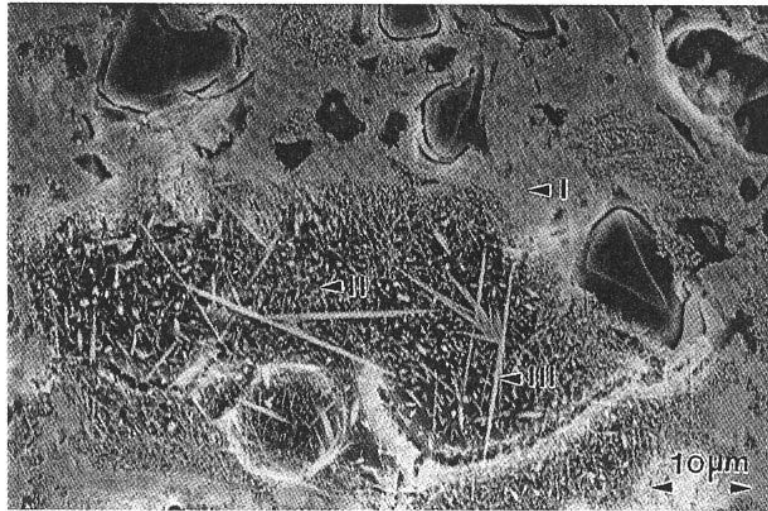


Figure 22 – Microstructure d'une porcelaine commerciale contenant de la mullite primaire (I) et les deux types de mullite secondaire (II et III) plus ou moins allongées [LEE01]

II.5.3. Composition de la mullite

De même que l'environnement dans lequel elles sont apparues influence la taille et la morphologie des mullites primaire et secondaire, celui-ci va déterminer leur composition [IQB99, IQB00, LEE01].

La mullite primaire se forme à partir du métakaolin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) et la mullite secondaire à partir du liquide feldspathique (par exemple $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$). La mullite primaire est certainement enrichie en alumine puisque sa formation s'accompagne d'une libération de silice (la bibliographie montre une mullite initialement riche en alumine quand elle est issue du kaolin : cf. II.3). A l'inverse, pour former la mullite secondaire, le liquide feldspathique doit pouvoir accéder à l'alumine de l'argile : la mullite secondaire doit donc être plus déficiente en alumine. Expérimentalement, malgré la difficulté des mesures (les cristaux sont très petits et noyés dans le verre), on retrouve classiquement pour la mullite primaire une composition plus ou moins proche de la stoechiométrie 2:1, soit 77,2% pds d'alumine, et pour la mullite secondaire la stoechiométrie 3:2, soit 71,8% pds d'alumine.

La mullite tertiaire est trop fine pour que l'analyse EDS puisse l'isoler du verre qui l'entoure et fournisse une valeur de composition fiable.

II.5.4. Remarque sur le verre

La mullite, qui retient particulièrement notre attention, n'est bien sûr pas la seule phase présente dans un tel système, et qui plus est n'est pas la phase majeure. La phase principale des systèmes porcelainiques est le verre. Peut-être devrions-nous d'ailleurs plutôt dire « les verres » car, quelques observations notées dans les paragraphes qui précèdent nous ont laissé entrevoir que cette phase n'est pas du tout homogène. Par exemple, les environnements différents dans lesquels se forment les deux mullites, primaire et secondaire, montrent bien que la teneur de la phase vitreuse en alumine, en silice et en alcalins varie dans la microstructure : on retrouve des zones de composition aluminosilicatée (ex argile) aussi bien que des zones de verre aluminosilicaté alcalin (ex feldspath ou argile pénétré par le liquide feldspathique) [IQB99, IQB00, LEE01]. Autre exemple, la composition de la phase vitreuse dans les régions sans cristaux est riche en silice et au voisinage immédiat des grains de quartz on retrouve de la silice quasiment pure [IQB99, IQB00]. Enfin, la formation éventuelle de mullite tertiaire à proximité des grains de corindon laisse un verre riche en silice également [IQB99].

III. CONCLUSION

Nous l'avons vu, la mullite est un sujet d'étude assez ancien bien qu'elle ait été clairement mise en évidence tardivement. Elle reste malgré cela une céramique mal connue.

Après des décennies de controverses scientifiques, des zones d'ombres subsistent encore dans le diagramme d'équilibre alumine-silice, autour de la définition exacte du domaine de solution solide de la mullite, le seul composé défini stable à pression atmosphérique dans ce système. Il n'est pas possible de proposer un diagramme unique qui rende compte correctement de toutes les expérimentations : le diagramme est multiple, présentant de nombreuses extensions métastables correspondant à autant de méthodes d'obtention de la mullite. Ceci est la conséquence de la complexité de la réaction de mullitisation, dont les caractéristiques (température de réaction, composition et structure de la mullite formée,...), y compris les mécanismes, dépendent d'innombrables paramètres et sont parfois difficile à mettre en évidence par les techniques de caractérisation connues.

Il en résulte que, dans un matériau dont le procédé d'élaboration ou la composition sont complexes (chauffes ou refroidissements différentiels, constituants de départ multiples...), il existe une mullitisation « différentielle » ou en plusieurs étapes souvent indépendantes, avec parfois plusieurs sources de mullite, comme dans l'exemple des porcelaines.

Le but de l'étude qui va suivre est de mieux connaître la mullitisation dans deux systèmes comportant plusieurs constituants de départ : un mélange alumine-zircon et un matériau porcelaine. Au vu de ce premier chapitre, ces deux systèmes sont très différents. Le premier, le système alumine-zircon, est apparemment simple (aux impuretés près, ce qui n'est peut-être pas des moindres) ou du moins limité quant au nombre de paramètres, avec une mullitisation unique, à haute température, via un mécanisme bien connu. Le second, le système porcelainique, est bien plus complexe, avec plusieurs sources de mullite.

En ce qui concerne le système alumine-zircon, nous avons choisi de nous pencher sur des compositions peu abordées dans la littérature : le cas d'un excès d'alumine, c'est-à-dire le cas où le mélange initial contient plus d'alumine qu'il n'en faut théoriquement pour obtenir après frittage-réaction le classique composite mullite-zircone (suivant la réaction stoechiométrique $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{ZrSiO}_4 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{ZrO}_2$). Les rares articles existant sur le sujet montrent simplement que si l'on a un excès d'alumine dans le mélange alumine-zircon initial, cet excès n'est pas consommé par la réaction, et que l'on aboutit alors à un composite ternaire alumine-mullite-zircone après frittage, c'est-à-dire que des grains d'alumine sont présents aux côtés de la mullite et de la zircone dans la microstructure finale [ORA85, RIN87, CAR94] : le schéma réactionnel ne semble pas être modifié par cet excès d'alumine (la réaction se produit sensiblement à la même température et progresse de la même façon, fortement influencée par la température et le temps de frittage ainsi que la présence ou non d'ajouts fondants) [CAR94]. Néanmoins, ces études sont faites sur des matériaux ayant subi un cycle thermique complet : il n'existe aucune donnée bibliographique sur un suivi de la réaction en direct lors d'une montée en température. C'est ce que nous ferons en nous attachant particulièrement à comprendre l'influence des paramètres d'élaboration (cycles thermiques, ajouts de frittage, etc...) sur la mullitisation ainsi que les conséquences sur la densification et les microstructures.

En ce qui concerne l'autre système, nous avons choisi une porcelaine alumineuse, là aussi moins étudiée qu'une porcelaine classique, tout au moins du point de vue de la mullitisation : nous ferons donc également une étude systématique et en direct de cette réaction lors d'une montée en température et de ses conséquences sur le frittage-réaction du matériau. Ce travail sur la mullitisation nous permettra en particulier d'aborder deux questions jusqu'ici inédites : nous verrons si le type d'alumine ajoutée comme dégraissant peut influencer la réaction et nous étudierons la réactivité de nanocristaux alumineux dans le milieu porcelainique.

Chapitre 2

Mullitisation dans un système alumine-zircon

Influence d'un excès d'alumine et d'ajouts de frittage

Ce second chapitre va s'intéresser au frittage et à la réactivité d'un mélange de poudres d'alumine et de zircon, un système relativement bien connu. Nous l'avons vu, les études abondent sur l'élaboration de composites mullite-zircone par frittage-réaction dans ce système. Il n'est bien entendu pas question de refaire ici ce que d'autres ont réalisé avant nous. C'est pourquoi nous choisissons de nous intéresser au cas peu étudié d'un mélange alumine-zircon avec excès d'alumine, c'est à dire au cas où le produit du frittage-réaction est un composite ternaire alumine-mullite-zircone. Les quelques travaux sur le sujet ont montré que la fabrication de tels composites était possible de cette manière, mais ils s'intéressent peu à la réactivité en elle-même et à ses conséquences sur le comportement en frittage. Nous allons aborder l'étude de ce système sous un angle particulier en tentant de corréliser cet aspect précis réactivité-frittage avec une « anomalie du retrait » observée lors d'une expérience simple de suivi dilatométrique d'un échantillon alumine-zircon au cours d'un cycle thermique. Nous reviendrons sur cette problématique dans les parties III et IV, qui s'attacheront aux détails du comportement en retrait du matériau.

I. GENERALITES SUR LES MATERIAUX DU SYSTEME

Les pages qui suivent seront consacrées à des considérations assez générales sur les différentes céramiques alumine, zircon et zircone, qui n'est pas présente au départ mais est issue de la décomposition du zircon.

I.1. L'ALUMINE [RIG, LEE94, BOC01]

L'alumine est la première des céramiques techniques. Elle est abondante dans la nature, généralement sous forme d'hydroxydes impurs qui sont les constituants essentiels des roches de bauxite. La plupart de la bauxite est extraite en Australie, Jamaïque et Afrique de l'ouest et doit être raffinée par le procédé Bayer afin d'obtenir l'alumine proprement dite. L'essentiel de l'alumine Bayer, 90% environ, est utilisée pour la fabrication de l'aluminium, et le reste pour des usages non métallurgiques : les applications sont très diverses.

I.1.1. Les aluminés de transition

Les traitements thermiques de l'hydrargilite (alumine trihydratée) obtenue par procédé Bayer provoquent tout d'abord une déshydratation, puis la cristallisation d'un certain nombre d'aluminés dites de transition (khi, kappa, rho, eta, theta, delta, gamma, etc.) généralement regroupées sous l'appellation d'aluminés gamma. Elles ont une grande importance du fait de leur surface spécifique importante et leur forte réactivité qui permettent leur utilisation comme catalyseurs ou supports de catalyseurs.

Les aluminés de transition ont des structures cristallines partiellement désordonnées basées sur un sous-réseau compact d'oxygène avec des configurations variables d'aluminium interstitiel. A mesure que l'équilibre approche, les structures deviennent plus ordonnées, formant un sous-réseau d'oxygène hexagonal, jusqu'à ce que l'alumine α stable soit formée. La distinction entre les différentes aluminés de transition se fait essentiellement sur critères cristallographiques (configurations de l'aluminium et défauts en général) et sur la surface spécifique.

Ces phases intermédiaires métastables n'apparaissent pas que lors de la formation d'alumine- α à partir d'hydrargilite Bayer. Elles sont impliquées dans beaucoup de procédés comme par exemple l'oxydation de l'aluminium métal. L'ordre dans lequel elles se forment dépend alors fortement du matériau de départ et de son mode d'élaboration.

I.1.2. L'alumine- α

La variété α de l'alumine, appelée corindon sous sa forme minérale et saphir pour le monocristal, est la variété stable de l'oxyde d'aluminium, qui est obtenue à haute température par calcination d'alumines métastables comme les alumines hydratées et les alumines de transition, la transformation en phase α étant irréversible.

La structure corindon est du type rhomboédrique. Elle est néanmoins décrite comme un empilement hexagonal compact d'anions O^{2-} dont les deux tiers des sites octaédriques sont occupés par des cations Al^{3+} . La liaison est généralement considérée comme étant aux deux tiers ionique et un tiers covalente : l'alumine est un des composés les plus fortement liés, ce qui explique l'absence naturelle d'aluminium métal, et également certaines de ses propriétés (dureté et point de fusion élevés).

I.1.3. Propriétés

Les principales propriétés physiques de l'alumine α sont présentées dans le Tableau 1. Elles sont données ici à titre indicatif car certaines, comme les propriétés mécaniques, sont sensibles à la microstructure du matériau et parfois même aux conditions de mesure. Pour la situer par rapport à d'autres céramiques, elle est plus dense, plus dure, plus rigide et plus réfractaire que la plupart des silicates. Par conséquent, augmenter la proportion de phase secondaire dans l'alumine tend généralement à diminuer sa densité, son module d'Young, sa résistance à la rupture, sa dureté et sa réfractarité. Mais fabriquer des produits à haute teneur en alumine revient cher car cela nécessite des matériaux de départ très purs et de hautes températures de cuisson.

I.1.4. Applications

Les poudres disponibles commercialement sont très variées du point de vue morphologie des grains, granulométrie et pureté, les prix étant en conséquence. Le choix de la poudre à utiliser dépend donc beaucoup de l'usage que l'on va en faire : propriétés requises pour l'application finale, prix de vente du produit fini, etc. Par exemple, les produits frittés nécessitent généralement des alumines fines et réactives, pour satisfaire à des critères microstructuraux très précis, notamment une densité optimale et des grains fins ; les réfractaires, des alumines tabulaires dont la taille conséquente des cristaux permet de limiter le fluage et réduire les réactions avec l'environnement et abouti à un matériau poreux résistant mieux aux chocs thermiques.

Propriétés physiques	Alumine	Zircone
Densité	3,987	5,6-6,1
Point de fusion (°C)	2054	2680
Module élastique (GPa)	405	206
K_{Ic} (MPa \sqrt{m})	4	6-9
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)		
Ambiante	36	---
100°C	28,9	1,7
500°C	10,5	---
1100°C	5,9	2,1
1900°C	6,3	---
Cœf. de dilat. thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)		
entre 200 et 1200°C	6,5-8,9	7-12
Cste diélectrique relative	9,8	
Rigidité diélectrique (kV/mm)	12-15 [LIE99]	

Tableau 1 - Propriétés de l'alumine et la zircone

Parmi les applications mécaniques, l'alumine est utilisée comme abrasif, plaquette d'outil de coupe (en particulier pour les métaux durs ou oxydés), ou sous forme de buses, de filières d'extrusion, de joints entre pièces mobiles (robinets mitigeurs), ou encore dans les têtes de prothèses de hanches et les implants dentaires, deux exemples qui exploitent sa forte compatibilité biologique. L'alumine est aussi largement employée comme réfractaire : les céramistes en connaissent évidemment les applications comme garnissage intérieur de fours, creusets, soles, enrobage de thermocouples. C'est également un isolant et elle est très employée à ce titre : bougies d'allumage pour automobiles, substrats isolants destinés au dépôt des circuits électroniques. Parmi les applications optiques, citons l'emploi des monocristaux de saphir dans la joaillerie (verres de montres inrayables), comme guides d'ondes, dans le domaine des lasers, ou encore comme fenêtre transparente des lecteurs de codes barre : sous forme polycristalline, elle trouve son application la plus célèbre dans le tube des lampes à vapeur de sodium

d'éclairage public ou des tunnels. Les alumines hydratées sont utilisées, hormis dans la métallurgie de l'aluminium ou la catalyse, déjà citées, comme charge dans les papiers, en traitement des eaux, ou encore comme abrasif doux dans les pâtes dentifrice et comme pansement gastrique.

I.2. LE ZIRCON ET LA ZIRCONNE [CHE73, ENG91, BOC01]

La zircone dérive essentiellement de deux sources, le zircon ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) et la baddeleyite (zircone monoclinique impure).

I.2.1. Le zircon et la baddeleyite

Le zircon est le plus commun et provient d'Australie, d'Inde, d'Afrique du sud ou encore des Etats-Unis. Il est fréquemment mélangé sous forme de sable avec d'autres minéraux comme le rutile et la monazite. Le sable de zircon résulte de l'érosion de la roche parente. Le sable noir australien du Queensland et de la Nouvelle Galles du Sud, la plus grande source actuelle d'approvisionnement, en est un bon exemple. Le zircon est un silicate quadratique de densité 4,65 et dont le point de fusion se situe entre 2340 et 2550°C. Il se dissocie entre 1500 et 1650°C en zircone monoclinique et silice amorphe. L'avancement de cette dissociation est masqué par une recombinaison au refroidissement, mais il est important après un maintien prolongé à 1600°C et peut être activé par la présence d'impuretés.

La baddeleyite contient essentiellement de la zircone avec pour impuretés principales silice et oxyde de fer (5 à 7% chaque). La plupart des gisements se trouvent au Brésil ou en Afrique du sud. Commercialement, le terme baddeleyite est réservé à la variété cristalline, les types colonnaires ou fibreux étant connus sous le nom de brazilite. La baddeleyite peut être directement utilisée comme abrasif.

I.2.2. La zircone

La purification des minerais pour obtenir la zircone fait appel à plusieurs procédés industriels: décomposition thermique ou fusion du zircon, décomposition chimique ou alcaline du zircon ou de la baddeleyite. La zircone peut également être élaborée à partir de précurseurs.

Structure

La zircone peut se présenter sous trois différents polymorphes décrits Figure 1 : les phases monoclinique, quadratique et cubique. Il a été également montré qu'une forme orthorhombique existe à haute pression. La phase monoclinique est stable jusqu'à environ

1170°C, où elle se transforme en phase quadratique, stable elle-même jusqu'à 2370°C où elle donne la phase cubique qui subsiste jusqu'au point de fusion à 2680°C.

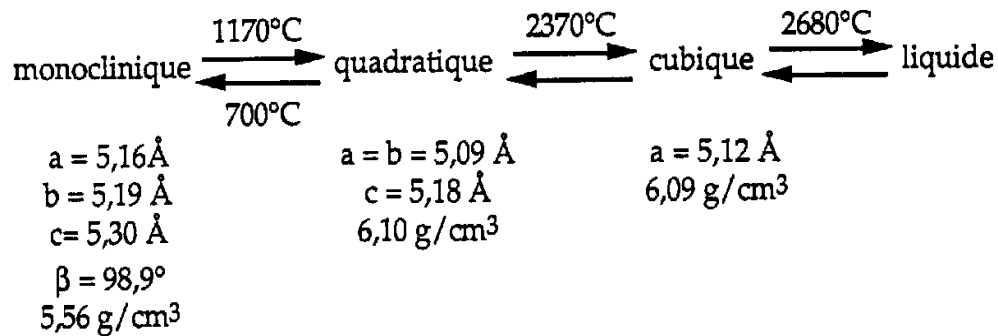


Figure 1 - Polymorphes de la zircone et températures des transitions associées

Transformations de phases

La transformation monoclinique→quadratique se déroule dans un domaine assez large de température (1000-1170°C), elle est réversible et est toujours associée à une hystérésis. Elle est de type martensitique, displacive, c'est-à-dire qu'elle s'effectue sans diffusion d'atomes en dehors de la maille élémentaire: il s'agit seulement d'un réarrangement de la structure atomique et d'une modification des longueurs des liaisons. Cette transformation est affectée par la présence d'impuretés. Ainsi, en présence de silice, la zircone quadratique se transforme réversiblement en monoclinique à 1460°C. De plus, elle est particulière car elle est accompagnée d'un large changement de volume (3 à 5%) au refroidissement. Ceci est suffisant pour dépasser les limites élastique et de rupture, y compris dans des grains de zircone relativement petits et ne peut être accommodé que par de la fissuration. En conséquence, la fabrication de grandes pièces en zircone pure n'est pas possible du fait de la rupture spontanée au refroidissement après frittage. Des ajouts comme CaO, MgO, Y₂O₃ ou CeO₂ doivent être mélangés à la zircone pour stabiliser le matériau, soit dans la phase quadratique, soit dans la phase cubique : en présence de ces ajouts, le diagramme de phase est modifié et les températures de transition sont abaissées vers l'ambiante.

Il existe néanmoins quelques avantages liés à cette transformation au refroidissement. Dans le cas particulier où la zircone quadratique se trouve sous forme de précipités très fins (dans la pratique, submicroniques) piégés dans une matrice zircone ou autre – l'alumine est l'exemple classique, celle-ci est stabilisée, c'est à dire que les contraintes exercées sur elle par la matrice l'empêchent de devenir monoclinique au refroidissement : ceci n'est possible que si la

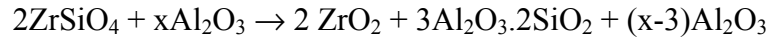
condition sur la taille des grains est respectée. De plus, cette zirconne quadratique est métastable, ce qui signifie que sous l'effet d'une contrainte elle va pouvoir se transformer. On voit alors tout l'intérêt de ce polymorphisme de la zirconne dans ce cas précis. Si un matériau contenant ces fins précipités se fissure, l'avancée de la fissure va déclencher la transformation des grains quadratiques proches du front de fissure, et l'accroissement de volume qui en découle va venir mettre celui-ci en compression et stopper sa propagation : ceci a également d'autres effets comme l'accroissement global de l'énergie de rupture induit par la déformation et éventuellement des possibilités de déviation de fissure dues à une microfissuration autour des particules de zirconne provoquée par cet accroissement de volume. L'interaction de ces effets mène à deux mécanismes de renforcement : renforcement par transformation et renforcement par microfissuration induite par transformation. Ce phénomène est bien entendu particulièrement exploité pour les applications mécaniques dont nous verrons quelques exemples dans ce qui suit.

Propriétés et applications

Les propriétés principales de la zirconne sont données dans le Tableau 1. La zirconne et les oxydes pouvant donner de la zirconne sont largement utilisés dans les industries métallurgiques et chimiques à haute température en raison de leur nature réfractaire et de leur relative inertie face à nombre d'environnements hostiles: par exemple, les zircons stabilisés résistent aux attaques par la plupart des métaux fondus (les principales exceptions étant le titane et les métaux alcalins) et sont donc de ce fait employées pour les creusets. La zirconne stabilisée trouve d'autres nombreuses applications grâce à ses bonnes performances mécaniques (résistance mécanique, haute ténacité, résistance à l'usure), sa résistance aux chocs thermiques ou ses propriétés de conduction ionique (conduction par les ions oxygène) et électronique : céramiques thermomécaniques, éléments chauffants, électrodes (cathodes de torches à plasma), électrolytes (production de H₂), piles à combustible, capteurs à oxygène, barrières thermiques... Les matériaux composites, composés de précipités monocliniques et quadratiques dans une matrice cubique, connus sous le nom de PSZ (Partially Stabilized Zirconia), ont des propriétés mécaniques améliorées et sont utilisés par exemple dans les filières d'extrusion, les buses haute température, les lames de couteaux ou de ciseaux.

II. LES MATERIAUX DE L'ETUDE

Les matériaux utilisés sont basés sur un mélange de poudres d'alumine et de zircon en différentes proportions. Nous choisirons les proportions initiales avec un excès d'alumine pour créer les composites visés. La réaction qui aboutit à des matériaux ternaires est alors la suivante :



Il est facile à partir de cette équation de choisir les proportions du mélange initial de façon à obtenir après frittage telle ou telle quantité de l'une des trois phases résultantes : pour cette étude, nous le verrons un peu plus loin, c'est la quantité finale de zircon qui conditionnera nos choix.

II.1. L'ALUMINE

Nous avons choisi d'utiliser l'alumine A6Z de Criceram. Cette alumine est quasi-pure, avec environ 100ppm d'impuretés, et de granulométrie très fine ($d_{90}=1,1\mu\text{m}$ et $d_{50}=0,42\mu\text{m}^1$). C'est donc une alumine très réactive vis-à-vis du frittage.

II.2. LE ZIRCON

La poudre de zircon, fournie par Moulin des Prés, est l'Opazil ZFF Super. Le fabricant donne un d_{90} à $2\mu\text{m}$; en réalité la poudre comporte des agglomérats néanmoins suffisamment mous pour être cassés aux ultra-sons, comme le montre la Figure 2.

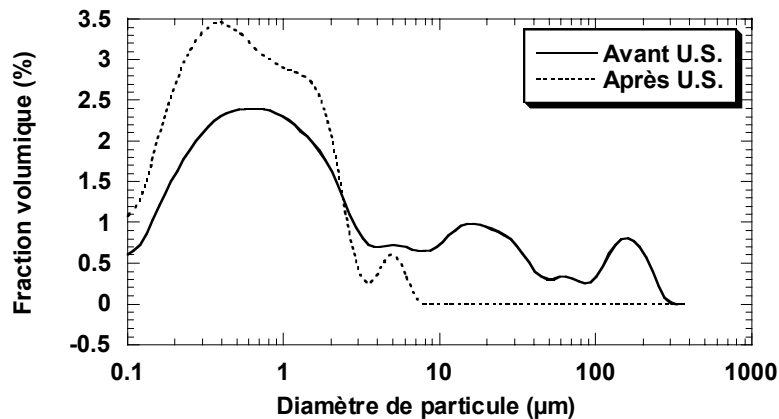


Figure 2 - Répartition granulométrique du zircon

¹ Le d_x est le diamètre en-deçà duquel se situent $x\%$ des grains de la poudre considérée : le d_{50} est ainsi le diamètre médian.

II.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les mélanges de poudres sont préparés de façon classique par voie humide : les deux poudres sont dispersées en barbotine aqueuse en présence de dispersants. Ces barbotines contiennent 66,7% de matière sèche et les conditions exactes de dispersion sont tirées du travail de F. Valdivieso [VAL95] sur des barbotines alumineuses. Après dispersion, des microbilles d'alumine (Microbit, $\varnothing=2,5-3\text{mm}$, $\sim 250\text{ml}$ pour 200g de poudre) sont ajoutées aux mélanges et trois étapes successives de mélangeur à rouleaux et attrition ont lieu dans le but d'améliorer la désagglomération des barbotines : entre les deux dernières de ces trois étapes sont ajoutés les liants qui faciliteront l'étape ultérieure de pressage. Le séchage des mélanges est réalisé par atomisation. La mise en forme des poudres obtenues est effectuée par un léger pressage uniaxial dans un premier temps, qui permet simplement la cohésion des pièces, puis un pressage isostatique dans un second temps, ce afin d'optimiser la densité à vert et de corriger les hétérogénéités de densité induites par le pressage uniaxial. Comme nous avons utilisé des liants, une étape de déliantage est nécessaire avant le frittage proprement dit. Le détail du procédé est donné Figure 3.

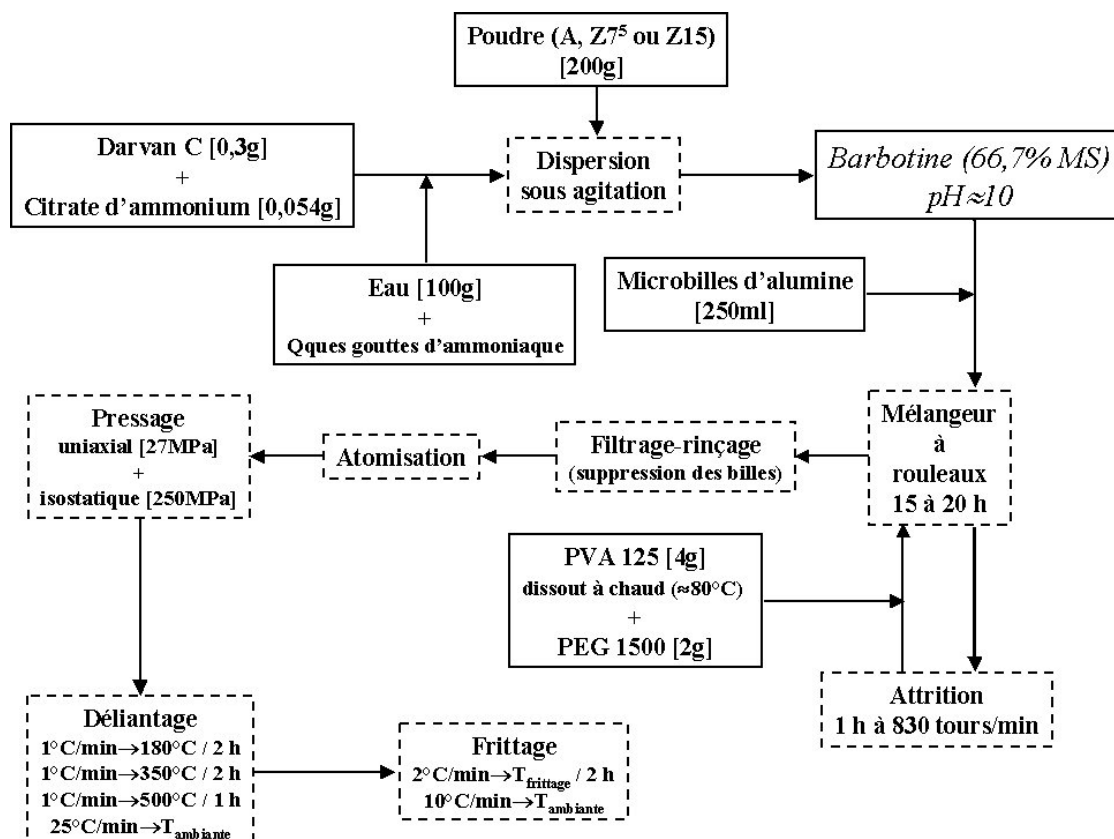


Figure 3 - Préparation d'un mélange, mise en forme et traitements thermiques des échantillons

II.4. CHOIX DES MELANGES

Pour mieux comprendre l'influence du zircon, nous utiliserons l'alumine seule (A) comme matériau de référence.

Pour le mélange des deux poudres, nous allons choisir nos proportions d'alumine et de zircon de façon à obtenir après frittage 5%pds de zircone, soit 92,5%pds d'alumine et 7,5%pds de zircon. Ce mélange sera dénommé Z7₅. Nous étudierons également l'influence d'une plus grande quantité de phase secondaire au final avec un mélange dans lequel le taux de zircon est doublé, Z15 : 85%pds d'alumine et 15%pds de zircon. En se situant de part et d'autre de la quantité critique de 5%vol de zircone, ces taux ont un intérêt particulier. Premièrement, parce que cette fraction volumique conditionne l'effet inhibiteur de croissance de grains de la zircone (cf. Chapitre 1, paragraphe II.1.3), ce qui peut-être intéressant pour les propriétés finales. Deuxièmement parce que l'une des applications possibles de ce matériau se trouve dans les isolants haute tension et que certains auteurs ont montré que cette quantité de zircone était optimale pour l'amélioration de la tenue au claquage des alumines [LIE99].

III. AJOUT DE ZIRCON ET RETRAIT

Une étude dilatométrique anisotherme (2°C/min jusqu'à 1700°C) a été menée sur nos trois matériaux sous air reconstitué. Les courbes de retrait et vitesse de retrait, qui apparaissent Figure 4, nous donnent une première approche de l'influence de l'introduction de zircon dans le système alumineux.

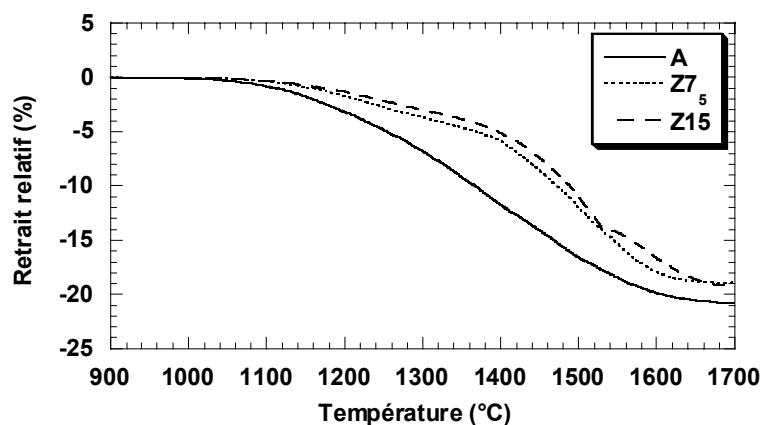
III.1. PREMIERES DIFFERENCES AU DEBUT DU FRITTAGE

Dans la partie basse température du cycle thermique ($T < 1300^{\circ}\text{C}$), on constate déjà des différences entre les comportements de l'alumine de référence et les mélanges contenant le zircon. Le début du frittage, marqué par l'apparition d'un retrait, a lieu à plus haute température en présence de zircon et surtout la vitesse de retrait qui y est associée est bien plus faible. Ce phénomène d'inhibition du retrait est lié au taux de zircon présent dans le système puisqu'il est plus accentué pour Z15 que pour Z7₅. Après ce commencement de retrait, la vitesse de retrait semble se stabiliser à mesure que l'on approche de 1300°C à des valeurs bien en-deçà de celles observées pour A, l'alumine seule.

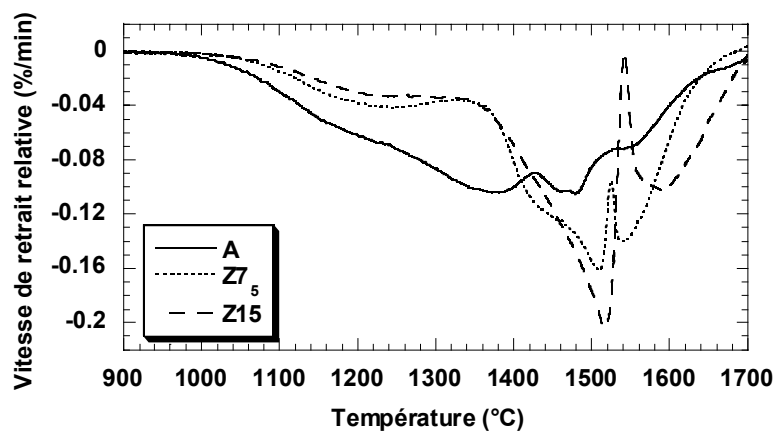
III.2. DE NOMBREUX ACCIDENTS ENTRE 1300 ET 1700°C

Un peu plus haut en température, alors que le frittage de A semble se poursuivre normalement, on note une accélération très brutale du retrait pour Z7₅ et Z15 vers 1350°C. Cette accélération est comparable pour les deux matériaux et continue jusqu'à 1515°C, température à laquelle elle stoppe brusquement. Le retrait ralentit très fortement pour reprendre ensuite à partir de 1525°C pour Z7₅ et à 1542°C pour Z15. L'ensemble de ces phénomènes est marqué par un accident sur les courbes de retrait, beaucoup plus net pour Z15 puisque cet événement est plus étendu en température et conduit à un différentiel de vitesse de retrait plus important que pour Z7₅.

Enfin, un nouveau ralentissement du retrait a lieu à 1550°C pour Z7₅ et 1590°C pour Z15. Il est cette fois-ci définitif et correspond à la fin du retrait puisque l'on tend vers une vitesse de retrait nulle aux alentours de 1700°C.



a)



b)

Figure 4 - Comportement dilatométrique des matériaux A, Z7₅ et Z15 : a) retrait et b) vitesse de retrait

Dans la quasi-totalité de ce domaine de température, la vitesse de retrait est toujours moindre pour l'alumine seule mais le retrait se poursuit de façon continue et régulière pour atteindre son maximum vers 1700°C.

III.3. BILAN ET SUITE DE L'ETUDE

Le zircon est clairement un inhibiteur de retrait de l'alumine utilisée dans cette étude, c'est-à-dire d'une alumine à haute frittabilité, tout du moins dans les basses températures du cycle thermique. A partir de 1350°C se produisent des variations brutales de la vitesse de retrait qui peuvent quasiment permettre aux mélanges contenant du zircon de combler le retard initialement pris sur l'alumine, malgré un domaine de frittage bien moins étendu en température. Néanmoins, l'une de ces variations est un violent ralentissement du retrait qui vient empêcher ce rapprochement final des courbes.

Ces événements sont dus à la présence de zircon dans le système et semblent d'autant plus marqués que le taux de zircon est grand. On peut donc légitimement supposer qu'ils soient liés à la double réaction de dissociation du zircon et de mullitisation attendue dans ce type de matériau. C'est ce que la partie qui suit va s'attacher à comprendre.

IV. ETUDE DU FRITTAGE-REACTION

L'essentiel des pages qui suivent vont être consacrées au matériau Z15 car, étant le plus riche en zircon, c'est pour celui-ci que les phénomènes observés sont les plus marqués.

IV.1. COMPORTEMENT EN DENSIFICATION

Nous allons tout d'abord vérifier si les accidents observés sur les courbes dilatométriques sont associés au comportement en densification du matériau. Pour cela, nous allons suivre l'élimination de la porosité en effectuant des mesures de porosimétrie à mercure sur des échantillons quasi-trempés en cours de cycle thermique. Le cycle (montée à 2°C/min) est appliqué à des échantillons de Z7₅ et de Z15, mais nous l'interrompons à certaines températures en effectuant un refroidissement très rapide (100°C/min) dans le four. Bien entendu, le four ne peut pas suivre ce rythme jusqu'à l'ambiante, mais la rampe de refroidissement est suffisamment brutale au début pour que les échantillons subissent un traitement comparable à une trempe jusqu'à des températures suffisamment basses pour que les réactions s'y déroulant soient stoppées. Ce procédé approxime donc la trempe, très délicate à réaliser à de telles températures, et les échantillons refroidis doivent être tels qu'ils étaient en température.

La Figure 5 résume les résultats obtenus. On constate tout d'abord un léger décalage dès 1450°C entre Z7₅ et Z15, ce dernier étant le plus poreux. Comme leurs densités à vert sont proches, nous pouvons associer ce décalage à l'effet retardateur de frittage du zircon mis en évidence dans la partie III : il est normal que le matériau le plus riche en zircon soit le moins dense. L'évolution des deux matériaux vis-à-vis de la porosité est ensuite parallèle jusqu'aux environs de 1545°C : au-delà de cette température, la cinétique d'élimination des pores ralentit dans Z7₅ alors qu'elle se poursuit de la même façon dans Z15. Ce point précis se corrèle très bien avec les courbes de retrait : le ralentissement final du retrait se produit vers 1550°C pour Z7₅ et correspond donc à la fin du frittage puisque les pores s'éliminent moins rapidement ; dans Z15, il faut attendre 1590°C pour atteindre ce stade d'évolution du matériau. Nos courbes de porosimétrie sont donc conformes aux résultats de dilatométrie pour ce qui est des zones de température extrêmes et de la similarité de comportement des deux matériaux. Par contre, nous n'observons aucun accident comparable à ceux des courbes dilatométriques : la porosité s'élimine de façon quasi-linéaire. *Ceci signifie que le ralentissement brutal de retrait à 1515°C ne correspond pas à un ralentissement de la densification. Plus généralement, ce résultat montre qu'il faut utiliser l'outil dilatométrique avec précaution lors d'une étude de frittage, en particulier lorsqu'il s'agit d'un frittage-réaction, et éviter le raccourci trop évident courbe de retrait = courbe de densification.*

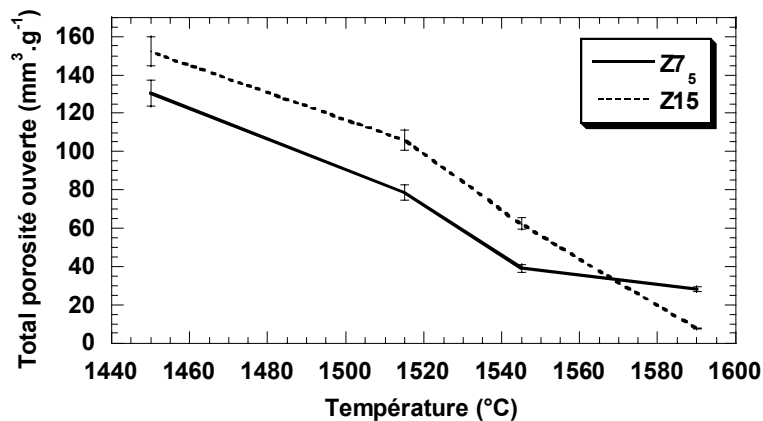


Figure 5 - Evolution de la porosité ouverte entre 1450 et 1590°C

Nous allons donc dans ce qui suit tenter de vérifier si ce ralentissement du retrait est associé à la dilatation volumique attendue lors de la double réaction entre alumine et zircon (Cf. Chapitre 1, paragraphe II.1.3).

IV.2. MISE EN EVIDENCE DE LA DOUBLE REACTION ENTRE ALUMINE ET ZIRCON

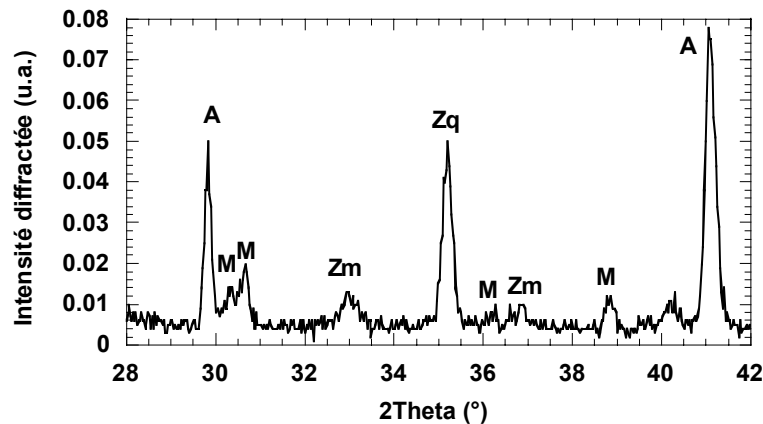


Figure 6 - Phases cristallines présentes dans Z15 après montée à 1700°C à 2°C/min : A=alumine- α , M=mullite, Zm=zircone monoclinique et Zq=zircone quadratique

Avant de chercher à corréliser les étapes de cette réaction avec les accidents observés en dilatométrie, nous avons analysé l'échantillon de Z15 monté à 1700°C. Le diffractogramme X associé à cet échantillon et donné Figure 6 comporte des pics d'alumine, de mullite et de deux types de zircone, un peu de monoclinique et une majorité de quadratique. Il n'y a aucune trace de zircon. Ceci montre que, lors de ce cycle thermique, le zircon s'est effectivement dissocié, la silice libérée a réagi avec l'alumine pour former la mullite et la zircone restante a cristallisé. La courbe de retrait associée à ce cycle, commentée un peu plus haut, laisse supposer que le frittage se termine à 1700°C et que l'on approche le maximum de densification car le retrait atteint un plateau. Les grains de zircone sont donc soumis à des contraintes de la part des phases environnantes lors du refroidissement. L'observation sur la Figure 7 de la micrographie correspondante, où apparaissent les grains d'alumine en gris et les grains de zircone en blanc, montre de la zircone essentiellement submicronique, malgré la température élevée. Ces deux conditions de contraintes et de taille expliquent que la plus grande partie de la zircone est du type quadratique après retour à l'ambiante. Si celle-ci se présente aussi sous la forme monoclinique c'est probablement parce que quelques grains minoritaires dépassent la taille critique de transformation.

Notons que la mullite n'est pas toujours formellement identifiable sur les microstructures. En effet, la microstructure étant très fine, la résolution de l'analyse EDS ($\sim 1\mu\text{m}^3$) ne permet pas de la distinguer de l'alumine : la très faible différence de coloration entre ces deux phases non plus (la mullite est un peu plus claire). La mullite cristallisant dans la phase amorphe, elle est assez facile à repérer quand il reste un peu de verre après attaque thermique (cf. Figure 30). Dans

le cas contraire, on peut supposer, étant donné le mécanisme de la double réaction entre alumine et zircon, que les grains de mullite sont situés parmi les grains les plus fins avoisinant la zircon (cf. Chapitre 1, Figure 4a).

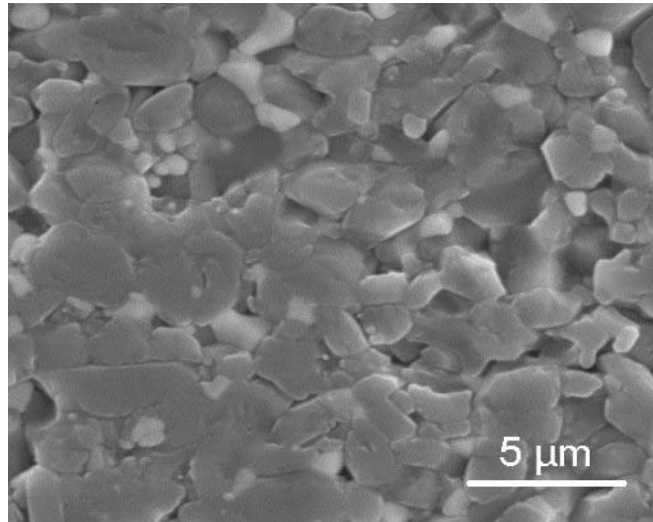


Figure 7 - Microstructure de Z15 après montée à 1700°C à 2°C/min

IV.3. ETUDE AUX POINTS REMARQUABLES : CORRELATION ENTRE REACTION ET RETRAIT

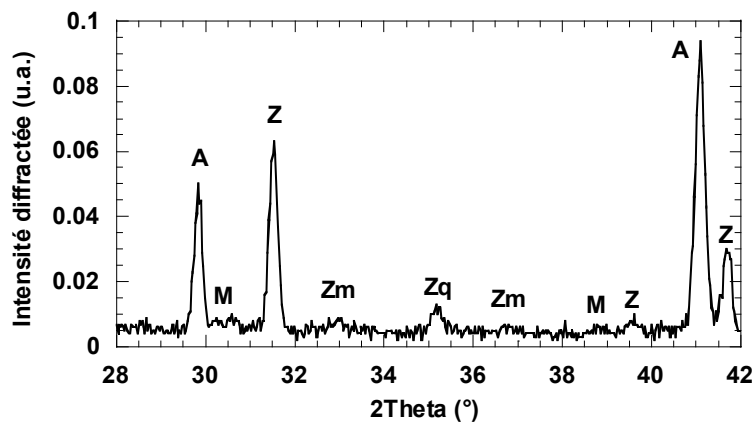
IV.3.1. Evolution des phases aux températures de ralentissement du retrait

Sachant que la réaction a eu lieu lors du cycle à 1700°C, nous devons connaître notre matériau aux températures caractéristiques de 1515 et 1542°C, correspondant respectivement au ralentissement brutal et à la reprise du retrait, pour déterminer l'étape de la réaction mise en jeu à ce moment du cycle thermique. Pour cela, nous appliquons le même cycle thermique (montée à 2°C/min) à des échantillons de Z15, mais nous l'interrompons à ces températures critiques en effectuant des quasi-trempe (cf. IV.1).

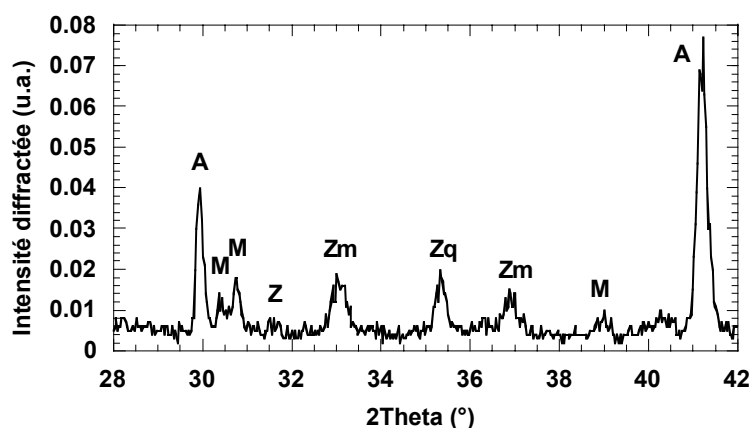
Les diffractogrammes X effectués sur ces échantillons apparaissent Figure 8. A 1515°C, Z15 contient de l'alumine, du zircon et des traces de mullite et de zircone des deux types déjà cités. A 1542°C, on y retrouve l'alumine, avec de la mullite, de la zircone monoclinique et quadratique, et des traces de zircon. Cela signifie qu'à 1515°C, la dissociation du zircon a déjà débuté mais n'est pas encore terminée et que parallèlement la zircone et la mullite commencent à cristalliser. A 1542°C par contre, la dissociation du zircon est achevée et la mullite et la zircone apparaissent nettement. Si l'on compare l'intensité relative des pics de diffraction² à 1542 et

² Ces comparaisons qualitatives sont faites sur des diffractogrammes réalisés dans des conditions de mesure identiques (même montage et même temps d'acquisition).

1700°C (pour 1700°C, voir Figure 6), on constate que les pics associés à la mullite sont comparables, ce qui sous-entend que la mullitisation a lieu brutalement entre 1515 et 1542°C et ne se poursuit pas au-delà. Seuls les pics de zircon diffèrent. Ceci est lié à la densité du matériau : à 1542°C le matériau contient encore de la porosité ouverte, alors qu'à 1700°C le taux de densification³ est de 97,5%. Or nous savons que la zircon est suffisamment fine pour rester quadratique au refroidissement (cf. IV.2) si la contrainte exercée par la matrice environnante est assez forte : c'est ce qui se passe dans le matériau monté à 1700°C, qui contient une large majorité de grains de zircon quadratique après retour à l'ambiante. Par contre, le taux de densification est encore trop peu important à 1542°C pour que les grains de zircon subissent une contrainte suffisante pour en stabiliser la forme quadratique : dans ce cas, seuls quelques grains de zircon bien placés (par exemple en position intragranulaire) restent quadratiques, les autres redeviennent monocliniques au refroidissement.



a)



b)

Figure 8 - Phases cristallines présentes dans Z15 à : a) 1515 et b) 1542°C ; A=alumine- α , M=mullite, Z=zircon, Zm=zircon monoclinique et Zq=zircon quadratique

³ Taux de densification calculé dans l'hypothèse où la réaction est complète, sans verre résiduel.

IV.3.2. Aspect dimensionnel

Dans le chapitre 1, nous avons vu que les auteurs ayant étudié la fabrication de composites mullite-zircone à partir d'alumine et de zircon y associaient un accroissement de volume de 3 à 5%. Il peut être intéressant de calculer le phénomène dimensionnel observé en dilatométrie et de le comparer à cette valeur.

Calculons dans un premier temps la variation de volume induite par la réaction entre l'alumine et le zircon : celle-ci est d'environ +10%. La différence avec la valeur de la bibliographie peut s'expliquer en grande partie par le fait que les auteurs ont mesuré la dilatation effective sur la courbe de retrait, sans prendre en compte le retrait dû au frittage, qui continue pendant la réaction : ils ne mesurent donc pas l'expansion volumique liée à la réaction mais la somme du retrait de frittage et de cette expansion, ce qui aboutit forcément à une valeur moins élevée. De plus, notre calcul théorique est valable dans un échantillon densifié à 100% : autrement dit, nous ne prenons pas en compte l'interaction éventuelle de l'excédent de volume créé par la réaction avec les pores environnant, interaction qui doit exister d'autant plus qu'il y a de la silice amorphe dans le système qui, même si elle est transitoire, peut venir remplir quelques pores. Ces restrictions en mémoire, nous pouvons transposer nos 10% de dilatation de la masse réactionnelle à l'ensemble du mélange Z15 (qui contient en sus, 72,46%pds de l'alumine qui n'a pas réagi) : on obtient alors +2,65%vol, probablement un peu moins si l'on tient compte de la porosité.

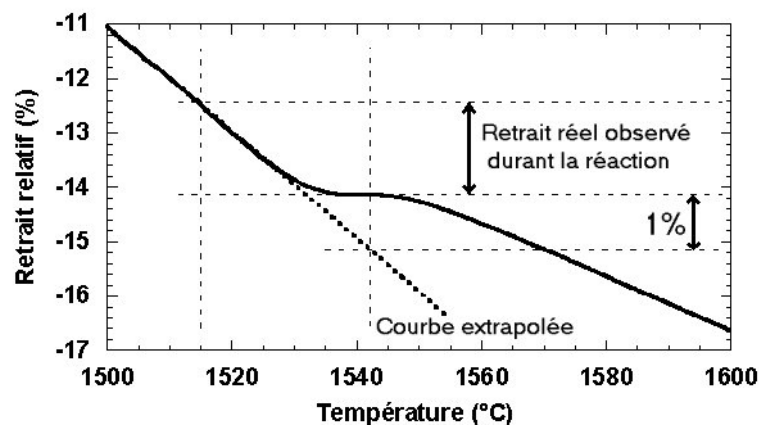


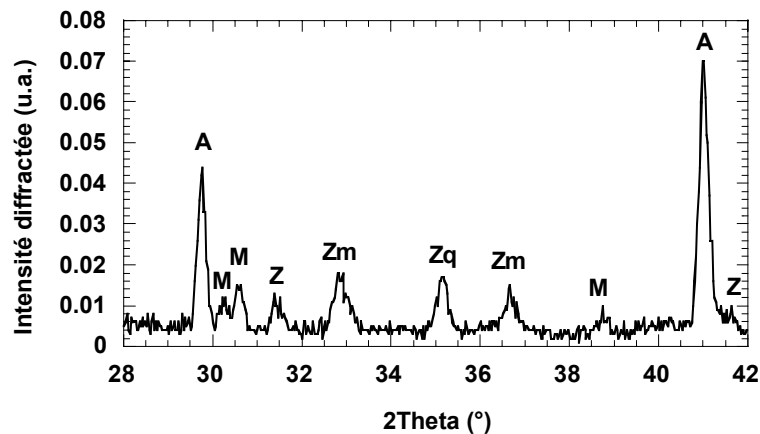
Figure 9 – Extrapolation graphique du retrait au cas idéal où la réaction ne le perturbe pas

Pour comparer cette valeur à la dilatation expérimentale visible sur nos courbes dilatométriques, il faudrait connaître le retrait dû au seul frittage pendant la réaction entre 1515 et 1542°C : nous n'avons pas accès à cette valeur. Mais, nous avons vu que l'élimination de la

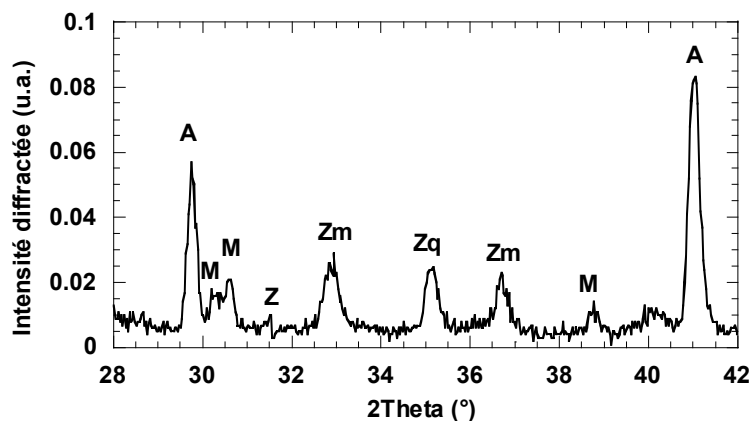
porosité – et donc le frittage et le retrait associé - n'est pas affectée par la réaction dans ce domaine de température. Nous pouvons alors tenter d'estimer la différence de retrait entre la courbe réelle et une courbe idéale qui ne subirait pas les effets inhibiteurs de la réaction en extrapolant la courbe de retrait au-delà de 1515°C, comme le montre la Figure 9. Cette extrapolation nous donne une valeur approximative de la dilatation induite par la réaction : 1% en linéaire, soit 3% en volume. Ce résultat ne va pas à l'encontre de l'idée que le ralentissement de retrait observé en dilatométrie n'est dû qu'à l'accroissement de volume induit par la double-réaction entre l'alumine et le zircon.

IV.4. CINETIQUE ET REACTIVITE

IV.4.1. Etude en isotherme



a)



b)

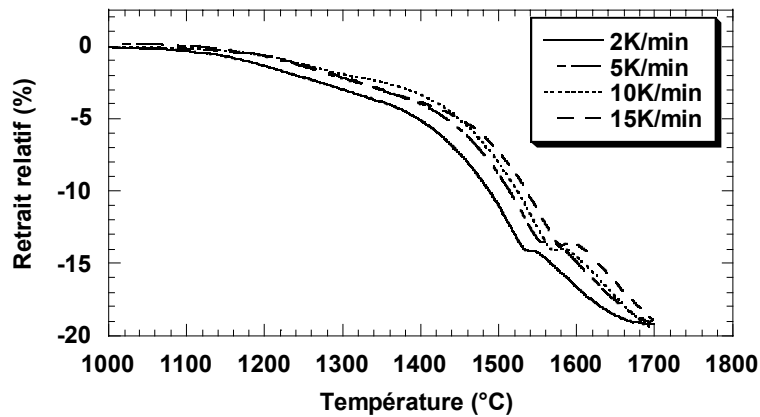
Figure 10 – Phases cristallines présentes dans Z15 après maintien de 30 minutes à : a) 1515 et b) 1542°C ; A=alumine- α , M=mullite, Z=zircon, Zm=zircone monoclinique et Zq=zircone quadratique

Le même traitement, quasi-trempe + diffraction des rayons X, a été appliqué à des échantillons de Z15 maintenus 30 minutes à ces deux températures de 1515 et 1542°C. Cette expérience permet de se faire une idée de la cinétique réactionnelle. Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X sont donnés Figure 10. Le diffractogramme de l'échantillon maintenu 30 minutes à 1515°C est tout à fait comparable à celui de l'échantillon refroidi rapidement depuis 1542°C (Cf. Figure 8b), ce qui montre que la réaction peut avoir lieu dans son intégralité dès 1515°C en isotherme à condition qu'on lui en laisse le temps : notons que ce temps reste relativement faible (<30min), signe de la soudaineté de la réaction (à titre indicatif, il fallait dans notre cycle thermique anisotherme 15 minutes pour monter de 1515 à 1542°C). Après maintien de 30 minutes à 1542°C, on observe peu de changement, si ce n'est la quasi-disparition du zircon. En particulier, les pics de zircone sont similaires à ceux obtenus pour les échantillons montés à 1542°C sans maintien : on a toujours aussi peu de zircone quadratique stabilisée au refroidissement, signe d'un manque de contrainte de la part de la matrice environnante (puisque nous savons que la zircone est suffisamment fine, cf. IV.2). Effectivement, malgré le maintien de 30 minutes, les échantillons contiennent toujours de la porosité ouverte. Ceci montre qu'à ces températures la cinétique de densification est assez faible.

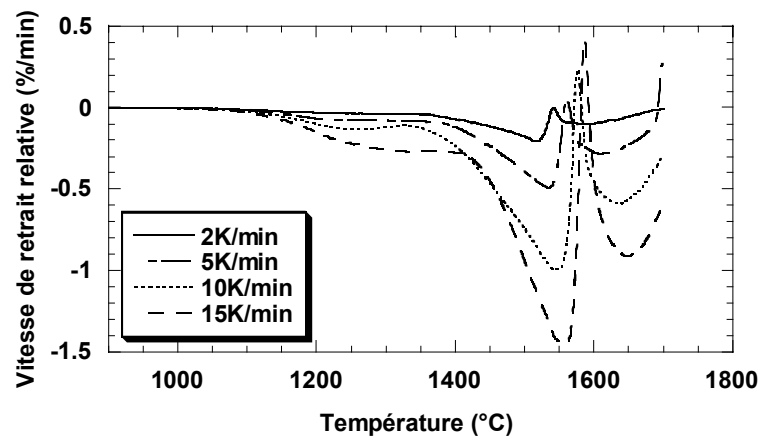
IV.4.2. Influence de la rampe de montée en température

Diverses rampes de montée (2, 5, 10 et 15K/min) ont été testées afin de détecter leur éventuelle influence sur le frittage-réaction. Les courbes de retrait et de vitesse de retrait pour Z15, données Figure 11, montrent que l'allure des courbes reste la même quelle que soit la rampe. Par contre, plus la rampe est élevée plus le début du retrait est retardé et plus le domaine de température dans lequel ont lieu les accidents sur les courbes dilatométriques s'élargit : les points singuliers de ces courbes se décalent de 1515-1542-1590°C à 2K/min à 1558-1585-1647°C à 15K/min. Néanmoins, les vitesses extrêmes de retrait aux points singuliers sont proportionnelles à la rampe, ce qui indique que l'amplitude de la réaction est vraisemblablement la même malgré le décalage du domaine réactionnel. De plus, la largeur du domaine de température correspondant au ralentissement de retrait et donc à la mullitisation reste la même, 27°C : ceci signifie que la durée du déroulement de cette réaction est inversement proportionnelle à la rampe de température ; le moteur principal de la mullitisation est donc l'activation thermique, même si l'on a vu que celle-ci pouvait se dérouler intégralement en isotherme. Enfin, les retraits obtenus au final sont comparables quelle que soit la rampe et sont

associés à des taux de densification finaux⁴ identiques (97,5%) : ceci suppose que la rampe de montée n'a pas d'influence sur le processus de densification.



a)



b)

Figure 11 - Evolution du comportement dilatométrique de Z15 avec la rampe de montée en température : a) retrait et b) vitesse de retrait relatifs

L'observations des diffractogrammes X vient confirmer ces résultats. La Figure 12 montre un exemple de ces diffractogrammes (à comparer à la Figure 6), qui sont identiques, ce qui indique là-aussi que les réactions ont lieu pareillement quelle que soit la rampe et que l'on atteint un état de densification comparable (pas d'effet sur la zircone, sensible à la densité).

Seules les microstructures diffèrent (cf. Figure 13) : elles ont tendance à s'affiner pour des vitesses élevées de montée en température ce qui semble logique puisque « plus l'on va vite » moins l'on passe de temps à haute température et moins les mécanismes de grossissement de grains sont activés.

⁴ Cf. note 2, page 55.

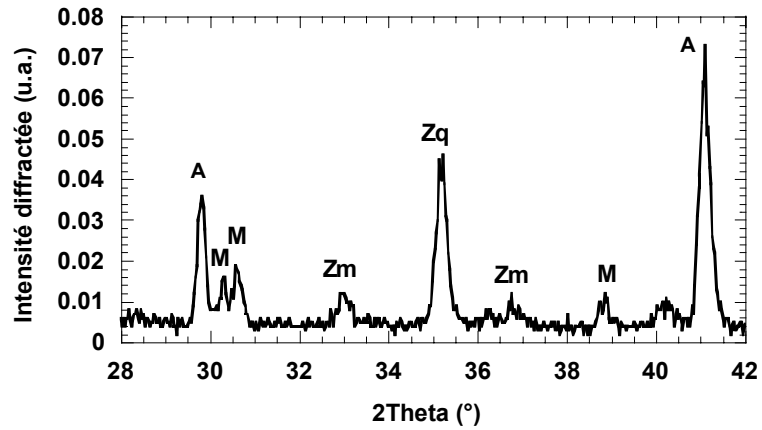


Figure 12 - Phases cristallines détectées dans des échantillons de Z15 montés à 1700°C suivant des rampes de température variant de 2 à 15°C/min (exemple de 15°C/min) : A=alumine- α , M=mullite, Zm=zirconone monoclinique et Zq=zirconone quadratique

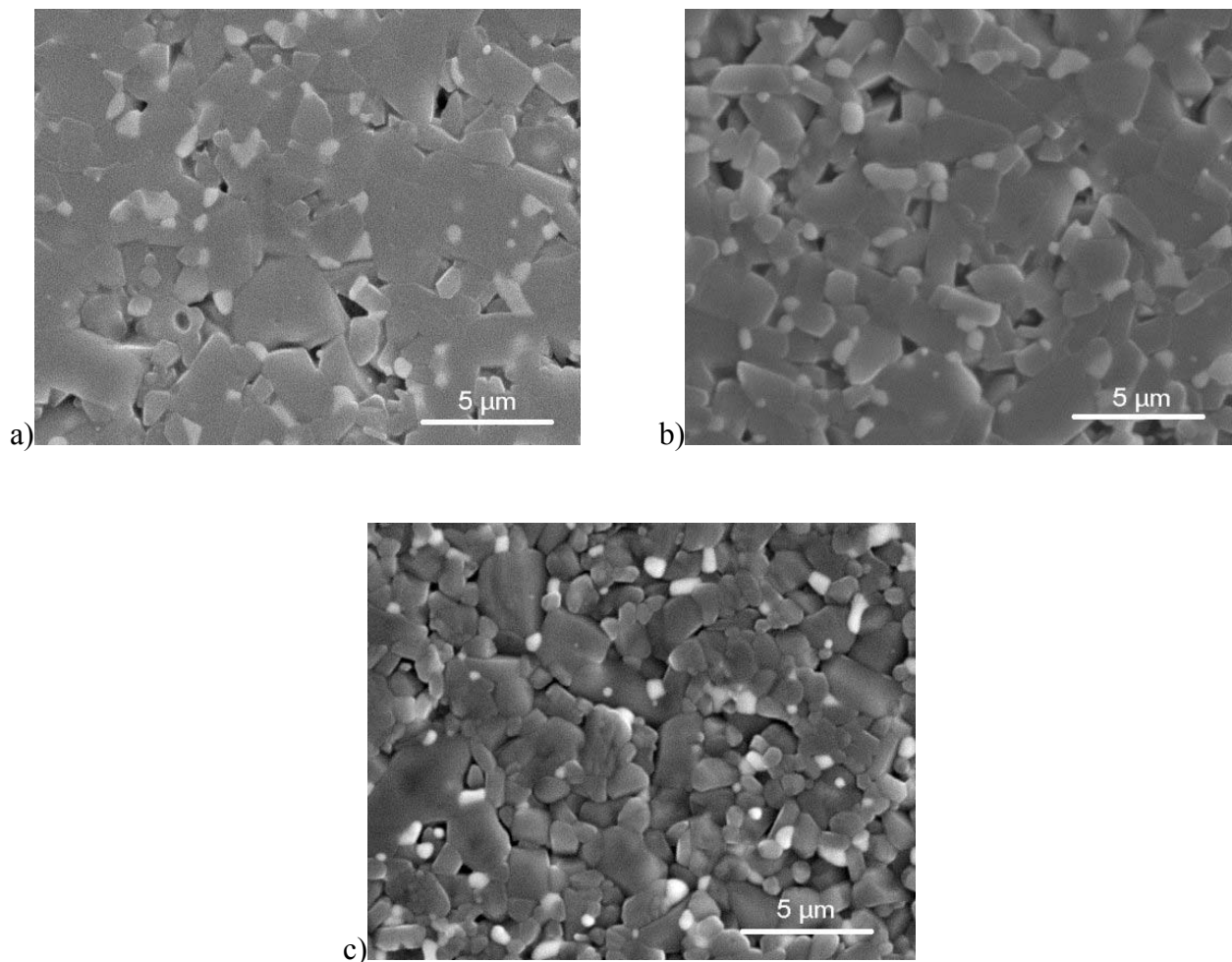


Figure 13 - Microstructures de Z15 après montée à 1700°C avec une rampe de : a) 5, b) 10 et c) 15°C/min (pour 2°C/min, voir Figure 7)

IV.4.3. Mise en évidence du frittage en phase liquide

Une expérience d'analyse thermique différentielle a été réalisée sur un échantillon Z15 (montée et descente à 15°C/min entre l'ambiante et 1650°C). La courbe obtenue, donnée Figure 14, présente un pic endothermique à 1590°C. Sur une courbe dilatométrique effectuée avec la même rampe (cf. IV.4.2, Figure 11), cette température correspond à la fin du ralentissement brutal du retrait (c'est à dire au point singulier situé à environ 1542°C sur notre courbe référence lorsque la rampe est de 2°C/min seulement), au moment de sa reprise, brutale elle aussi.

La mullite cristallisant dans la phase amorphe, nous sommes dans la partie du diagramme localement riche en silice, dans le domaine silice + mullite (Cf. Chapitre 1, Figure 2) : si l'on dépasse la température de l'eutectique (1595°C), une partie de la mullite formée va se dissoudre. Etant donné que notre système contient des impuretés et que nous savons qu'il existe des eutectiques métastables à basse température dans cette partie du diagramme, nous pouvons supposer que, compte-tenu du fait que nos conditions ne sont pas « idéales », il est possible que l'eutectique soit décalé vers des températures inférieures à 1595°C : dans notre système, on le retrouverait donc à 1542°C environ lorsque la rampe est de 2K/min et il se décalerait en température jusqu'à 1590°C à 15K/min sous l'effet d'une rampe de montée rapide, pour des raisons cinétiques, comme l'ensemble des processus réactionnels (cf. IV.4.2).

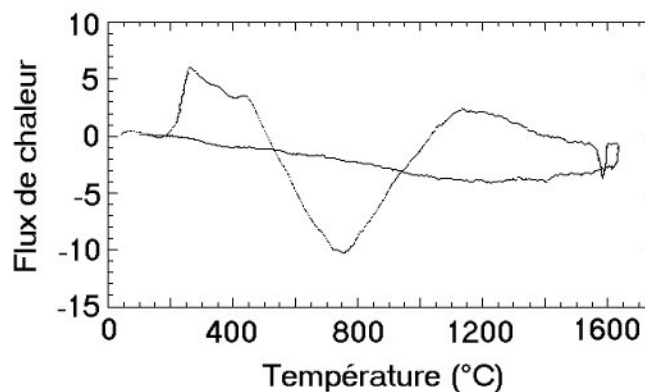


Figure 14 - Réponse ATD de Z15

Pour nous, ce pic endothermique peut donc être attribué à la fusion d'une partie de la mullite (1542°C pour une rampe de 2K/min) : cette fusion partielle permet la reprise brusque du frittage à l'issue d'une réaction largement consommatrice de phase vitreuse secondaire.

IV.4.4. Influence de la densité à cru

La valeur de la densité à cru pouvant influencer la qualité et/ou la quantité des contacts entre les grains, et donc le frittage et le processus réactionnel, il a été décidé de suivre le comportement d'échantillons de Z15 pressés différemment (14MPa uniaxial, 28 MPa uniaxial, et 250 MPa isostatique) pour deux rampes de température extrêmes (2 et 15K/min). Les taux de densification à cru varient alors entre 50 et 54%.

Rampe (°C/min)	Pressage	Taux de densification (%)
2	14MPa uni	97,1
	28MPa uni	97,5
	250MPa iso	97,2
15	28MPa uni	97,5
	250MPa iso	97,9

Tableau 2 - Effets du pressage initial sur la densification de Z15 après montée à 1700°C suivant différentes rampes

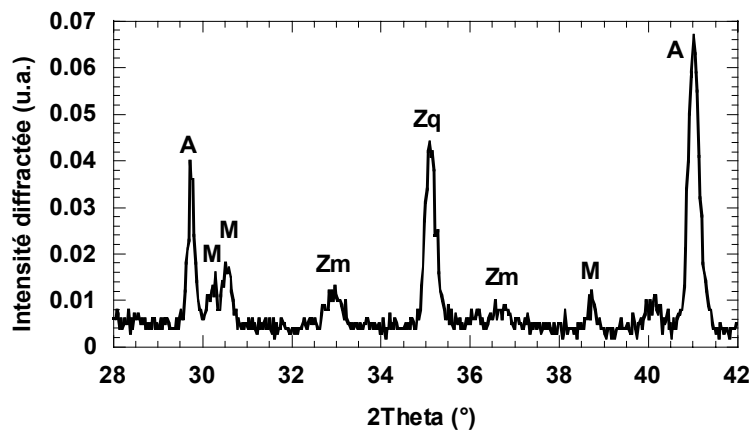


Figure 15 - Phases cristallines détectées dans Z15 initialement mis en forme suivant différents pressages et après montée à 1700°C suivant des rampes variant entre 2 et 15°C/min (exemple d'un pressage isostatique à 250MPa et d'une montée à 15°C/min) : A=alumine- α , M=mullite, Zm=zircon monoclinique et Zq=zircon quadratique

Les taux de densification⁵ obtenus après traitement à 1700°C sont comparables, comme le montre le Tableau 2, tout comme les phases détectées par diffraction des rayons X (cf. Figure 15). Sur un cycle de frittage complet, une différence de pressage comprise dans ce domaine, 14 à 250 MPa, n'a pas de conséquence sur la densification du matériau ni sur l'étendue des réactions. On constate par contre un décalage en termes de retrait sur la Figure 16 : ce décalage, notamment

⁵ Cf. note 2 page 55.

le fait que plus l'on presse plus le retrait final est faible, s'explique aisément car on aboutit à des densités finales identiques pour des longueurs initiales différentes (conséquence des différents pressages). Les courbes de vitesse de retrait, Figure 17, montrent que la réactivité n'est pas modifiée par le pressage.

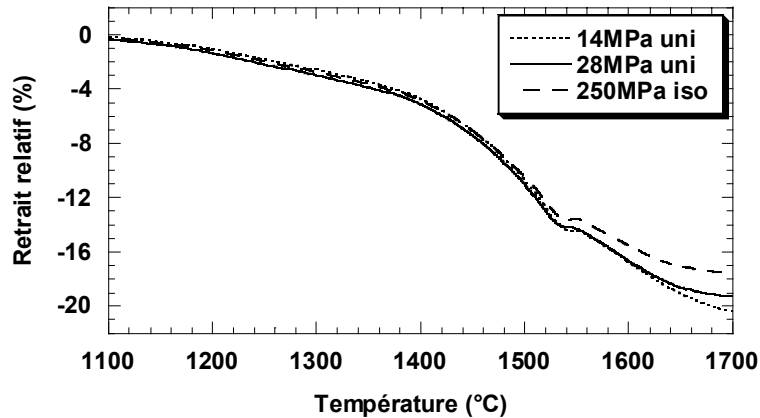


Figure 16 - Comportement en retrait de Z15 lors d'une montée à 1700°C à 2°C/min, après mise en forme initiale suivant différents pressages

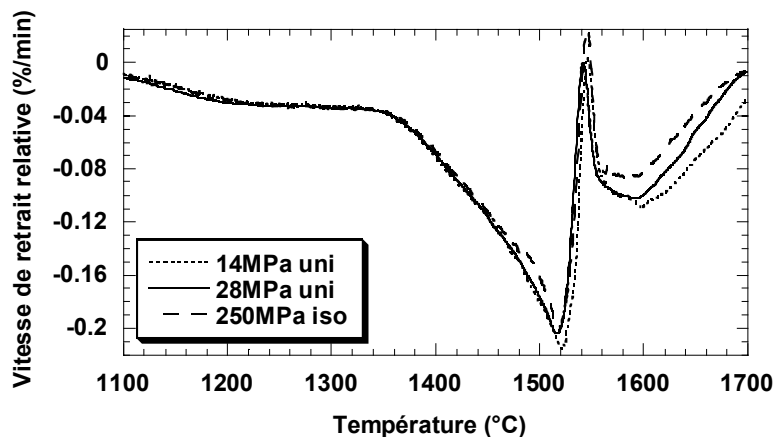


Figure 17 - Comportement en vitesse de retrait de Z15 lors d'une montée à 1700°C à 2°C/min, après mise en forme initiale suivant différents pressages

Les effets du pressage sur le frittage-réaction sont inexistantes ou transitoires, probablement parce que, d'une part, les densités à cru varient finalement assez peu, et, d'autre part, l'essentiel des processus réactionnels – frittage + double réaction – se produisent en phase visqueuse ce qui facilite l'accommodation des petites différences initiales.

IV.5. BILAN SUR LE FRITTAGE-REACTION ANISOTHERME

L'évolution du matériau au cours d'une montée en température a été mise en évidence. La présence de zircon retarde tout d'abord le frittage de la matrice d'alumine. Puis, la vitesse de retrait accélère vers 1400°C du fait du début du frittage en phase solide et certainement en partie de la libération de silice amorphe à partir du zircon, puisque l'on a vu que celui-ci commence à se décomposer en-deçà de 1515°C : on a alors un frittage en phase visqueuse. On assiste ensuite à la réaction complexe de décomposition du zircon, de précipitation de zircone monoclinique et quadratique et de mullitisation, approximativement entre 1515 et 1542°C. Cette réaction s'accompagne d'une dilatation volumique qui occasionne un ralentissement brutal du retrait. La fin de cette réaction coïncide avec la fusion d'une partie de la mullite et donc la reprise du frittage, qui se poursuit en phase liquide. Enfin, on atteint un domaine de température où le retrait ralentit et le frittage se termine.

Changer la rampe de montée en température n'a pas d'influence significative sur ces phénomènes si ce n'est de les décaler en température : par contre, plus la rampe est importante, plus la microstructure obtenue au final est fine. La densité à cru est un paramètre qui n'a pas d'influence sur l'ensemble des processus réactionnels pour la gamme de pressages dans laquelle nous travaillons.

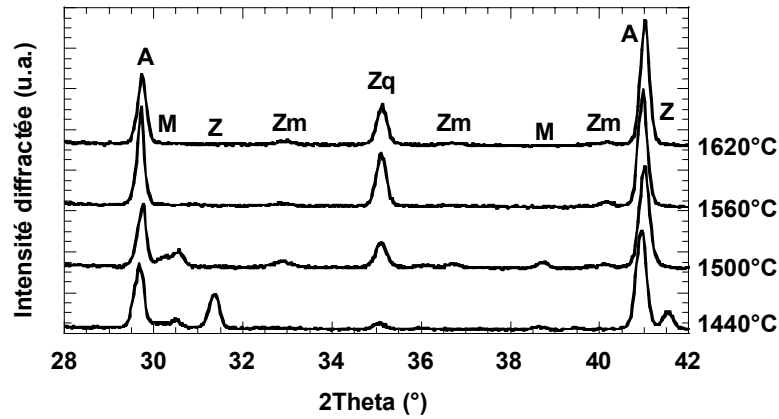
V. ELABORATION DE COMPOSITES EN PALIER DE FRITTAGE ISOTHERME

V.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE

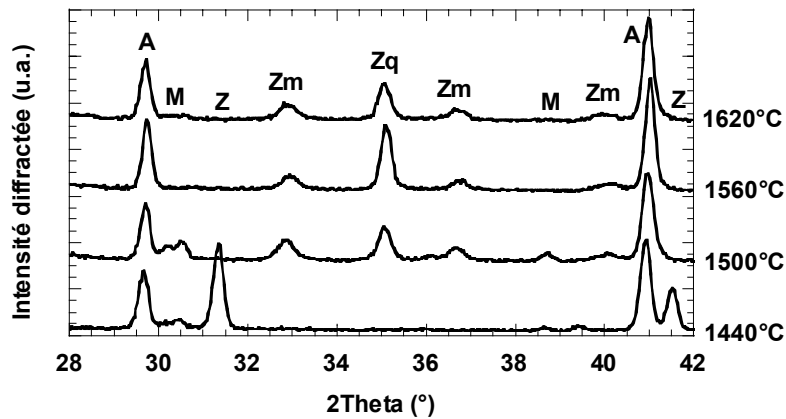
Pour compléter notre connaissance du frittage-réaction dans ce système et élaborer des matériaux suffisamment denses pour application industrielle, nous avons procédé à des essais de frittage avec palier isotherme. Nous avons choisi quatre cycles avec un temps de maintien identique, deux heures, à des températures situées de part et d'autre de la zone correspondant en conditions anisothermes à la mullitisation : 1440, 1500, 1560 et 1620°C.

V.1.1. Nature des phases

Les diffractogrammes X effectués sur les mélanges Z7₅ et Z15, donnés Figure 18, varient avec la température de frittage.



a)



b)

Figure 18 – Evolution avec la température des phases cristallines présentes dans : a) Z75 et b) Z15 (après palier isotherme de 2h) : A=alumine- α , M=mullite, Z=zircon, Zm=zircone monoclinique et Zq=zircone quadratique

A 1440°C, l'alumine et le zircon sont détectés dans ces deux matériaux, ainsi que quelques traces de mullite et de zircone : la température est trop basse pour que la réaction ait lieu intégralement avec un maintien de 2h. A 1500°C, l'alumine, la mullite et les deux types de zircone sont détectées, le pic de zircone monoclinique étant proportionnellement plus important pour Z15. Il n'y a plus aucune trace de zircon : la double réaction entre l'alumine et le zircon a donc eu lieu. Ces deux résultats viennent confirmer ceux de l'étude anisotherme en dilatométrie concernant le domaine de température dans lequel a lieu la double réaction entre alumine et zircon. Les réactions sont toutefois décalées vers les basses températures. Ceci peut s'expliquer en termes de cinétique, comme nous l'avons vu au paragraphe IV.4.1 : le temps passé en palier de frittage permet à la réaction de se dérouler intégralement à des températures plus basses que lors d'un cycle anisotherme.

A 1560 et 1620°C, d'autres évolutions ont eu lieu, bien que la double réaction soit achevée en-deçà de ces températures : la mullite n'est plus détectée et la zircon monoclinique a quasiment disparu (sauf pour Z15) alors que les pics de zircon quadratique ont crû. La croissance des pics de zircon quadratique avec la température au détriment de ceux de zircon monoclinique est la conséquence directe de la densification : plus la température de frittage est élevée, plus le matériau est dense, plus la contrainte exercée par la matrice sur les grains de zircon est importante et donc plus ceux-ci peuvent être stabilisés sous la forme quadratique après refroidissement s'ils ne grossissent pas au-delà de la taille critique de transformation. Ce phénomène est d'ailleurs moins prononcé dans le matériau le moins dense, Z15, pour lequel les pics de zircon monoclinique sont toujours plus développés.

Reste le problème de la « disparition » de la mullite cristalline à 1560 et 1620°C. D'après notre étude, ces paliers se situent juste au-dessus de la température de l'eutectique, décalé dans notre système vers 1542°C. Le diagramme alumine-silice prévoit, nous l'avons vu la fusion d'une partie de la mullite seulement à mesure que la température augmente au-delà de celle de l'eutectique : la fusion totale de la mullite n'est absolument pas prévue par ce diagramme à ces températures, même en présence de silice fondue. Néanmoins, au vu de nos résultats de diffraction des rayons X, il semble que la mullite cristallisée au cours de la montée en température puisse être intégrée dans la phase liquide lors d'un maintien suffisamment long à des températures proches de l'eutectique : celle-ci ne recristallise pas au retour à l'ambiante compte-tenu de la vitesse de refroidissement élevée (10°C/min) au passage de l'eutectique, c'est-à-dire dans le domaine de température dans lequel la recristallisation doit se produire⁶.

V.1.2. Densification

Les densités⁷ obtenues sont données Figure 19. Elles permettent de suivre l'évolution avec la température mais pas de comparer les matériaux : cette comparaison n'est possible que sur des microstructures non attaquées sur lesquelles la porosité est visible. Notons néanmoins que Z15

⁶ Il semble alors contradictoire d'observer de la mullite cristalline dans l'échantillon monté à 1700°C sans palier. Cette différence peut en fait être due : soit au temps passé au-dessus de la température eutectique, qui est de seulement 80 minutes environ pour cet échantillon au lieu de 2 heures pour les échantillons du plan de frittage ; soit plus probablement à la vitesse de refroidissement, qui n'est que de 3°C/min pour cet échantillon au lieu de 10°C/min pour les échantillons du plan de frittage et peut donc certainement permettre la recristallisation de la mullite.

⁷ Nous choisissons de ne plus utiliser les taux de densification : leur utilisation n'est en effet plus légitime (à part pour A) puisque nous ne connaissons pas l'étendue de la réaction dans chacun des cas et que, de plus, la mullite n'est dans certains cas plus cristalline mais intégrée au verre, ce qui rend impossible le calcul de la densité théorique.

reste en limite de porosité ouverte sauf dans le cas du frittage de 2h à 1620°C. Concernant l'alumine pure, augmenter la température de frittage conduit à une meilleure densification. Le comportement des mélanges Z7₅ et Z15 est différent : l'évolution observée est assez similaire pour les 2 matériaux avec, à température croissante, un plateau suivi d'une augmentation notable de la densité (à 1440°C, les échantillons contiennent encore de la porosité ouverte).

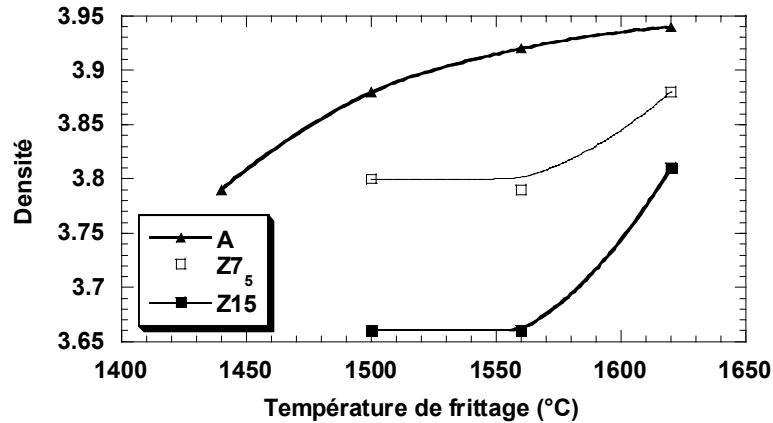


Figure 19 – Evolution des densités avec la température de frittage (paliers de 2h)

Les densités de l'alumine pure suivent une évolution classique : aux plus basses températures, la porosité est progressivement éliminée et la densification importante, puis l'on atteint un plateau. Notons qu'ici on n'observe pas de dédensification due au grossissement des grains à haute température. Le plateau de densité constaté pour les mélanges Z7₅ et Z15 entre 1500 et 1560°C n'est pas un plateau de densification. En effet, à ces températures, en palier de frittage, la mullite change de nature. A 1500°C, celle-ci est cristalline, à 1560°C, elle est intégrée au verre : ce changement fait diminuer la densité. Comme expérimentalement on observe un plateau, ceci signifie que l'augmentation de température permet conjointement une meilleure densification ; deux phénomènes antagonistes se compensent et sont à l'origine du plateau. La réelle évolution en densification de ces deux mélanges est donc en fait parallèle à celle de l'alumine.

V.1.3. Microstructures

Les microstructures obtenues sont très variables. Elles sont présentées Figures 20, 21 et 22. Une estimation de la taille de grain est donnée dans chaque cas sous la forme d'un nombre de grains par 100µm² dans le Tableau 3.

Alumine pure

Concernant l'alumine pure A, à tailles de grain équivalentes à 1500 et 1560°C, la microstructure a un aspect plus fritté, bien que moins homogène, à 1560°C : les grains sont moins anguleux et les pores moins nombreux. A 1620°C, cette hétérogénéité s'accroît puisque la microstructure comprend des grains très fins venant combler l'espace contenu entre d'énormes grains : le grossissement de grain n'est donc pas flagrant avant 1620°C, température élevée pour le frittage de l'alumine. Les grains restent relativement équiaxes quelle que soit leur taille.

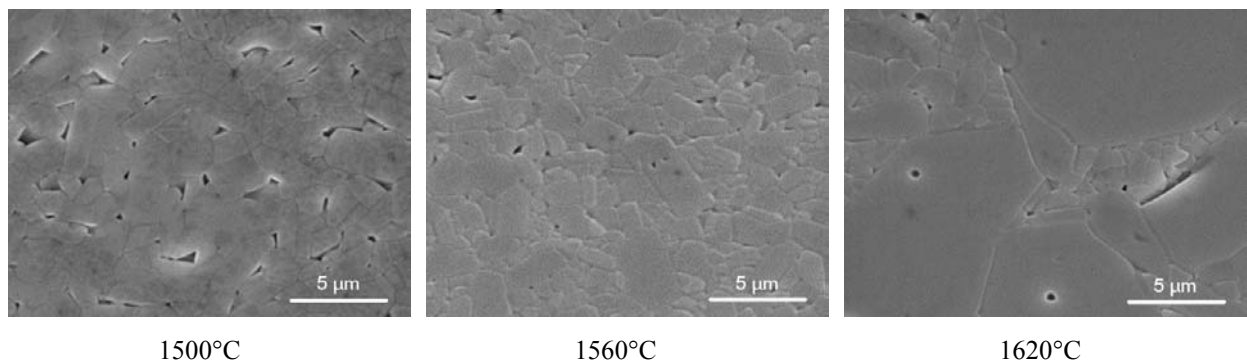


Figure 20 – Evolution de la microstructure de A avec la température de frittage (paliers de 2h)

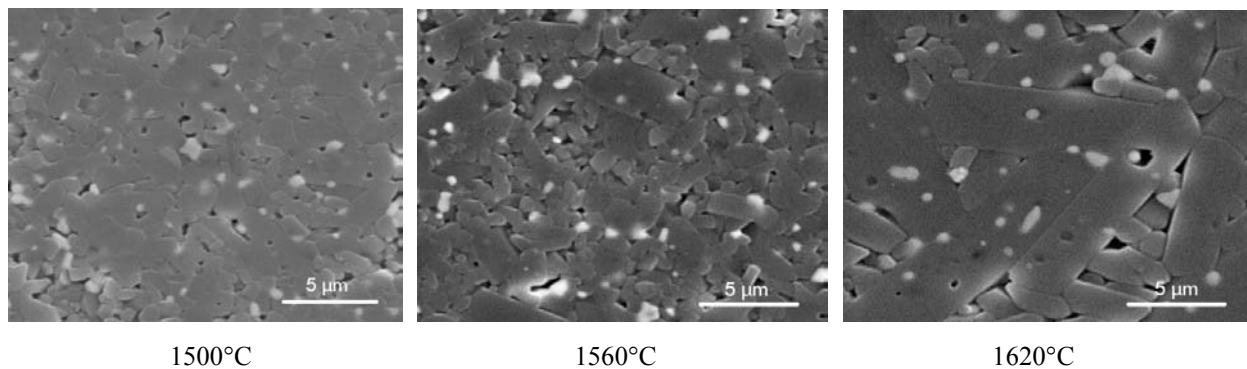


Figure 21 - Evolution de la microstructure de Z7₅ avec la température de frittage (paliers de 2h)

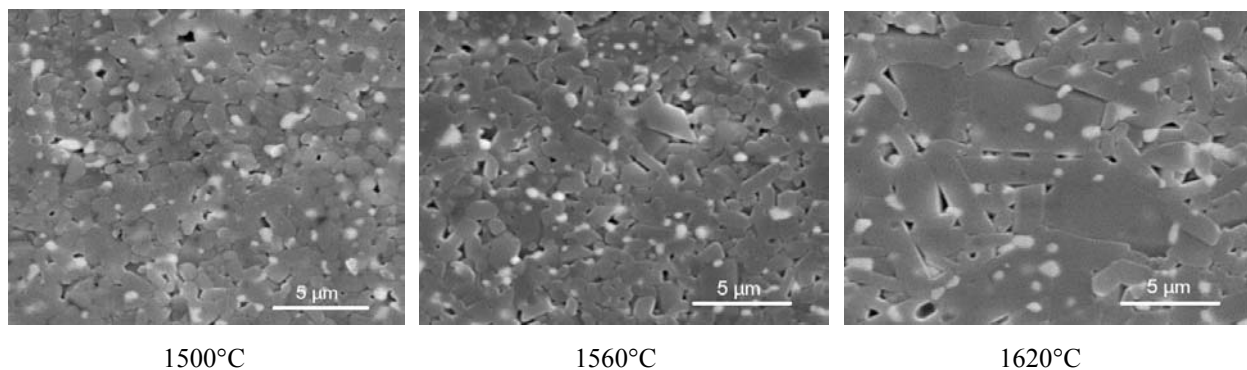


Figure 22 - Evolution de la microstructure de Z1₅ avec la température de frittage (paliers de 2h)

Z7₅

Pour le mélange Z7₅, la microstructure à 1500°C est constituée de grains équiaxes plus fins que pour A, avec des grains sphériques submicroniques de zircon essentiellement placés en position intergranulaire. A 1560°C, la microstructure reste fine mais quelques grains allongés apparaissent : la présence d'une phase liquide favorise une croissance de grains aciculaires dans ce système. A 1620°C, ces grains allongés ont considérablement grossi et l'espace qui les sépare est généralement comblé par des grains équiaxes plus fins. Il semble y avoir proportionnellement plus de zircon intragranulaire, sphérique et très fine, alors que la zircon intergranulaire a légèrement grossi et peut prendre la forme de grains moins arrondis. Le fait que le taux de zircon intragranulaire croisse avec la température de frittage est dû à la croissance des grains d'alumine : ceux-ci, en grossissant, viennent piéger des grains de zircon. Cette zircon intragranulaire, plus fine et comprimée par la matrice alumineuse, est alors probablement majoritairement quadratique, ce qui rejoint les résultats de diffraction des rayons X montrant la croissance des pics correspondant à cette phase avec la température de frittage.

Température de palier (°C)	Matériau	Nbre de grains / 100µm ²
1500	A	62±6
	Z7 ₅	129±13
	Z15	222±22
1560	A	68±7
	Z7 ₅	91±9
	Z15	123±12
1620	A	17±2
	Z7 ₅	20±2
	Z15	40±4

Tableau 3 - Evolution des densités de grains en fonction de la température de frittage (paliers de 2h)

Z15

Pour le mélange Z15, on observe le même type d'évolution. Ce mélange se différencie du précédent par une microstructure plus fine, y compris pour la zircon. Les microstructures s'affinant avec l'augmentation du taux d'ajouts, on retrouve ici l'effet inhibiteur de croissance de grain du zircon et de la zircon. La zircon est située apparemment plus fréquemment en position intergranulaire, ce qui est normal puisque la croissance de l'alumine est moindre (cf. Z7₅). Cette zircon intergranulaire, plus grossière et subissant moins l'effet compressif de la matrice que la zircon intragranulaire, a toutes les chances d'être plutôt monoclinique : ceci rejoint les résultats

de diffraction des rayons X dans lesquels les pics de zircon monoclinique sont plus marqués pour Z15.

La question de la mullite

Où se trouve la mullite sur les micrographies ? Dans le cas des frittages à 1560 et 1620°C, n'étant pas détectée aux rayons X, elle est présente sous la forme d'un verre mullitique, éliminé en surface par l'attaque thermique. Il est alors difficile de distinguer dans la microstructure les zones qui renfermaient de la mullite de la porosité réelle du matériau : on peut par exemple supposer, au vu du schéma réactionnel, que les grains de zircon contenus dans des porosités étaient entourés de verre mullitique. Concernant le frittage à 1500°C, la mullite est cristallisée donc a priori visible, mais l'absence de contraste avec l'alumine ne permet pas de l'identifier sur les micrographies : étant donnée la finesse de la microstructure, l'analyse EDS non plus car sa résolution est insuffisante. Là encore, la mullite est probablement à chercher parmi les grains très fins proches de la zircon. Son identification est parfois plus facile lorsqu'il reste, après attaque thermique, un peu de verre qui, au lieu de s'évaporer, a simplement ressué en surface : on peut alors distinguer dans ce verre de petits grains mullitiques gris et arrondis.

V.2. INFLUENCE D'UN PALIER INTERMEDIAIRE

La densification issue des frittages précédents n'étant pas optimale, nous avons effectué un frittage supplémentaire, en nous basant sur les expériences de dilatométrie dans le but de tenter d'exploiter les zones où la vitesse de retrait croît rapidement pour obtenir une meilleure densification : le cycle choisi comprenait un premier maintien de 30min à 1500°C suivi d'un second de 2h à 1560°C.

Température de palier (°C)	Matériau	Densité	Nbre de grains / 100µm ²
1500 et 1560	A	3,85	52±5
	Z7 ₅	3,82	66±7
	Z15	3,73	94±9
1560	A	3,92	68±7
	Z7 ₅	3,79	91±9
	Z15	3,66	123±12

Tableau 4 - Effet du palier intermédiaire sur la densité et la taille de grain

Les densités, données Tableau 4, montrent l'effet bénéfique de ce frittage sur les mélanges Z7₅ et Z15. Les micrographies de la Figure 23 et les résultats du Tableau 4 mettent en

évidence une taille de grain nettement accrue par rapport aux échantillons traités 2h à 1560°C (voir aussi pour comparaison les micrographies des Figures 20, 21 et 22). La zirconite a également un peu grossi et semble moins fréquemment en position intergranulaire. La mullite n'est pas détectée aux rayons X, comme le montre la Figure 24, alors que toutes les autres phases sont présentes, la zirconite monoclinique étant peu visible, à part dans Z15 comme précédemment.

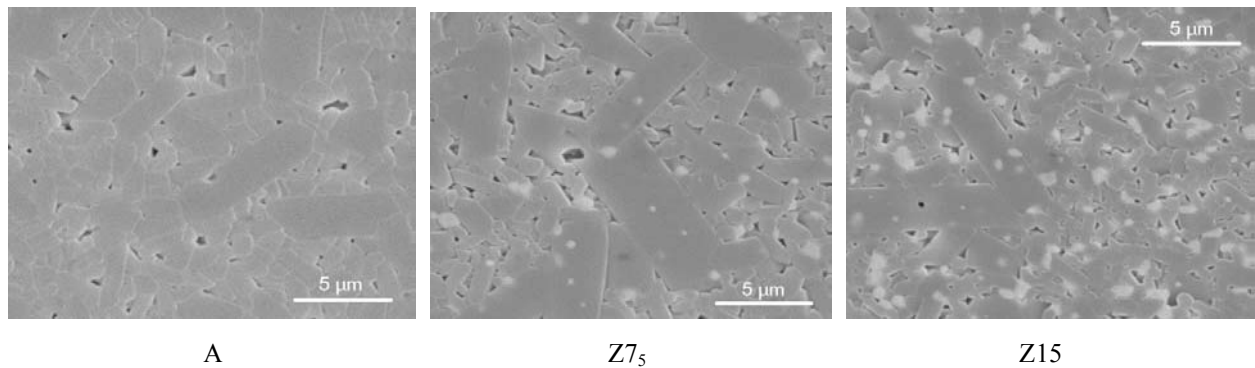


Figure 23 - Effet du palier intermédiaire sur les microstructures

Ces résultats rejoignent ceux du paragraphe V.1 sur l'effet d'un accroissement de la température de frittage sur le matériau, ce qui signifie que, pour les mélanges alumine-zircon, l'effet du palier supplémentaire est comparable à celui d'une augmentation de la température de frittage : croissance des grains, densification accrue, grossissement léger de la zirconite située plus fréquemment en intragranulaire.

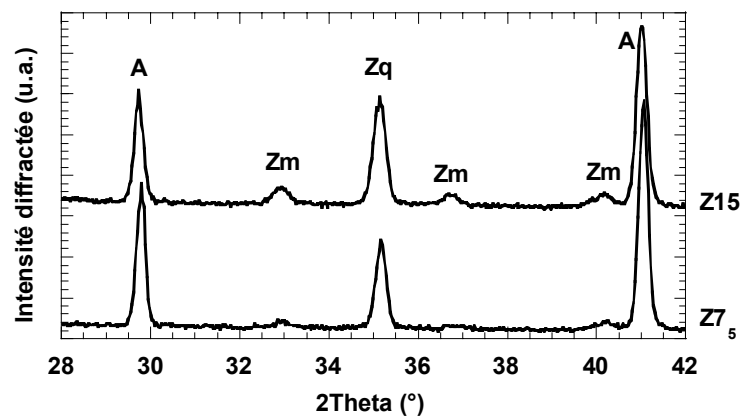


Figure 24 - Effet du palier intermédiaire sur les phases cristallines détectées : A=alumine- α , Zm=zirconite monoclinique et Zq=zirconite quadratique

V.3. CARACTERISATION DIELECTRIQUE

Les résultats des expériences de claquage⁸ sont résumés dans le Tableau 5, en fonction des températures de frittage. A l'exception du mélange Z15 pour lequel on observe une augmentation de la rigidité diélectrique avec l'accroissement de la température de palier, les matériaux montrent une amélioration jusqu'à 1560°C, puis une nette baisse de la résistance au claquage pour les échantillons frittés à 1620°C. De plus, tous les mélanges voient leur rigidité diélectrique diminuer avec l'introduction du palier supplémentaire (par rapport aux valeurs obtenues pour le frittage à 1560°C).

Température de palier (°C)	Matériau	Rigidité diélectrique (kV/mm)
1440	A	13,9±1
1500	A	14,8±0,7
	Z7 ₅	14,8±0,5
	Z15	14,1±0,5
1560	A	15,5±0,3
	Z7 ₅	15,3±0,9
	Z15	14,3±0,8
1500 et 1560	A	13,3±1,4
	Z7 ₅	14,9±1,1
	Z15	9,5±1,4
1620	A	15,2±1,4
	Z7 ₅	14,9±0,4
	Z15	14,6±1,6

Tableau 5 - Valeurs de rigidité diélectrique obtenues après frittage

L'amélioration que l'on observe tout d'abord en-deçà de 1560°C pour l'ensemble des matériaux de l'étude est due à l'élimination de la porosité et à la densification accrue des échantillons avec la montée en température. Par la suite, aux températures supérieures à 1560°C, cet effet bénéfique de la densification est contrebalancé par l'effet néfaste de la croissance exagérée des grains [OWA88, LIE99]. On n'observe pas cette baisse pour le mélange Z15 car les échantillons sont encore peu denses, même à 1620°C, et par conséquent l'influence de la densification prend le pas sur celle du grossissement de grain, encore peu important à ce stade. La diminution des valeurs de rigidité diélectrique pour le frittage à deux paliers par rapport au frittage à 1560°C peut également s'expliquer par un effet néfaste du grossissement de grain.

La dispersion des mesures peut a priori sembler importante, mais elle correspond tout à fait à ce que l'on peut obtenir sur ce type de matériaux compte tenu des hétérogénéités de

⁸ Rigidités diélectriques rapportées à une épaisseur standard de 3mm avec l'équation de Liébault [LIE99].

microstructure qui influencent fortement le claquage, phénomène local. Aucune grande tendance ne se détache des écarts déterminés : ceux-ci semblent juste un peu plus faibles sur les échantillons traités à 1500 et 1560°C pour lesquels on obtient les microstructures les plus homogènes.

Les résultats sont tous du même ordre, même lorsque l'on s'affranchit des barres d'erreur : par conséquent, les ajouts de zircon choisis pour l'alumine n'améliorent pas sa résistance au claquage. Le comportement du matériau suit celui de la matrice d'alumine. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de ces résultats. Tout d'abord, on obtient ici essentiellement de la zircone en position intragranulaire défavorable à la tenue en claquage selon certains auteurs. De plus, les échantillons obtenus contiennent principalement de la mullite amorphe : il est possible que l'on puisse améliorer la tenue en claquage avec une phase mullitique cristallisée puisque par le passé certains auteurs ont constaté une augmentation de la rigidité diélectrique avec le taux de cristallinité pour d'autres céramiques à matrice vitreuse [OWA90] ou des alumines polycristallines avec des joints de grains recristallisés [MEY03].

VI. INFLUENCE D'AJOUTS DE FRITTAGE

Nous avons vu dans la partie précédente que nous n'arrivions pas, lors d'un plan de frittage parcourant un large domaine de température, à densifier totalement nos matériaux. En vue d'une éventuelle application industrielle, il peut être intéressant d'améliorer cette densification. Nous avons choisi d'utiliser une méthode classique qui repose sur l'adjonction de petites quantités d'oxydes qui peuvent agir comme fondants dans notre système : le supplément de liquide induit par la présence de ces ajouts doit favoriser la densification.

Nous utiliserons MgO, CaO et TiO₂, qui sont des ajouts de frittage classiques dans ce type de matériaux : ils permettent en effet, combinés à l'alumine et la silice, la formation d'eutectiques situés respectivement à 1170°C pour CaO et 1355°C pour MgO, ou de phases liquides transitoires en présence de TiO₂ [LEV64], à des températures largement inférieures à celle de l'apparition du liquide dans notre système alumine-zircon, estimée à 1542°C. Cette partie de l'étude sera l'occasion, au-delà de l'aspect densification, d'examiner l'influence de ces ajouts oxydes sur le frittage-réaction de notre système.

VI.1. CHOIX DES MATERIAUX

VI.1.1. Taux d'ajouts

Pour choisir le taux de chacun des trois ajouts utilisés, nous pouvons nous baser sur les travaux effectués sur l'élaboration de ternaires alumine-mullite-zircone et ceux traitant des binaires mullite-zircone. Quelques-unes de ces études ont fait appel à certains de ces ajouts et donnent des recommandations en termes de quantités.

Les taux optimaux de MgO utilisés pour des composés binaires sont de 1,7 à 1,8%pds selon les auteurs [LER85, MIR85, LER88], des quantités supérieures provoquant une inhibition de la mullitisation (cf. Chapitre 1, paragraphe II.1.3). Pour CaO, les seuls travaux existants recommandent 2,39%pds [PEN85] : trop d'ajouts nuisent également à la mullitisation. Pour TiO₂, les quantités testées varient entre 7 et 10%pds pour les composés binaires [LER85, MEL85, LER88] : au-delà de 6,8%pds, cet ajout peut aussi inhiber la mullitisation, mais une partie du TiO₂ peut également passer en solution solide dans la mullite et surtout la zircone [MEL85]. Les seuls auteurs ayant travaillé sur un système ternaire [CAR94] préconisent de ne pas dépasser 1,9%pds sous peine de voir la microstructure coalescer fortement.

Nous avons donc choisi d'utiliser :

→ 2,39%pds de CaO

→ 1,8%pds de MgO

→ 8%pds de TiO₂.

Notons que ces proportions sont données vis-à-vis de la masse réagissante, c'est-à-dire pour un mélange type Z7₅ par rapport à 7,5g de zircon et 6,27g d'alumine (pour 100g de poudre). Pour un matériau Z7₅, on ajoute donc en réalité :

→ 0,33%pds de MgO

→ 0,25%pds de CaO

→ 1,1%pds de TiO₂.

VI.1.2. Préparation des mélanges

Les ajouts utilisés se présentent sous forme de poudres. CaO est apporté par un carbonate (CaCO₃, Prolabo). Pour MgO, on utilise également le carbonate (MgCO₃), fourni par Prolabo (n°25096). Le TiO₂ est fourni par Aldrich (n°21857-6).

Compte-tenu de la faible proportion d'ajouts, les barbotines sont élaborées dans les mêmes conditions que pour les mélanges alumine-zircon étudiés précédemment, quelques petits

ajustements (pH, dispersants,...) étant parfois nécessaires pour assurer la fluidité de la suspension.

Nous conservons comme base les deux matériaux étudiés dans ce qui précède, soit des proportions en zircon de 7,5 et 15% pds. Avec trois types d'ajouts fondants, cela donne six mélanges : avec MgO, Z7₅M et Z15M ; avec CaO, Z7₅C et Z15C ; et avec TiO₂, Z7₅T et Z15T.

VI.2. ETUDE DU FRITTAGE-REACTION

VI.2.1. Expériences en montée de température

Comme précédemment lors de l'étude sur les ajouts de zircon, tous les mélanges sont d'abord montés simplement à 2°C/min jusqu'à 1700°C, afin de parcourir le domaine de frittage dans son intégralité.

Ajouts et retrait

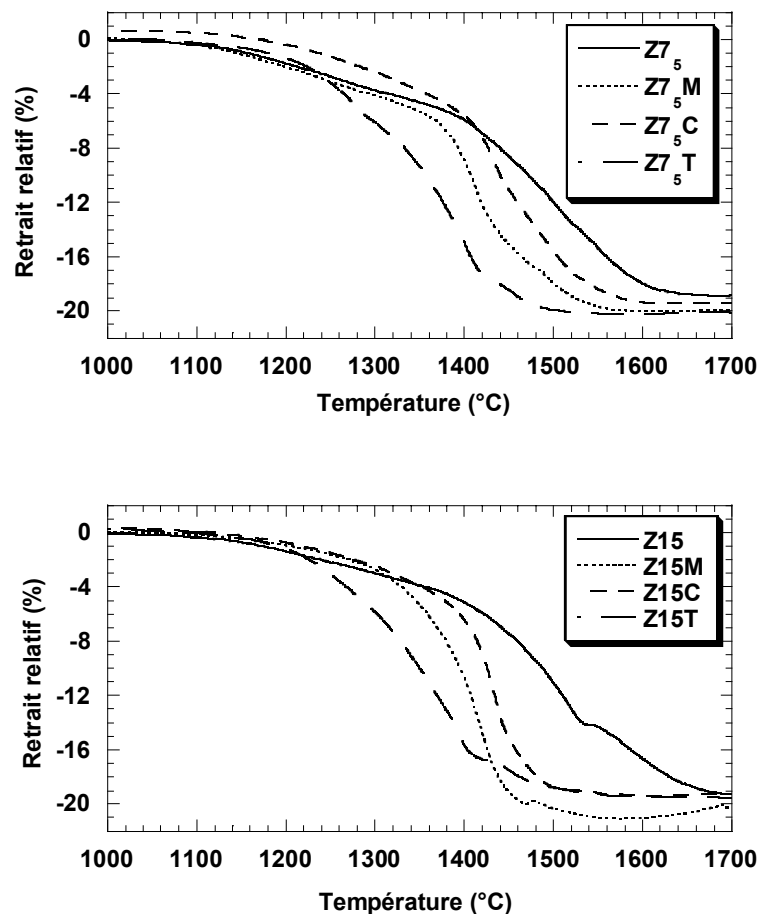


Figure 25 - Comparaison des courbes de retrait avec et sans ajouts de frittage

Les courbes dilatométriques obtenues, données Figures 25 et 26, ont une allure proche de celles des mélanges avec le zircon comme unique ajout. On retrouve les mêmes phénomènes dominants, toutefois décalés vers les basses températures, d'environ 100°C avec MgO, un peu moins avec CaO et un peu plus avec TiO₂ (ceci pour les mélanges à 15%pds de zircon).

L'accélération initiale du retrait est plus brutale et conduit à des vitesses bien plus élevée que sans ajouts de frittage, en particulier en présence de CaO ou de MgO. Ceci est dû au fait que la phase secondaire est moins visqueuse, la présence d'ajouts dans notre système donnant lieu à la formation d'une phase liquide dans un domaine de température (1300-1500°C) où, sans les ajouts, notre matériau frittait en phase visqueuse. On peut supposer que cette accélération initiale est directement liée au début de la libération de silice à partir du zircon, comme dans le système sans ajouts, et donc que celle-ci se produit à plus basse température en présence de ces ajouts de frittage : dès lors que cette silice est libérée, elle peut participer à la formation du liquide.

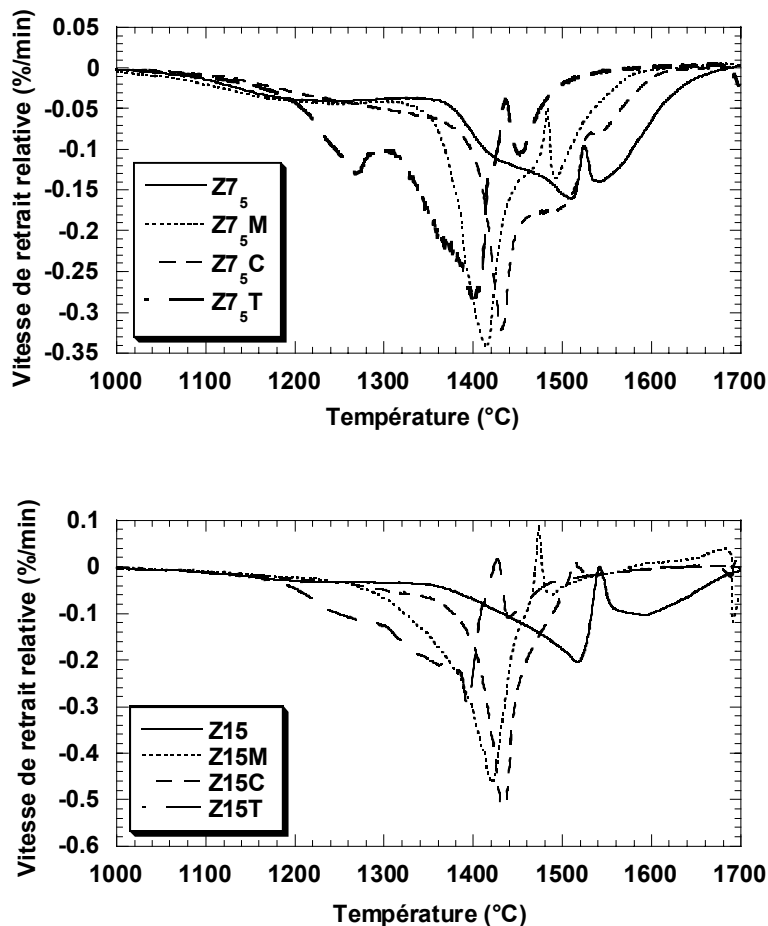


Figure 26 - Comparaison des courbes de vitesse de retrait avec et sans ajouts de frittage

La phase de ralentissement du retrait n'apparaît plus tout à fait de la même façon sur les courbes de vitesse de retrait : elle présente un léger épaulement. Elle est très rapide en présence

de TiO_2 , plus lente avec MgO et surtout CaO : elle est moins marquée pour les mélanges à 7,5% de zircon. On peut donc supposer que, si ces variations de vitesse sont toujours dues à la réaction de mullitisation, cette réaction est plus lente avec CaO et plus rapide en présence de TiO_2 .

Le ralentissement final du retrait est dans tous les cas beaucoup plus brutal que sans ajouts fondants, et intervient très rapidement après la fin de la traversée du domaine réactionnel (zone des pics de vitesse) : la fin du retrait a lieu à des températures nettement inférieures à celle du matériau sans ajouts de frittage. Enfin, phénomène nouveau qui n'existait pas avec le zircon seul, en fin de montée, à haute température, le retrait diminue : ce phénomène, plus marqué avec 15% de zircon, peut être dû à une coalescence des pores et un gonflement des échantillons qui sont surfrittés.

Mise en évidence de la double réaction entre alumine et zircon

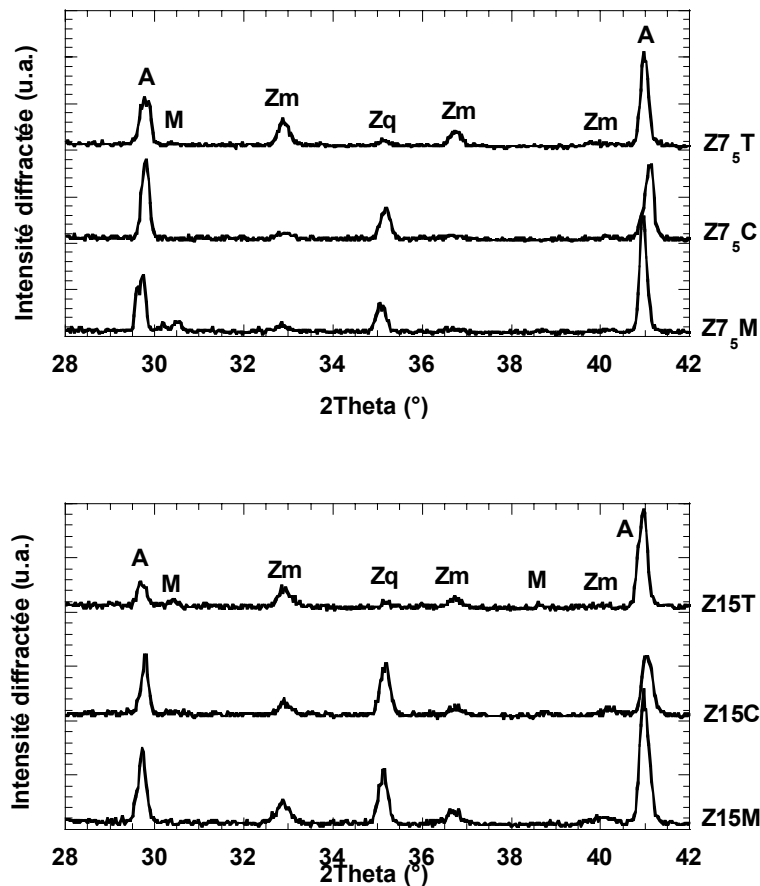


Figure 27 - Phases cristallines présentes dans les matériaux avec ajouts de frittage après montée à 1700°C à $2^\circ\text{C}/\text{min}$: A=alumine- α , M=mullite, Zm=zircon monoclinique et Zq=zircon quadratique

La diffraction des rayons X, dont les résultats apparaissent Figure 27, montre que tous les échantillons ont réagi. L'alumine et les zircons monoclinique et quadratique sont détectées à chaque fois, les pics de mullite sont soit très petits soit inexistantes.

La quasi absence de la mullite en diffraction des rayons X procède certainement du même phénomène que lors de l'étude sur les matériaux sans ajouts : à haute température, en présence de liquide, la mullite est dissoute par celui-ci et ne recristallise pas au refroidissement si celui-ci est rapide. Ce résultat recoupe nos observations sur les matériaux sans ajouts.

Les proportions relatives des deux zircons sont différentes pour les matériaux contenant du TiO_2 : alors que tous les autres matériaux contiennent de grands pics de zircon quadratique et de petits pics de zircon monoclinique, c'est l'inverse pour $Z7_5\text{T}$ et $Z15\text{T}$; la phase quadratique est à peine détectable. Ceci est dû au fait que MgO et CaO stabilisent la phase quadratique (cf. I.2.2), tandis que la phase monoclinique est favorisée en présence de TiO_2 [CAR94].

Microstructures en fin de cycle

Les microstructures sont, comme le montre la Figure 28, à une échelle sensiblement différente de celles de l'étude précédente sur les matériaux sans ajouts de frittage (A, $Z7_5$ et $Z15$) : elles sont bien plus grossières. Contrairement au résultat obtenu sans ajouts, ici, à part dans le cas d'ajouts de TiO_2 ($Z7_5\text{T}$ et $Z15\text{T}$), la quantité de zircon ne semble pas influencer la taille des grains.

→ Pour $Z7_5\text{M}$ et $Z15\text{M}$ (MgO), les grains sont assez arrondis d'une manière générale (surtout pour $Z15\text{M}$) : ceci est la conséquence de la dissolution préférentielle des angles des grains en présence de liquide. La zircon intragranulaire est très fine et la zircon intergranulaire est très coalescée, formant des "grains" de 3 à quasiment 10 μm de longueur : malgré ces grains de grande taille, la zircon est essentiellement quadratique, ce qui montre bien que celle-ci est stabilisée par l'ajout MgO . Enfin, la coalescence des pores est flagrante, en particulier pour $Z15\text{M}$, qui contient de grands pores sphériques : ceci explique la dédensification en fin de frittage constatée en dilatométrie.

→ Pour $Z7_5\text{C}$ et $Z15\text{C}$ (CaO), la microstructure est plus fine et la coalescence des pores est moins évidente : les plus grands trous démontrent par leur forme triangulaire qu'ils sont des poches vitreuses évaporées par l'attaque thermique. Les grains d'alumine sont parfois plus allongés, notamment pour $Z7_5\text{C}$.

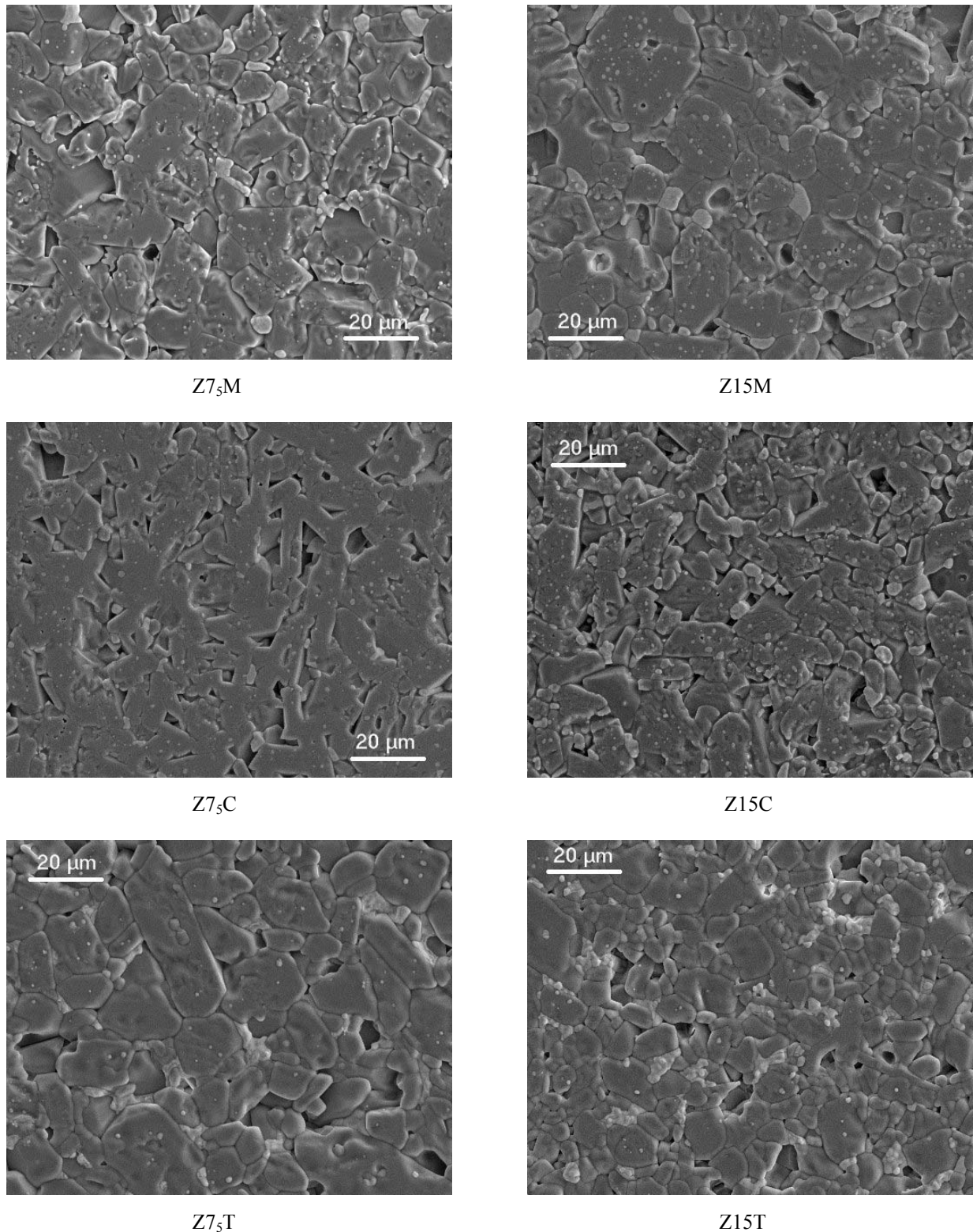


Figure 28 - Microstructures des mélanges avec ajouts de frittage après montée à 1700°C à 2°C/min

→ Pour Z7₅T et Z15T (TiO₂), comme on l'a évoqué plus haut, l'effet inhibiteur de croissance de grain des ajouts est visible : si pour Z7₅T la taille de grain est comparable à celle obtenue avec MgO, pour Z15T elle est beaucoup plus fine. Les grosses poches vitreuses

semblent moins fréquentes dans ce type de matériaux que dans les autres : joints de grains plus fins, pas de poches triangulaires aux points triples... Les grains d'alumine sont globalement arrondis. La zircone intragranulaire est plus rare. Nous avons vu dans l'étude sur les matériaux sans ajouts que cette zircone intragranulaire est généralement quadratique : ce résultat va donc dans le même sens que la diffraction des rayons X, qui ne détectait que des traces de zircone monoclinique dans ce matériau. La zircone intergranulaire, monoclinique, est présente sous forme de grosses plaques globuleuses, en particulier pour Z15T : cette zircone a semble-t-il fortement coalescé.

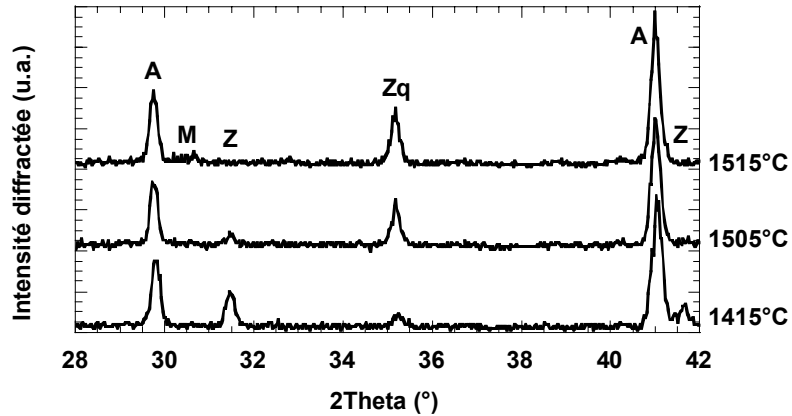
VI.2.2. Etude aux points remarquables

Nous avons cherché à vérifier que la double réaction alumine-zircon est à l'origine du ralentissement de retrait observé en dilatométrie, comme lors de l'étude sur les mélanges alumine-zircon sans ajouts de frittage. Nous avons procédé de même, en chauffant les échantillons jusqu'aux températures critiques visibles sur des courbes de vitesse de retrait effectuées à 5°C/min et en les refroidissant brutalement, puis en les passant en diffraction des rayons X pour déterminer les phases en présence. On observe plus de points caractéristiques pour les mélanges à 7,5% de zircon : c'est donc ceux-ci que nous allons étudier. La multiplicité des points remarquables rend difficile la détermination des températures à tester pour bien délimiter la réaction.

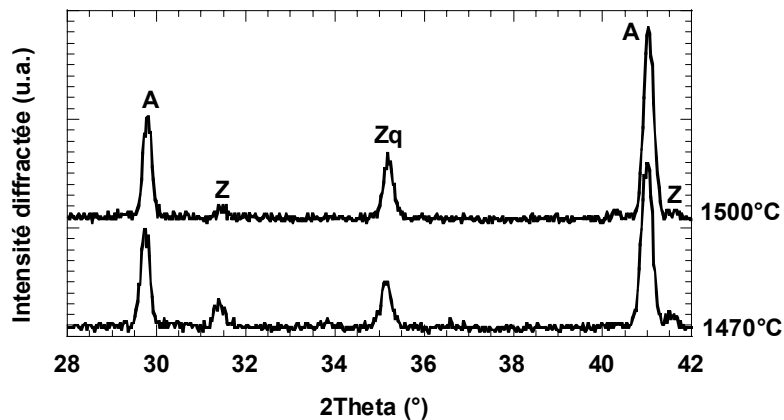
Les diffractogrammes sont présentés Figure 29 : les températures-test choisies sont indiquées sur cette même figure. Les variations de vitesse de retrait sont imputables aux mêmes transformations que dans l'étude précédente. Le ralentissement brutal du retrait correspond bien à l'accélération de la décomposition du zircon aboutissant à la précipitation de zircone et la formation de mullite : comme dans les mélanges sans ajouts, cette réaction de décomposition du zircon débute avant le ralentissement du retrait. Les températures de réaction, bien qu'un peu plus élevées, recourent bien celles relevées par les chercheurs ayant étudiés des mélanges stoechiométriques aboutissant à des matériaux binaires mullite-zircone (cf. Chapitre 1, paragraphe II.1.3).

La première différence fondamentale avec les matériaux sans ajouts est que l'on retrouve de la zircone essentiellement quadratique. Ceci semble paradoxal car, même si les températures sont trop basses pour que la zircone coalesce, les échantillons ne sont pas encore suffisamment denses pour la stabiliser sous forme quadratique au refroidissement grâce aux contraintes exercées par la matrice sur les grains : la plupart contiennent encore de la porosité ouverte. La contrainte nécessaire à la stabilisation de la zircone sous la forme quadratique provient du fait

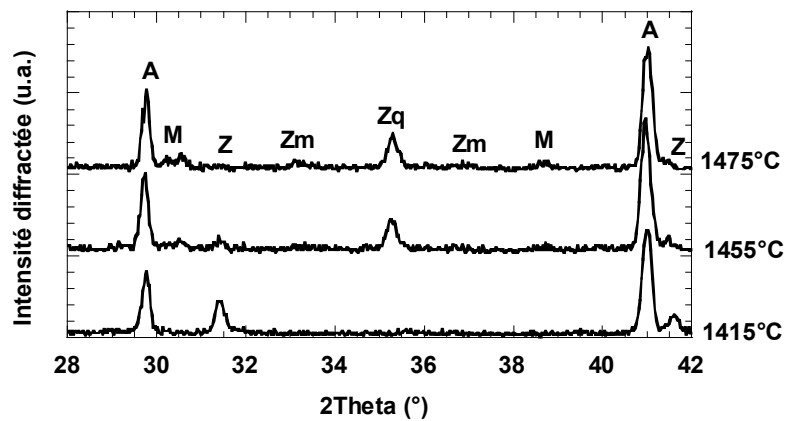
que les grains de zircon sont en fait piégés dans la phase vitreuse secondaire. Ces deux conditions de taille et de contrainte sont de surcroît assistées par l'effet stabilisant des ajouts MgO et CaO. Dans Z7₅T, on ne retrouve pas une majorité de zircon monoclinique, comme à l'habitude dans ce matériau, car les températures étudiées ici sont trop basses pour que le phénomène de stabilisation ait lieu [CAR94].



a)



b)



c)

Figure 29 - Phases cristallines présentes au moment du ralentissement de retrait dans : a) Z7₅M, b) Z7₅C et c) Z7₅T ; A=alumine- α , M=mullite, Z=zircon, Zm=zircon monoclinique et Zq=zircon quadratique

La seconde grande différence est que la mullite, dont l'on sait qu'elle se dissout à haute température, est ici quasi absente des spectres dès les températures où elle doit apparaître : elle n'est visible qu'en présence de TiO_2 . Le liquide étant déjà présent lors de la mullitisation, il est probable que la mullite ne cristallise pas du tout ou qu'elle disparaisse à peine formée : elle n'est pas stable dans ce système et dans ces conditions.

C'est alors là aussi la mullitisation qui est à l'origine du ralentissement de retrait. Nous avons vu que la formation de mullite était accompagnée d'une dilatation volumique : ici, c'est un verre mullitique qui se forme, de densité moindre, donc de volume encore supérieur.

VI.3. ELABORATION DE COMPOSITES EN PALIER DE FRITTAGE ISOTHERME

Considérant les différentes températures de réaction de décomposition du zircon observées pour ces matériaux, nous avons choisi de fritter 2 heures à 1500°C . Cette température correspond à un traitement effectué au cours de l'étude sur les mélanges alumine-zircon et alumine seule qui aboutissait à des matériaux assez peu densifiés voire en limite de porosité ouverte pour 15% de zircon ajouté : on pourra donc établir par comparaison l'efficacité ou non de ces ajouts fondants en tant qu'aide au frittage dans le système alumine-zircon.

VI.3.1. Microstructures

La Figure 30 montre que du point de vue microstructural, l'échelle est comparable à celle des matériaux alumine-zircon (cf. Figures 21 et 22), le grain étant ici plus gros à température équivalente.

Pour $Z7_5\text{M}$ et $Z15\text{M}$, les micrographies sont relativement hétérogènes, avec des tailles de grains très variables, ceux-ci étant globalement arrondis. La zircone n'est pas très grosse : elle l'est un peu plus pour $Z15\text{M}$ (\Rightarrow monoclinique). La mullite est visible sous forme de petits grains gris noyés dans des amas plus sombres qui ne sont autres que du verre ayant ressué.

Pour $Z7_5\text{C}$ et $Z15\text{C}$, les microstructures sont plus fines, à l'exception de quelques grains, et de taille comparable à celles obtenues après frittage identique sans CaO . Les grains ne sont pas allongés comme en dilatométrie, mais ici on n'a pas surfritté et donc la croissance est plus limitée. La mullite est également visible, positionnée comme dans $Z7_5\text{M}$ et $Z15\text{M}$.

Pour $Z7_5\text{T}$ et $Z15\text{T}$, on obtient deux microstructures fondamentalement différentes. Si celle de $Z15\text{T}$ ressemble à celle obtenue en dilatométrie (taille de grain mise à part) avec une zircone toutefois moins coalescée, celle du $Z7_5\text{T}$ est constituée d'un enchevêtrement de grains allongés soit très fins soit énormes. On peut supposer que ces derniers ont crû à partir de petits grains placés côte à côte. La mullite est, comme pour les autres mélanges, visible.

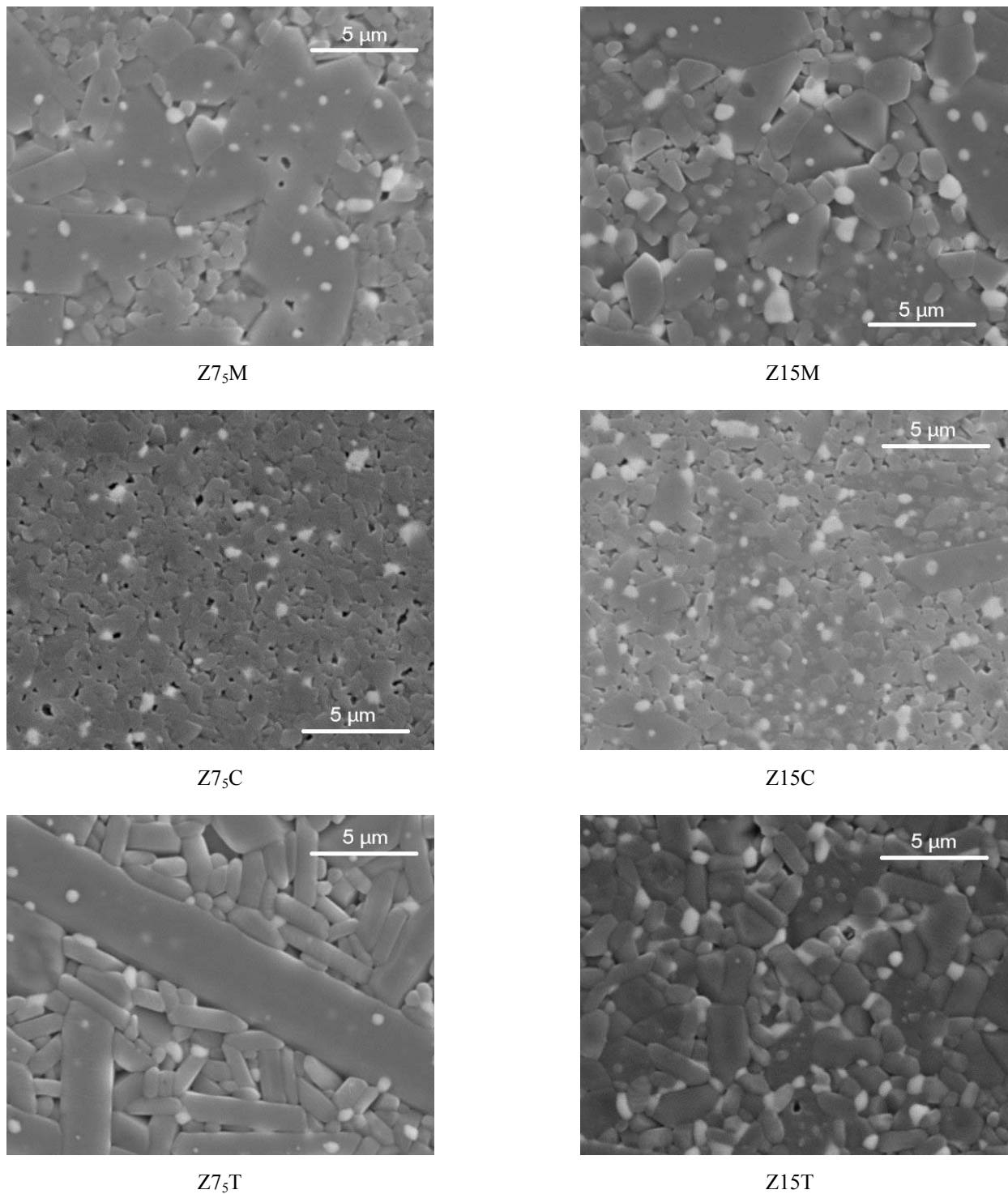


Figure 30 - Microstructures des mélanges avec ajouts après frittage de 2h à 1500°C

VI.3.2. Nature des phases

La diffraction des rayons X donne des résultats relativement similaires d'un matériau à l'autre, présentés Figure 31. Avec 7,5%pds de zircon, l'alumine et la zircone quadratique sont identifiées : les échantillons contiennent également des traces de mullite. Avec 15%pds de zircon, en plus de ces deux phases, la mullite et la zircone monoclinique apparaissent.

Par comparaison avec les matériaux sans ajouts (cf. Figure 18), ici la zirconne quadratique est très nettement majoritaire, pour les mêmes raisons qu'au paragraphe VI.2.2, malgré le palier de 2h : ceci est dû à l'effet stabilisant de MgO et CaO et sous-entend que la zirconne ne coalesce qu'à plus haute température, vraisemblablement dans un domaine proche de celui où se produit le grossissement exagéré des grains d'alumine, ce qui est d'ailleurs confirmé par les micrographies de la Figure 30. En présence de TiO₂, là encore, la phase monoclinique n'est pas favorisée car la température est insuffisante pour voir l'effet stabilisant se produire.

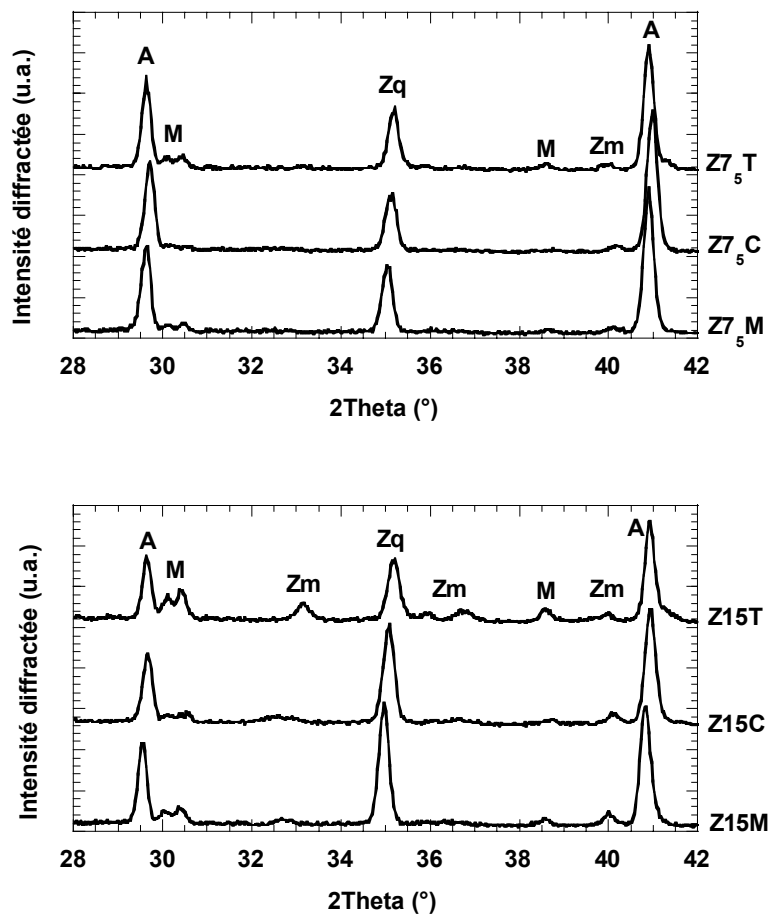


Figure 31 - Phases cristallines présentes dans les mélanges avec ajouts après frittage de 2h à 1500°C : A=alumine- α , M=mullite, Zm=zirconne monoclinique et Zq=zirconne quadratique

VI.4. CARACTERISATION DIELECTRIQUE

Les rigidités diélectriques obtenues, données dans le Tableau 6, sont très homogènes. Les dispersions sont relativement importantes, probablement du fait de la présence de nombreuses phases vitreuses et de l'hétérogénéité des microstructures. Elles sont globalement de l'ordre des valeurs obtenues pour l'alumine pure après un frittage identique, voire un peu meilleures dans certains cas, mais pas de façon significative compte-tenu de l'importance des dispersions.

Matériau	Rigidité diélectrique (kV/mm)
Z7 ₅ M	14,8±1,1
Z15M	14,6±1,5
Z7 ₅ C	14,7±1,2
Z15C	15,0±1,1
Z7 ₅ T	15,0±1,7
Z15T	14,9±1,9
A	14,8±0,7
Z7 ₅	14,8±0,5
Z15	14,1±0,5

Tableau 6 - Rigidités diélectriques après frittage de 2h à 1500°C

VII. CONCLUSION

Notre travail avait pour objectif principal la compréhension du phénomène de ralentissement de retrait se produisant aux environs de 1500-1550°C lors du frittage de mélanges alumine-zircon conduisant à des composés ternaires alumine-mullite-zircone.

Ce phénomène ne correspond en aucun cas à un ralentissement de la densification. Il est imputable à la dilatation volumique qui accompagne la double réaction de décomposition du zircon et de mullitisation qui se produit dans ce type de matériaux. Il est peu sensible aux paramètres que nous avons pu faire varier au cours de cette étude (rampe de montée en température, densité à vert, introduction de paliers intermédiaires...).

Le frittage de l'alumine, qui a habituellement lieu en phase solide, est modifié par cette double réaction. Dans un premier temps, la libération de silice par le zircon permet un frittage en phase visqueuse jusqu'à ce que celle-ci réagisse avec l'alumine pour former la mullite. La mullite formée est une phase transitoire qui, dès sa formation, s'intègre en partie au verre résiduel pour former une phase liquide : dans un second temps, c'est donc un frittage en phase liquide qui se produit. La fusion partielle de la mullite est prévue par le diagramme alumine-silice, mais il est possible d'en observer la fusion totale dans nos conditions expérimentales si le matériau est maintenu en température.

Hormis les conséquences directes de cette double réaction, l'adjonction de zircon a deux grands effets sur le frittage de l'alumine choisie. D'une part, la zircone formée au cours de la réaction permet l'ancrage des joints de grains et donc autorise l'emploi de températures de frittage relativement élevées sans que le grossissement exagéré des grains d'alumine n'ait lieu. Mais, d'autre part, le zircon inhibe le frittage de la matrice alumine à basse température, avant sa

décomposition, et ceci se traduit par un manque de densification post frittage des matériaux ternaires.

Par conséquent, l'obtention d'un matériau final frittage dans des conditions acceptables étant également un objectif de cette étude, nous avons eu recours à des ajouts de frittage (MgO, CaO, TiO₂).

Bien que chacun de ces ajouts oxydes ait une influence propre sur le frittage-réaction du mélange alumine-zircon, aucun ne vient affecter la double-réaction et le ralentissement de retrait qui y est associé.

D'une manière générale, les principales différences induites par la présence de ces ajouts peuvent se ranger en deux grandes catégories :

→ frittabilité-réactivité : toutes les réactions observées dans le matériau alumine-zircon sans ajout de frittage sont décalées vers les basses températures et la densification est nettement accrue (à température identique) en présence d'ajouts, puisque ceux-ci permettent la formation de liquides permanents ou transitoires au sein du matériau.

→ nature de la zircone : le mode de stabilisation de la zircone quadratique dans le matériau est modifié ; lorsqu'il n'y a pas d'ajouts de frittage, cette phase est stabilisée par la densification de la matrice alumineuse, c'est-à-dire pour des temps de maintiens longs, des températures élevées et des rampes de montée en température fortes ; lorsqu'il y a des ajouts de frittage, la zircone est toujours stabilisée sous forme quadratique par ces ajouts, sauf à haute température où la variété monoclinique peut être favorisée par la présence de TiO₂ ou dans tous les cas partiellement induite par coalescence des grains de zircone en présence de liquide.

Chapitre 3

Mullitisation dans un système porcelainique

Influence de la présence d'alumine de taille nanométrique

L'origine de l'étude conduite dans ce chapitre est un problème de renforcement de matériaux. Nous avons élaboré une pâte porcelaine inédite en vue d'applications domestiques à partir d'une pâte industrielle siliceuse. Les modifications consistent en des ajouts d'alumine – sous forme granulaire et/ou de gel – dans le but de renforcer les pièces crues (diminution du taux de rebut) et après cuisson.

Nous avons vu dans la bibliographie qu'une réaction complexe de mullitisation a lieu dans les matériaux porcelaines. Les courbes de retrait de nos porcelaines présentent, nous le verrons plus loin, le même type d'événement remarquable que celles obtenues dans de nombreux autres systèmes dans lesquels une mullitisation se produit : une inhibition du retrait dans un domaine de température précis. La corrélation entre ce type de phénomène et la mullitisation n'a dans aucun de ces systèmes été formellement mise en évidence (cf. Chapitre 1). Nous avons pu le faire dans le système alumine-zircon étudié au chapitre précédent. Dans cette étude, nous souhaitons donc nous intéresser à la façon dont la formation de mullite influence le frittage-réaction dans notre système porcelainique et plus précisément déterminer si elle a des conséquences macroscopiques comparables à celles observées dans le système alumine-zircon. La particularité de notre système pourra également nous permettre de nous pencher sur l'influence d'ajouts alumineux, et en particulier de particules nanométriques d'alumine, sur la mullitisation et le processus de frittage-réaction en général.

Après deux parties consacrées aux matériaux porcelaines et aux détails des constituants de départ de notre système, la troisième partie de ce chapitre évaluera les effets des ajouts d'alumine sur la résistance des matériaux crus et leur comportement au cours d'un cycle thermique. La partie suivante s'attardera sur l'étude phénoménologique du frittage-réaction et mettra en évidence la réactivité de l'alumine nanométrique et ses conséquences : elle sera la base de l'optimisation d'un matériau nouveau et répondant à des objectifs industriels précis, proposée dans la cinquième et dernière partie.

I. LES MATERIAUX PORCELAINES [JOU84, CAR98, BOC01]

En abordant dans ce troisième chapitre le frittage et la réactivité d'une porcelaine nous passons au stade supérieur en terme de complexité. Certes, les matériaux porcelaines nous sont plus familiers que les céramiques techniques décrites au chapitre précédent du fait de leurs nombreuses applications domestiques : ils constituent même souvent, avec les terres cuites et les faïences, l'unique image que le néophyte associe au mot céramique. Néanmoins, nous en avons eu un aperçu dans le premier chapitre de ce manuscrit, ils sont intrinsèquement compliqués, essentiellement parce que composés de nombreux matériaux de départ. De plus, ces constituants de base sont des matériaux naturels, des matières premières minérales, autrement dit des matériaux que l'expérimentateur - ou l'industriel - ne contrôle pas même s'il peut bien entendu toujours en choisir un plutôt que les autres (par exemple un argile contenant telle ou telle impureté, un feldspath potassique ou sodique, du quartz ou de l'alumine, etc).

Cette dernière remarque sur la possibilité d'un choix des matériaux de départ implique qu'il n'existe pas de formulation unique pour une porcelaine. Dans la mesure où chacun de ces nombreux constituants de base influence l'élaboration (rhéologie de la pâte, cycle thermique choisi pour la cuisson), le développement microstructural et la réactivité en température, ainsi que les propriétés finales, cela signifie qu'il n'existe pas de référence théorique absolue concernant les événements physico-chimiques qui interviennent lors de la fabrication d'une porcelaine : même si certains aspects en sont évidemment connus voire même souvent prévisibles, la totalité du processus qui conduit du mélange des matières premières à la porcelaine frittée est toujours un cas particulier, qui dépend de l'ensemble des caractéristiques des constituants de départ – et pas uniquement de leur nature – et du procédé.

On peut généralement diviser les porcelaines en trois grandes catégories : les porcelaines dures, les porcelaines tendres et les porcelaines alumineuses :

- les porcelaines dures sont essentiellement constituées de kaolin (~50%pds), de quartz (~25%pds) et de feldspaths (~25%pds), avec éventuellement un peu de craie pour faciliter la formation du liquide. Elles contiennent après cuisson une grande proportion de phase vitreuse et sont surtout utilisées pour leurs propriétés d'isolant électrique ou dans la vaisselle.
- les porcelaines tendres contiennent plus de fondants (moins de kaolin et plus de feldspath que les porcelaines dures) et sont donc frittées à plus basse température : ceci limite également leurs propriétés finales et donc leurs applications. Les plus connues sont certainement les bone china, très esthétiques, qui contiennent, en sus du kaolin et du feldspath, de la cendre d'os.
- les porcelaines alumineuses sont en fait des porcelaines dures pour lesquelles tout ou partie du quartz est substitué par de l'alumine. Elles sont bien sûr plus réfractaires, donc frittées à plus haute température. Elles sont utilisées en tant qu'isolateurs, boulets de broyage, du fait de leur résistivité et leur dureté intéressantes.

Nous nous contenterons dans ce qui suit de donner quelques informations générales sur les constituants de départ les plus courants ainsi que leur évolution au cours du frittage.

I.1. L'ARGILE (KAOLIN)

Les kaolins sont en fait les plus réfractaires des argiles, qui sont des minéraux silico-alumineux hydratés. Ils contiennent essentiellement de la kaolinite, le plus commun des minéraux argileux, avec comme impuretés classiques le mica ou différents oxydes - comme l'hématite, l'anatase, ou le quartz - ou encore la smectite et l'halloysite. On y trouve aussi souvent des feldspaths, la kaolinite étant un produit de la décomposition de roches feldspathiques par des processus géologiques (réaction typique pour un feldspath potassique :



La nature minéralogique de ces impuretés mineures est capitale, car de petites fluctuations de composition peuvent aboutir à des comportements en frittage et des propriétés finales très différents : sont principalement affectées, la rhéologie du matériau, la réfractarité, la température d'apparition du liquide, ou la couleur du produit fini.

La structure cristalline de la kaolinite, schématisée Figure 1, est constituée d'un empilement alterné de feuillets $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ et $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$, ce qui lui confère la possibilité de développer une morphologie en plaquettes et une grande surface spécifique. Ceci ajouté à la nature physico-chimique de sa surface lui permet de former avec l'eau des suspensions colloïdales et des pâtes plastiques, atout particulièrement intéressant pour l'élaboration et la mise en forme.

Le kaolin joue un rôle dans la réaction de mullitisation : la mullite primaire provient directement du métakaolin et la mullite secondaire est formée par réaction entre les résidus de métakaolin et le liquide feldspathique. Nous ne reviendrons pas sur ce point, déjà largement détaillé au Chapitre 1.

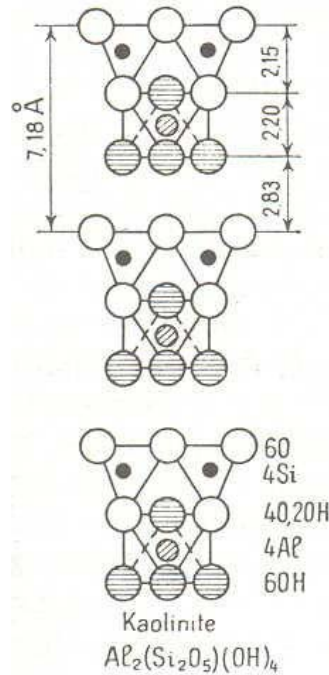


Figure 1 - Structure d'empilement des feuillets dans la kaolinite [JOU84]

I.2. LE FELDSPATH

Les feldspaths susceptibles d'entrer dans la composition d'une porcelaine se divisent en quatre grandes catégories.

Les feldspaths potassiques comme l'orthose sont les plus utilisés. L'orthose ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) fond de manière non congruente à $1150^\circ C$, donnant la leucite ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) et un verre très visqueux : dans la pratique, la leucite reste dissoute dans le verre, ce qui donne une phase pâteuse dont la fusion « réelle » n'intervient que vers $1530^\circ C$. Cette phase a une action fondante dès $1225-1250^\circ C$ mais reste suffisamment visqueuse pour assurer une bonne tenue au feu des pâtes porcelaines, ce qui en fait un fondant idéal, particulièrement pour les produits vitrifiés.

Les feldspaths sodiques comme l'albite sont également assez courants. L'albite ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) fond de façon congruente vers $1118^\circ C$. Sa viscosité est inférieure à celle de

l'orthose et diminue très rapidement lorsque la température augmente, si bien que dès 1250-1300°C elle n'est plus suffisante pour assurer aux pâtes une résistance correcte à la déformation.

Les feldspaths calciques comme l'anorthite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) et les feldspaths riches en lithium comme la pétalite ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) sont plus rares, surtout la pétalite. L'anorthite a un point de fusion congruente très élevé, vers 1550°C, qui fait qu'elle n'est jamais employée seule. Combinée avec l'albite, elle donne un plagioclase dont la fusion pâteuse – à l'image de celle de l'orthose – est un avantage certain par rapport à l'albite seule.

Les feldspaths sont donc utilisés en tant que fondant, surtout l'orthose et l'albite qui forment des eutectiques basse température avec la silice à 990 et 1050°C respectivement : ils facilitent l'élimination de la porosité par augmentation de la quantité de phase liquide. Ils ont une structure constituée de tétraèdres de silicium et d'aluminium entourés d'oxygène : les ions alcalins se trouvent dans les cavités.

Les produits naturels employés sont en fait des mélanges : par exemple, un feldspath potassique naturel est rarement pur et contient souvent un peu d'albite et d'anorthite (le plagioclase cité plus haut). De nombreux fabricants de porcelaines ont une prédilection pour la néphéline syénite, une roche de composition $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, qui permet de réduire fortement la température de frittage en augmentant le taux d'alcalins dans la phase vitreuse : la néphéline syénite contient de la néphéline, de l'albite et de la microcline ce qui lui amène un ratio alcalins:silice de 4:9, bien plus élevé que celui que l'on a habituellement dans les feldspaths (1:6). De plus, elle est également enrichie en alumine ce qui confère une viscosité élevée au verre et apporte donc aux pâtes une bonne tenue au feu.

Les feldspaths interviennent dans la formation de mullite secondaire, comme cela a été décrit au Chapitre 1.

I.3. LA SILICE

La silice employée dans les pâtes porcelaines est généralement du sable, c'est à dire du quartz à 95-100% : il s'agit alors de quartz- α , rhomboédrique, appelé aussi quartz bas, la variété basse température du quartz. Il est utilisé comme dégraissant, c'est à dire qu'il sert à améliorer la tenue mécanique de la pâte et à limiter le retrait de séchage et de frittage en formant un squelette rigide au sein des pièces : celles-ci sont en effet très plastiques à cru, du fait de la présence de l'argile, et contiennent beaucoup de verre à haute température. Une partie du quartz présent au départ dans la pâte peut également l'être, non pas à titre de dégraissant volontairement introduit, mais comme impureté du kaolin par exemple.

Au-delà des avantages « mécaniques », ce quartz va avoir son évolution propre au cours du cycle thermique et va également jouer un rôle dans l'évolution microstructurale. Le premier événement est la transformation α - β qui a lieu à 573°C (le quartz- β , hexagonal, est le quartz haut). Le quartz reste ensuite inerte lors de la montée en température jusqu'au moment où il commence à se dissoudre dans le liquide feldspathique, au-delà de 1200°C. Ceci se traduit sur les microstructures par un arrondissement des grains et l'apparition autour de ceux-ci d'une couronne de solution riche en silice. Evidemment, la vitesse de dissolution est fonction de la taille de grain. La dissolution du quartz influence la composition de la phase vitreuse. Dans les matériaux très riches en quartz, il arrive un moment où le liquide est saturé en silice : le processus de dissolution s'arrête alors et le quartz restant peut se transformer en cristobalite aux environs de 1450-1500°C [IQB99, IQB00], mais cette réaction est très lente.

Les grains de quartz non dissous à l'issue du cycle thermique peuvent se révéler néfastes aux performances mécaniques de la pièce finie parce qu'ils participent au développement de contraintes résiduelles, d'une part du fait de la conversion $\beta \rightarrow \alpha$ qui a lieu au refroidissement avec changement de volume, et d'autre part à cause de la grande différence de coefficient de dilatation thermique entre le quartz cristallin ($\alpha \sim 23 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) et le verre ($\alpha \sim 3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). En-deçà de sa température de transition vitreuse, le verre se révèle incapable de relaxer ces contraintes ce qui résulte en une fissuration des grains de quartz et de la matrice vitreuse environnante, comme le montre la Figure 2 : ce phénomène est d'autant plus marqué que les grains sont gros [CAR98, IQB99].

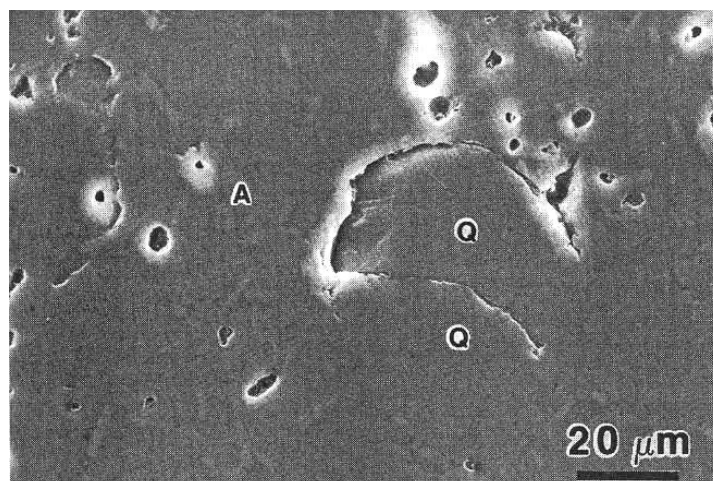


Figure 2 - Microstructure de porcelaine non-attaquée montrant un grain de quartz (Q) fissuré et partiellement entouré de fissures [CAR98]

I.4. L'ALUMINE

Les caractéristiques de l'alumine ont été largement décrites au chapitre précédent. Nous nous cantonnerons donc ici à rappeler son rôle en tant que matériau de base d'une porcelaine.

Nous avons vu que l'utilisation du quartz comme dégraissant pouvait avoir une mauvaise influence sur les propriétés mécaniques finales des pièces (Cf. I.3). Pour cette raison, si le coût n'est pas un paramètre fondamental dans le processus de fabrication, l'alumine peut être employée comme dégraissant et remplacer tout ou partie du quartz dans les porcelaines dites alumineuses. Dans ce cas, elle reste généralement inerte lors du cycle thermique et est donc présente sous forme de corindon dans les microstructures finales. Si le frittage se fait à haute température, une partie de cette alumine peut se dissoudre dans le verre et participer à la formation de mullite tertiaire (Cf. Chapitre 1, paragraphe II.5.1).

II. LES MATERIAUX CHOISIS POUR CE TRAVAIL

Nous avons affaire à un matériau inédit, sans doute plus complexe qu'une porcelaine alumineuse classique puisque viennent s'ajouter quelques paramètres supplémentaires avec l'adjonction du gel alumineux. L'objectif de cette partie est de détailler tous les composants de base de notre pâte porcelaine originale ainsi que le procédé d'élaboration. La composition de cette pâte répond à des exigences industrielles très particulières, elle est donnée et il n'est pas question ici de la remettre en cause.

II.1. LES KAOLINS

Le mélange porcelainique que nous utilisons (dont une vue au MEB est donnée Figure 3a) contient quatre kaolins dont les proportions relatives ont été optimisées par l'industriel. Ces kaolins représentent 45% pds du mélange. Ils sont essentiellement kaolinitiques, mais contiennent également quelques pourcents d'halloysite, dont le comportement à haute température est analogue à celui de la kaolinite (la phase de déshydroxylation diffère), ainsi qu'un peu de mica et de quartz : on trouve du feldspath et de la montmorillonite, très minoritaires (<0,5%). Les compositions chimique et minéralogique sont données Tableaux 1 et 2. Soixante-dix pourcent des grains font moins de 2 μm de diamètre.

	Mélange de kaolins (%pds)	Mélange de feldspaths (%pds)	Craie (%pds)	Alumine (gel compris) (%pds)	Pâte-type élaborée (%pds)
SiO ₂	56,4	68,1	<0,1	-	41
Al ₂ O ₃	40,4	18	<0,1	>99,8	52,3
Alcalins dont (K ₂ O, Na ₂ O)	2,3 1,7 0,6	12,3 net ^{t.} majoritaire net ^{t.} minoritaire	-	-	3,9 net ^{t.} majoritaire net ^{t.} minoritaire
Divers	Oxydes 0,9 (Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , Li ₂ O, MgO, CaO) Eau	Oxydes 1,6 (Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , Li ₂ O, MgO, CaO)	CaCO ₃ 99,1 MgO 0,5 Fe ₂ O ₃ <0,2	Oxydes (<0,2) (Na ₂ O, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂)	Oxydes 0,8 CaCO ₃ 2
Proportions dans la pâte	45	23	2	30	100

Tableau 1 - Composition chimique des constituants de la pâte porcelaine alumineuse

	Mélange de kaolins (%pds)	Mélange de feldspaths (%pds)
Kaolinite	74,6	~1
Micas	~9,3 (muscovite)	
Feldspaths dont (Orthose, Albite, Anorthite)	~4,2 2,3 0,9 1,4	~89 net ^{t.} majoritaire net ^{t.} minoritaire traces
Quartz	~4,3	~10
Divers	Halloysite ~7,5 Montmorillonite Cristobalite	Spodumène

Tableau 2 - Composition minéralogique des mélanges de kaolins et feldspaths

II.2. LES FELDSPATHS

La pâte contient un mélange de feldspaths de provenances diverses qui comptent pour 23%pds. Du point de vue minéral, on retrouve la microcline (variété triclinique de l'orthose), majoritaire, et l'albite, ainsi que le quartz comme impureté principale : spodumène, kaolinite et

anorthite sont également présents en très faibles quantités. Les compositions chimique et minéralogique sont données Tableaux 1 et 2. Les grains ont un diamètre médian d_{50} à $17 \mu\text{m}$ (avec 83% en-dessous de $40 \mu\text{m}$).

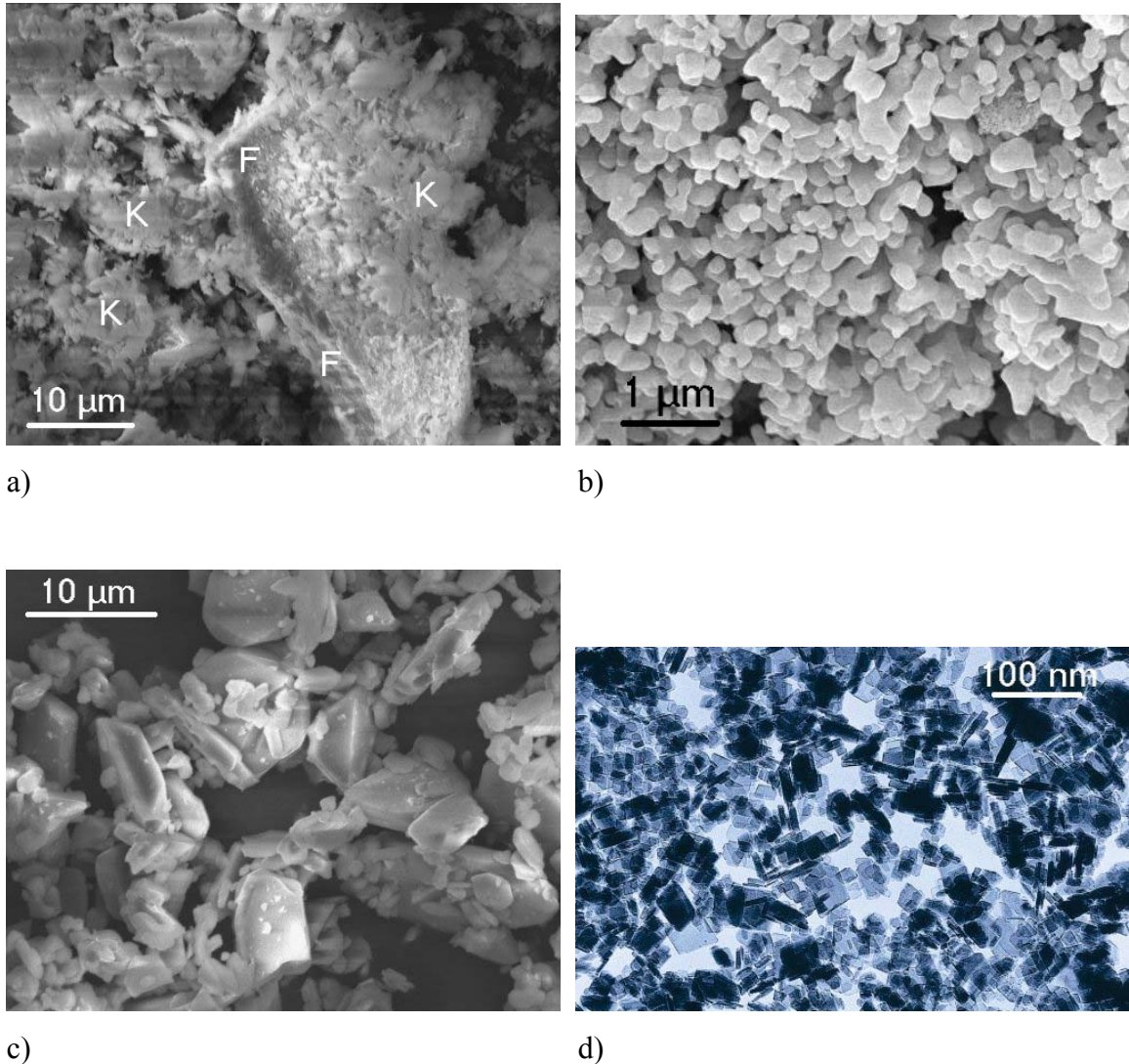


Figure 3 - Micrographies du mélange porcelainique (a) (K=kaolin, F=feldspath) et des poudres d'alumine : (b) CR6, (c) MDS6 et (d) disperal

II.3. LES ALUMINES

L'alumine est présente sous deux formes : d'une part une alumine que nous appellerons « de base » ou « ajoutée », introduite sous la forme d'une poudre, et d'autre part un gel (introduit sous forme de sol, cf. II.5.1). L'alumine représente au total 30% pds de notre pâte.

Pour l'alumine « de base », nous testerons 4 types d'alumine, qui diffèrent par leur taille de grain et leur morphologie : la CR6[®] (Baïkowski, Figure 3b), la MZS-1[®], la MZS-3[®] et la MDS6[®] (Martinswerk, Figure 3c), dont les caractéristiques sont données Tableau 3.

Pour le gel, nous utilisons une poudre très fine, le DISPERAL[®] (Condea, Figure 3d). Il s'agit d'une poudre à base de boehmite colloïdale nanométrique et ultra pure, très facile à disperser dans l'eau sous agitation. Ses caractéristiques apparaissent également Tableau 3.

Données fabricants	CR6	MZS-1	MZS-3	MDS6	Disperal
Impuretés (%)	<0,1	<0,2	<0,2	<0,2	-
D50 (µm)	0,48	1,5-1,9	2,5-5	4-6	25
Surface spécifique BET (m ² /g)	6,2	1,5-2,5	0,8-1,5	0,5-1,2	180
Taille de cristallite (µm)	-	-	-	-	0,01

Tableau 3 - Caractéristiques des alumines ajoutées et du gel de boehmite

II.4. LA CRAIE

Le dernier constituant de notre mélange est mineur, 2%pds, mais néanmoins d'importance : il s'agit de la craie, CaCO₃. Sa décomposition et le départ du CO₂ sont facilités en présence de kaolin, de silice et d'alumine, car la chaux (CaO) peut se combiner avec ces composés. La craie est un fondant très réactif qui facilite fortement la vitrification du matériau. Néanmoins, cet avantage peut se transformer en inconvénient à haute température, avec l'accroissement du volume de la porosité fermée si il subsiste de la chaux libre (par exemple, lorsque l'on utilise beaucoup de craie ou qu'elle est mal dispersée) [RIG]. Les grains sont gros avec un d₅₀ à 30 µm et un d₈₀ à 60 µm.

II.5. PROCEDE D'ELABORATION DES PIECES

II.5.1. Préparation de la pâte

Le mélange des différents constituants se fait suivant une méthode classique par voie humide : l'élaboration d'une barbotine en plusieurs étapes successives. La pâte porcelaine qui contient argile et feldspath, l'alumine ajoutée et le gel se présentent tous trois sous forme de poudres que l'on va disperser dans l'eau. Pâte porcelaine et alumine sont mises en suspension sous agitation en présence de Darvan C (dispersant), l'alumine destinée au gel est préparée séparément en milieu acide – on obtient un sol, puis les deux solutions sont mélangées, toujours sous agitation. La gélification se produit à ce moment et l'on aboutit à une pâte à 67,7%pds de matière sèche contenant 70%pds de la porcelaine initiale et 30%pds d'alumine et ayant une

consistance proche de la boue, c'est à dire pas liquide mais très plastique et adhérente. Le détail du procédé est donné Figure 4.

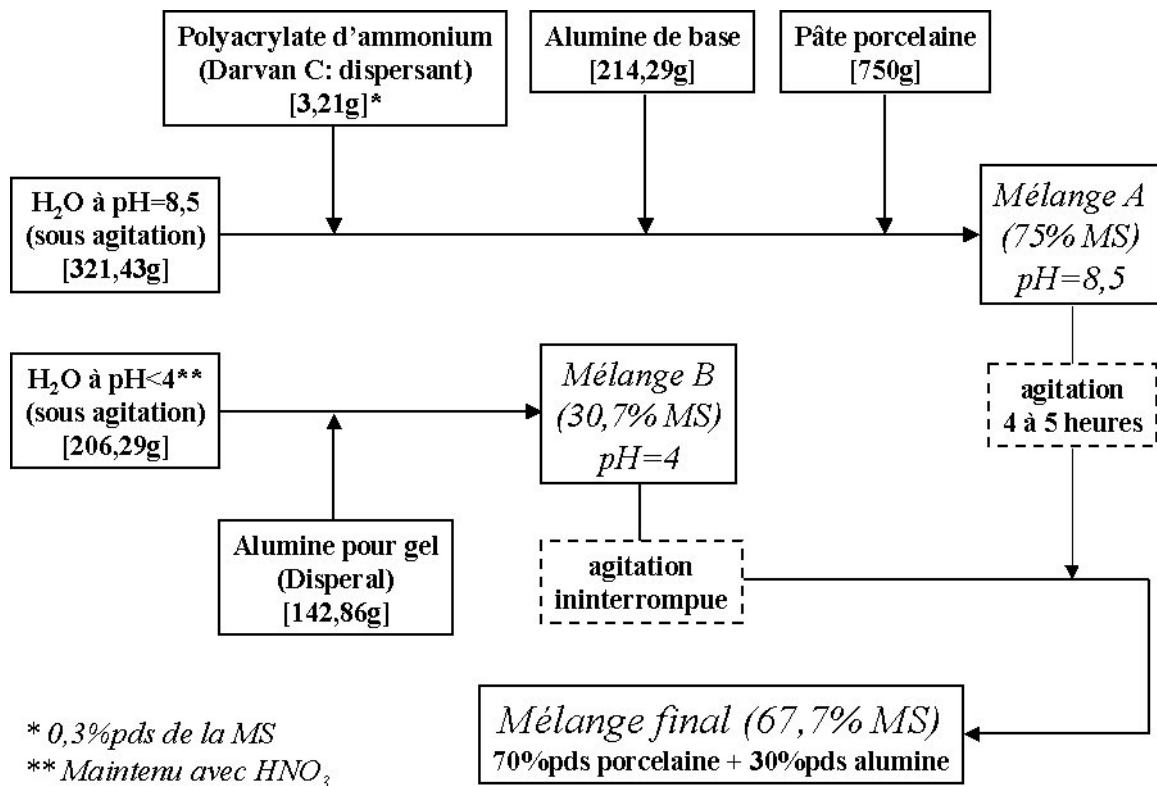


Figure 4 - Procédé de préparation du mélange porcelaine-alumine-(gel) (masses indicatives pour une base de 750g de pâte porcelaine)

II.5.2. Mise en forme

La pâte céramique obtenue à l'étape précédente doit, si elle n'est pas utilisée immédiatement, être conservée sous vide car elle sèche assez rapidement (3 à 4 semaines).

La mise en forme a lieu par extrusion – comme dans l'industrie – après séchage partiel de la pâte qui n'est pas extrudable en l'état car elle colle : ce séchage se fait - après pesée - dans une étuve à 80°C environ jusqu'à évaporation d'environ 12% de la masse totale, selon les critères industriels. Le dispositif d'extrusion « laboratoire », schématisé Figure 5, comporte une filière en inox avec en aval une petite chambre dans laquelle on place les morceaux de pâte. Le piston, également en inox, est actionné par la barre d'une machine de traction/compression Adamel Lomargy utilisée en compression à une vitesse de 5mm/min. Un conduit terminé par une buse reliant la chambre située en amont de la filière à une pompe à palettes permet, sans faire un vide poussé, de limiter le risque de formation de bulles d'air dans la pâte extrudée.

Avant toute utilisation, les extrudats sont séchés 10 à 15 jours à l'ambiante.

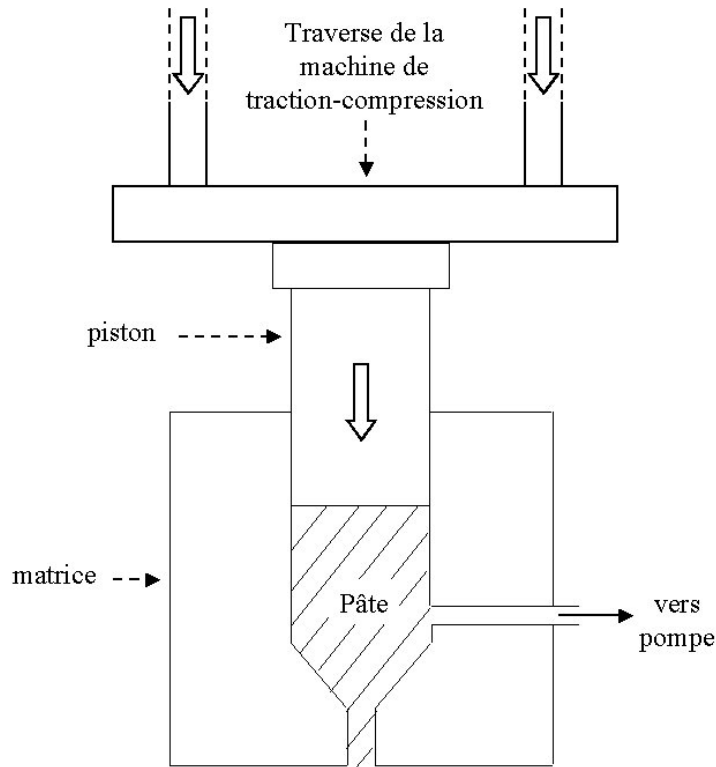


Figure 5 - Dispositif d'extrusion

II.5.3. Fabrication des échantillons

Les extrudats sont ensuite découpés en pions cylindriques : le parallélisme des faces supérieure et inférieure est assuré par polissage des crus sur du papier SiC grâce à un dispositif manuel décrit Figure 6. Les échantillons obtenus sont des pions de 8mm de diamètre et 12mm de hauteur environ.

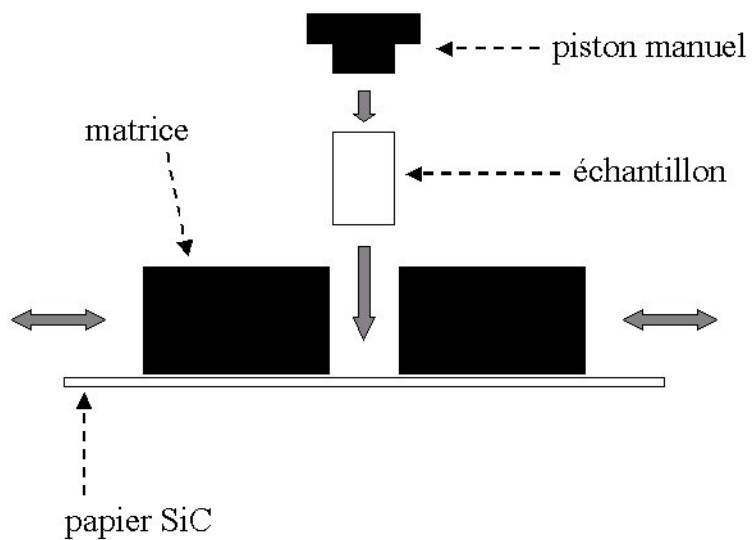


Figure 6 - Montage de polissage « faces parallèles »

III. EFFETS ET OPTIMISATION DE L'ADJONCTION DE GEL

Dans cette partie, nous allons chercher à caractériser l'influence du gel d'alumine sur le comportement des pâtes, crues et lors des cycles thermiques. A partir de ces premiers résultats, nous déciderons de la quantité de gel ajouté pour la suite de l'étude. Nous choisissons de tester divers taux de gel entre 0 et 10% de la masse totale de pâte, c'est à dire que, dans la porcelaine crue, entre 0 et $\frac{1}{3}$ de l'alumine ajoutée le sera sous forme de gel.

III.1. RESISTANCE DES PIECES CRUES

La résistance des pièces crues extrudées et séchées est testée avec l'essai brésilien (compression uniaxiale). Les résultats de ces mesures sont donnés Figure 7 : afin de permettre la comparaison entre les différents matériaux testés, les modules sont calculés relativement à la densité à cru des échantillons, car celle-ci varie en fonction du type d'alumine ajoutée. Ces résultats montrent que l'adjonction de gel d'alumine dans la pâte permet d'augmenter sensiblement la résistance des crus, ceci quelle que soit l'alumine ajoutée conjointement au gel : en prenant en compte la dispersion des mesures, on peut grosso modo doubler cette résistance avec seulement 10%pds de gel.

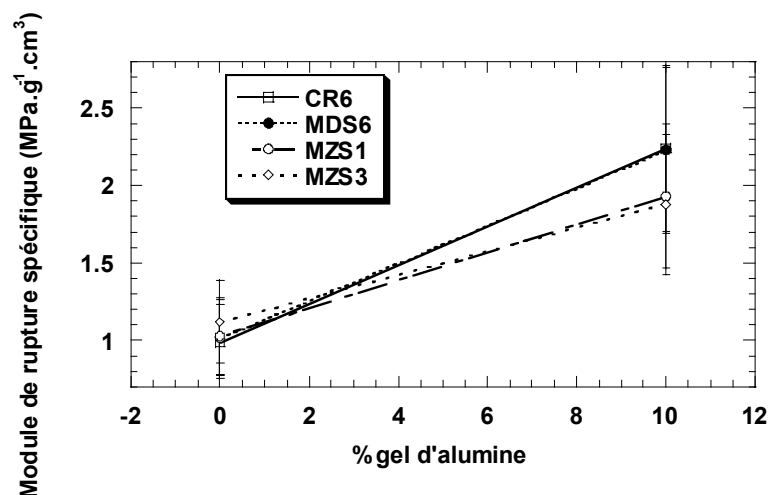


Figure 7 - Résistance des pâtes crues fabriquées avec ou sans gel pour 4 types d'alumine ajoutée

Reste à expliquer pour quelle raison la présence de gel au sein des pièces crues tend à les renforcer mécaniquement. Sur la Figure 8, des spectres infrarouges des échantillons effectués à l'ambiante montrent clairement une différence entre les pâtes avec et sans gel. Les spectres des pâtes contenant du gel présentent des pics d'absorption supplémentaires à 3300 et 3100 cm^{-1} , qui

sont caractéristiques des liaisons hydrogène dans un environnement argileux. Nous pensons donc que le renforcement intervient via des liaisons hydrogène initiées par le gel : en effet, le gel est constitué de boehmite (cf. II.3), c'est à dire de l'alumine hydratée AlOOH , qui peut interagir avec les particules argileuses et feldspathiques du fait de leurs caractéristiques de surface, en particulier la présence d'O et/ou OH sur les bords externes de la structure. Ce réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène vient accroître la cohésion des pièces. De telles liaisons sont d'ailleurs déjà présentes au sein des particules argileuses où elles assurent l'assemblage des différents feuillet. Sur la Figure 9, des spectrométries infrarouges effectuées en température montrent que les pics associés à ces liaisons persistent au-delà de 200°C et donc résistent au séchage de la pâte, ce qui confirme leur action sur la tenue de nos matériaux crus.

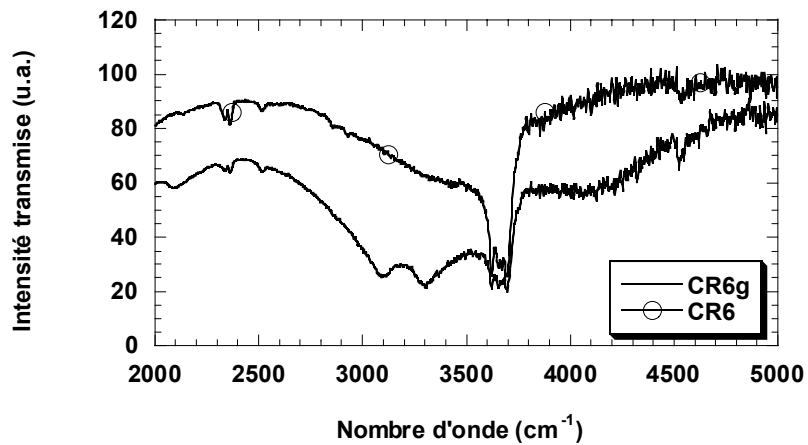


Figure 8 - Spectres IR obtenus pour une pâte crue avec ou sans gel (la pâte qui fait ici office d'exemple contient l'alumine ajoutée CR6)

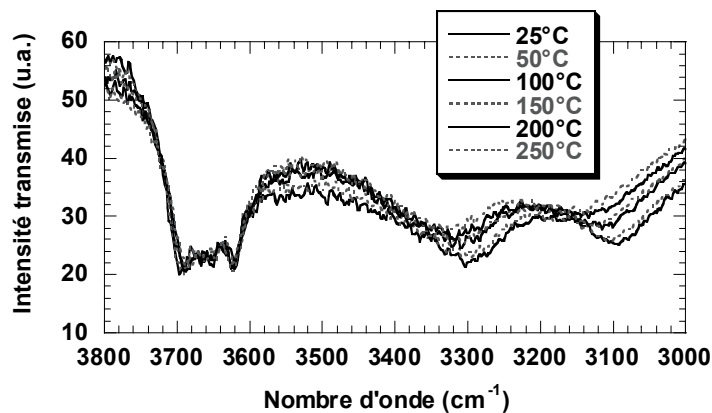
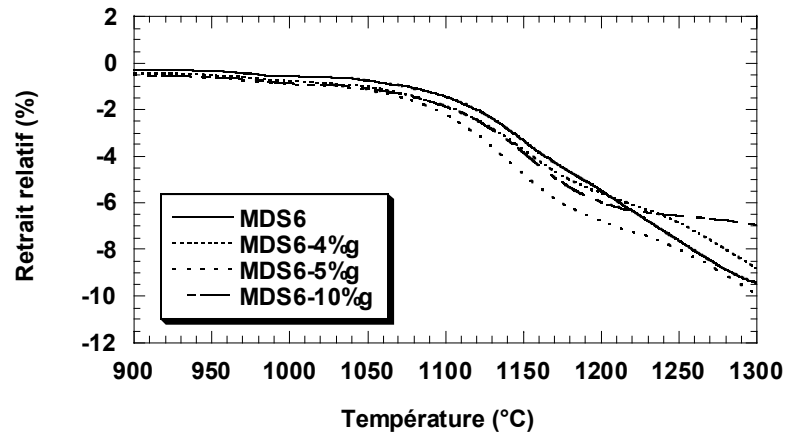


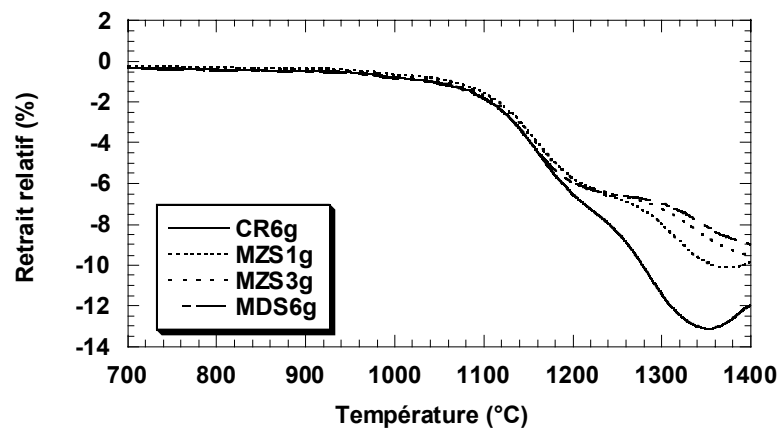
Figure 9 - Evolution des pics d'absorption IR caractéristiques d'une pâte avec gel (à 3100 et 3300 cm^{-1}) lors d'un cycle thermique jusqu'à 250°C

III.2. COMPORTEMENT EN TEMPERATURE

Une étude dilatométrique a été menée sous air reconstitué sur des échantillons extrudés et séchés (rampe de montée en température = 5K/min, jusqu'à 1400°C) contenant des quantités variables de gel et des alumines ajoutées de plusieurs types (morphologie et taille de grain variées). La Figure 10 donne les courbes de retrait obtenues.



a)



b)

Figure 10 - Comportement en retrait des pâtes : a) en fonction du taux de gel (exemple d'une pâte contenant l'alumine ajoutée MDS6) ; et b) en fonction du type d'alumine ajoutée (avec ajout fixé à 10% pds de gel alumineux)

On constate quelques différences d'un échantillon à l'autre en terme de retrait final mesuré à l'issue du cycle thermique. Ces variations sont à relier à celles des densités à cru, soumises à fluctuations du fait de la nature variée des matériaux utilisés (en particulier les alumines ajoutées) et de la reproductibilité forcément imparfaite de notre méthode de mise en forme. Ainsi, moins l'échantillon cru est dense, plus le retrait mesuré est important.

Les différences les plus intéressantes sont visibles dans le domaine 1150-1250°C où l'on observe un ralentissement de la vitesse de retrait, qui se manifeste par deux points d'inflexion successifs sur les courbes. Ce phénomène est toujours présent mais son importance est très variable d'un cas à un autre (il est parfois à peine décelable). On constate qu'il est d'autant plus marqué que la teneur en gel est élevée – pour une même alumine ajoutée (cf. Figure 10a) – et que l'alumine ajoutée est grossière – à taux de gel fixe (cf. Figure 10b). Le cas extrême est le mélange contenant 10%*pds* de gel et l'alumine MDS6, la plus grossière. Pour cette même alumine, en absence de gel, le ralentissement est par contre à peine visible, et c'est également quasiment le cas pour un mélange alliant ce taux de gel de 10%*pds* à l'alumine CR6, la plus fine.

Enfin, les matériaux contenant du gel sont nettement moins denses que les matériaux sans gel. A 1300°C, les matériaux à 10%*pds* de gel contiennent encore de la porosité ouverte (mise en évidence lors d'un essai de mesure de densité par poussée d'Archimède) et il faut attendre 1350°C et au-delà pour les voir atteindre leur retrait maximum. Ce manque de densification est nettement visible sur la Figure 11 qui compare la microstructure d'un matériau sans gel fritté à 1300°C à celle d'un matériau contenant 10%*pds* de gel fritté à 1400°C : malgré l'écart de température, le matériau avec gel reste plus poreux que celui sans gel.

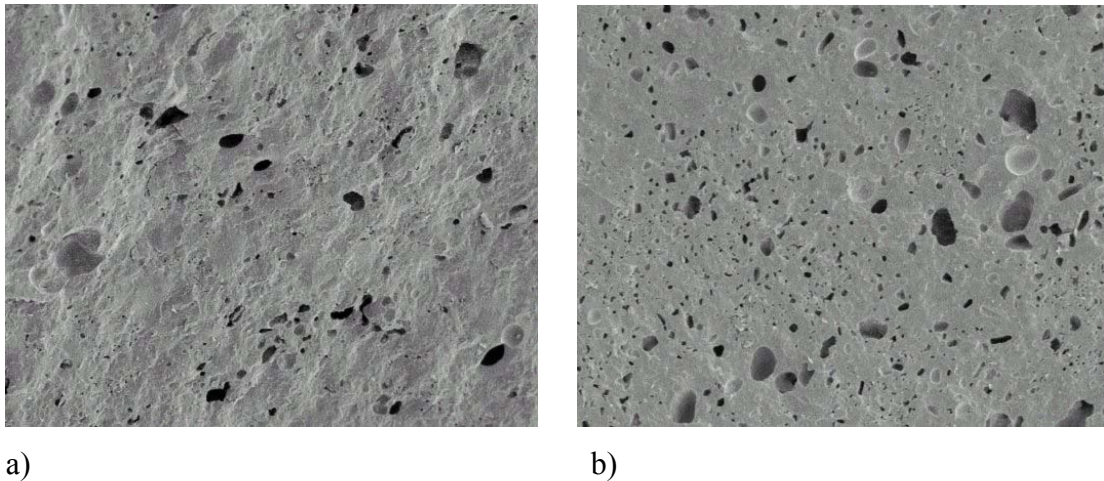


Figure 11 – Microstructures obtenues pour : a) un mélange sans gel (70%*pds* porcelaine + 30%*pds* alumine MDS6) à 1300°C ; et b) un mélange avec gel (70%*pds* porcelaine + 20%*pds* alumine MDS6 + 10%*pds* gel) à 1400°C

III.3. CONCLUSION ET SUITES DE L'ETUDE

Il apparaît clairement que le résultat escompté en terme de résistance des pièces à cru est atteint avec l'adjonction de gel. Néanmoins, un tel ajout modifie la physico-chimie du matériau et perturbe le comportement en retrait et en densification. C'est ce phénomène précis qui va

nous intéresser. Peut-on associer le ralentissement de la vitesse de retrait à un ralentissement de la densification ? Quelle est son origine ? S'il rappelle les observations de certains chercheurs qui corrélaient de tels accidents sur les courbes de retrait avec la mullitisation, sans toutefois expliquer le lien entre les deux phénomènes, en est-il de même ici ? Peut-on l'expliquer comme l'ont été les observations similaires dans le système alumine-zircon (cf. Chapitre 2) ?

*Nous avons choisi de nous intéresser au cas extrême, la pâte contenant 10%*pds* de gel et 20%*pds* d'alumine MDS6, pour trois raisons : premièrement, il est toujours plus facile d'observer un phénomène exacerbé ; deuxièmement, c'est le matériau le plus intéressant pour une éventuelle application puisque, d'une part avec 10%*pds* de gel d'alumine le renforcement des crus est optimal, et d'autre part plus l'alumine ajoutée est grossière moins elle coûte cher ; et troisièmement, il nous paraît un peu excessif et surtout risqué de tester un mélange plus riche en gel, notamment si l'étude révèle que cet ajout affecte la frittabilité des pièces. Cette pâte sera dénommée **PGG** (Porcelaine + alumine Grossière + Gel d'alumine) dans toute la suite de l'étude.*

*Il nous faut bien entendu une référence : ce sera bien évidemment le mélange avec 30%*pds* d'alumine MDS6, sans gel, appelé **PG** (Porcelaine + alumine Grossière).*

*Enfin, comme l'alumine ajoutée semble jouer un rôle vis-à-vis du ralentissement de la vitesse de retrait, nous testerons le cas opposé à PGG, c'est à dire la pâte contenant 10%*pds* de gel et 20%*pds* d'alumine CR6, la plus fine, référencée **PFG** (Porcelaine + alumine Fine + Gel d'alumine) dans tout ce qui suit.*

IV. ETUDE DU FRITTAGE-REACTION

A partir des trois matériaux choisis, nous allons pouvoir étudier l'influence de l'alumine de base et du gel sur le frittage-réaction. Les deux températures bornes du ralentissement observé sur les courbes de retrait de la Figure 12, 1150 et 1250°C, guideront la suite de l'étude, qui se décomposera en trois parties : la première décrira l'évolution des matériaux avant l'accident, c'est-à-dire en-deçà de 1150°C, la seconde pendant, entre 1150 et 1250°C, et la troisième après, au-delà de 1250°C.

IV.1. COMPORTEMENT A T<1150°C

Pour comprendre les événements physico-chimiques conduisant à un ralentissement de la vitesse de retrait entre 1150 et 1250°C, il est impératif de connaître l'évolution des matériaux dans toute la partie basses températures du cycle de frittage. Existe-t-il déjà des différences d'une

pâte à l'autre avant le ralentissement du retrait ? L'alumine ajoutée et le gel ne modifient-ils pas la réactivité du système en-deçà de 1150°C ? Connaissant notre matériau initial (cf. II) et en s'appuyant sur l'étude bibliographique (cf. Chapitre 1 et partie I de ce chapitre), on peut s'attendre à ce que certains constituants évoluent entre l'ambiante et 1150°C, ce que nous allons vérifier par différentes analyses : spectrométrie IR, Analyse Thermique Différentielle, dilatométrie, diffraction des rayons X.

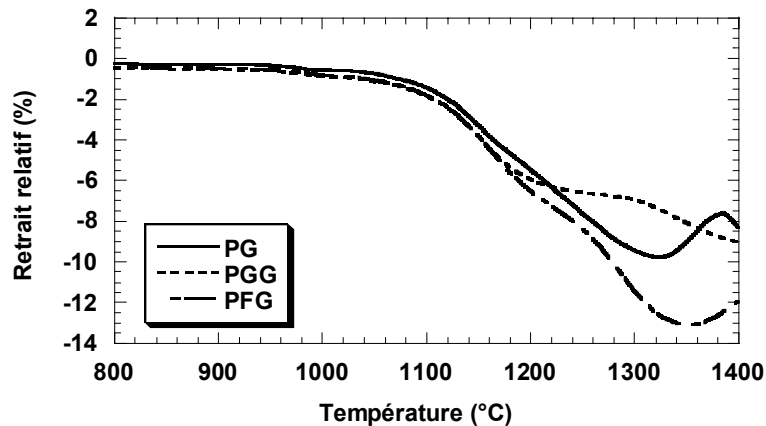


Figure 12 – Comportement en retrait des matériaux PG, PGG et PFG (2°C/min)

IV.1.1. Evolution des phases

Déshydroxylation et métakaolinisation

L'élimination des hydroxyles a été mise en évidence par spectrométrie infrarouge : grâce à cette technique, nous pouvons voir disparaître lors d'une montée en température les bandes d'absorption caractéristiques des différents hydroxyles du réseau argileux (eau de constitution). Ces bandes sont les mêmes pour chacun des mélanges PG, PGG et PFG, à l'exception des deux pics supplémentaires liés à la présence des liaisons hydrogènes induites par l'adjonction de gel d'alumine dans PGG et PFG (cf. III.1). Suivons leur disparition sur les spectres d'absorption infrarouge de la Figure 13. A 25°C, on dénombre environ quatre bandes relatives aux OH dans le kaolin, situées dans l'intervalle 3700 à 3600 cm^{-1} , vers 3695, 3670, 3650 et 3620 cm^{-1} environ. Ces bandes sont stables jusque vers 500°C, température à laquelle elles commencent à s'estomper. A 650°C, température maximale, elles sont encore légèrement visibles mais l'essentiel de l'eau de constitution a disparu.

En analyse thermique différentielle (cf. Figure 14), ce phénomène est marqué par un pic endothermique dont le maximum se situe à 550°C. Il correspond à la réaction de

métakaolinisation ($\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})\cdot\text{Al}_2(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$) au cours de laquelle le départ d'eau entraîne l'effondrement du réseau du kaolin et sa transformation en métakaolin.

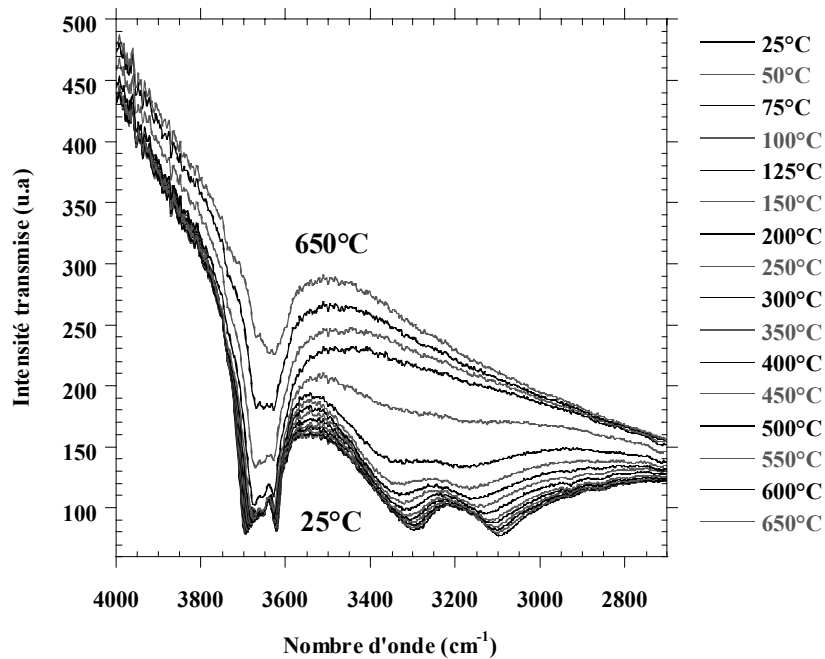


Figure 13 - Suivi de l'élimination des hydroxyles lors d'un cycle thermique par spectrométrie IR (exemple de PGG)

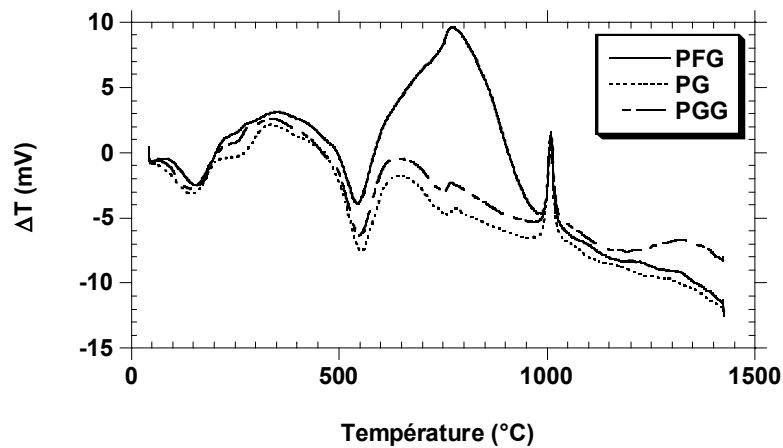


Figure 14 - Analyses thermiques différentielles des matériaux PG, PGG et PFG (le pic à 750°C est un artefact)

La dilatométrie permet également de mettre cette réaction en évidence, comme le montre la Figure 15. Un agrandissement de ce domaine de température (en réduisant fortement l'échelle du retrait) révèle un léger épaulement du retrait qui correspond aux variations dimensionnelles induites par l'effondrement du réseau.

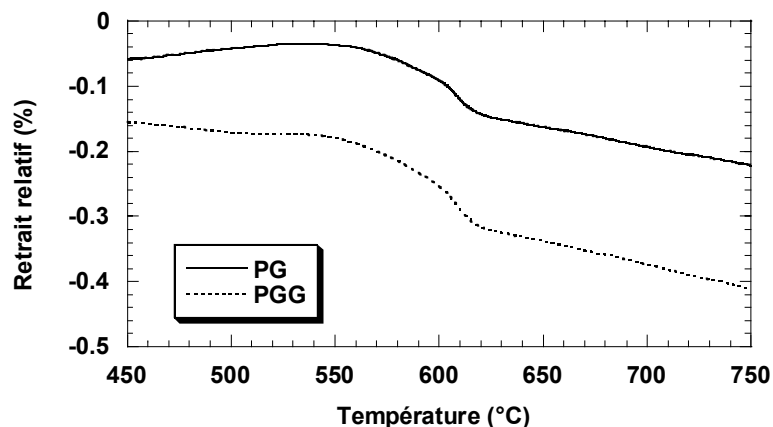


Figure 15 - Mise en évidence de la métakaolinisation en dilatométrie (exemple de PG et PGG)

Mullitisation

Nous l'avons vu au chapitre 1, l'étape suivante des transformations de la kaolinite lors d'un cycle thermique est la réaction qui produit silice amorphe, spinelle et/ou mullite à partir du métakaolin. Celle-ci est suivie par ATD, dilatométrie et DRX.

Cette réaction est visible sur les courbes d'analyse thermique différentielle de la Figure 14 où l'on observe un pic exothermique à 1010°C environ. Elle donne également lieu à une petite bosse sur les courbes de retrait vers cette même température¹ : la Figure 16 qui illustre ceci montre également que cette bosse est suivie d'une accélération notable de la vitesse de retrait que l'on associe un peu plus bas à la libération de silice amorphe lors de la réaction (cf. IV.1.2).

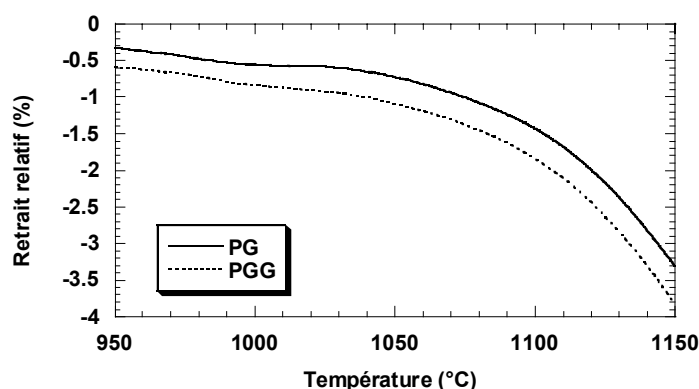
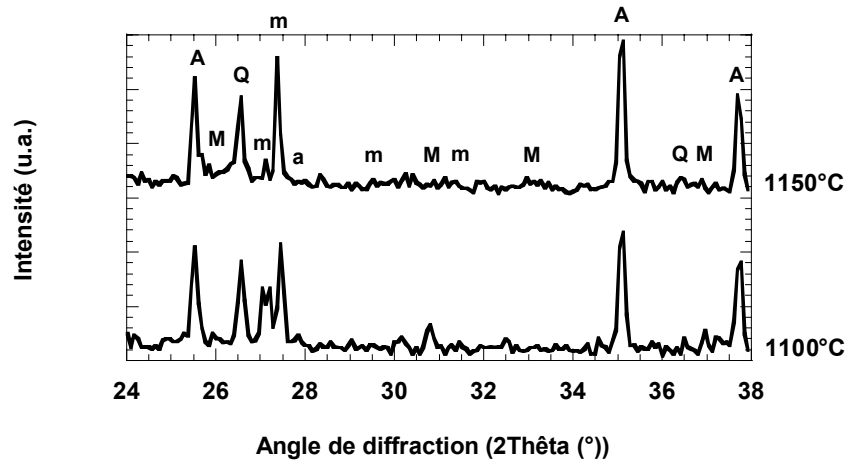
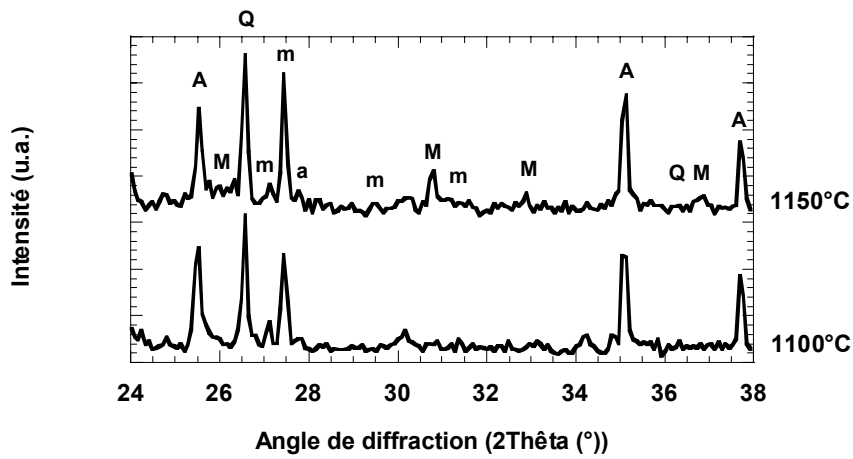


Figure 16 - Décomposition du métakaolin suivie de l'accélération du retrait (exemple de PG et PGG)

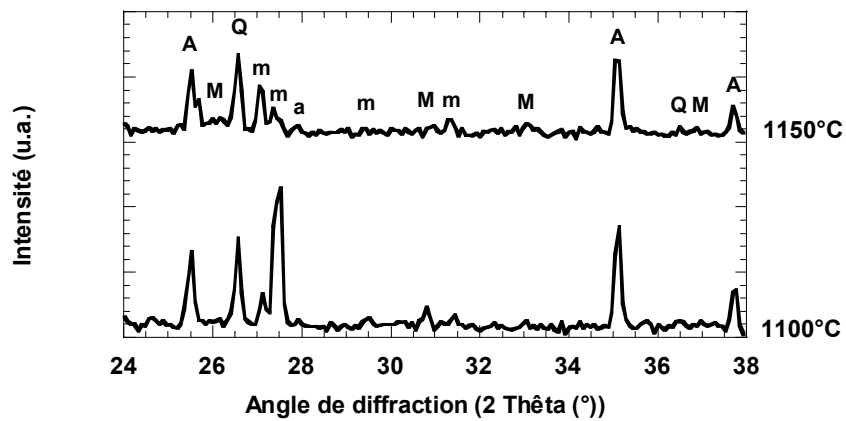
¹ On peut interpréter cette bosse – un retrait puis une dilatation – comme la somme des deux événements suivants : 1) le métakaolin donne naissance à des phases cristallines de densité supérieure à la sienne (mullite, spinelle) ; 2) libération de silice amorphe de densité moindre.



a)



b)



c)

Figure 17 - Phases détectées aux RX dans les échantillons à 1100 et 1150°C : a) PG, b) PGG et c) PFG (A=alumine- α , M=mullite, Q=quartz, m=microcline, a=anorthite)

Parallèlement à ces analyses thermiques anisothermes, des diffractions des rayons X ont été effectuées sur des échantillons chauffés puis trempés (à l'eau) à partir de différentes températures. Sur ces diffractogrammes, donnés Figure 17, l'éventuel spinelle n'est pas visible et la mullite n'apparaît que vers 1100 voire 1150°C. En accord avec la littérature, nous considérerons que la formation d'un système pré-mullitique s'opère vers 1010°C (mesures d'ATD) : celui-ci est microcristallin, non-déTECTABLE aux RX jusqu'à 1150°C, température à laquelle les cristaux sont plus développés.

L'alumine

L'alumine ajoutée est bien sûr visible, avec la présence de pics marqués de corindon (alumine- α) sur les diffractogrammes de la Figure 17. L'amplitude de ces pics varie peu et elle semble donc relativement inerte dans ce domaine de basses températures. Notons toutefois que nous ne faisons pas ici de quantification des phases : les observations des intensités des pics permettent néanmoins de distinguer des évolutions. Dans les pâtes PGG et PFG, les pics de corindon sont moins marqués ce qui signifie que l'alumine ajoutée sous forme de gel n'est pas visible. D'après l'étude bibliographique (cf. Chapitre 1, paragraphe II.2.2), ce gel de boehmite doit conduire à de l'alumine- γ , nanocristalline, qui perdure vers 1150°C et ne donne pas lieu à des pics de diffraction des rayons X. Il n'est donc pas possible pour le moment de savoir si ce gel est sous forme d'alumine- γ ou s'il a réagi.

Le quartz

Le quartz est également détecté et semble également inerte à basse température. Notons que ce quartz n'est pas le classique dégraissant – ici c'est l'alumine qui joue ce rôle : il est issu des kaolins et du feldspath dans lesquels il est présent sous forme d'impureté (cf. II.1 et II.2).

Le feldspath

Les derniers pics visibles sur la Figure 17 sont ceux de la microcline, ce qui nous renvoie au dernier constituant introduit au départ dans nos mélanges : le feldspath.

Il est logique que seule la microcline soit visible, car l'albite a fondu à de telles températures. En effet, vers 1050°C, le diagramme $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ donné Figure 18 prévoit la formation d'un eutectique entre albite et silice amorphe : des poches de liquide apparaissent donc s'il existe des contacts entre les grains d'albite et la silice amorphe issue du métakaolin. De plus, vers 1075°C, du liquide supplémentaire se forme aux contacts microcline-albite - comme le montre le diagramme de la Figure 19 - qui eux sont très probables puisque l'un des feldspaths introduits au départ est un mélange de microcline et d'albite. Enfin, vers 1100°C, l'albite restant

éventuellement atteint son point de fusion, et n'est donc plus visible en diffraction des rayons X. Parallèlement, il est possible qu'à 985°C se forment des petites poches de liquide aux contacts microcline-silice amorphe, si ces derniers existent, comme cela est prévu par le diagramme $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ de la Figure 20. Le dernier feldspath cristallin de notre système est par conséquent la microcline non réagie avec l'albite et/ou la silice : d'après la bibliographie, l'anorthite subsiste également, mais elle est si minoritaire (impureté) qu'elle est à la limite de la détection par RX.

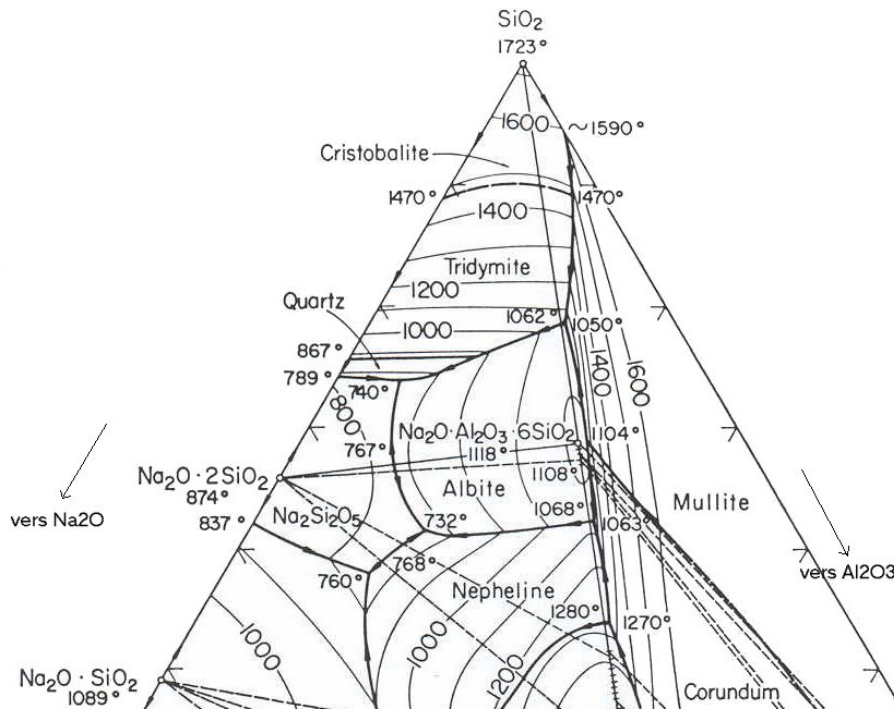


Figure 18 - Partie riche en silice du diagramme $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ [LEV64]

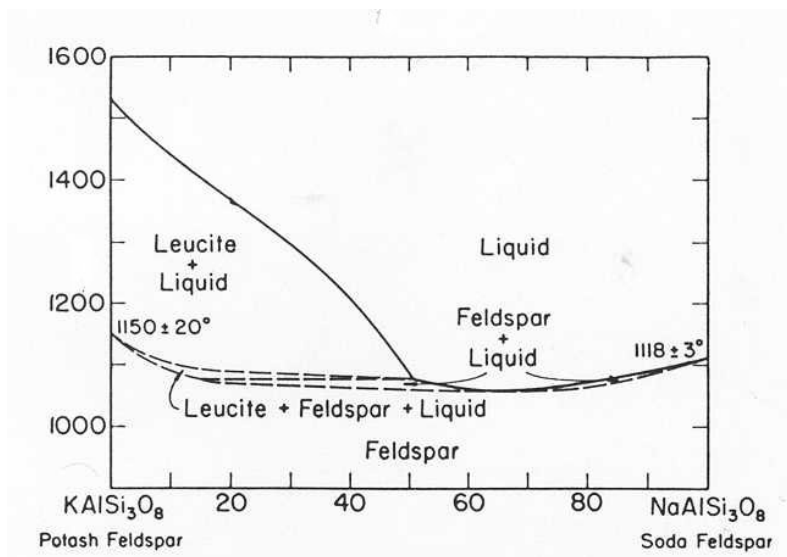


Figure 19 - Diagramme microcline-albite [LEV64]

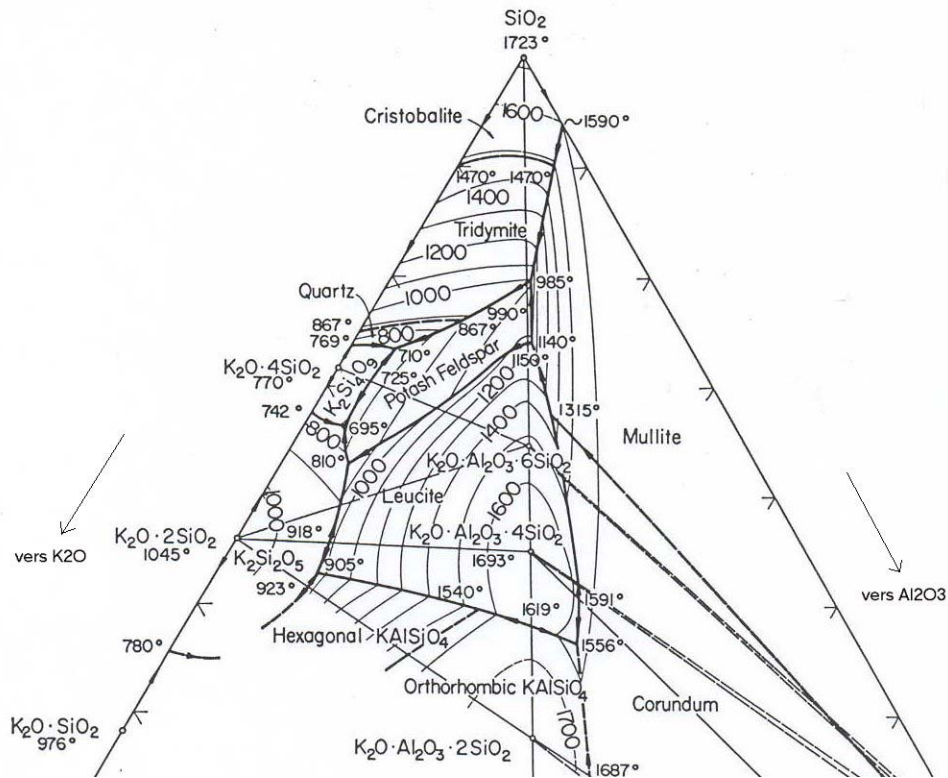


Figure 20 - Partie riche en silice du diagramme $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ [LEV64]

Notons que dans l'un des cas (PFG), les pics de microcline diminuent à 1150°C, signe que l'on approche de la fusion de ce composé. Cette petite particularité peut s'expliquer par des facteurs expérimentaux difficilement contrôlables dans la mesure où les conditions sont critiques au moment de la trempe car 1150°C est la température de fusion théorique de la microcline : une petite hétérogénéité dans le four peut en être la cause, ou encore le fait que cet échantillon est le dernier à sortir du four (quelques secondes après les autres)...Quoi qu'il en soit, à cette température de 1150°C, la phase liquide est déjà assez développée.

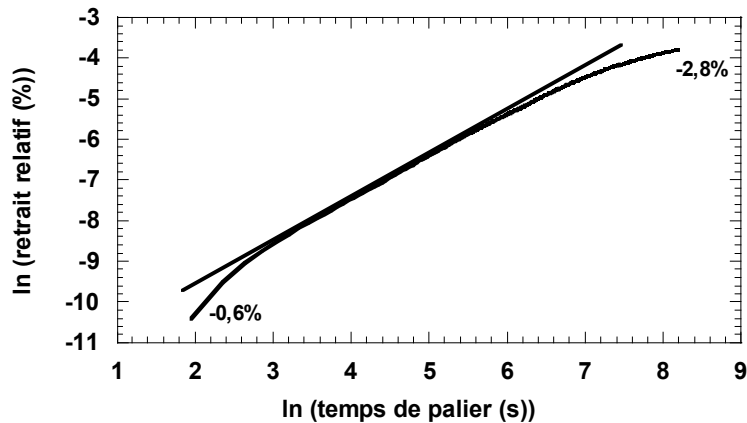
Bilan sur la réactivité des matériaux

Nous avons mis en évidence l'évolution des phases jusqu'à 1150°C. Elle suit ce que l'on peut attendre d'un système porcelainique et, à ce stade, on ne peut pas dire qu'elle soit influencée par l'alumine ajoutée et la présence de gel. Notons qu'à cette température, la libération de silice et les réactions mises en jeu ont très probablement et dans tous les cas produit des phases visqueuses et des poches de liquide. Nous allons maintenant en étudier la conséquence sur l'état de densification à 1150°C de nos matériaux.

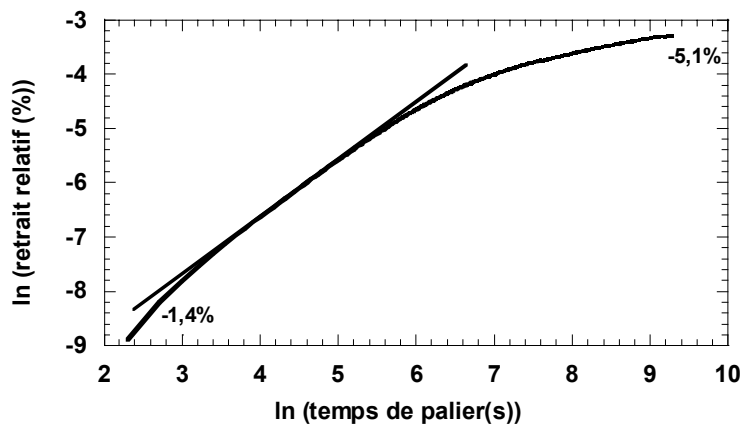
IV.1.2. Densification

Mécanisme de frittage

Nous avons cherché à mettre en évidence le mécanisme de frittage à partir d'expériences cinétiques isothermes dans un dilatomètre : les échantillons suivent un cycle thermique normal (montée à 5K/min) jusqu'à la température test à laquelle ils sont maintenus 3 heures durant lesquelles nous suivons l'évolution du retrait.



a)



b)

Figure 21 - Courbes cinétiques isothermes (exemple de PG) à : a) 1100°C et b) 1125°C

Les températures testées sont 1100 et 1125°C, au cœur du pic de retrait qui commence vers 1050°C, et les courbes $\ln(\text{retrait})=f[\ln(\text{temps de palier})]$ sont tracées pour chaque matériau. Elles sont similaires d'une pâte à l'autre et nous en présentons un exemple sur la Figure 21. Il ne s'agit pas de droites, mais l'on peut dans chacun des cas dégager une partie linéaire au bout de quelques secondes de palier : on peut sans doute considérer cette courte période de latence comme le temps nécessaire à l'homogénéisation du système. Cette partie linéaire des courbes correspond à une durée de 5 à 6 minutes à 1100°C et 4 à 5 minutes à 1125°C : pour ces deux

températures, nous trouvons un coefficient de pente égal à 1. L'évolution du retrait suit alors la loi suivante : $\frac{\Delta L}{L_0} = kt$, où $\frac{\Delta L}{L_0}$ est le retrait linéaire relatif durant le palier isotherme, k est une constante et t est le temps de palier. Cherchons à quel mécanisme elle correspond.

En phase solide : Il est possible d'établir des lois modélisant le retrait au cours d'un frittage en phase solide à partir des lois de croissance des ponts entre deux particules sphériques identiques (modèle des sphères sécantes). Ces lois s'écrivent sous la forme générale

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^n = \frac{Kt}{r^m},$$

où K est une constante qui intègre divers paramètres dont les coefficients de diffusion, r le rayon des particules, et n et m des constantes dépendant du mécanisme de frittage (cf. Tableau 4). Elles sont soumises à un certain nombre d'hypothèses (forme des grains et des ponts, nature des chemins de diffusion) et tout écart vis-à-vis de ces hypothèses peut se traduire par des coefficients n et m différents de ceux prévus par la théorie (pour plus de détails, voir [BER93]). En plus de ces conditions, si l'on admet que la taille des particules n'évolue pas (ou peu) dans le domaine de frittage étudié, ces équations se réduisent à $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^n = Kt$. Dans notre cas, $n=1$, on a donc un mécanisme d'écoulement visqueux, qui est très probablement dû à la silice amorphe libérée par le métakaolin. Ce type de frittage « visqueux » a déjà été observé dans des systèmes proches de celui-ci (cf. Chapitre 1).

Mécanisme	n	m
Diffusion en volume	2	3
Diffusion aux joints de grains	3	4
Écoulement visqueux	1	1

Tableau 4 - Mécanismes de frittage et constantes cinétiques associées [BER93]

En phase liquide : Des modèles similaires à ceux décrits plus haut donnent l'équation suivante pour le mécanisme de réarrangement au cours d'un frittage en phase liquide [BER93] :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)}{dt} = C, \quad C \text{ étant une constante dépendant entre autres de la viscosité du liquide. Autrement dit, le réarrangement est linéaire au cours du temps, ce qui signifie qu'il est compatible avec notre coefficient 1 déterminé plus haut à partir des mesures du retrait et du temps de palier.}$$

On peut donc supposer que nos matériaux densifient grâce à un écoulement visqueux initié par la présence de silice qui peut être couplé localement à du réarrangement induit par des poches liquides (et/ou la silice d'ailleurs). Par contre, il n'y a pas à proprement parler de frittage en phase solide au sens de frittage entre grains solides, ni de réel frittage en phase liquide : nous avons un frittage hybride, de type visqueux. Le retrait correspond à un réarrangement partiel et à l'élimination des pores par migration dans le verre. Le comportement des 3 matériaux est similaire.

La partie linéaire de nos courbes est très courte en temps (5-6 minutes). Au-delà, on peut penser que ce mécanisme peut se poursuivre, mais que le retrait est « perturbé » par les réactions qui continuent dans le matériau, réactions conduisant au ralentissement de retrait vu en anisotherme à partir de 1150°C et que nous allons étudier plus loin.

Porosité

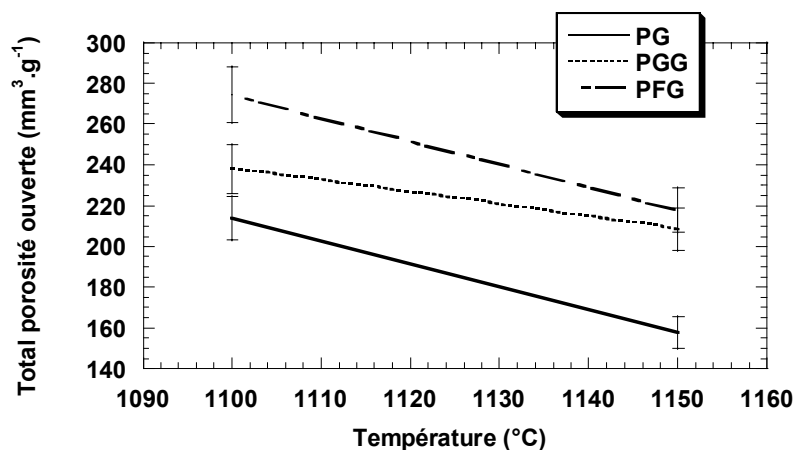


Figure 22 - Evolution de la porosité ouverte en-deçà de 1150°C

Des mesures de porosimétrie à mercure sur des échantillons trempés depuis 1100 et 1150°C nous donnent des indications concernant l'élimination de la porosité ouverte au début du cycle thermique. La Figure 22 résume les résultats de ces mesures. A 1100°C, le matériau le plus poreux est PFG, suivi par PGG, puis par PG, le moins poreux. En comparant ce résultat aux densités obtenues en cru, données Tableau 5, on remarque qu'il est conforme à la situation au départ, c'est-à-dire que le classement des matériaux en fonction des quantités de porosité mesurées à 1100°C est le même que celui que l'on avait avec les crus. Entre 1100 et 1150°C, l'évolution des 3 matériaux est quasiment identique (on note une pente légèrement plus faible pour PGG, à la limite d'être significative). A 1150°C, le classement du plus au moins poreux reste donc le même et est issu de la situation en cru.

Pâte utilisée	Densité des crus
PG	1,98±0,04
PGG	1,83±0,02
PFG	1,77±0,04

Tableau 5 - Densités en cru des trois pâtes-test

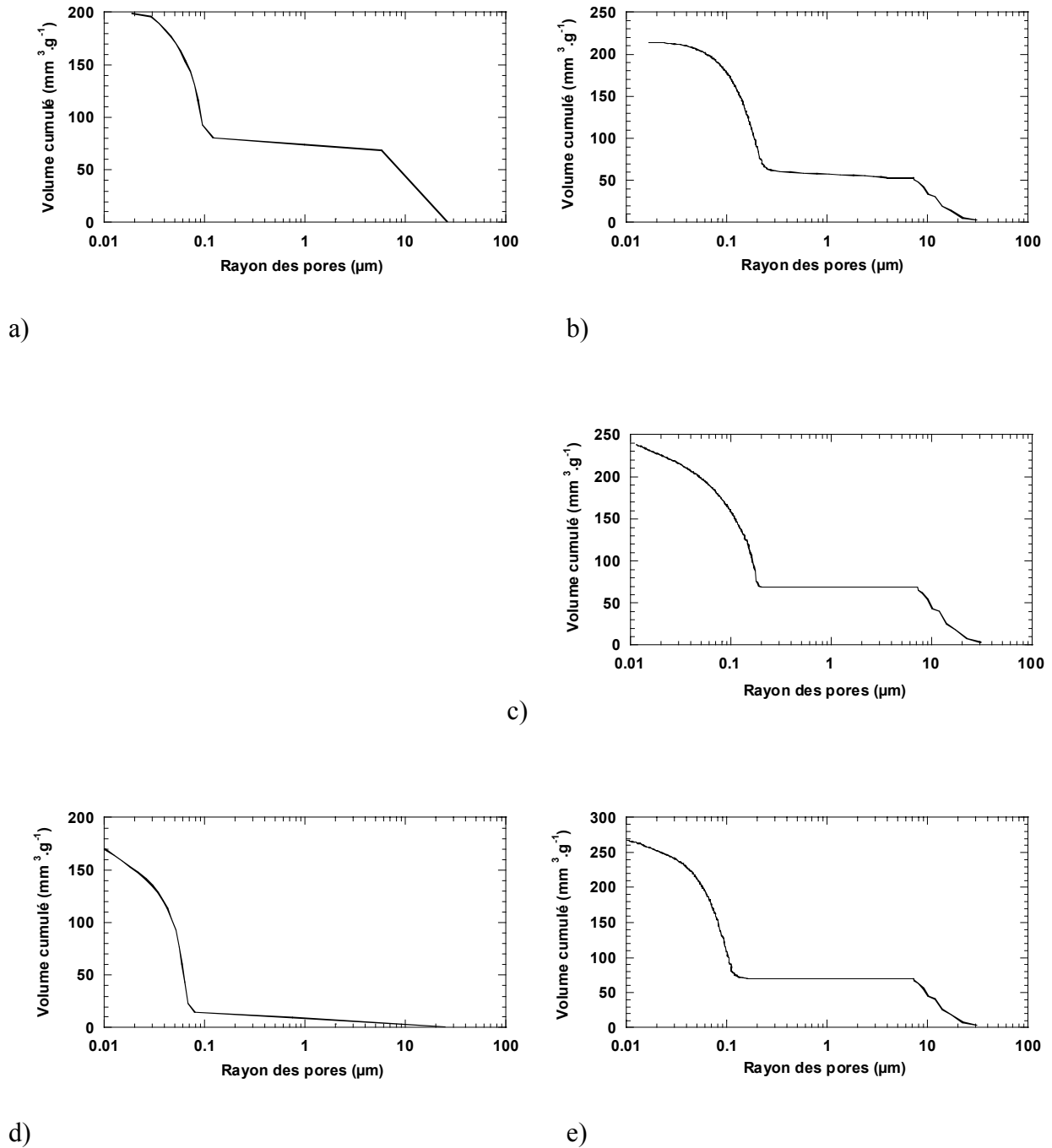


Figure 23 – Répartition de la porosité ouverte en fonction de la taille des pores et évolution entre l'état en cru (a : PG et d : PFG) et à 1100°C (b : PG, c : PGG et e : PFG)

Quelques remarques sur la distribution en taille des pores. Premièrement, en comparant Figure 23 les courbes de distribution de la porosité, qui donnent le volume poreux cumulé en fonction de la taille des pores, on constate que la porosité est différente entre PG et PGG d'une part et PFG d'autre part : pour PG et PGG, les pores contenus dans les échantillons sont plus gros et moins nombreux que pour PFG, où l'on trouve de très nombreux petits pores. La partie porcelaine de nos pâtes, c'est-à-dire l'argile et le feldspath, étant très plastique, on peut supposer que cette différence dans le type de porosité est directement liée à l'alumine ajoutée, même si celle-ci ne représente que 20 à 30%pds du mélange initial : il est alors logique de retrouver des pores plus gros et moins nombreux avec une alumine grossière qu'avec une alumine fine. Deuxièmement, on voit dans tous les cas apparaître, entre l'ambiante et 1100°C, des classes de pores plus gros au sein des micropores. Ce phénomène est à relier directement à la décomposition du métakaolin et l'apparition du système « pré-mullitique » décrit plus haut [JOU84] : un petit calcul² permet en effet de vérifier que la totalité de la réaction donne lieu à un léger retrait volumique et peu donc conduire à la création de pores supplémentaires. La transformation de la kaolinite en métakaolinite est également source de porosité [ENG91] pour les mêmes raisons (cf. IV.1.1).

IV.1.3. Bilan à 1150°C

Lorsque l'on atteint 1150°C, température charnière, l'histoire du matériau est déjà riche. La série de réactions conduisant de la kaolinite à la mullite primaire a déjà eu lieu dans son intégralité, ou tout du moins sa dernière étape, la mullitisation, est commencée. D'autres réactions ont pu se produire, comme la formation très locale de poches de liquides aux contacts entre les grains de feldspath et la silice issue du kaolin ou même aux contacts entre grains de feldspath de natures différentes. Quoi qu'il en soit, une partie du feldspath a fondu et la fusion généralisée semble s'amorcer. La libération de silice amorphe et la formation de poches de liquide associées à ces réactions ont permis une densification rapide par frittage visqueux qui conduit à une élimination parallèle de la porosité dans nos matériaux. Seuls l'alumine de base et le quartz semblent ne pas prendre part à ces réactions, ainsi que – peut-être – le gel d'alumine dont le rôle n'apparaît pas clairement. A ce stade, nous ne pouvons pas vraiment déceler de différence de réactivité liée à la granulométrie de l'alumine ajoutée ou à la présence de gel.

² Sur la base de l'équation globale $2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{SiO}_2$ (métakaolin \rightarrow mullite 2:1 + silice amorphe), en prenant des densités de 2,5 pour le métakaolin, 3,16 pour la mullite 2:1 et 2 pour la silice amorphe.

IV.2. COMPORTEMENT ENTRE 1150 ET 1250°C

Dans cette partie, nous abordons le domaine de température dans lequel nous avons observé l'anomalie de retrait en début de chapitre. Comme nous l'avons fait pour les basses températures, nous allons tenter d'identifier l'ensemble des événements qui se déroulent dans cette partie du cycle thermique pour les différents matériaux.

IV.2.1. Densification

Parmi les nombreuses questions soulevées par les mesures dilatométriques (cf. III.3), la première à laquelle nous pouvons tenter de répondre et qui se pose le plus naturellement est la suivante : peut-on relier le ralentissement de retrait constaté lors des mesures dilatométriques à un ralentissement de la densification ?

Pour cela, la méthode la plus simple est de prolonger nos investigations en porosimétrie à mercure sur des échantillons chauffés et trempés depuis des températures du domaine 1150-1250°C. Les résultats obtenus apparaissent Figure 24. A 1150°C, nous retrouvons le décalage entre nos trois matériaux issu de l'état en cru. L'élimination de la porosité à partir de cette température se fait ensuite parallèlement et l'écart entre les trois types d'échantillons est conservé. Ceci, malgré les disparités considérables en termes d'évolution du retrait d'un matériau à l'autre. Cela signifie que ces disparités ne peuvent pas être directement reliées au comportement en densification : le ralentissement du retrait n'est pas un ralentissement de la densification.

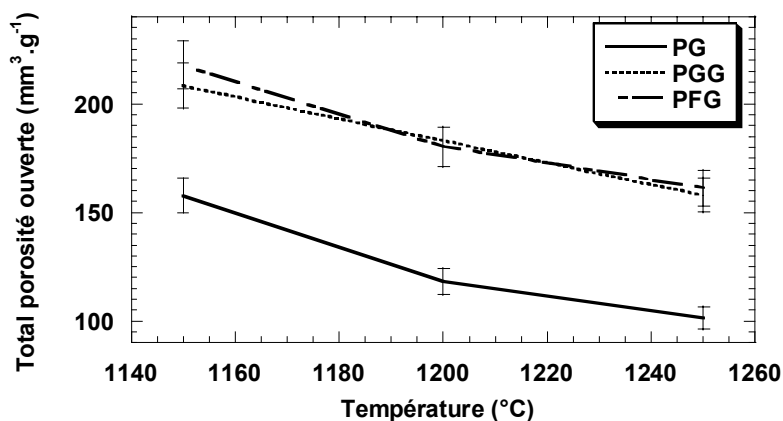


Figure 24 - Evolution de la porosité ouverte entre 1150 et 1250°C

Ce résultat mérite d'être souligné : certes, comme au chapitre 2, il nous indique qu'il faut chercher ailleurs, vers un phénomène vraisemblablement purement « volumique », mais, d'une

manière plus générale, il montre une fois de plus qu'il faut se méfier du raccourci évident courbe de retrait = courbe de densification et utiliser la dilatométrie avec précaution lors d'une étude de frittage-réaction.

Une remarque malgré tout concernant le mécanisme de frittage. Il n'est certes pas pertinent de poursuivre une étude cinétique en isotherme comme cela a été fait précédemment (cf. IV.1.2). Néanmoins, on peut supposer que le mécanisme reste le même : étant donnée la faible proportion de phases cristallisées dans ce système – notamment après la fusion du feldspath, imminente à 1150°C, nous l'avons vu – il est plus que probable que l'élimination des pores se poursuive par écoulement visqueux à travers la phase vitreuse vers les bords des échantillons.

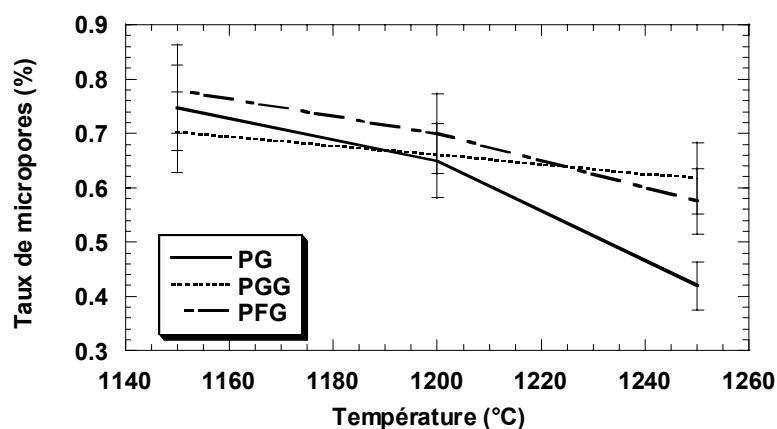


Figure 25 - Evolution de la part des micropores dans la porosité entre 1150 et 1250°C

Examinons dans le détail, le type de porosité présente au sein de chacun de ces échantillons. En qualifiant de micropores tous les pores de diamètre inférieur à 1µm et de macropores ceux dont le diamètre est supérieur à 1µm, on peut tracer une courbe qui donne l'évolution de la proportion relative de ces deux classes de pores lors du cycle thermique : cette courbe est présentée Figure 25. Elle nous permet de voir d'une autre façon l'élimination de la porosité et fait apparaître des différences notables. Le pourcentage de micropores est très important dans tous les cas à 1150°C. Lorsque la température s'accroît, on observe une diminution de la proportion de micropores dans PG et PFG, plus marquée dans PG. Cette diminution coïncide avec la fusion du feldspath (qui doit normalement se produire à 1150°C environ, ceci est montré au paragraphe IV.2.2) et donc avec l'apparition d'une grande quantité de liquide dans le système. Etant donné que la densification s'effectue par écoulement visqueux, on peut expliquer cette diminution par deux phénomènes concomitants : l'élimination normale d'une partie de la porosité suite à la formation du liquide et un phénomène de coalescence. Par

contre, le comportement de PGG est tout autre, puisque la proportion de micropores diminue à peine, ce qui signifie que la coalescence est moindre.

IV.2.2. Evolution des phases présentes

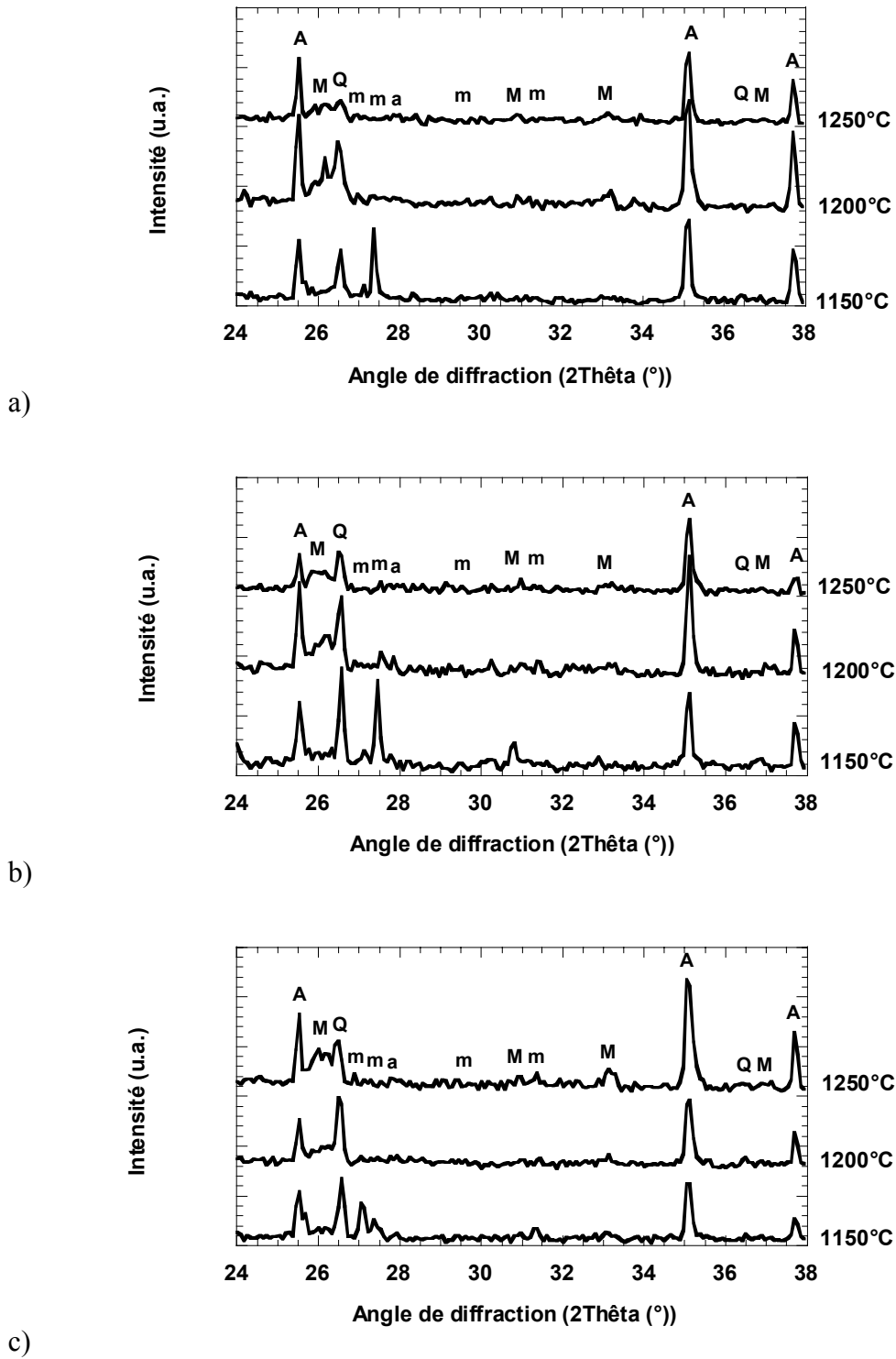


Figure 26 – Evolution des phases détectées aux RX dans les échantillons entre 1150 et 1250°C : a) PG, b) PGG et c) PFG (A=alumine- α , M=mullite, Q=quartz, m=microcline, a=anorthite)

Devant ce dernier résultat et forts de l'expérience du Chapitre 2, il est impératif de s'intéresser à l'évolution des phases mises en évidence en-deçà de 1150°C, dans l'intervalle 1150-1250°C, afin de détecter un éventuel phénomène dimensionnel impliquant la mullite et/ou d'autres phases comme on l'a observé dans le système alumine-zircon. Notre principal outil est la diffraction des rayons X, dont les mesures sur échantillons trempés depuis 1150, 1200 et 1250°C sont présentés Figure 26 et les quantifications associées Tableau 6, complétée par des observations au MET couplées à des analyses EDS.

Remarque sur l'analyse par DRX

Les matériaux pour lesquels la phase microcline est présente n'ont pas fait l'objet d'une étude quantitative, car nous n'avons pas assez de données cristallographiques sur cette phase. Les quantifications sont donc faites à partir de 1200°C avec palier de 20 minutes.

Les considérations sur la méthode et la fiabilité des résultats sont données en Annexe 1. Nous considérons que les pourcentages de phases ne sont pas absolus, mais que nous pouvons considérer l'évolution d'une phase comme significative pour des variations supérieures à 1 à 2%pds.

Cycle thermique	PG	PGG	PFG
1200°C x 20 min	Alumine 35 Mullite 19 Quartz 4 Anorthite 5 Verre 37	Alumine 26 Mullite 30 Quartz 6 Anorthite 4 Verre 34	Alumine 29 Mullite 19 Quartz 4 Anorthite 2 Verre 46
1200°C x 40 min	-	Alumine 27 Mullite 33 Quartz 7 Anorthite 3 Verre 30	Alumine 29 Mullite 19 Quartz 3 Anorthite 2 Verre 47
1250°C	Alumine 35 Mullite 16 Quartz 1 Anorthite 2 Verre 46	Alumine 29 Mullite 29 Quartz 4 Anorthite 3 Verre 35	Alumine 30 Mullite 19 Quartz 2 Anorthite 3 Verre 46

Tableau 6 - Quantification des phases (en %pds) à 1200 et 1250°C

Fusion finale du feldspath

Le seul feldspath cristallin encore présent à 1150°C, la microcline, a disparu des diffractogrammes, noyé dans le bruit de fond, à 1200°C, dans tous les cas. La fusion du feldspath

a donc progressivement lieu dans l'intervalle 1150-1200°C. Ce liquide vient s'ajouter à celui issu de la fusion de l'albite et des éventuels eutectiques feldspath-feldspath et feldspath-silice et à la silice amorphe (cf. IV.1.1). Ces différents liquides ou verres peuvent éventuellement interagir et modifier ainsi leur composition. On peut donc considérer qu'à partir de 1200°C, le liquide est généralisé dans tout le système. Nos observations microscopiques, sur lesquelles nous reviendrons plus loin, ne nous permettent d'ailleurs pas d'observer d'autres cristaux que l'alumine et la mullite.

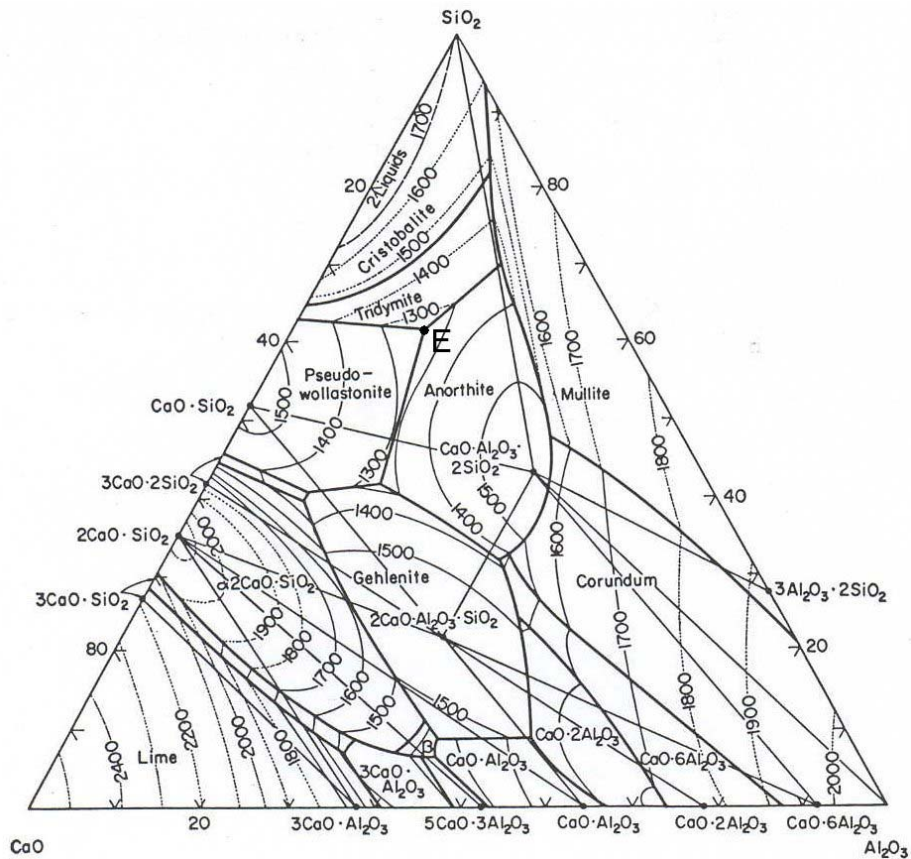


Figure 27 - Diagramme $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [LEV64]

Par contre, de petits pics d'anorthite sont visibles. L'anorthite était présente au départ en tant qu'impureté mais, nous l'avons vu (cf. IV.1.1), en quantité si faible qu'elle n'était pas détectable aux RX. Il se produit donc une cristallisation d'anorthite dans notre système. Si l'on se reporte au diagramme $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, présenté Figure 27, ceci est logique dans ce domaine de température (au-dessus de l'eutectique ternaire à 1165°C) pour certaines compositions. Néanmoins, il faut du CaO pour que cela se produise. Dans notre système, seule la craie, constituant de départ, utilisée comme fondant et donc incorporée au liquide, peut fournir cet oxyde. L'anorthite cristallise donc à partir du liquide. Remarquons de plus qu'à haute température, l'anorthite et la mullite secondaire sont en concurrence si le liquide est homogène.

Pour se former, les deux phases ont besoin que le liquide s'enrichisse en alumine, mais c'est d'abord l'anorthite qui se forme si ce liquide contient du CaO (et donc approche la composition de l'eutectique ternaire).

Il est difficile de comparer les taux d'anorthite d'un matériau à l'autre sans risquer de faire erreur. Par contre, il semble que ce taux reste à peu près stable dans PFG et PGG, mais qu'il diminue légèrement dans PG.

Comportement de l'alumine

Les pics de corindon, stables en dessous de 1150°C, ne diminuent pas non plus entre 1150 et 1250°C, ce qui laisse supposer que l'alumine de base reste inerte malgré la température assez haute pour un système porcelainique et la présence d'un liquide abondant dès 1200°C. Ce résultat est confirmé par l'observation des grains d'alumine sur les clichés de microscopie électronique en transmission : ces grains sont généralement anguleux et nullement arrondis comme on pourrait s'y attendre dans le cas où ils auraient été partiellement dissous par le liquide feldspathique. Un exemple typique est donné Figure 28.

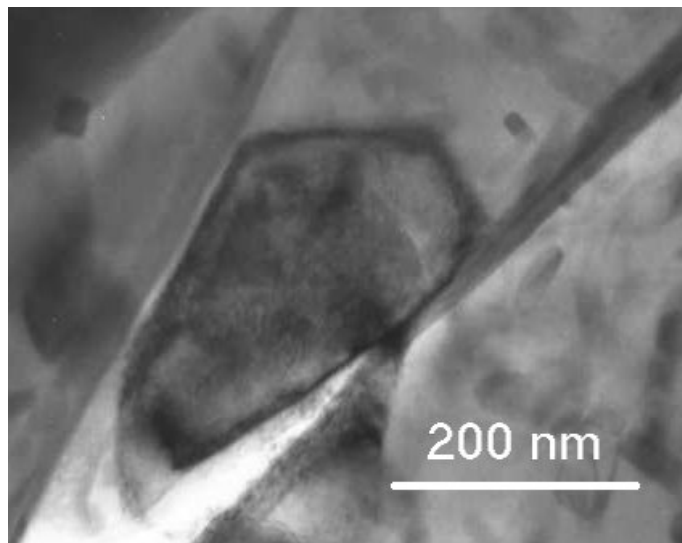


Figure 28 - Petit grain d'alumine anguleux dans une matrice essentiellement vitreuse : exemple de PFG à 1250°C

Une remarque concernant l'alumine : on constate que les quantités mesurées à 1200 comme à 1250°C ne sont pas conformes au taux réel introduit dans les pâtes au départ : 35%pds pour PG, 26 à 29%pds pour PGG et 28,5 à 30%pds pour PFG. Ceci est dû aux approximations liées à la quantification (cf. Annexe 1). Ce qui est important, c'est que l'on retrouve moins d'alumine dans les deux matériaux contenant du gel. Le second résultat intéressant est que la quantité d'alumine détectée dans PFG est supérieure à celle de PGG, pour une quantité

équivalente introduite au départ. Or, il n'existe pas dans notre système d'autre source potentielle d'alumine que le gel. Ceci signifie qu'au moins une partie du gel se transforme en alumine- α dans le domaine de température 1200-1250°C. Ce résultat est tout à fait compatible avec les observations de certains auteurs qui montrent un retard des transitions alumineuses dans des systèmes comparables (cf. Chapitre 1, paragraphe II.2.2).

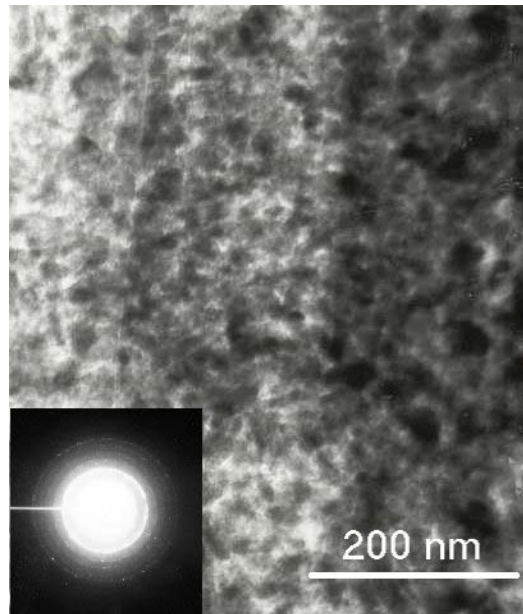


Figure 29 - Ilots de petits cristaux d'alumine- γ : exemple de PGG à 1250°C

Concernant le gel non transformé, rien n'indique sa présence par diffraction des rayons X. Par conséquent, deux possibilités sont envisageables : soit ce gel a réagi avec un autre constituant (par exemple, il a pu participer au liquide), soit il est toujours présent sous forme d'alumine- γ au sein du matériau, nanocristallin et indétectable aux rayons X. Les observations au MET nous donnent une indication. De grandes plages très denses en tous petits cristaux à peine visibles apparaissent ici et là dans les microstructures : un exemple de micrographie est donné Figure 29. L'indexation des diagrammes de diffraction associés (petites taches disposées en cercles concentriques, caractéristiques d'une cristallisation très fine) est possible à partir des distances interréticulaires de l'alumine- γ . Ces zones sont visibles dans les échantillons de PG, qui ne contiennent pas de gel, à 1200°C (nous n'en avons pas trouvé à 1250°C, ce qui ne veut pas forcément dire qu'il n'y en a pas, ces plages sont assez rares) : il ne peut donc s'agir dans ce matériau-ci que de spinelle issue du métakaolin, et ceci signifie que cette spinelle peut perdurer au moins jusqu'à 1200°C voire 1250°C dans nos matériaux. Concernant sa nature exacte, l'analyse EDS associée donne l'élément aluminium et quelques traces de silicium. Néanmoins,

nous ne savons pas si ce silicium est intégré dans les nanocristaux ou si sa détection est liée à un effet d'épaisseur de la lame où l'on prendrait en compte un peu de verre dans la zone analysée : selon le cas, ces plages nanocristallines peuvent donc être ou bien de l'alumine- γ ou bien une spinelle aluminosilicatée. Au-delà, il est impossible d'affirmer que toutes les plages visualisées à 1200 et 1250°C dans les échantillons avec gel (PGG et PFG) sont constituées de cette spinelle ou si certaines peuvent éventuellement être des résidus d'alumine- γ issue du gel. Un exemple de micrographie (Figure 30), prise dans PG à 1200°C, montre ce qui ressemble clairement à un résidu de métakaolin : une plage de spinelle collée à une zone vitreuse riche en cristaux mullitiques.

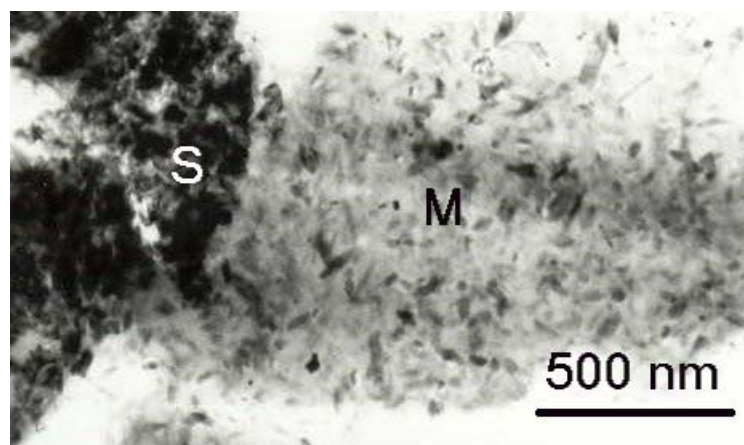


Figure 30 - Résidu de métakaolin (S=spinelle, M=mullite) dans PG à 1200°C

Comportement du quartz

Le quartz est une phase minoritaire liée aux impuretés des produits minéraux initiaux, et dont la quantité évolue peu suivant la nature de l'alumine et les traitements thermiques. On peut noter globalement, d'une part une quantité légèrement plus importante dans PGG que dans les autres matériaux, pour lesquels d'autre part sa quantité diminue à 1250°C. Ce dernier point peut être la preuve du développement du liquide dans PG et PFG permettant la dissolution du quartz.

Mullitisation

Les pics de mullite croissent entre 1150 et 1200°C, puis semblent se stabiliser, sauf pour PG, comme le montre le Tableau 6 où l'on note une diminution de 19 à 16% pour la mullite entre 1200 et 1250°C. La mullitisation se poursuit donc rapidement entre 1150 et 1200°C jusqu'à atteindre un plateau.

Autre point : la quantité de mullite formée est sensiblement plus importante dans PGG que dans les autres matériaux (31%pds pour 19%pds dans PG et PFG).

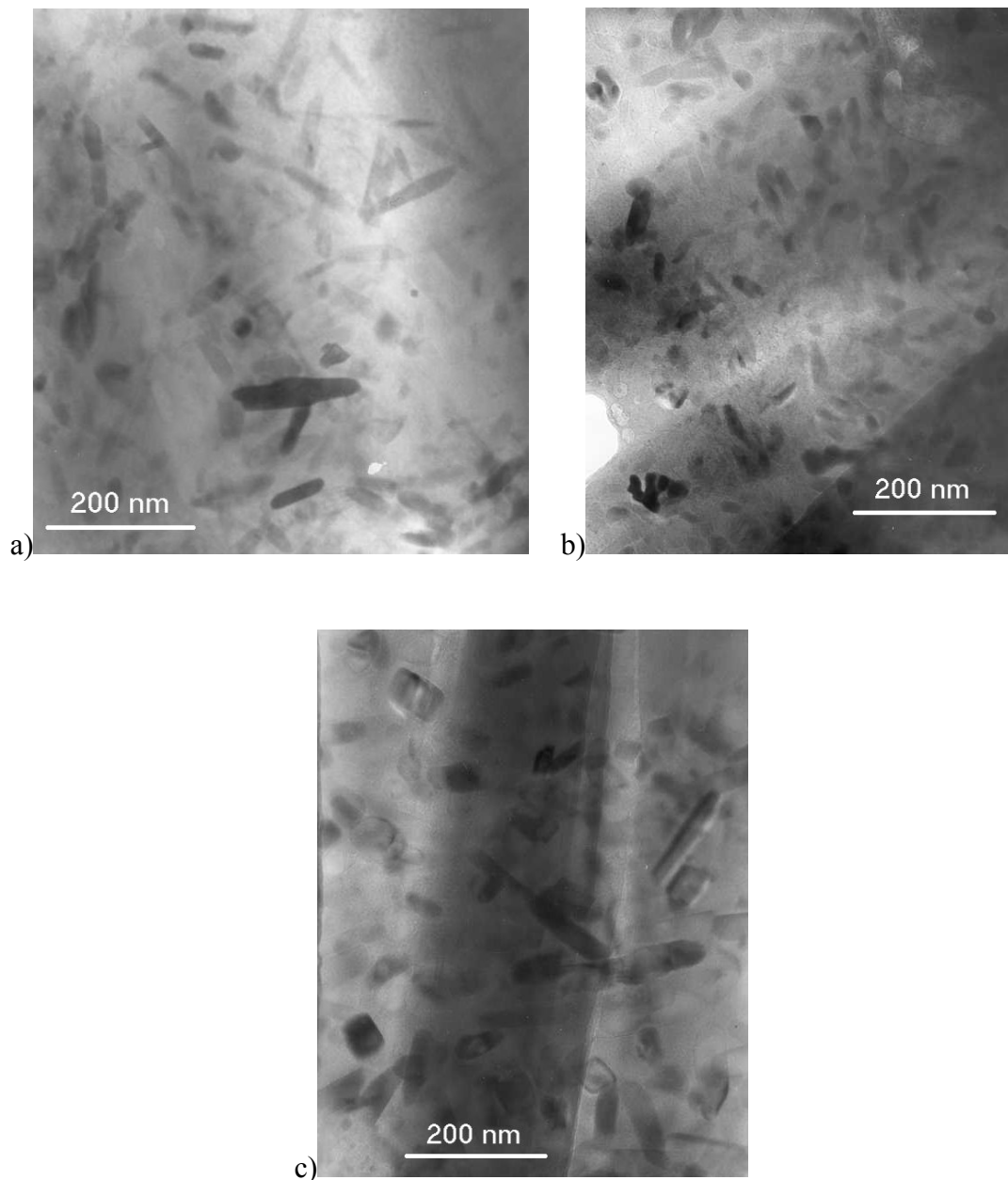


Figure 31 - Aiguilles de mullite noyées dans la matrice vitreuse. Exemples de a) PG à 1200°C, b) PFG à 1200°C et c) PGG à 1250°C

Attardons nous un peu sur les caractéristiques de la mullite formée. Les observations au MET des trois matériaux trempés depuis 1200 et 1250°C – visibles sur la Figure 31 - révèlent des cristaux mullitiques extrêmement petits, nanométriques ou en tous cas très nettement submicroniques, dans une matrice vitreuse. En présence de gel (PGG et PFG), dès 1200°C et encore à 1250°C, la cristallisation de mullite est beaucoup plus avancée que dans le matériau sans gel (PG) : les zones contenant de la mullite semblent souvent plus denses en cristaux – pas toujours – et surtout plus nombreuses. Ceci rejoint les indications données par la diffraction des

rayons X. Ce résultat est issu d'observations systématiques de l'ensemble des lames minces et repose sur notre impression visuelle « statistique » de la proportion de zones sans cristaux : il nous paraît totalement objectif, d'autant plus qu'il s'appuie sur plusieurs observateurs.

Température	PG	PGG	PFG
1200°C	20-40 x 90-170	15-40 x 90-190	30-40 x 80-130
1250°C	20-50 x 120-200	40-50 x 110-190	20-45 x 120-210

Tableau 7 - Taille (en nm x nm) des plus gros cristaux de mullite dans nos trois matériaux

Les cristaux mullitiques sont de forme aciculaire et de taille variable : certains apparaissant sous forme de carrés noyés dans la masse des aiguilles, nous pouvons supposer que seule leur orientation est différente de celle des autres et donc que ces aiguilles de mullite ont une section carrée. Le Tableau 7 des tailles de grain est élaboré à partir de mesures effectuées sur les micrographies : il ne s'agit pas d'une véritable analyse d'images, statistique, mais de la comparaison des tailles extrêmes – les plus petits, les plus grands - des cristaux observés dans chaque lame. La vision des micrographies et la lecture de ce tableau le montrent, la taille des grains s'accroît entre 1200 et 1250°C, essentiellement dans le sens longitudinal, mais ce phénomène reste assez limité avec un taux de croissance extrême de +40/50%. S'il n'est pas forcément évident de faire un distinguo en terme de taille de grain d'un matériau à l'autre, il semble que PFG contienne toujours les cristaux les plus petits et PGG les plus grands, PG étant en position intermédiaire. Néanmoins, si l'on va plus loin dans l'observation, on constate que les zones mullitiques ne sont pas homogènes au sein d'une même lame. Dans tous les échantillons, il existe des zones où la densité de cristaux est très importante et où ceux-ci ont des tailles variables, comme sur la Figure 31, et d'autres où les cristaux sont bien moins nombreux et bien plus petits, comme sur la Figure 32. Le développement des grains de mullite semble donc varier d'un matériau et d'une température à l'autre, mais également au sein d'un même échantillon³.

³ La faible taille des cristaux n'a pas rendu possible l'analyse de la phase mullite. Même avec une faible taille de spot, la matrice vitreuse interfère dans la mesure : nous avons systématiquement trouvé des taux de SiO₂ trop élevés pour la phase mullitique et détecté des traces d'alcalins.

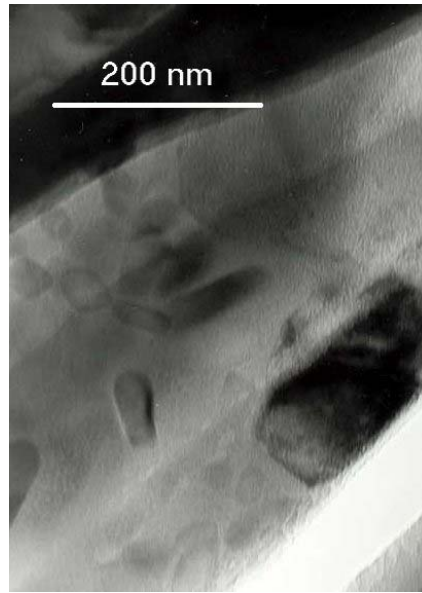


Figure 32 - Zone mullitique peu dense en cristaux : exemple de PFG à 1250°C (note : le gros grain sombre est de l'alumine)

A propos du verre

Les observations au MET, après trempe depuis 1200°C, nous montrent que l'on trouve assez difficilement des plages vitreuses vides de cristaux dans PGG, et dans une moindre mesure dans PFG (on en trouve quelques-unes, peu étendues), alors que l'on trouve des zones très vastes (~5µm) qui ne contiennent aucun cristal dans PG. Ceci devient moins évident à 1250°C, où l'observation de zones sans cristaux s'est révélée bien plus difficile.

Le taux de verre – qui est en fait le taux de matériau amorphe - est très variable d'un matériau à l'autre, essentiellement en raison des différences en termes de quantités de mullite et d'alumine. Pour cela, à 1200°C, il est plus élevé dans PFG – minimum d'alumine et de mullite – que dans PG, lui-même plus élevé que dans PGG – maximum de mullite. Ces proportions changent un peu avec la température et le temps de frittage, là aussi consécutivement à l'évolution des autres phases. Il n'y a pas vraiment de changement pour PGG ni pour PFG, mais ceci est dû au fait que la dissolution du quartz par le liquide vient compenser les effets de la transformation gel→alumine- α . Par contre, la quantité de liquide augmente fortement dans PG suite à la dissolution du quartz et probablement d'un peu d'anorthite et de mullite. Il semble raisonnable de supposer que le retard dans la dissolution du quartz et de l'anorthite dans PGG est dû au déficit de liquide dans ce matériau, que nous avons mentionné plus haut.

Au-delà, le travail au MET sur les lames minces nous donne accès à l'EDS et donc à la composition du verre. Celle-ci est très variable. Loin des cristaux, elle est relativement uniforme, avec un rapport Al:Si en pourcentage atomique proche de 35:65 à 30:70, et la présence de K, Na

et Ca dont les proportions peuvent varier localement. A 1200°C, certaines zones vitreuses étendues ont une composition qui correspond quasiment à de la silice pure : ce type de zone n'a pas été observé à 1250°C. Nous avons également trouvé à 1200°C dans PFG, mais c'est un cas unique, une zone de composition Al:Si:Na très proche de celle de l'albite (20:60:20). Le verre situé au voisinage immédiat des cristaux de mullite est plus riche en alumine (entre 45:55 et 50:50), de sorte qu'il existe un gradient de concentration entre les zones sans cristaux et les zones mullitiques.

IV.2.3. Bilan à 1250°C

Entre 1150 et 1250°C, de nombreux événements ont eu lieu. La mullitisation, brutale entre 1150 et 1200°C, stoppe très rapidement. Nos trois matériaux contiennent de très nombreux cristaux nanométriques de mullite, aciculaires à section carrée, noyés dans le verre, à divers stades de développement et dont la croissance est très lente dans ce domaine de température. PGG est bien plus riche en mullite que PG et PFG, et par conséquent bien plus pauvre en liquide. La fusion du feldspath s'achève entre 1150 et 1200°C, source d'une phase liquide généralisée à l'ensemble du système. La quantité totale de liquide reste malgré tout assez faible pour une porcelaine, du fait de la présence de nombreuses phases cristallines, en particulier l'alumine qui reste inerte. Ce liquide n'est de plus pas homogène : il existe un gradient de composition au voisinage des cristaux mullitiques, et certaines zones sont vraisemblablement des restes de la silice amorphe libérée par le métakaolin vers 1000°C qui n'ont pas encore été pénétrés par le liquide feldspathique, en tous cas à 1200°C. Il subsiste également des plages de spinelle issu de ce même métakaolin. L'anorthite cristallise à partir de 1200°C en petite quantité au sein de ce liquide. Le quartz commence à se dissoudre entre 1200 et 1250°C si suffisamment de liquide est présent dans le système, tandis qu'au moins une partie du gel d'alumine se transforme en corindon. Enfin, nous avons montré qu'entre 1150 et 1250°C, l'anomalie du retrait, notamment en présence de gel et d'alumine grossière (PGG), ne correspond pas à un retard au frittage. Par contre, la diminution du taux de microporosité par coalescence est ralentie dans ce cas précis, et les considérations sur l'évolution des phases permettent d'ores et déjà de dire que ceci est en relation avec un déficit en liquide.

IV.3. COMPORTEMENT A T>1250°C

Ce paragraphe va s'intéresser aux étapes ultimes des réactions décrites précédemment et au domaine de température dans lequel le frittage de la porcelaine se termine : l'industriel dépasse rarement 1300°C lors du cycle thermique appliqué à ses pièces.

IV.3.1. Evolution des phases présentes

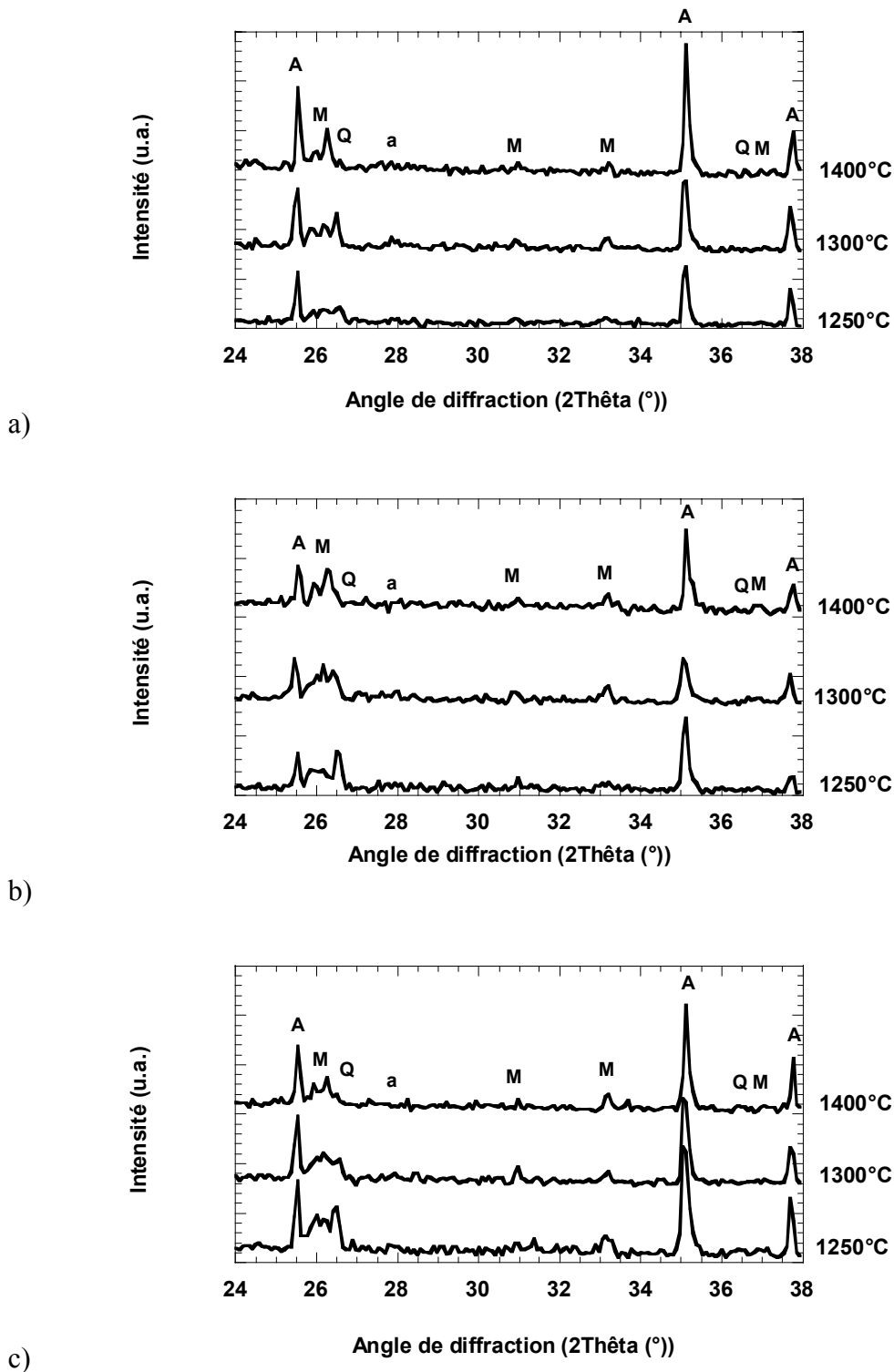


Figure 33 - Evolution des phases détectées aux RX dans les échantillons au-delà de 1250°C : a) PG, b) PGG et c) PFG (A=alumine- α , M=mullite, Q=quartz, m=microcline, a=anorthite)

Nous nous appuyons toujours sur des mesures en diffraction des rayons X effectués sur des échantillons trempés depuis 1250, 1300°C et 1400°C, ainsi que des quantifications par

dissolution sélective. Les diffractogrammes sont donnés Figure 33 et les quantifications correspondantes Tableau 8.

Cycle thermique	PG	PGG	PFG
1250°C	Alumine 35 Mullite 16 Quartz 1 Anorthite 2 Verre 46	Alumine 29 Mullite 29 Quartz 4 Anorthite 3 Verre 35	Alumine 30 Mullite 19 Quartz 2 Anorthite 3 Verre 46
1300°C	Alumine 35 Mullite 16 Quartz 5 Anorthite 0 Verre 44	Alumine 28 Mullite 31 Quartz 4 Anorthite 3 Verre 34	Alumine 32 Mullite 20 Quartz 2 Anorthite 2 Verre 44

Tableau 8 - Quantification des phases (en %pds) à 1250 et 1300°C

L'alumine

Les pics d'alumine semblent stables (voire augmentent un peu) et la quantification confirme que la quantité d'alumine ne varie pas pour PG et PGG. Par contre, elle continue d'augmenter légèrement dans PFG entre 1250 et 1300°C, probablement toujours sous l'effet de la transformation du gel en alumine- α . Au-delà, ceci montre que 1400°C n'est toujours pas une température suffisante pour voir se produire une dissolution - même partielle - des grains d'alumine par le liquide feldspathique : l'alumine ajoutée reste inerte tout au long du cycle thermique. Ce résultat rejoint les conclusions des auteurs qui ont travaillé sur des systèmes proches du nôtre comportant des ajouts d'alumine- α , kaolinite-alumine ou porcelaines alumineuses, systèmes dans lesquels aucune dissolution d'alumine cristalline n'était décelée avant 1400°C (cf. Chapitre 1).

La mullite

Les pics de mullite et la quantification associée montrent une stabilisation de la quantité de mullite contenue dans nos matériaux entre 1250 et 1400°C, à part peut être pour PG où la taille relative des pics de mullite semble diminuer un peu entre 1300 et 1400°C : PGG reste le plus riche en mullite. Ces résultats confirment que la mullitisation, très violente entre 1150 et 1200°C, stoppe par la suite, et montrent qu'il est possible dans certains cas de voir une dissolution limitée des grains mullitiques.

Le quartz

Examen des diffractogrammes X et quantifications sont parfois un peu contradictoires entre 1250 et 1300°C, mais il est clair que le quartz continue à se dissoudre car ses pics diminuent nettement sur les spectres jusqu'à disparaître à 1400°C, même pour PGG, matériau dans lequel l'attaque du quartz par le liquide feldspathique était retardée.

L'anorthite

Au vu des diffractogrammes et de la quantification associée, l'anorthite continue sa dissolution dans PG, jusqu'à disparaître totalement. Dans PFG, la quantité d'anorthite diminue également à partir de 1250-1300°C, et il faut attendre 1300-1400°C pour voir le même phénomène se produire dans PGG, certainement du fait du déficit en liquide. Ces résultats confirment que cette phase n'est que transitoire. Cet aspect transitoire de l'anorthite est aisément compréhensible au vu du diagramme de phases anorthite-orthose présenté Figure 34 : ce diagramme montre que l'anorthite mise en présence de feldspath peut donner une phase liquide⁴ entre 1040 et 1348°C selon les proportions relatives de ces deux phases. L'anorthite qui cristallise à partir d'un liquide riche en CaO peut donc se redissoudre dans le liquide feldspathique à une température qui dépend de la composition locale en anorthite et feldspath.

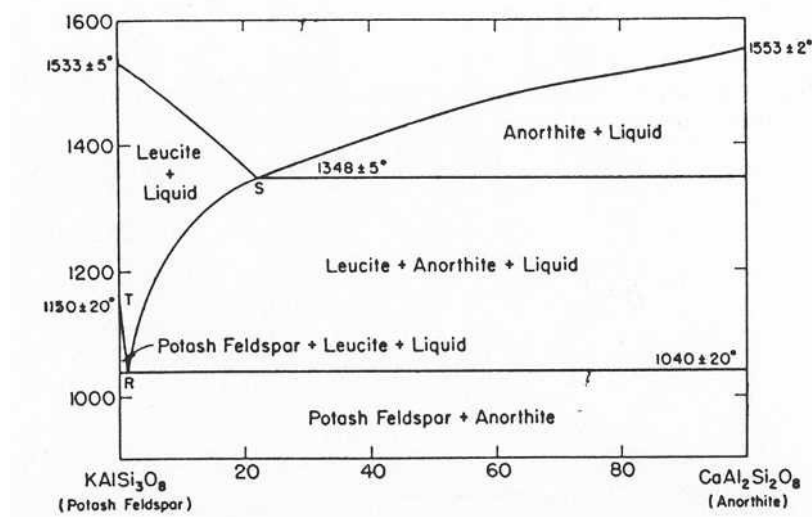


Figure 34 - Diagramme anorthite-orthose [LEV64]

⁴ Il s'agit en fait d'un mélange leucite + liquide, mais nous avons vu que dans la pratique la leucite reste dissoute dans le verre (Cf. I.2).

IV.3.2. Densification

Nous avons poursuivi les investigations par porosimétrie à mercure sur des échantillons trempés à l'eau depuis 1250 et 1300°C.

Les résultats de la Figure 35 montrent une évolution de la porosité qui reste parallèle pour PG et PGG, comme à plus basse température. Par contre, la courbe de PFG s'incurve à partir de 1250°C en direction de celle de PG : la densification s'accélère et tend à combler le retard qui sépare PFG du matériau sans gel PG.

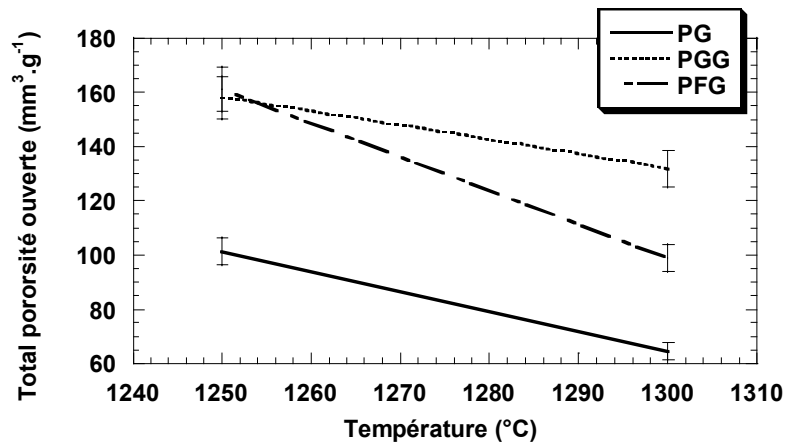


Figure 35 - Evolution de la porosité ouverte entre 1250 et 1300°C

Enfin, concernant l'évolution des micropores, qui apparaît Figure 36, le phénomène constaté entre 1150 et 1250°C est exacerbé. A 1300°C, il n'y a plus de micropores dans PG alors que ceux-ci représentent encore presque 60%vol de la porosité dans PGG : PFG se situe en position intermédiaire.

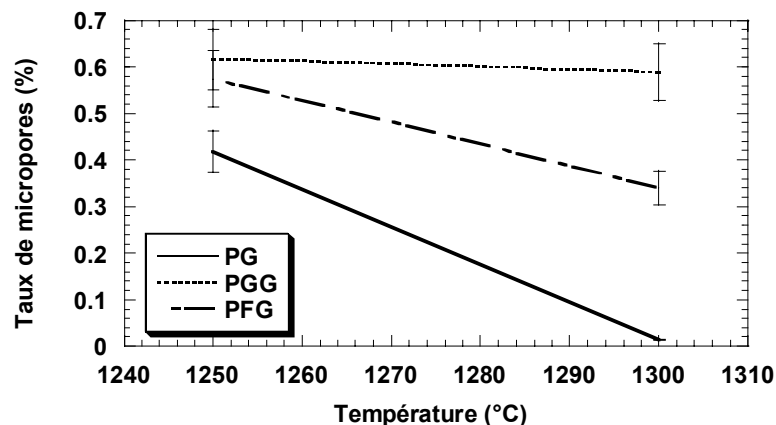


Figure 36 - Evolution de la part des micropores dans la porosité entre 1250 et 1300°C

IV.3.3. Bilan en fin de cycle thermique

Au-delà de la température charnière de 1250°C, le système chimique s'équilibre peu à peu avec la fin de la transformation du gel et de la dissolution du quartz et de l'anorthite dans le liquide feldspathique. Il est possible qu'une dissolution partielle des grains de mullite tout juste formés ait lieu. L'homogénéisation du liquide ne peut commencer à se produire que très lentement, ce d'autant plus que des cristallisations ont lieu conjointement, que l'agencement des grains d'alumine peut être un obstacle à son étalement dans le matériau (cf. IV.4.1), et que certaines zones – la silice amorphe – sont nettement plus visqueuses que les autres. Le matériau PGG contient nettement moins de liquide que les deux autres, et toujours beaucoup plus de mullite. L'élimination de la porosité se poursuit différemment d'un matériau à l'autre, en particulier si l'on tient compte des classes de pores.

IV.4. SYNTHÈSE SUR LE FRITTAGE-REACTION DANS LES SYSTÈMES ÉTUDIÉS

Nous connaissons maintenant suffisamment nos matériaux et leurs évolutions lors d'un cycle thermique, discutées dans les pages qui précèdent, pour finaliser l'explication du ralentissement de la vitesse de retrait et du manque de densification du matériau PGG (alumine grossière + gel), conséquence directe des différences constatées d'une pâte à l'autre lors de nos investigations.

IV.4.1. Réactivité et retrait

Mullite et gel d'alumine

La différence majeure entre nos trois matériaux réside dans la quantité de mullite formée, malgré une évolution similaire entre l'ambiante et 1150°C. Elle est la plus faible dans PG, à peine plus élevée dans PFG et beaucoup plus importante dans PGG. Pour expliquer ceci, il faut regarder attentivement ce qui différencie nos matériaux au départ. La mullite qui se forme ici est celle que l'on appelle couramment mullite primaire : elle provient du métakaolin, donc du kaolin. Or nous avons introduit les mêmes kaolins en quantité identiques dans tous nos matériaux : de ceci ne peut pas résulter une quantité de mullite différente au final. Un bémol, tout de même, ce serait possible si le taux de porosité influençait la réactivité du système, mais ceci n'est pas le cas puisque la mullitisation primaire a lieu au cœur du grain primaire de kaolin... et de plus, PGG est bien plus poreux que PG mais contient plus de mullite au final. En fait, il existe deux différences fondamentales : le type d'alumine ajouté et la présence de gel. Le type d'alumine ajouté ne peut expliquer ces différences car, nous l'avons vu, celle-ci est inerte

jusqu'à 1400°C et ne peut donc intervenir dans la mullitisation : de plus, on n'observe pas la même chose dans PG et PGG qui contiennent pourtant la même alumine. Reste le gel. Les deux matériaux contenant du gel contiennent plus de mullite. On peut imaginer que le liquide, trop déficient en alumine pour se mullitiser lui-même, dissout du gel puis que la mullite précipite au sein de ce liquide tout juste enrichi en alumine. Ce mécanisme est très proche de celui décrivant la formation de mullite secondaire à partir de l'attaque des résidus spinelles du métakaolin par le liquide feldspathique⁵. On aurait donc une sorte de mullite secondaire II, la véritable mullitisation secondaire se produisant à plus haute température car la présence de silice amorphe très visqueuse et de mullite primaire complique l'accès du liquide feldspathique aux résidus spinelles voisins. Ce scénario n'explique néanmoins pas la différence énorme des taux de mullite de PFG et PGG.

Pour cela, intéressons nous à la dispersion de l'alumine au sein des échantillons. Les micrographies de la Figure 37 montrent que cette alumine est relativement mal répartie. Le mélange a pu se faire assez correctement avec les grains de kaolin, dont la taille est du même ordre de grandeur. Le mélange alumine-kaolin a comblé l'espace entre les grains de feldspath qui ont eux une taille considérable. C'est à cause de la taille de ces grains que la distribution de l'alumine n'est pas homogène. On le voit bien sur les micrographies où les grains d'alumine forment des couronnes (en 3D, des calottes) autour de grandes zones sombres qui sont en fait les grains primitifs de feldspath : ces mêmes micrographies montrent également que cette mauvaise répartition persiste tout au long du cycle thermique, même après fusion du feldspath. Ce phénomène semble particulièrement marqué dans PFG : la micrographie de la Figure 38 montre des grains d'alumine très agrégés. Cette mauvaise répartition a des conséquences sur la réactivité car, pour réagir avec le gel, le liquide doit atteindre celui-ci en s'étalant dans le matériau : or, l'alumine ajoutée forme une barrière à cet étalement⁶, et cette barrière est bien plus difficilement franchissable dans PFG compte-tenu de l'agglomération des grains. C'est cela qui explique que ce phénomène de mullitisation secondaire II est bien moindre dans PFG que dans PGG. Si l'on ajoute à cela que le gel restant, celui qui n'a pas participé à cette mullitisation particulière, se transforme en alumine- α et que l'on reprend les résultats quantifiant cette transformation, alors notre raisonnement reste cohérent. A partir de 1200°C, température estimée du début de cette

⁵ Par conséquent, la formation de mullite peut elle aussi être concurrencée par la cristallisation d'anorthite si le liquide est localement riche en CaO.

⁶ Cet effet « barrière » à l'étalement du liquide est bien sûr d'autant plus efficace que le liquide est visqueux, ce qui est certainement le cas dans notre système, riche en orthose (microcline).

transition, PFG contient toujours nettement plus d'alumine que PGG et, de plus, ce taux augmente nettement avec la température dans PFG et bien moins dans PGG : à 1300°C, il y a presque 5%_{pds} d'alumine en plus dans PFG. Ceci montre bien que le gel ne réagit que très partiellement pour former la mullite secondaire II dans PFG tandis que la quasi-totalité du gel présent participe à cette réaction dans PGG.

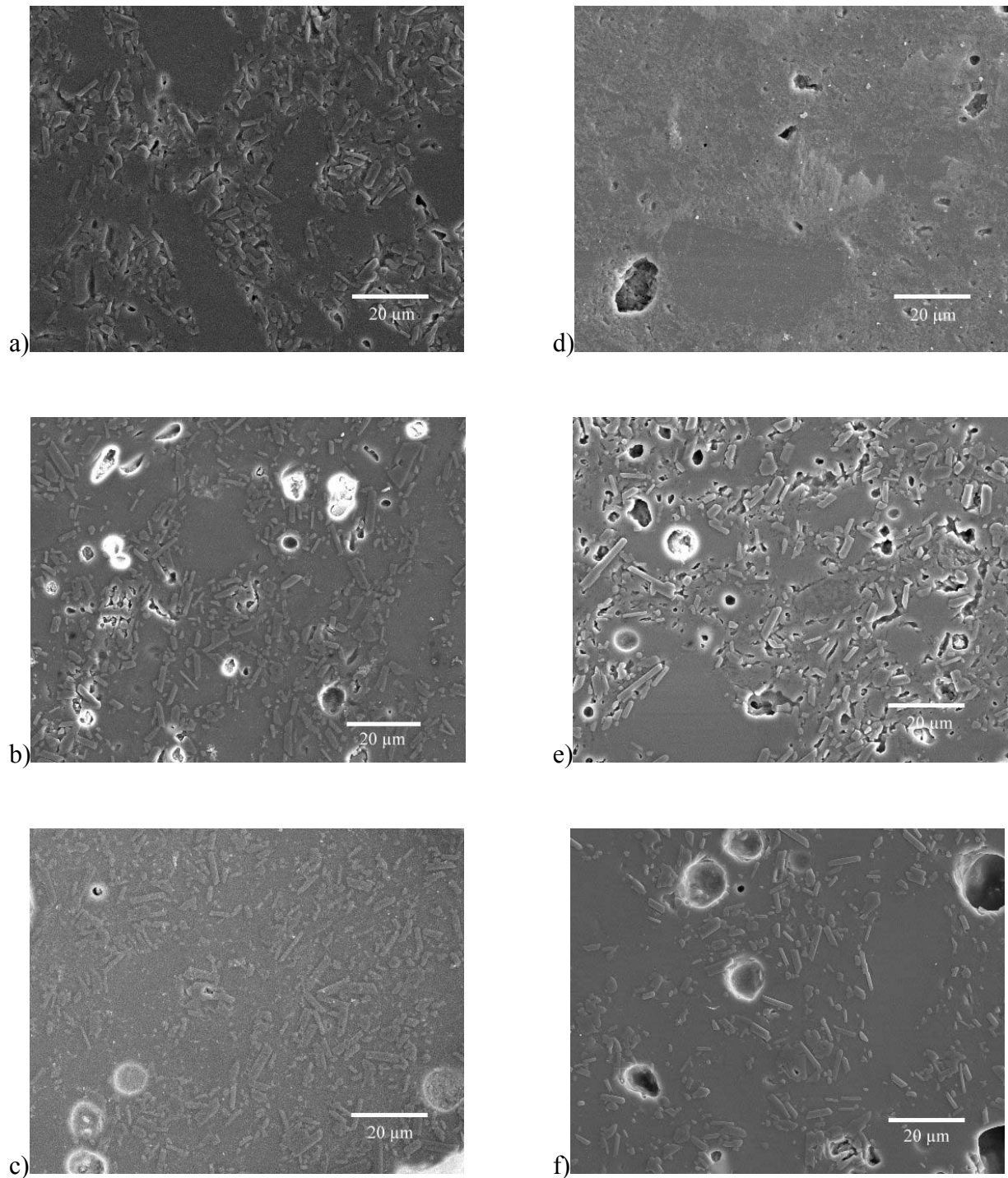


Figure 37 - Répartition des grains d'alumine (microstructures non-attaquées) : exemple de PG à a) 1100°C x 3h, b) 1300°C et c) 1400°C ; de PFG à d) 1175°C x 3h ; et de PGG à e) 1300°C et f) 1400°C

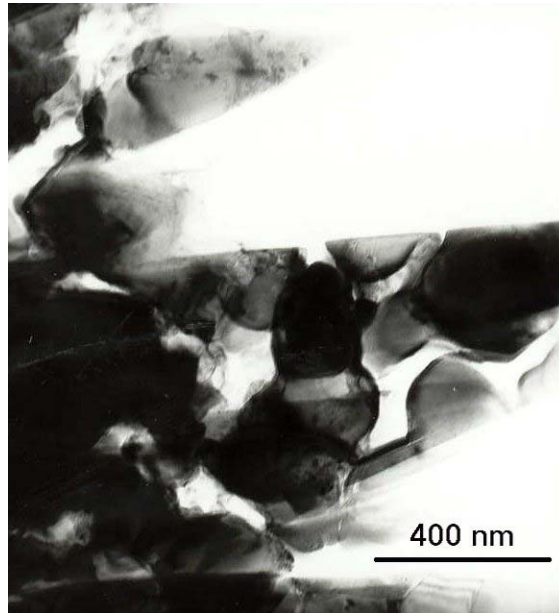


Figure 38 - Grains d'alumine CR6 agrégés dans PFG (exemple à 1200°C)

Considérations dimensionnelles

Le ralentissement de retrait observé en dilatométrie peut-il être directement corrélé à cette mullitisation secondaire II, comme le chapitre 2 a relié le même phénomène à la mullitisation se produisant à partir d'alumine et de zircon ?

Remarquons tout d'abord qu'un léger ralentissement du retrait est visible dans PG, matériau dans lequel cette réaction n'a pas lieu, faute de gel. Il est donc clair que l'on ne peut expliquer celui-ci par un accroissement de volume initié par la mullitisation secondaire II. Nous avons vu qu'à la température de 1150°C apparaissait une phase liquide généralisée dans notre système : la littérature portant sur les mécanismes du frittage en phase liquide montre que ceci peut être à l'origine d'une soudaine dilatation, notamment lorsque ce liquide commence à s'étaler dans l'échantillon [GER96]. En présence d'une grande quantité de liquide, un tel phénomène peut conduire à un bref épaulement du retrait comme on l'observe dans PG. Ceci peut se produire dans tous nos matériaux et être à l'origine d'une partie du ralentissement du retrait.

Néanmoins, les deux autres matériaux, dans lesquels se produit la mullitisation secondaire II, présentent un ralentissement plus marqué, en particulier PGG, matériau pour lequel cette réaction est la plus développée. Pour prouver de façon irréfutable que la mullitisation secondaire II s'accompagne d'un effet de dilatation volumique, il faudrait connaître de très nombreux aspects de la réaction que nous n'avons pas mis en évidence : nous ne connaissons pas l'équation de cette mullitisation ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des phases qui y

prennent part et qui nous permettraient de calculer les volumes mis en jeu, comme dans le système alumine-zircon.

- Quelle est la composition (et donc la masse molaire) et la densité du verre qui dissout l'alumine du gel pour former la mullite ?
- Quel type de mullite obtient-on ? Nous pourrions prendre modèle sur la mullite secondaire pour répondre à cette question. Mais les auteurs ayant travaillé sur les porcelaines affirment qu'il s'agit de mullite 3:2, tandis que les auteurs ayant étudié d'autres systèmes où se produit une mullitisation secondaire par dissolution-précipitation parlent de mullite 2:1. Quelle masse molaire et quelle densité utiliser dans ce cas ?
- De la réponse à la question précédente dépend la quantité d'alumine mise en jeu dans la réaction : comment alors déterminer son volume exact ?

La preuve irréfutable n'est donc pas à notre portée au vu des résultats obtenus jusqu'ici. Néanmoins, les classements des matériaux à intensité du ralentissement de retrait croissante et à taux de mullite secondaire II croissant sont identiques : ceci constitue un indice suffisamment fort pour nous conduire à attribuer la majeure partie du ralentissement du retrait à un effet volumique lié à la mullitisation secondaire II.

IV.4.2. Conséquences sur la densification

A la lumière des résultats et de la discussion concernant la réactivité des trois matériaux, il est maintenant possible de proposer une interprétation de leur comportement vis-à-vis de l'élimination de la porosité.

En terme de porosité, malgré une vitesse d'élimination des pores équivalente, nous avons vu qu'il existait une différence fondamentale entre nos trois matériaux dès lors que l'on détaille un peu les choses. A partir de 1200°C, les classes de pores présentes au sein des échantillons sont très différentes d'une pâte à l'autre. Lorsque la température augmente, les micropores disparaissent très rapidement de la microstructure de PG. A l'autre extrême, ces mêmes micropores représentent une très grande part de la porosité présente dans PGG, même à 1300°C. Le cas de PFG est intermédiaire.

Nous retrouvons une situation déjà vue maintes fois : d'un côté PG, de l'autre PGG, et PFG entre les deux. En ce qui concerne la porosité, nous savons qu'elle s'élimine par écoulement visqueux. Il est donc très tentant de comparer le comportement décrit ci-dessus avec les différences observées ailleurs en terme de quantité et répartition de la phase vitreuse. Effectivement, la corrélation est évidente.

PGG est le matériau qui contient le moins de liquide, essentiellement parce qu'il est le théâtre d'une très importante mullitisation. On peut aisément imaginer que la résorption de la porosité sera plus difficile pour ce matériau que pour les autres : de la même façon, la coalescence des pores n'est pas facilitée par le faible taux de liquide, ce qui explique la forte majorité de petits pores.

Dans le cas de PG, le matériau contient immédiatement après la mullitisation, à 1200°C, un peu plus de liquide que PGG. La différence n'étant pas énorme, on a un taux d'élimination de la porosité à peu près équivalent. A partir de 1250°C, la quantité de liquide s'est fortement accrue grâce notamment à la dissolution de quartz, d'anorthite et d'un peu de mullite : on devrait logiquement observer une accélération de la densification et une courbe de porosité qui s'éloigne de celle de PGG. Or, ce n'est pas le cas, car parallèlement se produit une coalescence importante des pores dans les échantillons de PG, facilitée par la grande quantité de liquide. Autrement dit, on élimine plus facilement la porosité que dans PGG, mais les pores restants coalescent aussi plus aisément. Ceci explique que l'on observe une élimination de la porosité globale parallèle dans ces deux matériaux, mais des classes de pores totalement différentes : les pores sont moins nombreux dans PG mais plus gros.

Le cas de PFG est encore plus complexe car il contient autant de liquide que PG – et même plus à 1200°C - mais pourtant se comporte différemment. Nous avons vu que la répartition et l'agglomération des grains d'alumines dans PFG forment des obstacles à l'étalement du liquide⁷. Aux environs de 1200°C, c'est pour cette raison que l'élimination de la porosité se poursuit au même rythme que dans PG, bien que PFG contienne une grande quantité de liquide. A partir de 1250°C, l'homogénéisation du système n'est toujours pas faite et ces barrières subsistent qui freinent à la fois la densification et la coalescence, un peu comme le manque de liquide le fait dans PGG mais de façon moins efficace. C'est pour cela que PFG est situé en position intermédiaire entre les deux extrêmes, PG et PGG. Le comportement de PFG ne peut approcher celui de PG, dont le taux de liquide est identique, que si ces obstacles alumineux cèdent, c'est-à-dire si le système s'homogénéise. Ceci n'a lieu qu'à haute température et c'est probablement ce phénomène qui est à l'origine du rapprochement des courbes de ces deux matériaux vers 1300°C : PFG comble son retard sur PG qui est lui en fin de frittage.

Ces conclusions ne prennent pas en compte l'influence éventuelle de la viscosité du liquide, que nous n'avons pu mettre en évidence, malgré des essais dilatométriques sous charge [GIL00], pour deux raisons essentielles : d'une part l'hétérogénéité de ce liquide, constitué nous

⁷ Cf note 6 page 134.

l'avons vu de zones de compositions et donc viscosités très variables, et d'autre part l'extrême difficulté d'interprétation des résultats de ce type d'expérimentation lorsqu'un liquide est présent dans le système. Il est néanmoins probable que, les cristallisations étant différentes d'un matériau à un autre, les viscosités des liquides soient affectées et que ceci influence la cinétique d'élimination des pores bien que ce phénomène ne soit pas macroscopiquement visible.

V. OPTIMISATION DU MATERIAU DANS UNE OPTIQUE INDUSTRIELLE

Pour l'industriel, il est clair que le matériau le plus envisageable est PGG pour des questions évidentes de coût : l'ajout d'alumine granulaire et sous forme de gel accroît les performances mais a un coût, et c'est en utilisant l'alumine la plus grossière que l'on minimisera cet excédent du prix de revient.

Mais, les résultats obtenus lors de l'étude du frittage-réaction nous montrent que la combinaison porcelaine-alumine grossière-gel, PGG, est la plus défavorable vis-à-vis de l'élimination de la porosité. Cet aspect est primordial, tant du point de vue des performances finales du produit que de son esthétique, propriété capitale ici puisque l'application envisagée est la porcelaine culinaire. Il apparaît nettement dans les pages qui précèdent que le taux de porosité de PGG est encore très important – le double de PG - dans le domaine de température dans lequel l'industriel fritte habituellement ce type de produit contenant 30%pds d'alumine ajoutée, c'est-à-dire vers 1280-1300°C. Dans le même ordre d'idée, les courbes dilatométriques montrent que PGG n'a pas encore atteint le retrait maximum à 1400°C, alors que le matériau référence à 30%pds d'alumine, PG, l'atteint à 1320°C environ.

Grâce aux résultats scientifiques de la partie précédente, on peut envisager une solution technologique à ce problème. Nous avons vu que c'est un des aspects de la réaction de mullitisation qui pose le problème essentiel : une grande quantité de mullite se forme dans PGG qui provoque un ralentissement important du retrait et un déficit de liquide dans le matériau, ce dernier point ayant pour conséquence de compliquer l'élimination des pores. La grande quantité de mullite nous paraît être un élément intéressant car la présence de cette phase cristalline peut être un avantage au final, notamment en terme de résistance mécanique du matériau : il n'est donc pas question de chercher à limiter cette réaction dans une certaine mesure gênante. C'est sur ses conséquences que nous allons chercher à jouer : le ralentissement du retrait et le manque de liquide.

Pour cela, nous allons changer la formulation de nos pâtes et optimiser ces nouveaux matériaux pour l'application finale. Nous nous appuyerons sur notre connaissance de la réactivité

pour ne pas modifier la physico-chimie de nos pâtes de manière fondamentale. Nous conserverons également trois types de pâtes, calquées sur les matériaux précédemment étudiés, afin de rester dans une optique comparative des effets du gel et du type d'alumine ajoutée.

V.1. CHOIX DES NOUVELLES PATES

V.1.1. Formulation

La partie préliminaire (cf. III) a montré que l'on peut amoindrir le ralentissement du retrait en choisissant une alumine fine - ce qui est exclu - ou en diminuant le taux de gel dans les pâtes. Le but de l'adjonction de gel d'alumine étant l'amélioration de la résistance des pièces crues, il est clair qu'une diminution de la quantité de gel ajouté n'est envisageable que si le renforcement des crus reste satisfaisant. Un compromis fixé à 6%pds a donc été défini avec l'industriel.

Le second aspect est le comblement du déficit en liquide. Nous pouvons y pallier tout au moins partiellement en ajustant la composition en fondant. Pour cela, une partie des kaolins et des feldspaths ainsi que la craie sont remplacés par de la wollastonite, un silicate de formule $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$ dont la teneur est ajustée pour accroître la quantité de CaO, fondant puissant, par rapport aux précédentes pâtes. Un autre intérêt de la wollastonite se mesure ici vis-à-vis de la craie. La wollastonite est un peu moins réactive que cette dernière, puisque CaO y est déjà combiné avec SiO_2 : ceci permet d'éviter l'inconvénient principal de la craie dont la présence est connue pour faciliter le gonflement de la porosité fermée en fin de cuisson. Certes, l'effet fondant survient un peu en retard, mais il est moins violent avec la wollastonite et l'on peut ainsi accroître la quantité de fondant sans inconvénients majeurs. Ce léger retard à la vitrification ne devrait pas poser de problème quant au frittage si les pièces sont maintenues en température.

Les pâtes contiennent donc désormais 43,3%pds de kaolin, 21,5%pds de feldspath, 5,2%pds de wollastonite et toujours 30%pds d'alumine dont au maximum 6%pds de gel. Les compositions chimiques correspondantes sont données Tableau 9 : la composition globale est peu affectée par ces changements, si ce n'est en taux de CaO. Les compositions minéralogiques sont données Tableau 10 : les modifications principales résident dans le changement de proportions entre kaolinite et halloysite et l'augmentation du taux de quartz. Nous obtenons ainsi trois nouveaux matériaux d'étude, bâtis sur le même schéma que les précédents. PG2 contient 70%pds de la nouvelle porcelaine + 30%pds d'alumine grossière MDS6, PGG2 70%pds de porcelaine + 24%pds d'alumine grossière + 6%pds de gel, et PFG2 70%pds de porcelaine + 24%pds d'alumine fine CR6 + 6%pds de gel.

	Mélange de kaolins (%pds)	Mélange de feldspaths (%pds)	Wollastonite (%pds)	Alumine (gel compris) (%pds)	Pâte-type élaborée (%pds)
SiO ₂	56,6	68,5	53,8	-	42
Al ₂ O ₃	40,6	18,1	<0,8	>99,8	51,5
Alcalins dont (K ₂ O, Na ₂ O)	2 1,5 0,5	12 net ^{t.} majoritaire net ^{t.} minoritaire	-	-	3,4 net ^{t.} majoritaire net ^{t.} minoritaire
Divers	Oxydes 0,8 (Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , Li ₂ O, MgO, CaO) Eau	Oxydes 1,4 (Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , Li ₂ O, MgO, CaO)	CaO 44,6 MgO <0,6 Fe ₂ O ₃ 0,16	Oxydes (<0,2) (Na ₂ O, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂)	Oxydes 0,7 CaO 2,4
Proportions dans la pâte	43,3	21,5	5,2	30	100

Tableau 9 - Composition chimique des constituants de la pâte alumineuse

	Mélange de kaolins (%pds)	Mélange de feldspaths (%pds)
Kaolinite	64,1	~1
Micas	~7,7 (illite + muscovite)	
Feldspaths dont (Orthose, Albite, Anorthite)	~4,4 2,8 0,6 1	~89 net ^{t.} majoritaire net ^{t.} minoritaire traces
Quartz	~8,9	~10
Divers	Halloysite ~15 Montmorillonite Cristobalite	Spodumène

Tableau 10 - Composition minéralogique des mélanges de kaolins et feldspaths

V.1.2. Préparation

La préparation des pâtes se fait de la même façon que pour les matériaux de l'étude précédente avec un passage en barbotine pour le mélange porcelaine/alumine à laquelle on ajoute ensuite le cas échéant le sol alumineux.

Par contre, l'étape de mise en forme va être différente. En effet, sur les micrographies obtenues en fin de cycle thermique à 1400°C, on peut mettre en évidence des défauts très importants, dont un exemple est montré sur la micrographie de la Figure 39. La taille de ces défauts, qui peut atteindre le millimètre, ainsi que leur forme particulière montre qu'ils n'ont probablement pas été initiés lors du frittage. Nous estimons qu'ils prennent leur origine au cours de l'étape de mise en forme, notre montage d'extrusion étant peut-être un peu trop artisanal comparé aux dispositifs industriels. L'aspect macroscopique de ces défauts ne remet bien sûr pas en cause les discussions sur le frittage-réaction mais, puisque nous souhaitons maintenant optimiser nos matériaux, il est nécessaire de s'en affranchir, notamment pour évaluer les propriétés mécaniques finales. Pour cette raison, nous avons choisi de sécher intégralement les nouvelles pâtes, puis de les tamiser ($\varnothing=200\mu\text{m}$) et d'effectuer la mise en forme par pressage uniaxial double-effet des poudres obtenues après tamisage. La pression appliquée est ajustée de façon à ce que les échantillons aient une densité à cru comparable à celle des extrudats industriels, c'est-à-dire de l'ordre de $1,84\pm 0,02\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$: la première conséquence de cela est que, contrairement à l'étude sur PG, PFG et PGG, les échantillons des trois nouveaux matériaux ont une densité à cru identique. Les échantillons fabriqués par cette méthode sont des pions cylindriques de dimensions comparables à ceux de l'étude précédente.

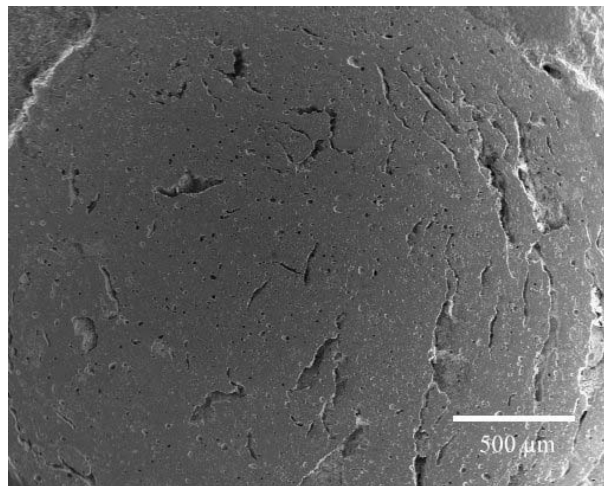


Figure 39 - Défauts macroscopiques sur un échantillon à 1400°C (attention : cas extrême !)

Néanmoins, avant d'utiliser le séchage-tamisage-pressage à la place de l'extrusion, il faut s'assurer que la réactivité n'est pas fondamentalement modifiée par cet ajustement du procédé. Bien sûr, nous n'allons pas refaire une étude complète pour cela. Nous allons nous contenter de vérifier le phénomène qui a retenu notre attention dans ce travail, en comparant le comportement dilatométrique d'échantillons de PG, PGG et PFG pressés après séchage et tamisage avec celui

d'échantillons de même nature extrudés et de densités à vert comparables. Les courbes comparatives sont données Figure 40, pour un cycle à 5°C/min jusqu'à 1400°C. Ces résultats nous montrent que les courbes ont la même allure et les mêmes points caractéristiques quel que soit le mode de fabrication des échantillons. Il existe par contre une différence d'amplitude en retrait entre les échantillons pressés et extrudés, facilement explicable. Le retrait de cuisson d'une pièce mise en forme sous contrainte uniaxiale est toujours plus important dans la direction d'application des contraintes, parce que les contacts entre grains y sont meilleurs. Pour l'extrusion de pions cylindriques, la contrainte est appliquée de façon radiale : pour le pressage, la contrainte est principalement longitudinale, et dans une certaine mesure radiale à cause de la réaction des parois de la matrice⁸. En dilatométrie, nous mesurons un retrait longitudinal, ce qui explique les retraits plus importants pour les échantillons pressés. Changer la méthode de mise en forme semble donc ne pas porter significativement à conséquence.

Note : un dernier commentaire toutefois concernant une différence entre matériaux pressés et extrudés très visible sur les courbes. L'une des variations de retrait liées aux transformations du kaolin, la métakaolinisation entre 500 et 600°C, est particulièrement marquée pour les échantillons pressés. L'effet des contraintes décrit ci-dessus ne suffit pas à expliquer cela. Un second phénomène qui est également la conséquence de la direction d'application des contraintes de pressage vient se juxtaposer au premier : il est spécifique à la présence de matériaux argileux et lié à leur morphologie particulière. Le kaolin se présente sous forme de plaquettes dont l'orientation va dépendre de la direction des contraintes : nos échantillons sont donc en quelque sorte texturés, avec des plaquettes de kaolin perpendiculaires aux extrémités des échantillons cylindriques si ceux-ci sont extrudés, et parallèles à ces mêmes extrémités s'ils sont pressés. La mesure du retrait se faisant dans la direction longitudinale, on voit que la métakaolinisation, un effondrement du réseau dans la direction normale aux plaquettes, sera à peine visible (idéalement indécélable) dans les échantillons extrudés et aura par contre des conséquences dimensionnelles importantes dans les échantillons pressés.

⁸ Dans le cas des porcelaines étudiées ici, si l'on définit un coefficient d'anisotropie du retrait comme étant le rapport entre le retrait suivant le diamètre et le retrait suivant la longueur, $\alpha = \frac{\Delta\Phi}{\Delta L}$, on mesure expérimentalement pour les échantillons extrudés $\alpha=1,4$ et pour les échantillons pressés $\alpha=0,9$.

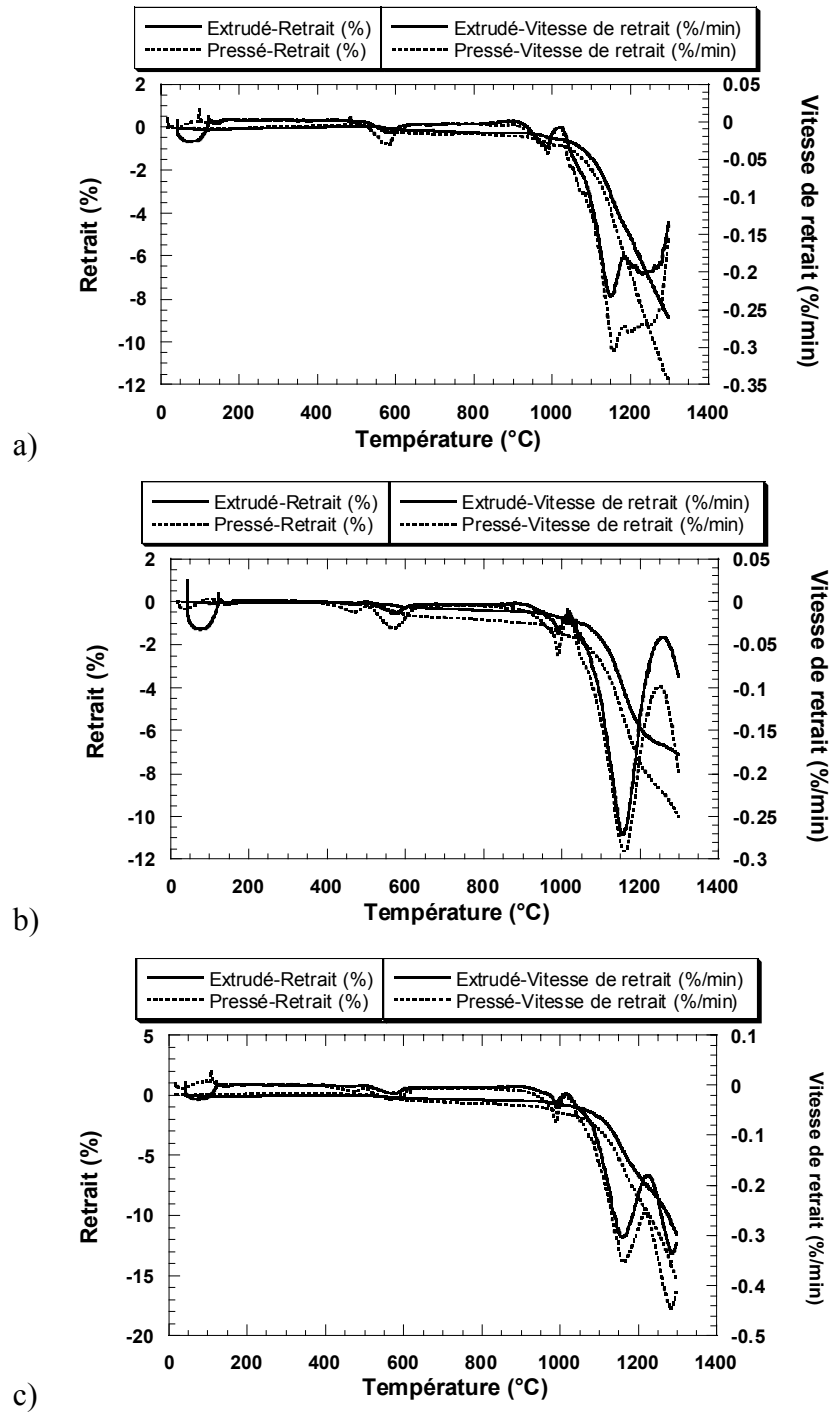


Figure 40 - Comparaison des comportements de pièces extrudées et pressées : a) PG, b) PGG et c) PFG

V.2. INFLUENCE DE LA NOUVELLE FORMULATION SUR LA DENSIFICATION

Avant le travail d'optimisation, nous pouvons vérifier l'effet des modifications de formulation effectuées sur le comportement en retrait et la densification.

Mesures du retrait

La Figure 41 compare les courbes dilatométriques de PG2, PGG2 et PFG2 à celles de leurs homologues « anciens » PG, PGG et PFG, lors d'une montée à 5°C/min jusqu'à 1400°C, notre cycle thermique de base.

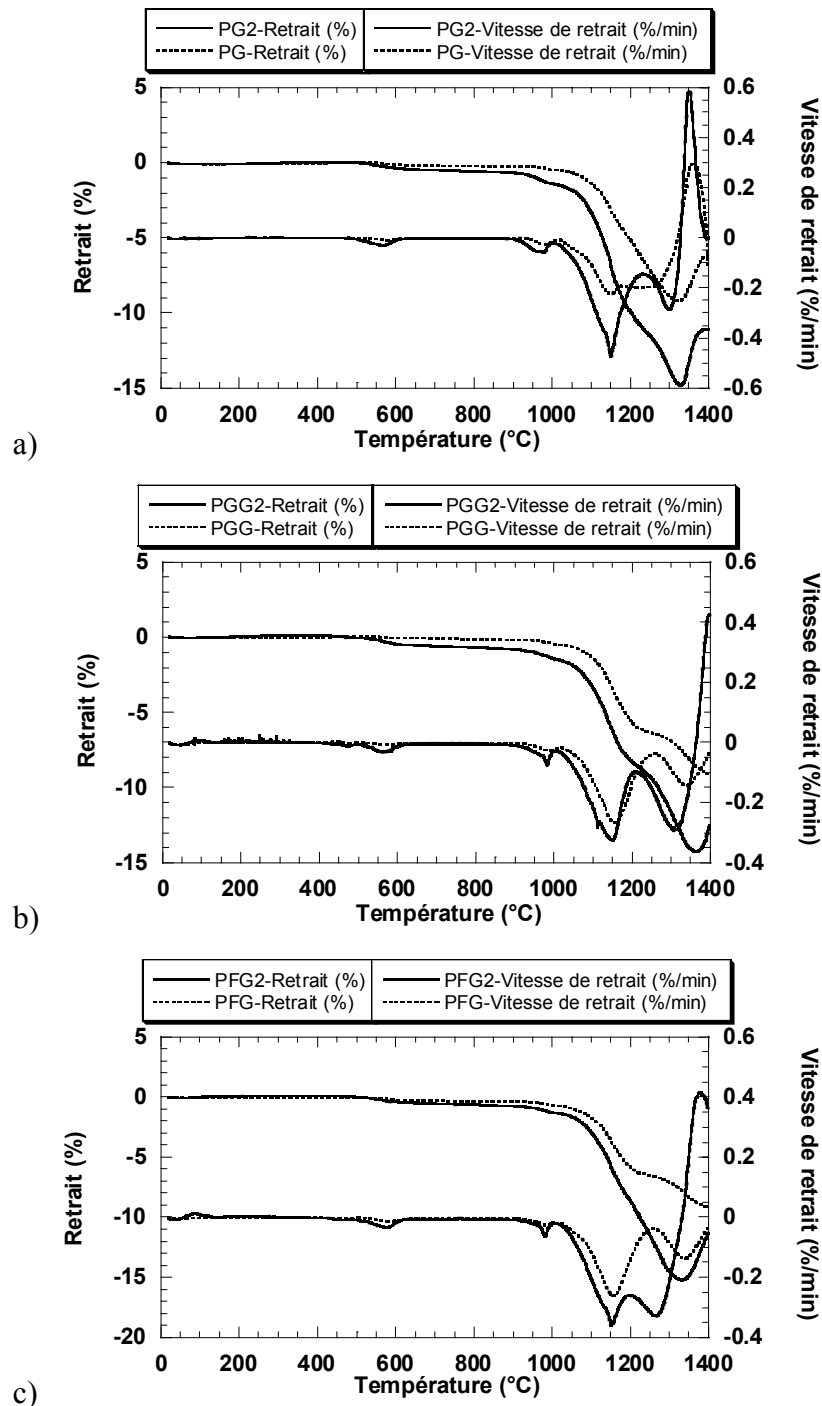


Figure 41 - Comparaison des comportements dilatométriques de pièces faites à partir des nouvelles pâtes et des anciennes : a) PG2 et PG, b) PGG2 et PGG et c) PFG2 et PFG

En ce qui concerne PG et PG2, peu de changements sont visibles, ce à quoi l'on pouvait s'attendre puisque ce matériau ne subissait aucun des deux handicaps « présence de gel » et « déficit en liquide ». On peut même argumenter que le ralentissement du retrait semble plus brutal avec PG2, mais ce phénomène est dû à l'effet directionnel de l'application des contraintes qui augmente les amplitudes du retrait mesuré dans les échantillons pressés. Ce ralentissement commence à la même température dans les deux cas, ce qui est normal puisque, PG et PG2 ne contenant pas de gel, il n'est lié qu'à la mullitisation primaire qui se fait à l'intérieur des grains de kaolins et est donc indépendante des autres constituants et du mode de mise en forme. Le maximum du retrait est également atteint sensiblement à la même température dans PG et PG2.

Examinons maintenant le cas de PGG et PGG2. La première grande différence concerne l'amplitude du ralentissement de retrait, bien plus faible dans PGG2, malgré des retraits mesurés plus importants en raison de l'emploi du pressage : nos modifications ont donc un effet très significatif. De plus, on atteint un maximum pour le retrait avant 1400°C, ce qui n'était pas le cas avec PGG. Néanmoins, la température de ce maximum reste très élevée, au-delà de 1350°C, ce qui laisse augurer des difficultés pour résorber la porosité lors d'un frittage à température conventionnelle.

La comparaison des comportement de PFG et PFG2 conduit aux mêmes observations que celle de PGG et PGG2, à ceci près que le maximum de retrait atteint par PFG2 est au-dessous de 1350°C. Le décalage vers les basses températures du début du ralentissement de retrait semble également moins net pour PFG2 que pour PGG2, ce qui est un argument supplémentaire pour l'attribuer à une mullitisation secondaire II précoce puisque celle-ci est inhibée dans ce matériau.

Enfin, les conséquences de la métakaolinisation sont bien visibles dans les trois nouveaux matériaux, comme on peut l'attendre avec des échantillons pressés (cf. V.1.2).

Élimination de la porosité

En ce qui concerne l'élimination globale de la porosité, la Figure 42 montre avec l'exemple de PGG2 que ces nouvelles pâtes suivent une cinétique comparable à celle des anciennes : la courbe obtenue pour PGG2 est parallèle à celles des pâtes précédentes, et en particulier à celle de PGG ce qui illustre bien la similitude entre ces deux matériaux, moins riches en liquide que les deux autres dès 1150°C (cf. discussion du IV.4.2). Par contre, ce nouveau matériau commence à se démarquer des autres à partir de 1250°C, où l'on observe une stabilisation de la quantité de pores.

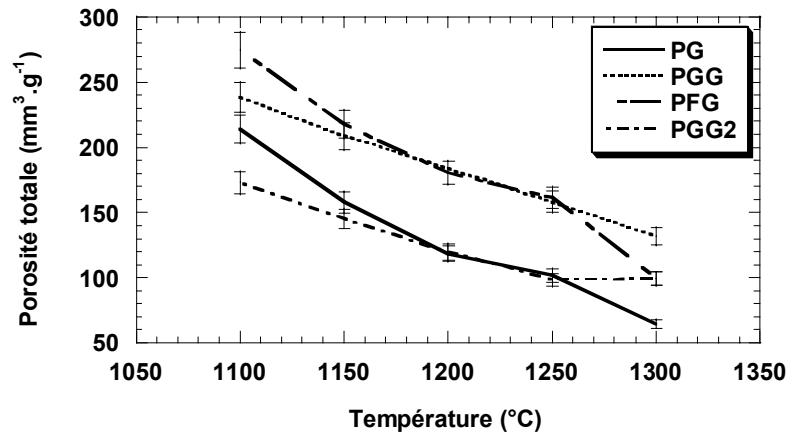


Figure 42 - Comparaison de l'évolution de la porosité ouverte dans PGG2 et dans les anciens matériaux

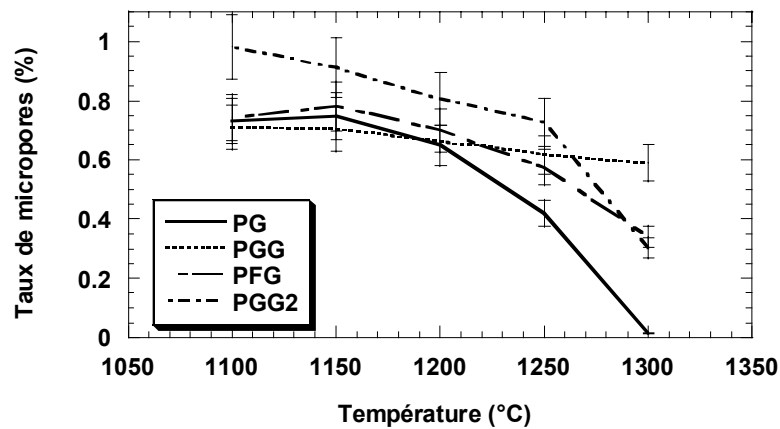


Figure 43 - Comparaison de l'évolution de la proportion de micropores dans PGG2 et dans les anciens matériaux

Les courbes donnant la quantité de micropores sont rassemblées Figure 43. On constate sur celles-ci, l'effet bénéfique de la modification de la formulation. L'allure de la courbe obtenue pour PGG2 diffère de celle de PGG pour se rapprocher de celles de PG et PFG. On obtient un comportement intermédiaire, avec d'une part une diminution de la proportion de micropores plus rapide que dans PGG mais moins que dans PG et PFG, sauf au-delà de 1250°C, température à partir de laquelle se produit une nette accélération du processus. Ceci est le résultat de deux phénomènes : premièrement, on a effectivement plus de liquide dans ce nouveau matériau PGG2 que l'on en avait dans PGG, et deuxièmement, la vitrification, bien que remarquable, est moins brutale par rapport à PG et PFG qui ne contiennent pas de wollastonite. La coalescence des pores est donc possible dans PGG2, mais à haute température. Elle est même probablement à l'origine de la stagnation de la quantité globale de porosité : on peut imaginer qu'entre 1250 et 1300°C, l'élimination de la porosité se poursuit mais que simultanément les pores qui restent coalescent

rapidement. Comme le volume de porosité ne stagnait pas dans les anciennes pâtes, ceci peut signifier que la coalescence est facilitée dans ce nouveau système et peut constituer un handicap éventuel pour la résorption de la porosité en palier de frittage.

V.3. OPTIMISATION DU FRITTAGE

La nouvelle formulation donnant des résultats encourageants en ce qui concerne le comportement dilatométrique, nous pouvons passer à l'étape d'optimisation du cycle de cuisson des pâtes. Nous allons conserver notre vitesse de montée en température de 5°C/min car elle est la référence de l'étude du frittage-réaction et elle correspond à peu près à la rampe moyenne subie par les pièces dans les fours tunnels industriels. Nous ferons donc varier temps et température de palier.

V.3.1. Choix des cycles

Nous avons vu dans ce qui précède qu'il faut atteindre une température assez élevée, typiquement supérieure à 1250 voire 1300°C, pour avoir un matériau avec gel pleinement vitrifié et homogène. De plus, la coalescence notable peut poser un problème de porosité résiduelle de taille conséquente à partir de 1300°C : certes, nous ne connaissons que l'évolution de la porosité ouverte et nous ignorons ce qu'il advient lorsque les pâtes se ferment, mais il est raisonnable de supposer que l'évolution des pores continue suivant les mêmes mécanismes. Enfin, la température limite des fours industriels avoisine les 1300°C. Pour toutes ces raisons, nous nous cantonnerons à des températures de palier proches de 1300°C, température-clé de notre plan de frittages décrit Figure 44.

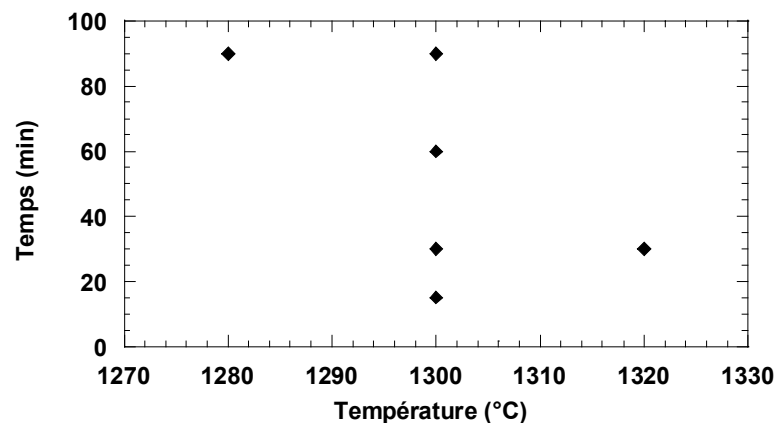


Figure 44 - Plan de frittages

V.3.2. Résultats de l'étude

Matériau	Frittage	Densité finale	Porosité surfacique (%)	N ^{bre} pores par 100µm ²	Diamètre moyen (mm)
PG2	1280°Cx1h30	2.50	14.6	0.11	10.3±6.4
	1300°Cx0h15	2.55	19	0.05	20.6±16.1
	1300°Cx0h30	2.57	15.5	0.11	11±10
	1300°Cx1h	2.53	17.4	0.04	19.1±16.2
	1300°Cx1h30	2.52	16.3	0.08	13.2±30.8
	1320°Cx0h30	2.55	16.9	0.09	12.0±20.8
PGG2	1280°Cx1h30	2.43	20.4	0.44	6.6±0.6
	1300°Cx0h15	2.52	20.5	0.31	7.4±7.8
	1300°Cx0h30	2.52	19.8	0.23	8.7±8.0
	1300°Cx1h	2.54	18.9	0.24	8.1±8.2
	1300°Cx1h30	2.50	17.9	0.26	8.1±3.5
	1320°Cx0h30	2.49	17.2	0.29	6.9±4.2
PFG2	1280°Cx1h30	2.69	9.2	0.26	5.7±8.6
	1300°Cx0h15	2.70	11.3	0.19	7.9±6.3
	1300°Cx0h30	2.69	12.1	0.12	10±8
	1300°Cx1h	2.68	15.1	0.10	12.1±10.2
	1300°Cx1h30	2.68	9.3	0.13	8.5±0.4
	1320°Cx0h30	2.69	10.7	0.26	6.3±5.4

Tableau 11 - Résultats statistiques du plan de frittages sur PG2, PGG2 et PFG2

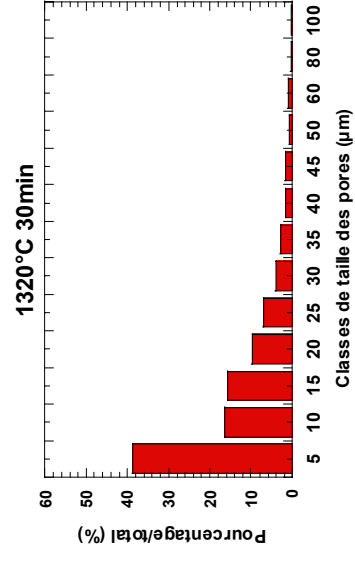
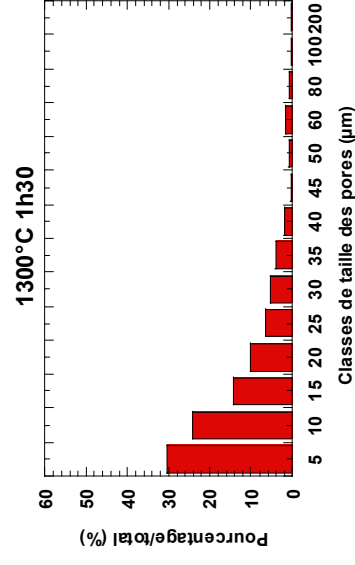
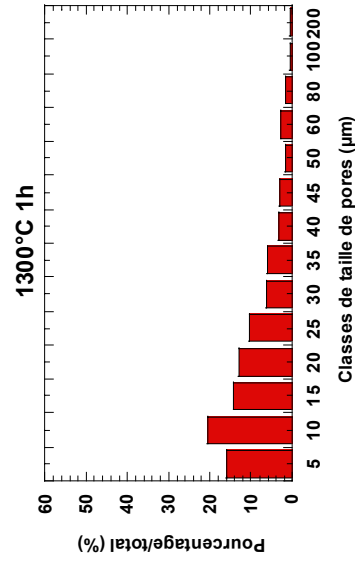
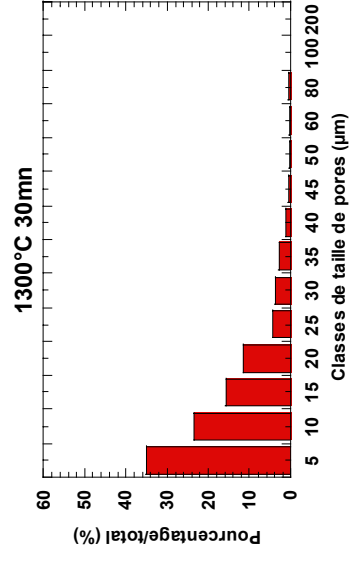
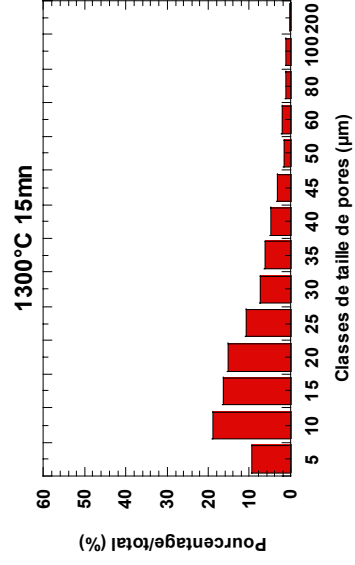
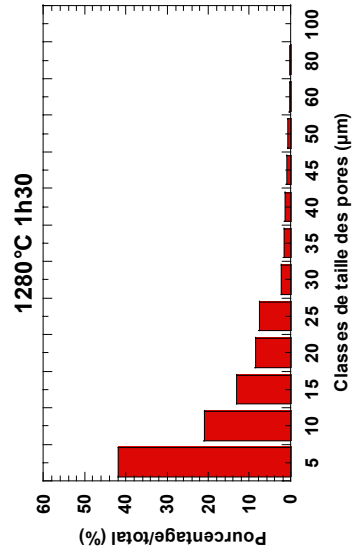
C'est avant tout la porosité⁹ que nous allons considérer pour cette optimisation puisque, nous l'avons évoqué en introduction à cette partie, c'est un paramètre capital pour l'application envisagée. Pour cela, nous nous appuyons essentiellement sur une étude par analyse d'images sur des échantillons frittés et refroidis normalement dans les fours, qui nous permet de caractériser le pourcentage surfacique de porosité, la densité et la taille des pores (analyses effectuées sur des

⁹ Notons qu'il s'agit désormais de porosité fermée, puisque après frittage les pâtes sont fermées (ce qui n'était pas le cas lors de l'étude anisotherme).

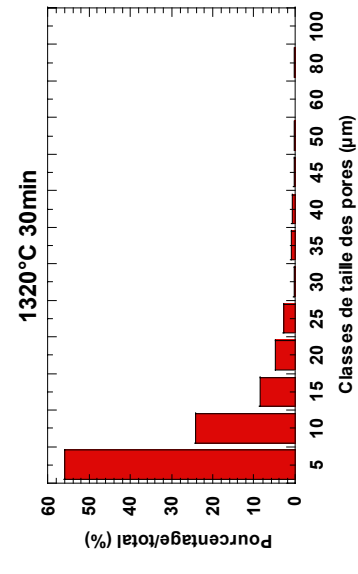
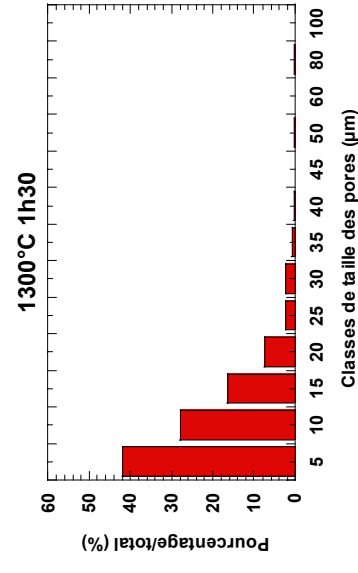
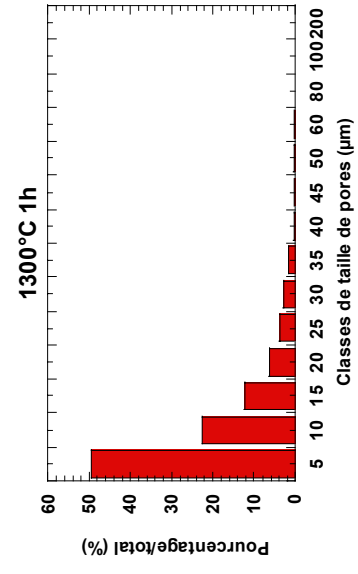
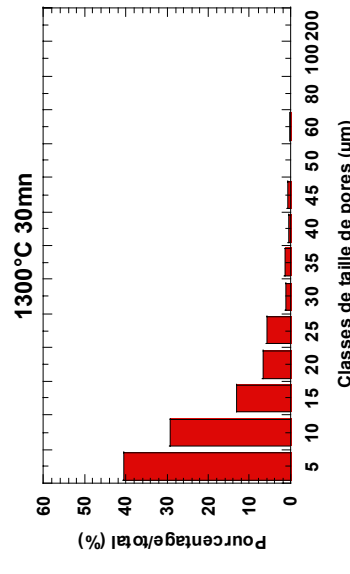
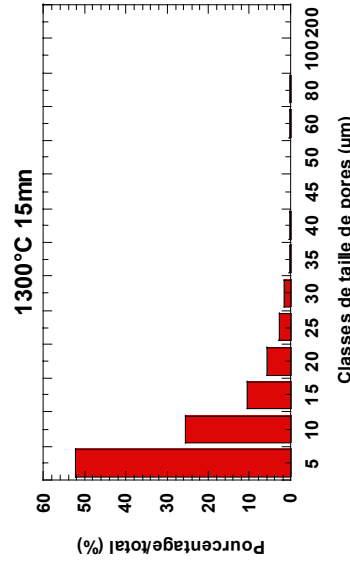
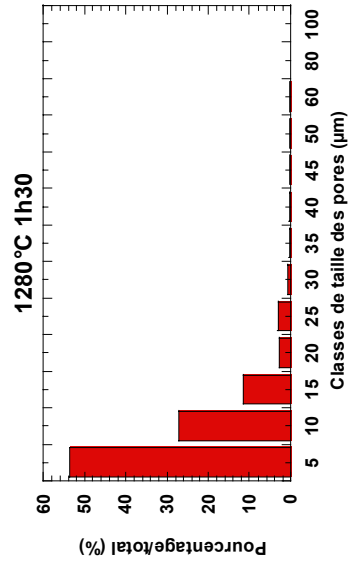
faciès de rupture). Les principaux résultats statistiques sont donnés par le Tableau 11 et sont complétés par la Figure 45 qui présente des histogrammes détaillant les proportions relatives de chaque classe de pores pour tous les cas étudiés dans ce plan de frittages. Notons que la densité est donnée à titre indicatif : elle n'est pas forcément représentative du taux de densification atteint car la densité théorique peut varier d'un matériau, d'un temps et d'une température de palier aux autres en fonction des quantités relatives de chacune des phases cristallines et amorphes. Notons également qu'en ce qui concerne la taille des pores, un écart-type important indique une distribution large et qu'il peut être de l'ordre de la taille moyenne des pores (ou même supérieur et donc apparemment aberrant) dans le cas particulier où cette taille moyenne est située dans une classe qui ne contient pas la majorité des pores (distribution non gaussienne), d'où l'importance de la représentation graphique en histogrammes pour une meilleure compréhension.

PG2

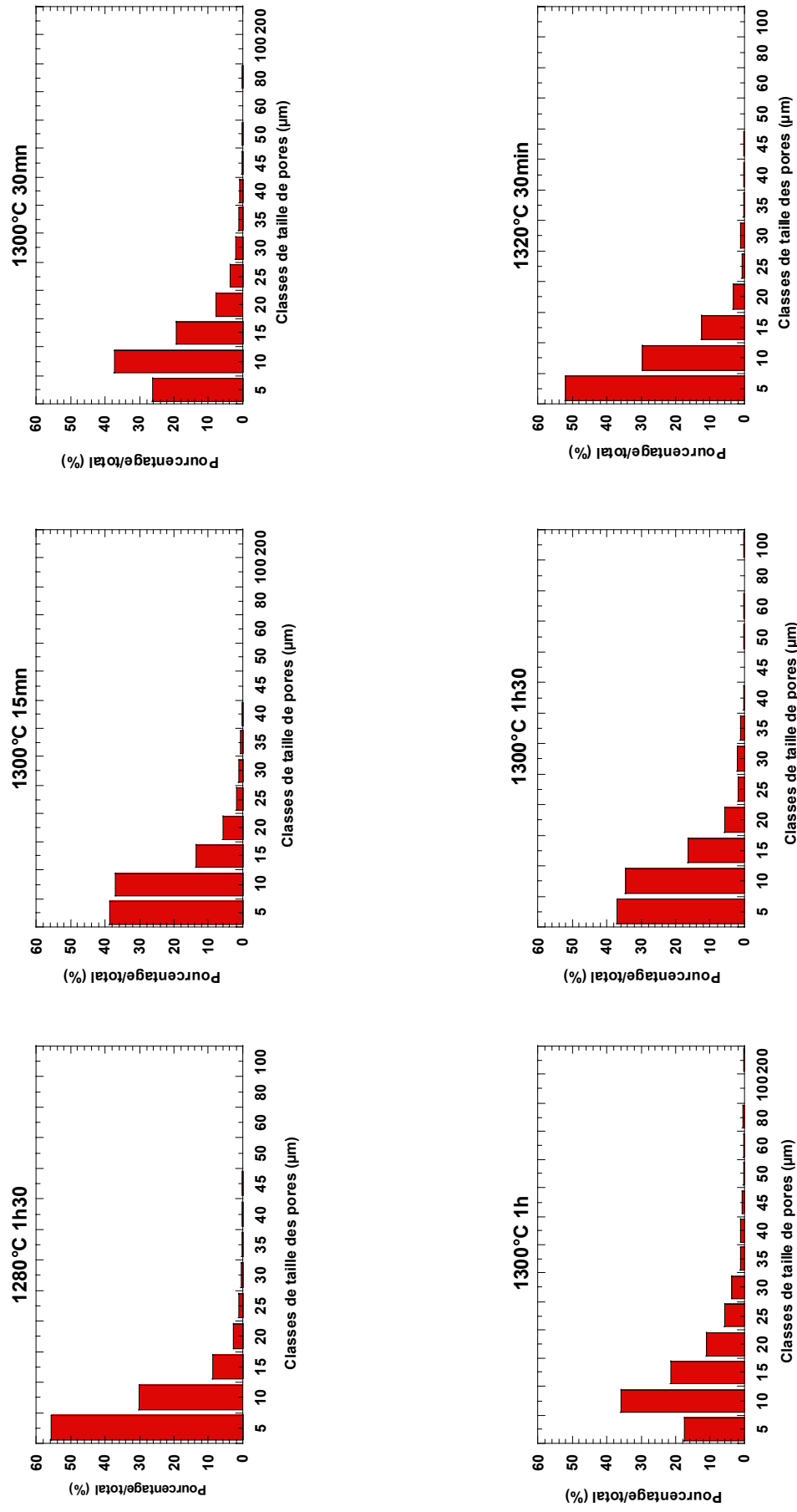
Les résultats obtenus pour PG2 sont très variables. Il semble raisonnable d'éliminer d'emblée les traitements aboutissant à des taux de porosité trop importants, ainsi que ceux qui conduisent à des distribution en taille trop larges et des diamètres moyens élevés qui peuvent être néfastes aux propriétés finales, notamment les aspects esthétique et résistance mécanique. Restent alors 1280°Cx1h30 et 1300°Cx30min. Ce sont les deux cas qui ont les taux de porosité, les diamètres moyens et les écart-types les plus faibles ainsi que les densités de pores (nombre de pores par 100 μm^2) les plus élevées : ceci signifie qu'ils contiennent de nombreux pores mais que ceci sont petits et de taille assez homogène. Les traitements éliminés menaient à la situation inverse, c'est-à-dire vraisemblablement à des matériaux pas assez frittés ou dans lesquels la coalescence des pores s'est manifestée très largement. Ces deux cas semblent à peu près équivalents, avec un petit avantage pour 1280°Cx1h30. Néanmoins, la densité est bien plus élevée pour 1300°Cx30min, ce qui suppose à porosité équivalente une quantité de phases cristallines plus importante. Ce paramètre peut être très intéressant pour les propriétés finales du matériau et c'est donc ce **traitement de 30 minutes à 1300°C** que nous conservons.



a)



b)



c)

Figure 45 - Histogrammes de porosité par classes de pores sur l'ensemble du plan de frittages : a) PG2, b) PGG2 et c) PFG2

PGG2

Les différences sont moins significatives pour ces mêmes cycles appliqués à PGG2. Une première sélection, comme pour PG2, nous conduit à garder 1300°Cx1h, 1300°Cx1h30 et 1320°Cx30min, les autres traitements n'étant visiblement pas assez longs ou à température suffisante. Nous pouvons remarquer que le phénomène de coalescence n'est pas trop prononcé et que, comme l'on pouvait s'y attendre, il est bien moins marqué que pour PG2. Le meilleur traitement vis-à-vis de la porosité est sans conteste 1320°Cx30min : malgré tout, nous allons l'éliminer car cette température est un peu élevée pour l'industriel et parce que nous choisissons de miser sur la présence de cristaux probablement moins nombreux ici (la densité est la plus faible malgré un taux de porosité très bas). Entre les deux traitements restants, 1h ou 1h30 à 1300°C, le critère porosité pourrait orienter notre choix vers 1h30. En regardant le détail, c'est-à-dire les histogrammes, on constate que la répartition des pores est plus intéressante après seulement 1h à 1300°C, avec des petits pores plus nombreux : on peut supposer que certains d'entre-eux grossissent entre 1h et 1h30 de maintien pendant que d'autres s'éliminent, ce qui conduit à des pores un peu plus gros mais globalement moins de porosité au bout d'1h30. Cet aspect n'est pas forcément capital, mais si l'on y ajoute le critère phases cristallines, c'est-à-dire une densité élevée à porosité équivalente, nous gardons le cycle avec **maintien 1h à 1300°C**.

PFG2

Concernant PFG2, la densité ne va pas être le critère fondamental car elle varie peu. La première sélection nous conduit à garder 1280°Cx1h30, 1300°Cx1h30 et 1320°Cx30min. Bien que le taux de porosité soit intéressant pour le cycle avec palier de 1h30 à 1300°C, la répartition en taille des pores n'est pas optimale : nous l'éliminons donc. Nous l'avons dit, 1320°C est une température élevée : de plus, la comparaison des taux de porosité, répartition et taille moyenne des pores nous orientent vers le choix du **traitement de 1h30 à 1280°C**.

V.3.3. Bilan et remarques finales

Les traitements choisis sont donc 30 minutes à 1300°C pour PG2, 1h à 1300°C pour PGG2 et 1h30 à 1280°C pour PFG2.

Malgré une formulation différente, nous sommes en accord avec les phénomènes relevés pour les premières pâtes par porosimétrie d'échantillons trempés depuis différentes températures.

- *pour les matériaux contenant de l'alumine grossière (PG et PG2) : l'« avance » du frittage par rapport aux autres matériaux est notée dans PG2 ; la présence de pores relativement*

plus gros mais peu nombreux montre que l'essentiel des petits pores est éliminé mais que certains coalescent.

- *après ajout de gel (PGG et PGG2) : les pores sont très nombreux mais plus petits que dans le cas précédent.*

- *pour les matériaux alliant alumine fine et gel (PFG et PFG2) : les pores sont petits et nombreux, mais surtout le taux de porosité est très faible comme le laissait présager la tendance à l'accélération de la cinétique d'élimination des pores entre 1250 et 1300°C.*

La dernière remarque concerne la coalescence. Elle reste relativement limitée avec les traitements choisis. Certes, il se forme quelques rares gros pores, dont le diamètre peut atteindre 80µm, mais nous pouvons espérer qu'ils seront plus petits que le défaut critique conduisant à la rupture du matériau.

V.4. CARACTERISATION DES MATERIAUX OPTIMISES

Nous avons rempli les premiers objectifs avec nos matériaux originaux : le problème de frittage est résolu. Il nous reste à voir si les performances finales sont améliorées par rapport à celles des porcelaines classiques.

V.4.1. Compléments sur le frittage-réactif : phases et microstructures

Nous pouvons profiter de cette étude d'optimisation du frittage pour observer ces nouveaux matériaux en diffraction des rayons X et en microscopie électronique à balayage après un cycle thermique complet et compléter ainsi nos investigations sur le frittage-réaction.

Composition en phases

En ce qui concerne la diffraction des rayons X, nous procédons à une quantification telle qu'elle a été effectuée dans la partie précédente. Les diffractogrammes sont donnés Figure 46 et le résultat des quantifications dans le Tableau 12. Les phases détectées après frittage sont les mêmes qu'au cours du cycle thermique anisotherme (étude précédente), seules leurs proportions changent.

Il est difficile de faire la part des différences dues à la composition des pâtes et de celles dues aux cycles thermiques avec paliers, mais nous ferons quelques remarques :

- la première différence fondamentale avec les anciennes pâtes et l'étude sans palier de frittage est la quasi disparition du quartz dans tous les cas : nous sommes en effet à des températures où la dissolution du quartz est possible et où le facteur temps, apporté par le

maintien en température, permet que cette dissolution soit complète ou presque, quelle que soit la quantité de liquide présente dans le système.

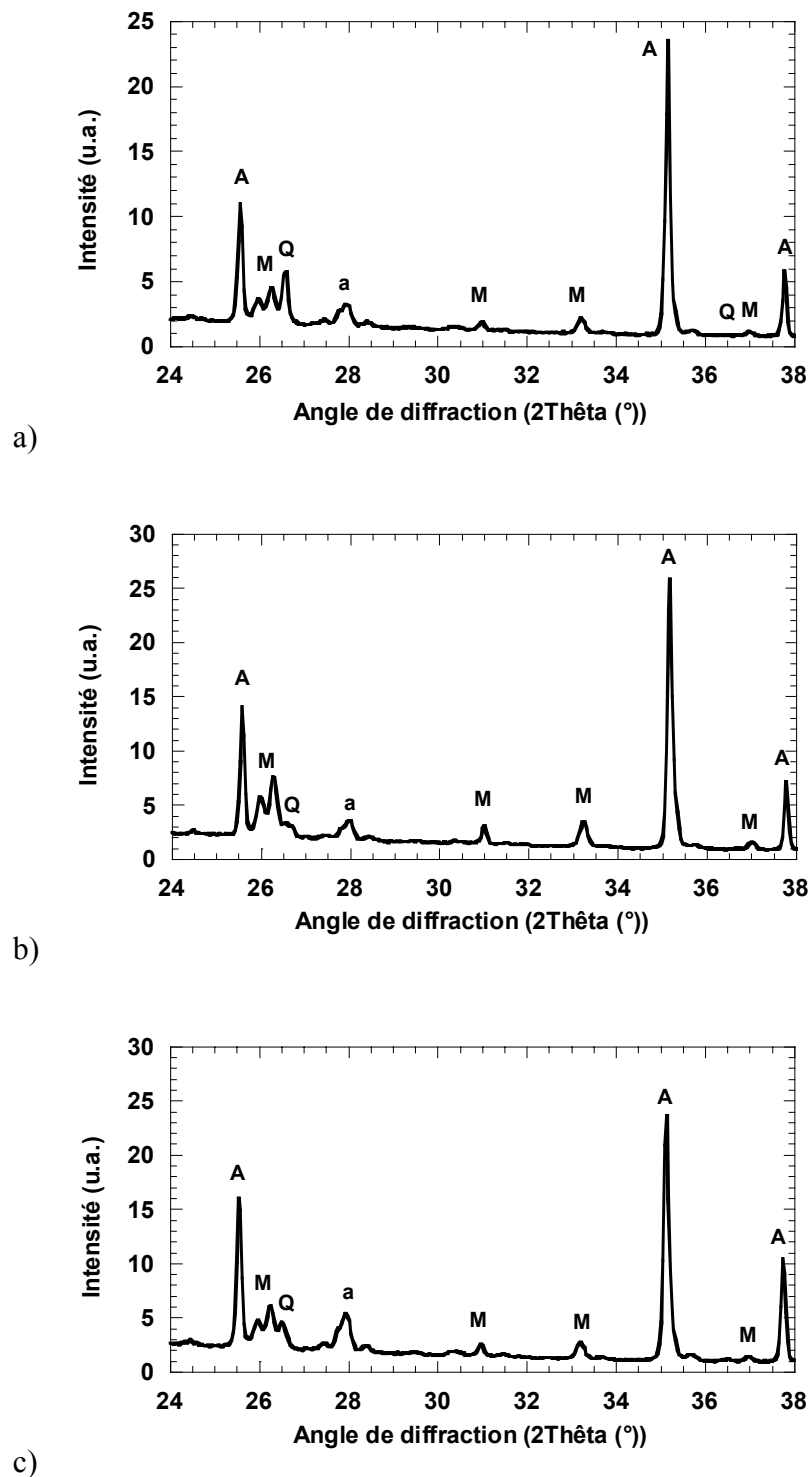


Figure 46 – Phases cristallines présentes dans les matériaux optimisés : a) PG2, b) PGG2 et c) PFG2

- la seconde grande différence est le taux d'anorthite, nettement plus élevé qu'auparavant. Ceci est dû à la composition des nouvelles pâtes : le liquide est enrichi en CaO par rapport au

système des anciennes pâtes du fait de la quantité de wollastonite introduite, ce qui conduit à plus d'anorthite. De plus, cette anorthite ne se dissout pas, ce qui peut paraître contradictoire avec les tendances observées sur les anciennes pâtes aux environs de 1300°C. En fait, si l'on consulte le diagramme anorthite-orthose (cf. Figure 34 page 132), on constate que plus la composition est riche en anorthite plus il faut une température élevée pour la voir se dissoudre. C'est ce qui se passe ici avec les nouvelles pâtes (PG2, PGG2 et PFG2).

- la troisième grande différence avec les anciens matériaux est la diminution des quantités de mullite. Elle est due à deux facteurs : la plus faible quantité de gel, 6% au lieu de 10%, donc le moindre apport d'alumine réactive dans le système ; et la formation d'une plus grande quantité d'anorthite qui concurrence les mullites secondaire – si elle se forme - et secondaire II. L'amplitude de la diminution du taux de mullite entre anciennes et nouvelles pâtes est très variable d'un type de matériau à l'autre. Elle n'est pas explicable en l'état actuel des choses. Le paragraphe à venir qui s'attarde sur l'étude microstructurale de ces échantillons frittés va nous y aider.

	PG2	PGG2	PFG2
Cycle thermique optimisé	Alumine 35 Mullite 13 Quartz ~0 Anorthite 6 Verre 46	Alumine 30 Mullite 20 Quartz ~0 Anorthite 4 Verre 46	Alumine 35 Mullite 11 Quartz >0 Anorthite 6 Verre 48

Tableau 12 - Quantification des phases (en %pds) des matériaux optimisés

Concernant la quantité d'alumine, elle reste la même dans PG2 que dans PG (pour une quantité équivalente introduite au départ), ce qui signifie que le palier à 1300°C ne permet pas sa dissolution, même partielle. Elle augmente un peu dans PGG2 et PFG2, probablement parce que la vitrification du système est légèrement retardée par la présence de wollastonite, ce qui peut favoriser la transformation d'une quantité supplémentaire de gel en alumine- α .

La quantité de verre est quasiment identique dans tous les cas. Elle a donc fortement augmenté dans PGG2, qui sans palier de frittage est normalement le matériau le moins riche en liquide : ceci est essentiellement la conséquence du taux de mullite très inférieur à celui de PGG. La quantité de verre ne varie pas dans PG2 par rapport à PG car la dissolution du quartz et de la mullite est compensée par la cristallisation d'anorthite. Dans PFG2, c'est à peu près la même chose, sauf qu'un peu de gel d'alumine cristallise en plus de l'anorthite.

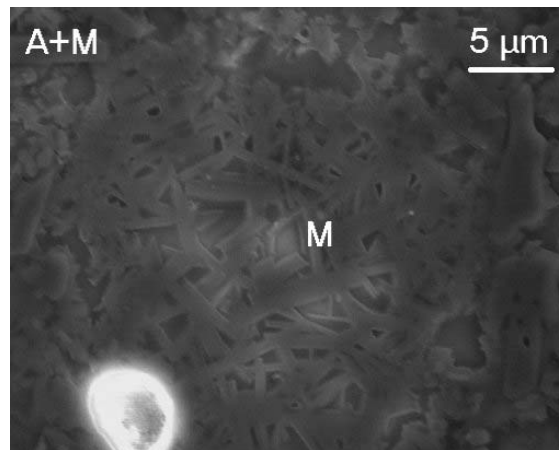
Microstructures

Figure 47 - Les deux types de zones mullitiques dans PG2

L'observation de la microstructure de PG2 après 30 minutes à 1300°C révèle une matrice vitreuse contenant trois grands types de zones cristallines. Le premier, qui semble à première vue constitué de grains d'alumine, contient également quelques grains de mullite : la mullite très fine n'est généralement pas visible et, lorsqu'elle l'est, il est difficile de faire la distinction entre les plus gros grains de mullite et l'alumine ; seule l'analyse EDS le permet. La mullite présente ici est vraisemblablement de la mullite primaire non dissoute. Ce premier type de zone entoure le second qui a la forme d'un grain primitif et contient de longues aiguilles de mullite enchevêtrées, comme ceci apparaît sur la Figure 47. Il s'agit de la mullite secondaire formée par réaction entre le liquide et les résidus du métakaolin (spinelle) : la forme primitive est celle du grain de feldspath d'origine. On retrouve également dans ces zones de petits sphéroïdes – brillants sur les micrographies – dont on peut imaginer qu'ils sont des cristallites mullitiques secondaires primitifs qui n'ont pas encore cru sous forme aciculaire : cette hypothèse est bien sûr invérifiable par EDS pour des raisons évidentes liées à la résolution de cette méthode. Enfin, des grains très rares et isolés de quartz constituent le troisième type de zone cristalline : ils sont aisément reconnaissables par leur taille, nettement supérieure à celle de l'alumine, et par la présence de fissures apparues au refroidissement au sein et autour de ces grains (cette fissuration est, rappelons-le, due à des problèmes de relaxation des contraintes liées à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ et à l'inadéquation des coefficients de dilatation du quartz et du verre environnant au refroidissement). Il est également possible de visualiser un troisième type de zone, très marginal, dont un exemple de micrographie est donné Figure 48. Il s'agit de petits grains d'alumine, regroupés en amas, et de taille très nettement inférieure à l'alumine MDS6 ajoutée à cette pâte. Il

est peu probable qu'il s'agisse de quelques-uns des plus petits grains de cette alumine regroupés lors du mélange initial. Nous pensons qu'il peut s'agir du spinelle issu du métakaolin, qui serait alors de l'alumine- γ se transformant en α avec la température : une telle hypothèse expliquerait les taux d'alumine anormalement élevés mesurés lors de la quantification des phases.

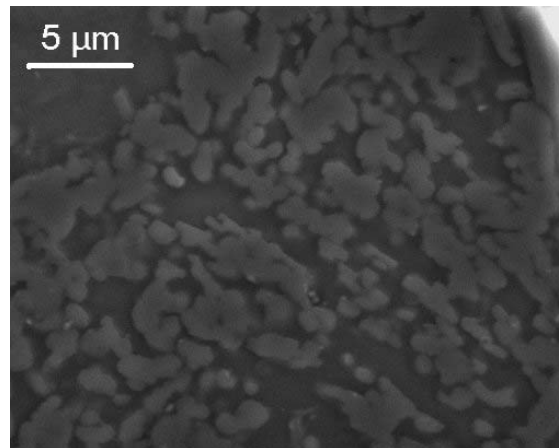


Figure 48 - Zone « type-spinelle » dans PG2

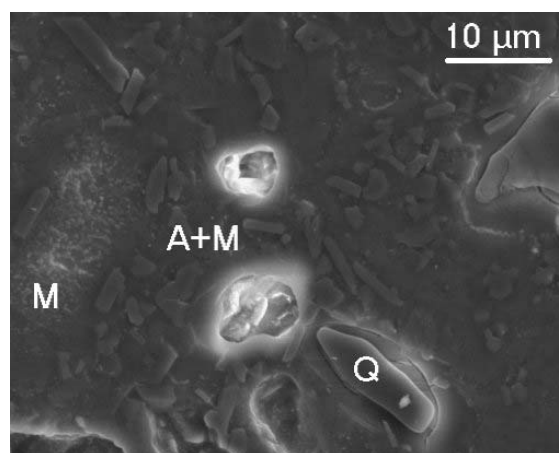


Figure 49 - Vue d'ensemble de la microstructure dans PGG2

On retrouve les mêmes types de zone dans les microstructures de PGG2 (Cf. Figure 49), y compris des zones « ex-spinelle » dans lesquelles il semble qu'il y ait quelques aiguilles mullitiques, ce qui va dans le sens de notre hypothèse (Cf. Figure 50). On constate néanmoins une grande différence. Les zones correspondant à la mullite aciculaire contiennent dans la quasi-totalité des cas des cristaux plus fins que dans PG2 : on observe très peu d'aiguilles et essentiellement des petits sphéroïdes. Les zones où les aiguilles sont très développées, comme sur la Figure 51, sont rares.

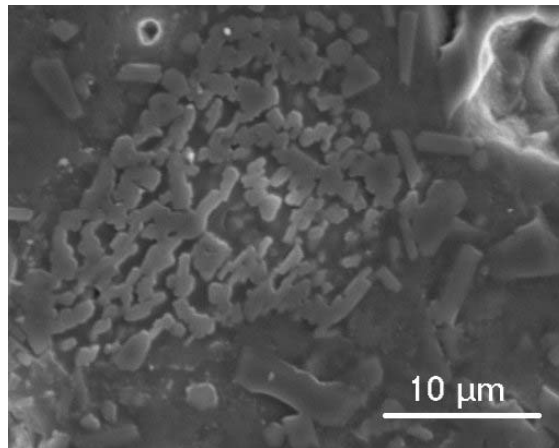


Figure 50 - Zone « type-spinelle » dans PGG2

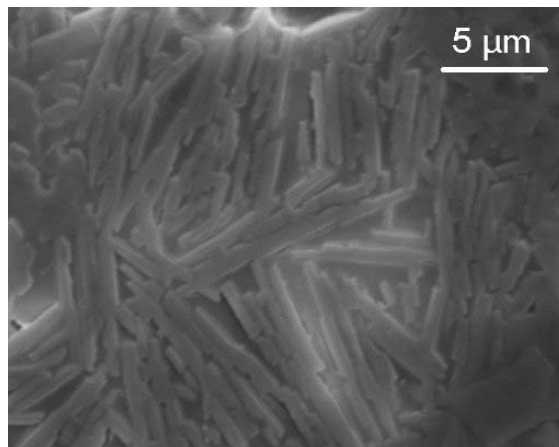


Figure 51 - Aiguilles de mullite secondaire dans PGG2

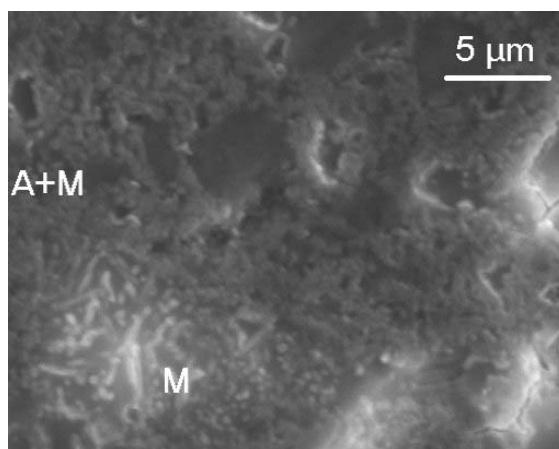


Figure 52 - Vue d'ensemble de la microstructure dans PFG2

PFG2 contient également les trois types de zone présents dans PG2 (cf. Figure 52), avec là aussi quelques différences. Dans les plages constituées d'un mélange de grains d'alumine et de mullite, les grains sont difficilement visibles par rapport aux deux autres matériaux, du fait de la granulométrie très fine de l'alumine CR6 initialement ajoutée à la pâte, comme le montre la Figure 53. Dans les zones exclusivement mullitiques, le développement des aiguilles semble intermédiaire entre ce que l'on observe dans PG2 et PGG2.

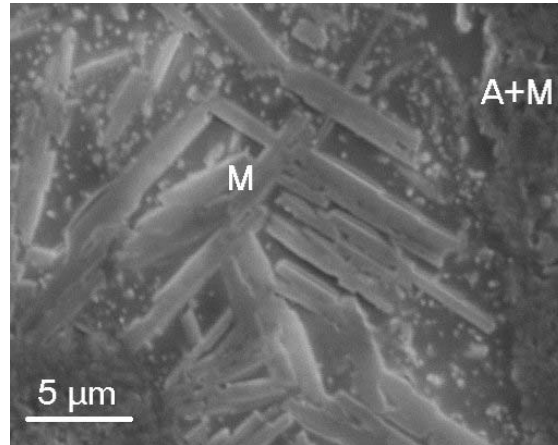


Figure 53 - Les deux types de mullite dans PFG2

Corrélation microstructures/quantification des phases

Pour comprendre l'évolution du matériau, il est crucial de savoir de quelle mullite on parle. Après frittage, trois types de mullite sont présents : la mullite primaire, formée au cours de la montée en température vers 1150°C et qui a tendance à se dissoudre au cours du palier de frittage ; la mullite secondaire II, apparue sensiblement en même temps que la mullite primaire par réaction entre le gel d'alumine et le liquide feldspathique ; enfin, la mullite secondaire, formée plus tardivement, vraisemblablement au cours du palier de frittage, par réaction entre le liquide feldspathique et les résidus métakaolinitiques. Seuls ces deux derniers types de mullite voient leur formation concurrencée par la cristallisation d'anorthite.

Dans PG2, au cours du palier de frittage et quelques degrés avant, la mullite primaire apparue préalablement se dissout et la mullitisation secondaire commence, concurrencée par la formation d'anorthite si localement le liquide contient du CaO. Ceci résulte en une très légère baisse du taux de mullite au cours du palier et en une poussée de la quantité d'anorthite. Le taux de verre varie peu malgré l'accroissement du volume cristallin qui en découle, car conjointement la quasi totalité du quartz s'est dissoute.

Dans PGG2, la mullitisation primaire se produit également lors de la montée en température. Simultanément, la présence de gel doit induire la formation de mullite secondaire II. Nous avons vu un peu plus haut que la vitrification légèrement retardée du matériau favorisait un peu la cristallisation du gel en alumine- α et limitait légèrement la mullitisation secondaire II : la formation d'anorthite peut également être en concurrence avec cette mullitisation si le liquide situé au voisinage du gel contient du CaO. Lors du palier de frittage et quelques degrés en-deçà, la mullite primaire se dissout et la mullitisation secondaire a lieu dans des conditions comparables à celles dans lesquelles ces réactions se déroulent dans PG2. Le taux de mullite est donc supérieur ici à celui de PG2 et la différence entre les deux matériaux est due à la mullitisation secondaire II qui se déroule dans PGG2.

Dans PFG2, la mullitisation primaire a normalement lieu lors de la montée en température. Simultanément, le léger retard à la vitrification favorise un peu la cristallisation du gel en corindon. Nous avons vu également que cette transformation du gel était naturellement exacerbée dans les pâtes type PFG en raison de la disposition particulière des grains d'alumine, obstacles à l'étalement du liquide. Pour ces deux raisons, et parce que le taux d'alumine est identique à celui mesuré dans PG2, matériau sans gel, on peut supposer que la totalité du gel se transforme dans PFG2 sans donner lieu à la formation de mullite secondaire II. Comme dans PG2 et PGG2, au cours du palier de frittage et quelques degrés avant, la mullite primaire se dissout et la mullitisation secondaire a lieu, là aussi directement concurrencée par la formation d'anorthite partout où la composition locale du liquide contient CaO. Comme la cristallisation d'anorthite est prioritaire, elle « réquisitionne » en quelque sorte les résidus de spinelle les plus accessibles. Le liquide doit alors accéder plus profond dans ces résidus pour trouver l'apport alumineux nécessaire à la mullitisation secondaire. Ce qui ne posait pas de problèmes dans PG2 (et PGG2) est plus compliqué dans PFG2 en raison de l'effet « barrière » des grains d'alumine mêlés aux résidus de spinelle. La mullitisation secondaire est donc plus limitée que dans PG2. Pour toutes ces raisons, dissolution de la mullite primaire comparable, mullitisation secondaire moindre, pas de mullitisation secondaire II, la quantité de mullite est moins élevée dans PFG2 que dans PG2.

V.4.2. Propriétés thermomécaniques finales

Deux types de caractérisation ont été effectuées : un test en flexion de résistance à la rupture et un test de résistance à l'endommagement par chocs thermiques, qui nous paraît pertinent au vu de l'application domestique envisagée. Le détail de ces techniques d'expérimentation est donné en annexe.

Flexion 4 points

Les résultats sont donnés dans le Tableau 13 : y a été ajouté pour comparaison une référence porcelaine sans alumine qui correspond à des échantillons industriels préparés à partir d'une pâte porcelaine de base comparable à celle que nous avons utilisé mais avec du quartz comme dégraissant en lieu et place de l'alumine. Cet ajout permet de rappeler l'utilité de l'alumine pour accroître les performances mécaniques finales du matériau : ceci apparaît de façon évidente dans le tableau, avec une résistance en flexion doublée par le remplacement du quartz par l'alumine.

	Por. Siliceuse	PG2	PGG2	PFG2
MdR (MPa)	45±6	90±23	106±14	112±19

Tableau 13 - Résistance mécanique en flexion des matériaux optimisés

Concernant les matériaux optimisés dans cette étude, PG2, PGG2 et PFG2, les résultats montrent un accroissement de 18% des performances en flexion en présence de gel. La différence observée entre PGG2 et PFG2 est directement corrélable avec les mesures de porosité effectuées en analyse d'images : le matériau le moins poreux (PFG2) résiste le mieux. De la même façon, on pourrait penser que PG2 aurait dû avoir une meilleure résistance que PGG2 puisqu'il est un peu moins poreux, mais il ne faut pas oublier que la taille de la porosité joue un rôle important dans le processus de rupture : les pores contenus dans PGG2 sont peut-être un peu plus nombreux mais ils sont aussi plus petits. De plus, on pourrait envisager que le taux de mullite, plus important dans PGG2, puisse également jouer un rôle dans ce renforcement : mais PGG2 contenant également moins d'alumine que PG2, il est possible que l'éventuel influence positive de la mullite soit compensé par un effet néfaste dû au manque d'alumine. La dispersion des résultats est plus faible lorsqu'il y a du gel. Les matériaux avec gel sont donc peut-être également plus homogène du point de vue des critères de rupture (taille du défaut critique par exemple), mais ceci n'apparaît pas de façon flagrante dans les caractérisations précédentes, en particulier les histogrammes de porosité : on peut simplement noter que la distribution des pores est un peu plus concentrée sur les plus petites tailles pour PGG2 et PFG2, avec des d_{90} respectifs à 20 et 15 μm , au lieu de 25 μm pour PG2.

Résistance aux chocs thermiques

Les échantillons dégradés suite aux chocs thermiques par trempe à l'eau sont testés en flexion 4 points. Ces tests donnent les courbes présentées Figure 54. Ces courbes permettent de

déterminer la variation de température critique ΔT_c qui provoque une chute des propriétés en flexion du matériau, ainsi que le facteur d'endommagement $\alpha = \frac{\sigma_R^{\min}}{\sigma_R^{\max}}$. Ces deux paramètres sont donnés pour chaque matériau dans le Tableau 14.

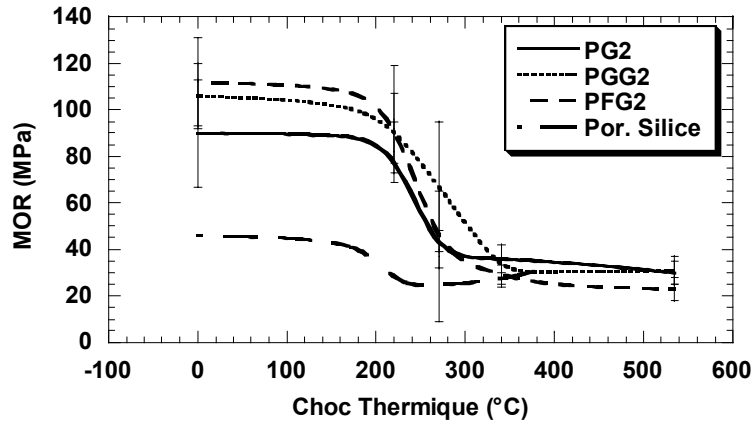


Figure 54 - Bilan des tests de flexion post chocs thermiques

La porosité joue logiquement un rôle dans la résistance aux chocs thermiques : plus un matériau est poreux, mieux il résiste (PGG2). Néanmoins, l'adjonction de gel a également un rôle favorable sinon on n'aurait pas un ΔT_c équivalent pour PFG2 et PG2 alors que PG2 est plus poreux. Le facteur d'endommagement est toujours plus faible en présence de gel, mais ceci est surtout dû au fait que la résistance en flexion de départ est déjà beaucoup plus importante pour ces matériaux, pour une résistance après endommagement du même ordre que pour le matériau sans gel.

Matériau	ΔT_c (°C)	α
PG2	240	0,33
PGG2	270	0,29
PFG2	240	0,21
Por. Siliceuse	210	0,5

Tableau 14 - Paramètres de la résistance aux chocs thermiques

VI. CONCLUSION

Notre travail sur les matériaux porcelaines avait pour but d'accroître la résistance des pièces crues (voire cuites) via l'incorporation de gel d'alumine dans les pâtes. Ce renforcement se fait, nous l'avons montré, grâce à l'établissement de liaisons hydrogènes entre la boehmite du gel et les kaolins et feldspaths du mélange porcelainique. Nous parvenons ainsi à doubler la résistance spécifique des pièces crues.

Néanmoins, la porcelaine alumineuse étudiée donne lieu à une inhibition du retrait entre 1150 et 1250°C environ, et ce phénomène est exacerbé par la présence du gel alumineux et est fortement dépendant de la taille de grain de l'alumine utilisée comme dégraissant. Cet événement, qui se produit en-deçà des températures classiques de cuisson de ce type de porcelaine, pose à terme un problème de frittabilité de nos matériaux améliorés.

Une étude du frittage-réaction sur trois matériaux modèles montre que ce ralentissement brutal du retrait ne correspond nullement à un ralentissement de la densification, puisque l'élimination de la porosité se poursuit normalement dans l'intervalle de température concerné. Par contre, malgré les très nombreuses réactions coexistant dans ce domaine de température, il semble que l'on peut corréliser ce phénomène avec un accroissement de volume accompagnant une partie de la mullitisation qui se produit au sein du matériau. La différenciation observée en dilatométrie entre les trois types de pâte provient de la complexité de cette réaction de mullitisation. En effet, à ces températures de 1100-1150 à 1250°C, nous pouvons observer l'habituelle cristallisation de la mullite primaire, issue du métakaolin, mais l'adjonction de gel d'alumine corse la réaction. Dans les pâtes contenant du gel, une seconde mullitisation se produit simultanément, lorsque le liquide feldspathique, entièrement formé vers 1150-1200°C, attaque les îlots d'alumine issue du gel. Cette seconde mullitisation, dont le mécanisme ressemble beaucoup à celui de la mullitisation secondaire, pour laquelle ce sont les résidus du métakaolin qui sont attaqués par le liquide, est dénommée ici mullitisation secondaire II. La véritable mullitisation secondaire ne peut, elle, avoir lieu que lorsque le liquide parvient à pénétrer les résidus de métakaolin, au cours d'un palier de frittage aux environs de 1300°C, c'est-à-dire bien plus avant dans le cycle thermique. C'est en raison de cette mullitisation supplémentaire que le ralentissement du retrait est plus fort en présence de gel.

La différence entre les deux pâtes contenant du gel trouve son origine dans le comportement des grains d'alumine ajoutés comme dégraissant. Ceux-ci restent inertes et ne sont jamais dissous aux températures concernées par l'étude : néanmoins, ils jouent un rôle crucial. Dans le cas où le matériau contient des particules d'alumine très fines, celles-ci s'agglomèrent et

forment des obstacles à l'étalement du liquide : ces barrières viennent gêner la réaction de mullitisation secondaire II qui est donc moins étendue que dans le cas où le dégraissant alumineux est constitué de gros grains.

La conséquence principale de cette réaction annexe est la diminution de la quantité de liquide au sein du matériau ce qui a plusieurs implications. Premièrement, la dissolution des particules qui viennent normalement enrichir le liquide, comme par exemple le quartz, est ralentie, ce qui accentue ce déficit. Deuxièmement, l'élimination des pores qui se fait essentiellement par écoulement visqueux n'est pas facilitée, surtout celle des micropores.

Pour pouvoir fritter le matériau, nous avons donc choisi de pallier ce manque de liquide en diminuant légèrement le taux de gel ajouté et en modifiant la formulation via un enrichissement en fondants. Le résultat escompté est atteint avec de nouvelles pâtes porcelaines frittées en conditions industrielles et dont les propriétés finales sont nettement améliorées par rapport au matériau classique.

Conclusion Générale

L'objectif premier de ce travail était de préciser un aspect de la mullitisation resté obscur dans la plupart des études concernant cette réaction : sa relation à une phase d'inhibition du retrait, phénomène remarqué par plusieurs chercheurs ayant travaillé sur des systèmes divers, et parfois corrélé avec la mullitisation sans qu'une investigation approfondie ne vienne en préciser irréfutablement l'origine.

Pour cela, nous avons choisi de nous intéresser à deux types de matériaux parmi les nombreux systèmes conduisant à une mullitisation lors d'un cycle de frittage : ceux-ci, de nature et de complexité très différentes, étaient, d'une part un mélange de poudres d'alumine et de zircon, avec des taux de zircon variables, et d'autre part une porcelaine alumineuse. Ces deux matériaux ont fait l'objet de nombreuses études par le passé, mais dans une optique autre et sans les spécificités imposées ici par des perspectives industrielles précises : un fort excès d'alumine pour le système alumine-zircon et l'adjonction éventuelle de nanoparticules d'alumine (gel de boehmite) pour le système porcelainique.

Une méthodologie commune a été appliquée aux investigations sur ces deux systèmes, aboutissant à des résultats qui se recoupent d'un point de vue phénoménologique, chacun des deux matériaux étudiés ayant par ailleurs ses spécificités vis-à-vis du frittage et de la réactivité.

Après une mise en évidence par dilatométrie du phénomène d'inhibition du retrait, nous avons, dans les deux cas qui nous intéressent, cherché une corrélation entre retrait et densification. Cette corrélation n'est pas une réalité puisque l'élimination de la porosité n'est aucunement perturbée dans le domaine de température associé à cet accident des courbes de retrait.

Nous avons alors procédé à une étude systématique de l'évolution des phases présentes dans ces deux systèmes tout au long d'un cycle thermique anisotherme, en nous

attachant particulièrement à la description dans le domaine de température dans lequel se produit l'inhibition du retrait. Ce travail a été effectué sur des échantillons trempés en cours de cycle thermique, avec des outils comme la diffraction des rayons X et la microscopie électronique. Il conduit à une description précise de l'évolution de nos matériaux, et révèle que cette inhibition est associée à une mullitisation intense et rapide à l'issue de laquelle le retrait réaccélère. Nos investigations aboutissent à la conclusion que ce ralentissement du retrait ne peut être que causé par une dilatation volumique qui accompagne la mullitisation.

Au-delà de ces résultats généraux, notre étude nous a permis de faire apparaître ou de vérifier un certain nombre de particularités du système alumine-zircon.

Lors d'un cycle thermique anisotherme, ce type de matériaux passe par trois étapes de frittage successives. Tout d'abord, les premiers stades du frittage ont lieu en phase solide, étape au cours de laquelle le zircon est nettement inhibiteur de frittage de la matrice alumine, dont la frittabilité est à l'origine très élevée. Ensuite, dans l'intervalle 1400-1500°C débute la décomposition du zircon, avec libération de silice amorphe, qui conduit à un frittage en phase visqueuse et donc à une nette accélération du retrait : cette dernière prend fin avec la mullitisation induite par la réaction de l'alumine et de la silice libérée par le zircon. Enfin, la mullite formée n'est que transitoire et se dissout partiellement au-delà de 1542°C : le frittage a alors lieu en phase liquide. Les températures données ci-dessus sont indicatives : nous avons montré qu'elles dépendent en toute rigueur du taux de zircon présent dans le système et des paramètres du cycle thermique (rampe de montée en température, présence d'isothermes, etc...).

La cristallisation de zircone à partir de la décomposition du zircon favorise, lorsque celle-ci se situe en position intergranulaire, un ancrage des joints de grains qui prévient le grossissement exagéré jusqu'à haute température : ce phénomène, déjà observé sur d'autres matériaux, est bien sûr d'autant plus marqué que le taux de zircon est important.

Le fait que le zircon soit inhibiteur de frittage se traduit par un retard à la densification des mélanges alumine-zircon par rapport à l'alumine seule, retard qui persiste tout au long du cycle thermique.

Le système porcelainique présente également un certain nombre de spécificités, mises en évidence par notre étude.

La porcelaine alumineuse est connue pour ses multiples sources de mullitisation : mullitisation primaire, secondaire, et éventuellement tertiaire. L'adjonction de nanoparticules

alumineuses à laquelle nous avons procédé introduit une source de mullite supplémentaire. Notre travail montre que le liquide feldspathique peut dissoudre cette alumine ex-gel pour former de la mullite, le mécanisme étant certainement proche de celui de la mullitisation secondaire. Cette réaction, appelée ici mullitisation secondaire II, se produit très tôt lors d'un cycle thermique anisotherme, à des températures inférieures à la mullitisation secondaire, et c'est elle qui est à l'origine du ralentissement du retrait observé en dilatométrie.

Ce système renferme également deux éléments « perturbateurs » de réactivité. Le premier, la présence de craie, a une influence directe sur les mullitisations secondaires des deux types : en effet, toute dissolution d'alumine par le liquide localement enrichi en CaO conduit préférentiellement à la formation d'anorthite, consommant ainsi une partie de l'alumine nécessaire à ces mullitisations ; l'anorthite formée est néanmoins transitoire et se redissout à plus haute température dans le liquide feldspathique. Le second, la taille de grain du dégraissant alumineux, a un effet plus général sur la réactivité : plus le dégraissant est fin, plus ses grains sont agrégés ; ceux-ci étant initialement regroupés autour des grains primitifs de feldspath, ils se comportent alors comme de véritables barrières à tous les phénomènes induits par le liquide (étalement du liquide, élimination et coalescence des pores, mullitisations secondaires des deux types).

La cristallisation massive de mullite secondaire II conduit à un déficit en liquide au sein du matériau qui a des conséquences sur la densification, insuffisante au final par rapport à celle d'un matériau sans adjonction de gel alumineux.

Pour chacun de ces deux types de matériaux, nous avons été confrontés à un problème de frittabilité, d'origine différente dans les deux cas. Nous avons choisi de le résoudre par une méthode analogue, l'adjonction de fondants spécifiques à chacun des deux systèmes : ces modifications de formulations ont été bénéfiques du point de vue densification et abaissent les températures de fin de frittage.

Elles ont par ailleurs une influence certaine sur la réactivité. Dans le système alumine-zircon, la présence d'ajouts (MgO , CaO , TiO_2) décale les réactions vers les basses températures sans toutefois en altérer la nature et l'intensité, grâce à la formation de liquides permanents ou transitoires, et modifie le mode de stabilisation de la zircone quadratique. Dans le système porcelainique, le rapport anorthite/mullite est accru par la présence de CaO en grande quantité, apporté par l'adjonction de wollastonite, et par la diminution du taux de gel alumineux.

L'ensemble de nos investigations et la connaissance du frittage-réaction dans les systèmes étudiés qui en découle ont permis la mise au point de matériaux intéressants pour l'industriel. Les composites alumine-mullite-zircone présentent des propriétés diélectriques tout à fait satisfaisantes et comparables à celle de l'alumine pure, après traitement thermique à température plus modérée. Les porcelaines alumineuses avec adjonction de nanoparticules d'alumine, frittées à 1300°C, voient leur résistance à cru et leurs propriétés thermomécaniques post-frittage nettement accrues par rapport à celles d'une porcelaine alumineuse classique.

Références bibliographiques

- [AKS91] **I.A. AKSAY, D.M. DABBS, M. SARIKAYA**
Mullite for Structural, Electronic and Optical Applications
J. Am. Ceram. Soc., 74[10], 2343-2358, 1991
- [BER93] Chimie-Physique du Frittage (Dir. D. BERNACHE-ASSOLANT)
FORCERAM
Hermès, 1993
- [BOC01] Mécanique et Ingénierie des Matériaux – Matériaux et Processus Céramiques
(Dir. P. BOCH)
Hermès Science Europe Ltd, 2001
- [BOC91] **P. BOCH, T. CHARTIER**
Tape Casting and Properties of Mullite and Zirconia-Mullite Ceramics
J. Am. Ceram. Soc., 74[10], 2448-2452, 1991
- [BRI59] **G.W. BRINDLEY, M. NAKAHIRA**
The Kaolinite-Mullite Reaction series:
I, A Survey of Outstanding Problems
II, Metakaolin
III, The High-Temperature Phases
J. Am. Ceram. Soc., 42[7], 311-324, 1959
- [BRO85] **I.W.M. BROWN, K.J.D. MacKENZIE, M.E. BOWDEN, R.H. MEINHOLD**
Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated
by ^{29}Si and ^{27}Al Solid-State Nuclear Magnetic Resonance: II, High Temperature
Transformations of Metakaolinite
J. Am. Ceram. Soc., 68[6], 298-301, 1985
- [CAR94] **J. CARTER, B.H. O'CONNOR**
Use of Reaction-Sintering in the Microstructural Design of Zirconia-Dispersed
Alumina Matrix Ceramics
Int. Ceram. Monogr., 1[1], 148-153, 1994
- [CAR98] **W.M. CARTY, U. SENAPATI**
Porcelain – Raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical
Behavior
J. Am. Ceram. Soc., 81[1], 3-20, 1998
- [CHA91] **A.K. CHAKRAVORTY, D.K. GHOSH**
Kaolinite-Mullite Reaction Series : the Development and Significance of a
Binary Aluminosilicate Phase
J. Am. Ceram. Soc., 74[6], 1401-1406, 1991

- [CHA94] C.F. CHAN, Y.C. KO**
Effect of Rare-Earth Oxide Concentrate on Reaction, Densification and Slag Resistance of Al₂O₃-SiO₂ Ceramic Refractories
Ceram. Int., 20, 31-37, 1994
- [CHE00a] C.Y. CHEN, G.S. LAN, W.H. TUAN**
Microstructural Evolution of Mullite During the Sintering of Kaolin Powder Compacts
Ceram. Int., 26, 715-720, 2000
- [CHE00b] C.Y. CHEN, G.S. LAN, W.H. TUAN**
Preparation of Mullite by the Reaction-Sintering of Kaolinite and Alumina
J. Eur. Ceram. Soc., 20, 2519-2525, 2000
- [CHE73] J.H. CHESTERS**
Refractories : Production and Properties
ISI (the Iron and Steel Institute), 1973
- [ENG91]** Engineered Materials Handbook, Vol.4: Ceramics and Glasses
ASM International, 1991
- [GER96] R.M. GERMAN**
Sintering Theory and Practice (Chap.6 – Liquid Phase Sintering)
John Wiley & Sons inc., 1996
- [GIL00] O. GILLIA**
Modélisation Phénoménologique du Comportement des Matériaux Frittants et Simulation Numérique du Frittage Industriel de Carbure Cémenté et d'Alumine
Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble, 2000
- [HOL89] M. HOLMSTROM, T. CHARTIER, J.L. BESSON, P. BOCH**
Influence of ZrO₂ on the Preparation and Properties of Tape-Cast, Laminated, ZrO₂-Mullite Composites
Proceedings of the 1st ECERS, Vol.1: Processing of Ceramics, 299-303, Elsevier Science Publishers Ltd (ed. G. De With, R.A. Terpstra et R. Metselaar), 1989
- [HYA90] M.J. HYATT, N.P. BANSAL**
Phase Transformations in Xerogels of Mullite Composition
J. Mater. Sci., 25, 2815-2821, 1990
- [IQB00] Y. IQBAL, W.E. LEE**
Microstructural Evolution of Triaxial Porcelain
J. Am. Ceram. Soc., 83[12], 3121-3127, 2000
- [IQB99] Y. IQBAL, W.E. LEE**
Fired Porcelain Microstructures Revisited
J. Am. Ceram. Soc., 82[12], 3584-3590, 1999

- [JOH82] S.M. JOHNSON, J.A. PASK, J.S. MOYA**
Influence of Impurities on High-Temperature Reactions of Kaolinite
J. Am. Ceram. Soc., 65[1], 31-35, 1982
- [JOU84] C.A. JOUENNE**
Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux
Editions Septima, 1984
- [KLE01] H.J. KLEEBE, F. SIEGELIN, T. STRAUBINGER, G. ZIEGLER**
Conversion of Al₂O₃-SiO₂ Powder Mixtures to 3:2 Mullite Following the Stable or Metastable Phase Diagram
J. Eur. Ceram. Soc., 21, 2521-2533, 2001
- [KLU87] F.J. KLUG, S. PROCHAZKA, R.H. DOREMUS**
Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region
J. Am. Ceram. Soc., 70[10], 750-759, 1987
- [LEE01] W.E. LEE, Y. IQBAL**
Influence of Mixing on Mullite Formation in Porcelain
J. Eur. Ceram. Soc., 21, 2583-2586, 2001
- [LEE94] W.E. LEE, W.M. RAINFORTH**
Ceramic Microstructures : Property Control by Processing
Chapman & Hall, 1994
- [LEE99] S. LEE, Y.J. KIM, H.S. MOON**
Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope
J. Am. Ceram. Soc., 82[10], 2841-2848, 1999
- [LER85] A. LERICHE, M. VIVEY, F. CAMBIER**
Preparation of Mullite-Zirconia Ceramics by Reaction Sintering: Study of their Thermomechanical Properties
Contract number SUT-116-B, EEC research programme in the materials sector-substitution and materials technologies and ceramics 1982-1985
- [LER86] A. LERICHE, F. CAMBIER, R.J. BROOK**
Study of Some Factors Influencing the Microstructural Development of Mullite-Zirconia Composites Obtained by Reaction Sintering
Special Ceramics 8, British ceramic proceedings n°37, 167-177, Institute of Ceramics Shelton (ed. S.P. Hewlett et D. Taylor), Stoke-on-Trent (U.K.), 1986
- [LER88] A. LERICHE, M. DELETTER, F. CAMBIER**
Relations among Microstructure and Mechanical Properties in Reaction-Sintered Mullite-Zirconia Composites
Advances in Ceramics, vol.24: Science and Technology of zirconia III, 1083-1089, The American Ceramic Society Inc., 1988

- [LER92] A. LERICHE, P. DESCAMPS, F. CAMBIER**
Frittage Réaction et Applications aux Composites à Dispersoïdes
FORCERAM (Céramiques Composites à Particules, Cas du Frittage-Réaction),
9-38, Editions Septima, 1992
- [LEV64] E.M. LEVIN, C.R. ROBBINS, H.F. McMURDIE**
Phase Diagrams for Ceramists
The American Ceramic Society Inc., 1964 (1st ed.)
- [LI90] D.X. LI, W.J. THOMSON**
Kinetic Mechanisms for Mullite Formation from Sol-Gel Precursors
J. Mater. Res., 5[9], 1963-1969, 1990
- [LI91] D.X. LI, W.J. THOMSON**
Mullite Formation from Nonstoichiometric Diphasic Precursors
J. Am. Ceram. Soc., 74[10], 2382-2387, 1991
- [LIE99] J. LIEBAULT**
Comportement d'Alumines Face à l'Injection de Charges. Relation
Microstructure - Claquage Diélectrique - Mesure des Charges d'Influence
(Méthode SEMM)
Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne n° 206TD, 1999
- [LIU94a] K.C. LIU, G. THOMAS, A. CABALLERO, J.S. MOYA, S. De AZA**
Mullite Formation in Kaolinite- α -Alumina
Acta Metall. Mater., 42[2], 489-495, 1994
- [LIU94b] K.C. LIU, G. THOMAS, A. CABALLERO, J.S. MOYA, S. De AZA**
Time-Temperature-Transformation Curves for Kaolinite- α -Alumina
J. Am. Ceram. Soc., 77[6], 1545-1552, 1994
- [LOW88] I.M. LOW, R. McPHERSON**
Compositional and Structural Developments in the Formation of Gel-Derived
Mullites
Mater. Sci. Forum, 34-36, 827-831, 1988
- [MEL85] M.F. MELO, J.S. MOYA, P. PENA, S. De AZA**
Multicomponent Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering –
Part 3: System ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2
J. Mater. Sci., 20, 2711-2718, 1985
- [MEL89] M.F. MELO, M.O. FIGUEIREDO**
Behaviour of Titanium in Mullite-Zirconia Composites
Materials Science and Engineering, A109, 61-68, 1989
- [MEY03] X. MEYZA**
Thèse Ecole Doctorale de Saint-Etienne, soutenance début 2003

- [MIR85] P. MIRANZO, P. PENA, J.S. MOYA, S. De AZA**
Multicomponent Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering –
Part 2: System ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO
J. Mater. Sci., 20, 2702-2710, 1985
- [MOY84] J.S. MOYA, M.I. OSENDI**
Microstructure and Mechanical Properties of Mullite/ ZrO_2 Composites
J. Mater. Sci., 19, 2909-2914, 1984
- [OBA88] S. OBADIA, D. BROUSSAUD**
Microstructural Developments in Al_2O_3 - SiO_2 Sintered Ceramics for High
Temperature Application
Sci. Ceram., 14, 431-436, 1988
- [OKA86] K. OKADA, N. OTSUKA, J. OSSAKA**
Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal
Sequence
J. Am. Ceram. Soc., 69[10], C251-C253, 1986
- [OKA88] K. OKADA, N. OTSUKA**
Chemical Composition Change of Mullite During Formation Process
Sci. Ceram., 14, 497-502, 1988
- [ORA85] G. ORANGE, G. FANTOZZI, F. CAMBIER, C. LEBLUD, M.R. ANSEAU,
A. LERICHE**
High-Temperature Mechanical Properties of Reaction-Sintered Mullite-Zirconia
and Mullite-Alumina-Zirconia Composites
J. Mater. Sci., 20, 2533-2540, 1985
- [OWA88] I.O. OWATE, R. FREER**
The Dielectric Breakdown of Alpha Alumina Ceramic at Room Temperature
Sci. Ceram., 14, 1013-1018, 1988
- [OWA90] I.O. OWATE, R. FREER**
The Electrical Properties of Some Cordierite Glass Ceramics in the System MgO -
 Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2
J. Mater. Sci., 25, 5291-5297, 1990
- [PAS87] J.A. PASK, X.W. ZHANG, A.P. TOMSIA, B.E. YOLDAS**
Effect of Sol-Gel Mixing on Mullite Microstructure and Phase Equilibria in the
 α - Al_2O_3 - SiO_2 System
J. Am. Ceram. Soc., 70[10], 704-707, 1987
- [PAS90] J.A. PASK**
Critical Review of Phase Equilibria in the Al_2O_3 - SiO_2 System
Ceramic Transactions, Vol.6: Mullite and Mullite Matrix composites, 1-13,
American Ceramic Society (Ed. S. Somiya, R.F. Davis et J.A. Pask), 1990

- [PAS91] J.A. PASK, A.P. TOMSIA**
Formation of Mullite from Sol-Gel Mixtures and Kaolinite
J. Am. Ceram. Soc., 74[10], 2367-2373, 1991
- [PAS96] J.A. PASK**
Importance of Starting Materials on Reactions and Phase Equilibria in the Al₂O₃-SiO₂ System
J. Eur. Ceram. Soc., 16, 101-108, 1996
- [PEN85] P. PENA, P. MIRANZO, J.S. MOYA, S. De AZA**
Multicomponent Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering – Part 1: ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-CaO system
J. Mater. Sci., 20, 2011-2022, 1985
- [PRO83] S. PROCHAZKA, J.S. WALLACE, N. CLAUSSEN**
Microstructure of Sintered Mullite-Zirconia Composites
J. Am. Ceram. Soc., 66[8], C125-C127, 1983
- [RAN82] A. RANA, O. AIKO, J.A. PASK**
Sintering of α -Al₂O₃/Quartz and Al₂O₃/Cristobalite Related to the Mullite Formation
Ceram. Int., 8, 151-156, 1982
- [RIG] J. RIGAUD**
La Céramique de A à Z
Editions Septima
- [RIN86] J.M. RINCON, J.S. MOYA, M.F. De MELO**
Microstructural Study of Toughened ZrO₂/Mullite Ceramic Composites Obtained by Reaction Sintering with TiO₂ Additions
Br. Ceram. Trans. J., 85, 201-206, 1986
- [RIN87] J.M. RINCON, T.R. DINGER, G. THOMAS, J.S. MOYA, M.I. OSENDI**
Microstructure of Mullite/ZrO₂ and Mullite/Al₂O₃/ZrO₂ Tough Ceramic Composites
Acta metall., 35[5], 1175-1179, 1987
- [SAI00] M.A. SAINZ, F.J. SERRANO, J.M. AMIGO, J. BASTIDA, A. CABALLERO**
XRD Microstructural Analysis of Mullites Obtained from Kaolinite-Alumina Mixtures
J. Eur. Ceram. Soc., 20, 403-412, 2000
- [SAN88] J. SANZ, A. MADANI, J.M. SERRATOSA, J.S. MOYA, S. De AZA**
Aluminum-27 and Silicon-29 Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Kaolinite-Mullite Transformation
J. Am. Ceram. Soc., 71[10], C418-C421, 1988

- [SAR94] **B. SARUHAN, U. VOß, H. SCHNEIDER**
Solid-Solution Range of Mullite up to 1800°C and Microstructural Development of Ceramics
J. Mater. Sci., 29, 3261-3268, 1994
- [SAR96] **B. SARUHAN, W. ALBERS, H. SCHNEIDER, W.A. KAYSSER**
Reaction and Sintering Mechanisms of Mullite in the Systems Cristobalite/ α - Al_2O_3 and Amorphous $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
J. Eur. Ceram. Soc., 16, 1075-1081, 1996
- [SCH94] **M. SCHMUCKER, W. ALBERS, H. SCHNEIDER**
Mullite Formation by Reaction Sintering of Quartz and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – A TEM Study
J. Eur. Ceram. Soc., 14, 511-515, 1994
- [SON87] **B. SONUPARLAK, M. SARIKAYA, I.A. AKSAY**
Spinel Phase Formation During the 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-Mullite Reaction Series
J. Am. Ceram. Soc., 70[11], 837-842, 1987
- [SRI88] **K. SRIKRISHNA, G. THOMAS, J.S. MOYA**
Sintering Additives for Mullite/Zirconia Composites
Advances in Ceramics, vol.24: Science and Technology of zirconia III, 277-286, The American Ceramic Society Inc., 1988
- [SRI90] **K. SRIKRISHNA, G. THOMAS, R. MARTINEZ, M.P. CORRAL, S. De AZA, J.S. MOYA**
Kaolinite-Mullite Reaction Series: a TEM Study
J. Mater. Sci., 25, 607-612, 1990
- [SUN91] **S. SUNDARESAN, I.A. AKSAY**
Mullitisation of Diphasic Aluminosilicate Gels
J. Am. Ceram. Soc., 74[10], 2388-2392, 1991
- [VAL95] **F. VALDIVIESO**
Etude de la Dispersion par Voie Aqueuse ou Organique de Mélanges de Céramiques Oxydes ou Non Oxydes : Influence de la Morphologie des Grains
Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne n° 123TD, 1995
- [WAN92] **J. WANG, R. PIRAMOON, C.B. PONTON, P.M. MARQUIS**
Fabrication and Microstructure-Property Relationships in the Transiently/Reaction Sintered Mullite Composites
Proc. Eur. Conf. Adv. Mater. Processes (2nd), 2, 287-299, 1992
- [WAN96] **K. WANG, M.D. SACKS**
Mullite Formation by Endothermic Reaction of α -Alumina/Silica Microcomposite Particles
J. Am. Ceram. Soc., 79[1], 12-16, 1996

- [WEI88] W.C. WEI, J.W. HALLORAN**
Phase Transformation of Diphasic Aluminosilicate Gels
J. Am. Ceram. Soc., 71[3], 166-172, 1988
- [YAR01] V. YAROSHENKO, D.S. WILKINSON**
Sintering and Microstructure Modification of Mullite/Zirconia Composites
Derived from Silica-Coated Alumina Powders
J. Am. Ceram. Soc., 84[4], 850-858, 2001
- [YU00] J. YU, J.L. SHI, Q.M. YUAN, Z.F. YANG, Y.R. CHEN**
Effect of Composition on the Sintering and Microstructure of Diphasic Mullite
Gels
Ceram. Int., 26, 255-263, 2000
- [ZHO88] W.C. ZHOU, L.T. ZHANG, H.Z. FU**
Modification of the Hydrofluoric Acid Leaching Technique : I, Corundum-
Mullite-Glassy Phase Materials
J. Am. Ceram. Soc., 71 [5], 395-398, 1988

Annexe 1

Quantification des phases

Notre méthode s'appuie sur des techniques classiques dont la combinaison permet une quantification précise sans disposer d'échantillons étalons dont la composition en phases est connue.

La première partie de cet annexe est consacrée à une description de notre méthode dans le cas général. La seconde partie décrit les ajustements spécifiques nécessités par nos matériaux.

I. PRINCIPE DE NOTRE METHODE DE QUANTIFICATION

I.1. PREMIERE ETAPE : LES PHASES CRISTALLINES

Grâce aux spectres de diffraction des rayons X, nous pouvons calculer la part de chaque phase cristalline vis-à-vis de l'ensemble des phases cristallisées.

I.1.1. Protocole expérimental

L'analyse se fait en $\theta/2\theta$ avec de longs temps de pose (100 secondes) afin d'avoir une précision optimale sur les mesures. L'appareil utilisé est un diffractomètre Philips D5000 avec anticathode de cuivre. Le domaine angulaire choisi s'étend de 15 à 45° avec un pas de 0,08° (en 2 θ) : ce choix dépend des positions des pics utilisés pour la quantification.

Pour effectuer la quantification, il faut choisir des pics à la fois isolés et suffisamment intenses pour chacune des phases à mesurer. Ceci n'est pas évident dans notre cas, car les phases présentes dans nos matériaux ont leurs pics principaux dans un domaine angulaire très restreint et il arrive que ceux-ci se chevauchent. Notre choix s'est porté pour :

- l'alumine- α sur les pics (110), (006) et (113) (situés respectivement à 37,77°/41,68°/43,35° avec anticathode de Cu)
- la mullite sur les pics (220) et (121) (à 33,18°/40,85°)
- le quartz sur le pic (100) (à 20,86°)
- l'anorthite sur la série de pics suivante (qui s'étend de 27,35° à 28,95°)

(2 $\bar{2}$ 0), (1 3 1), (1 3 $\bar{3}$), (2 2 $\bar{3}$), (0 4 0), (2 0 $\bar{4}$), (2 $\bar{2}$ $\bar{3}$), (0 0 4), (2 0 1), (1 2 $\bar{4}$), (0 4 $\bar{1}$), (0 1 $\bar{4}$), (2 $\bar{1}$ 1), (1 0 3), (0 3 $\bar{3}$), (2 1 $\bar{4}$), (2 2 0), (1 $\bar{1}$ 3), (1 $\bar{3}$ $\bar{3}$) et (2 $\bar{1}$ $\bar{4}$)

Ces pics choisis, il ne reste plus qu'à en mesurer l'intensité et effectuer les calculs.

I.1.2. Calculs

On peut exprimer l'intensité du pic ($h k l$) de la phase a comme suit :

$$I_a^{hkl} = K i_a^{hkl} S \frac{V_a}{2\mu\rho}$$

où K est une constante dépendant entre-autres de l'intensité et de la longueur d'onde du faisceau X incident, S est la section de ce faisceau X , $\mu\rho$ est le coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon, V_a la fraction volumique de la phase a et i_a^{hkl} est un facteur relatif à la phase et au pic considérés.

Les valeurs i_a^{hkl} peuvent se calculer pour chacune des phases à caractériser et chacun des pics associés choisis : elles correspondent en fait à l'intensité théorique de ces pics et servent donc à « normaliser » la mesure expérimentale. Elles intègrent un facteur structural ce qui implique pour les calculer de connaître la position de tous les atomes dans la maille de la phase a . A partir de cela, le logiciel CaRIne Crystallography 3.1 construit le diffractogramme théorique donné par cette phase sous le rayonnement choisi (ici, anticathode de Cu) et les i_a^{hkl} associées à chacun des pics calculés.

Ces valeurs i_a^{hkl} connues, l'essentiel du travail est fait car K , S et $\mu\rho$ sont des constantes et chacun des I_a^{hkl} est mesurable sur le diffractogramme expérimental (il s'agit de l'aire du pic ($h k l$) pour la phase a). La fraction volumique de la phase a parmi l'ensemble des phases cristallines contenues dans l'échantillon est alors :

$$V_a = (I_a^{hkl} / i_a^{hkl}) / \left(\sum_y (I_y / i_y) \right)$$

I.2. DEUXIEME ETAPE : LE VERRE

Pour quantifier la part de chaque phase dans l'ensemble du matériau, il nous manque la grandeur complémentaire, c'est-à-dire la quantité de verre. Pour l'estimer, nous avons choisi d'utiliser une technique couramment référencée dans la littérature qui s'appuie sur la dissolution sélective du verre en milieu acide [ZHO88]. Le protocole est le suivant :

- broyage complet (on doit obtenir une poudre) de l'échantillon passé en diffraction lors de la première étape
- pesée de 1g de poudre dans un récipient en plastique (ou teflon)
- ajout d'une solution de HF à 20% (10 ml) et agitation
- conservation du mélange pendant 5h à l'ambiante avec agitation toutes les demi-heures environ
- filtrage (filtre papier le plus fin possible)
- rinçage progressif : trois rinçages par HF à 5% puis un ou plusieurs rinçage(s) final(aux) à l'eau distillée jusqu'à ce que le résidu soit à pH neutre
- combustion du filtre dans un creuset (environ 2h à 900°C)
- récupération et pesée du résidu

La fraction massique du verre dans l'échantillon initial est alors donnée par le calcul suivant :

$$M_{\text{verre}} = \frac{M_{\text{initiale}} - M_{\text{résidu}}}{M_{\text{initiale}}}$$

I.3. TROISIEME ETAPE : LE CALCUL FINAL

Nous connaissons la fraction massique de verre et de phases cristallines dans l'ensemble de l'échantillon ainsi que la fraction volumique de chacune des phases cristallines par rapport au volume cristallin total. Les calculs qui suivent vont permettre de déterminer les fractions massiques de chacune des phases (verre inclus) dans l'ensemble de l'échantillon.

I.3.1. Calcul de la fraction massique de phases cristallines

$$M_{cristaux}=1-M_{verre}$$

I.3.2. Calcul de la fraction massique de chaque phase cristalline

Nous connaissons la fraction volumique V_a de chaque phase cristalline a par rapport à l'ensemble du volume cristallin. La fraction massique de ces phases dans l'ensemble de l'échantillon s'écrit alors :

$$M_a = \frac{M_{cristaux} d_a V_a}{\sum_i d_i V_i}, \text{ où } d_a \text{ est la masse volumique de la phase } a.$$

La quantification est alors terminée. Notons tout de même qu'il peut subsister un doute sur la masse volumique de la mullite, puisque celle-ci dépend de la stoechiométrie de cette phase, détail que nous ne connaissons pas dans notre étude : ceci peut altérer la précision des résultats, qui seront arrondis au pourcent près. Nous avons choisi pour nos calculs les masses volumiques suivantes (en g.cm^{-3}) :

Alumine	3,987
Mullite	3,26
Quartz	2,635
Anorthite	2,748

II. REMARQUES SUR LES PARTICULARITES DE NOS MATERIAUX

La méthode de dissolution de Zhou et coll. est habituellement utilisée sur des produits frittés exempts de nanocristaux : il n'y a donc pas de risque de dissoudre en plus du verre quelque cristal que ce soit (hormis éventuellement une partie de la mullite, pour laquelle une méthode corrective est donnée dans la publication). Considérant que, dans notre cas, ce risque existe, nous avons procédé à une étape de vérification du résidu après dissolution (entre les étapes 2 et 3). Elle consiste en une analyse des résidus par diffraction des rayons X, suivie d'une comparaison des diffractogrammes obtenus avec ceux de l'échantillon initial (avant dissolution, cf. I.1). Cette étape est nécessaire pour vérifier que seul le verre a été dissous, afin de ne pas faire d'erreur dans la suite du calcul.

En général, seule l'alumine- α était encore détectable aux rayons X. Ceci signifie que les conditions expérimentales étaient trop sévères pour épargner les autres phases cristallines, dissoutes en raison de leur très petite taille : néanmoins, il semble que de telles conditions soient nécessaires pour éliminer tout le verre. Nous avons donc choisi, pour le traitement des résultats, de considérer que le résidu pesé n'était constitué que d'alumine- α , et que celle-ci représentait l'ensemble de l'alumine- α détectée aux rayons X lors de la première étape du protocole expérimental (quantification des phases cristallines), sa dissolution par une solution de HF à 20% nous paraissant peu probable. Cette hypothèse permet ensuite de mener le calcul de quantification dans son intégralité.

Dans quelques rares cas (échantillons optimisés PG2, PGG2 et PFG2), le résidu contenait de l'alumine et de la mullite, cette dernière ayant pu croître lors du palier de frittage.

Nous avons alors quantifié les proportions volumiques de ces deux phases dans le résidu (de la même façon que lors de la première étape de ce protocole : cf. les calculs des V_a dans le paragraphe I.1), puis nous avons, comme au paragraphe ci-dessus, considéré que l'alumine- α mesurée ici correspondait à celle détectée initialement dans l'échantillon avant dissolution. Cette hypothèse est là aussi suffisante pour conduire le calcul de quantification à son terme.

Nous donnons ci-dessous le détail des calculs pour les deux cas particuliers décrits dans les lignes qui précèdent (le protocole expérimental et les premiers calculs (paragraphe I.1.2) restent les mêmes).

II.1. CAS OU L'ALUMINE SEULE EST DETECTEE DANS LE RESIDU

L'hypothèse de départ est que cette alumine est exactement l'alumine détectée avant dissolution.

II.1.1. Calcul de la fraction massique d'alumine dans l'échantillon

La fraction massique d'alumine dans l'ensemble de l'échantillon est alors :

$$M_{\text{alumine}} = 1 - \frac{M_{\text{initiale}} - M_{\text{résidu}}}{M_{\text{initiale}}}$$

(Rem : attention, cette fois on ne peut pas écrire $M_{\text{verre}} = \frac{M_{\text{initiale}} - M_{\text{résidu}}}{M_{\text{initiale}}}$!)

II.1.2. Calcul du volume cristallin

Comme nous connaissons la fraction volumique d'alumine dans le volume cristallin V_{alumine} , nous pouvons remonter au volume cristallin.

$$Vol_{\text{cristaux}} = \frac{M_{\text{alumine}}}{d_{\text{alumine}} V_{\text{alumine}}}$$

II.1.3. Calcul de la fraction massique de chaque phase a dans l'échantillon

$$M_a = d_a V_a Vol_{\text{cristaux}}$$

II.1.4. Calcul de la fraction massique de verre dans l'échantillon

La fraction massique de verre ne peut cette fois être calculée qu'en dernier :

$$M_{\text{verre}} = 1 - \sum_i M_i$$

II.2. CAS OU L'ALUMINE ET LA MULLITE SONT DETECTEES DANS LE RESIDU

II.2.1. Quantification de l'alumine et de la mullite dans le résidu

En procédant comme à la partie I.1 avec le diffractogramme du résidu, on obtient deux nouvelles données, $V_{\text{alumine}}^{\text{résidu}}$ et $V_{\text{mullite}}^{\text{résidu}}$, respectivement fractions volumiques d'alumine et de mullite dans le résidu.

L'hypothèse de départ est ensuite que $V_{\text{alumine}}^{\text{résidu}}$ représente la totalité de l'alumine détectée avant dissolution, et le calcul se déroule sur le modèle de celui du paragraphe II.1.

II.2.2. Calcul de la fraction massique d'alumine dans l'échantillon

$$M_{\text{alumine}} = V_{\text{alumine}}^{\text{résidu}} \left(1 - \frac{M_{\text{initiale}} - M_{\text{résidu}}}{M_{\text{initiale}}} \right)$$

II.2.3. Calcul du volume cristallin

$$Vol_{cristaux} = \frac{M_{alumine}}{d_{alumine} V_{alumine}}$$

II.2.4. Calcul de la fraction massique de chaque phase a dans l'échantillon

$$M_a = d_a V_a Vol_{cristaux}$$

(Rem : que la mullite détectée dans le résidu représente tout ou partie de la mullite détectée avant dissolution n'a aucune importance pour notre calcul)

II.2.5. Calcul de la fraction massique de verre dans l'échantillon

$$M_{verre} = 1 - \sum_i M_i$$

Annexe 2

Préparation des lames minces

Notre protocole se déroule en quatre grandes étapes, toutes très délicates du fait que la fermeture de la pâte n'a pas encore eu lieu dans les échantillons utilisés (trempes depuis 1200 et 1250°C). Il faut préparer dès la première étape un très grand nombre de « futures » lames pour avoir une chance d'en avoir une suffisamment intègre et mince pour être observable au final.

I. PREMIERE ETAPE : LE DECOUPAGE

L'échantillon est au départ un pion de 10 à 12 mm de hauteur et 6 à 7 mm de diamètre, brut de trempe. Il faut commencer par le découper entièrement en tranches à l'aide d'une scie à fil diamanté. Les tranches doivent être les plus fines possibles. Ceci dépend bien sûr de l'épaisseur du fil, mais aussi et surtout de l'épaisseur critique en-deçà de laquelle la tranche en cours de découpe se rompt : sa résistance mécanique est très faible car elle est très poreuse. Pour indication, avec un fil de 400 μm , nos tranches faisaient entre 400 et 600 μm d'épaisseur : nous avons donc 10 à 15 tranches par échantillon, ce qui pouvait être insuffisant pour aboutir à une lame mince correcte et nécessiter la fabrication d'autres échantillons.

Ceci fait, il est préférable pour toute manipulation d'abandonner les mains pour une pince brucelle.

II. DEUXIEME ETAPE : LE CAROTTAGE

Nos pré-lames font 6 à 7 mm de diamètre : il faut réduire celui-ci à 3 mm pour que les lames terminées s'adaptent au porte-échantillon du MET. Pour cela, nous collons les pré-lames bien à plat sur une plaque en métal, avec de la cire : le mieux est qu'elles soient recouvertes par la cire, intégralement enrobées. Ensuite, il suffit de faire des carottes à l'aide d'un outil diamanté de 3 mm de diamètre monté sur une perceuse à colonne (préférer l'utilisation de la perceuse en mode manuel et descendre l'outil très délicatement). Le décollage se fait ensuite sur une plaque chauffante, comme le collage : il est inutile de nettoyer les pré-lames obtenues des éventuels résidus de cire.

III. TROISIEME ETAPE : LE POLISSAGE

Cette étape est de loin la plus délicate. Il faut tout d'abord coller la pré-lame sur la plaque porte-échantillon d'un tripode (utiliser une simple colle forte qui fonde facilement sur une plaque chauffante). Puis, le tripode doit être employé comme simple support de polissage, à plat (surtout pas de polissage en position oblique). Le polissage se fait manuellement, sans appuyer, le poids du tripode suffit car la pré-lame s'effrite très facilement, en progressant très lentement en épaisseur, par tranches de 10-20 μm maximum, et à sec, sous peine d'assister à la réduction en bouillie de la pré-lame. Il faut contrôler très régulièrement l'épaisseur et penser à polir les deux faces : s'arrêter à une épaisseur de 80-100 μm est suffisant, descendre en-deçà est très risqué.

Arrivé à ce stade, il vaut mieux utiliser un petit dispositif à aspiration buccale pour manipuler les pré-lames.

IV. QUATRIEME ETAPE : L'AMINCISSEMENT FINAL

Celui-ci se fait à l'aide d'un amincisseur ionique : nous avons utilisé l'ION TECH 700, à double-canon, avec un flux d'argon. Il faut commencer l'amincissement avec un angle d'incidence assez important (20° environ) pendant 3 à 6 heures : le temps nécessaire diffère d'une lame à une autre et est ajusté par expérience. Par la suite, il faut basculer les canons sur un angle plus rasant (de l'ordre de 12 à 15°) et prolonger le bombardement jusqu'à l'apparition d'un trou. La lame est alors terminée et ne nécessite plus qu'un fin dépôt de carbone en surface pour être observable.

Résumé

Certaines des nombreuses études sur la mullitisation associent celle-ci à un ralentissement du retrait. Les interprétations de ce phénomène, visible en dilatométrie au cours du frittage, restent toutefois relativement obscures car il n'a jamais fait l'objet d'une étude approfondie. Ce travail a donc pour objectif de préciser cette relation entre mullitisation et inhibition du retrait à travers l'étude de deux systèmes très différents : un mélange de poudres d'alumine et de zircon à fort excès d'alumine, avec des taux de zircon variables, et une porcelaine alumineuse contenant des nanoparticules d'alumine (gel de boehmite).

Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique de la réaction de mullitisation dans les nombreux systèmes où elle a lieu. Les deux suivants, dédiés chacun à l'un des deux matériaux étudiés, suivent une méthodologie d'investigation similaire, reposant sur une description systématique et anisotherme de l'évolution de la porosité et des phases présentes, particulièrement dans le domaine de température dans lequel se produit l'inhibition du retrait. L'étude révèle que cette inhibition est associée à une mullitisation intense et rapide, à l'issue de laquelle le retrait réaccélère, et aboutit à la conclusion qu'elle ne peut être que causée par une dilatation volumique accompagnant la mullitisation.

Au-delà de ce résultat général commun, des spécificités inhérentes à chaque matériau ont été mises en évidence, notamment l'influence cruciale sur la réactivité et le frittage de certains facteurs comme l'emploi d'ajouts oxydes pour le système alumine-zircon et la présence de particules nanométriques d'alumine ainsi que la granulométrie du dégraissant alumineux pour le système porcelainique.

Enfin, d'un point de vue strictement matériau, cette étude de la réactivité et du frittage a permis de remédier aux problèmes de frittage dans ces deux systèmes et de mettre au point des composites alumine-mullite-zircone présentant des propriétés diélectriques comparables à celles de l'alumine pure et des porcelaines alumineuses « spéciales » dont la résistance à cru et les propriétés thermomécaniques post-frittage sont nettement accrues par rapport à celles d'une porcelaine alumineuse classique.

Mots-clés : Mullitisation, Alumine, Zircon, Porcelaine alumineuse, Frittage-réaction, Retrait, Densification, Nanoparticules, Fondants, Propriétés thermomécaniques, Propriétés diélectriques, Résistance à cru.