

PLAN DE COURS:

Elaboration et caractérisation des matériaux céramiques

Rédigé par:
YOUNES R.

Université Abderrahmane Mira-Béjaia

Faculté de Technologie

Département de Génie Mécanique

Master 2 : Matériaux pour Ingénierie Mécanique

Unité d'enseignement: UEF 2.1.2

**Intitulée du module : Propriétés physiques et mécaniques des
Céramiques**

Objectifs de l'enseignement:

Cet enseignement permet à l'étudiant l'assimilation des techniques d'élaboration et de caractérisation mécaniques et physiques céramiques techniques utilisés dans l'industrie. Il lui permet également la compréhension des techniques d'élaboration des bimatériaux de types céramique-métal et de leurs mécanismes d'adhésion. Il donne les connaissances nécessaires sur l'importance de ces matériaux dans les performances économiques et techniques et de lui permettre être en mesure d'analyser et de comprendre les différents choix de céramiques en fonction de leurs mise en service.

Connaissances préalables recommandées:

Résistance des matériaux, Elasticité, Techniques expérimentales

Visées d'apprentissage

La compétence visée par ce cours, dans son ensemble, est « d'être capable de concevoir, d'analyser et d'implémenter un système théorique en relation avec état de surface pour le choix des outils à utiliser est très important pour le but de répondre aux exigences d'un commanditaire ».

En termes de connaissances, à vous apprendre les notions transcription du fonctionnement d'un tribologique donné.

En termes de savoir-faire,

) à vous entraîner à analysé et expertise un facies de rupture pour la conception des circuits tribologique réels.

-) Vous orienter vers la phase d'implémentation de vos model explicative de maintenance en vous adaptant à l'utilisation du matériels

En termes de savoir-être, vous sensibiliser au respect des exigences d'un

-) commanditaire (spécificités du système, contraintes de fonctionnement, ...).

Objectifs généraux

-) Identifier les paramètres microstructuraux des états de surface ;
-) Choisir une structure donnée pour répondre à une exigence industrielle donnée.

Objectifs spécifiques

Au terme de ce cours, l'apprenant sera en mesure de :

-) Définir les types de céramiques rugosité;
-) Définir les conditions de certains paramètres de surface ;
-) Préparer et utilise les théories de déformation élastoplastique des ceramique en mode fluage ;

Connaissances préalables recommandées:

Résistance des matériaux, Elasticité, Techniques expérimentales,

Contenu de la matière :

- 1- Céramiques structurales et fonctionnelles.(3semaines)
- 2- Propriétés des céramiques techniques. (3semaines)
- 3- Grandes classes de matériaux céramiques: alumines, aluminosilicates, oxydes, carbures de silicium, nitrures de silicium, autres céramiques, vitro-céramiques et fibres.
(3semaines)
- 4- Modification de la microstructure.(3semaines)
- 5- Évaluation des propriétés et méthodes d'essais non destructifs(3semaines)

Mode d'évaluation : Contrôle Continu : 40%, Examen : 60%.

Références bibliographiques:

Livres

1-Les Diélectriques. 3716 R.Coelho, Édition : Hermes

2- Milieux Diélectriques. C.Garing, Édition : Ellipses

3-Sables,Poudres Et Grains:Introduction A La Physique Des milieux Granulaires.

J.Duran, Édition : Eyrolles

Thèses

1-Courbiere. M. " Etude des liaisons céramique-métal, application au couple cuivre -alumine ". Thèse doctorat, école centrale de Lyon, 1986.

2-DAGDAG. S « Matériaux Et Revêtements Céramiques Multifonctionnels Par Pevd Et Sps Pour l'intégration De Puissance Haute Température-Haute Tension. », Thèse doctorat, l'institut national polytechnique de toulouse, 2005.

3-Lourdin. P. " les liaisons Ni/Al₂O₃ à l'état solide, élaboration, états des contraintes thermiques, comportement mécanique. Thèse doctorat, école centrale de Lyon 1992

4-Miserez.A.G "fracture and toughening of high volume fraction ceramic particlereinforced metals ". Thèse doctorat, école polytechnique fédérale de Lausanne, 2002.

I. Microstructures

Les nouvelles générations de matériaux **mettent en œuvre des composites alumine zircon**, ce qui permet à la fois de **pallier la fragilité de l'alumine et la sensibilité au vieillissement de la zircon**. Ces composites se présentent sous la forme **ATZ (Alumina Toughened Zirconia)**, c'est-à-dire une **matrice de zircon avec des particules d'alumine**) ou sous la forme **ZTA (Zirconia Toughened Alumina, avec une matrice d'alumine contenant des particules de zircon pour le renforcement)**. Leurs propriétés varient selon la quantité de zircon introduite et son type (stabilisée ou non). La possibilité de ne pas faire usage de zircon stabilisée permet une bien meilleure résistance au vieillissement de ces composites par rapport aux céramiques 3Y-TZP par exemple.

Un **effort** important se concentre sur les **composites ZTA nanostructurés**. Il est évident qu'une microstructure fine améliore les propriétés mécaniques de la céramique. En effet, les défauts intergranulaires sont alors eux aussi de plus petites dimensions. De plus, des matériaux nanostructurés en application génèreraient des débris d'usure plus fins, et donc moins critiques lors du frottement à trois corps. La transformabilité de la zircon peut alors être optimisée d'une part en modifiant la taille des particules de zircon et d'autre part en resserrant leur distribution entre leur taille critique de transformation spontanée au refroidissement après frittage ($\sim 0.6 \mu\text{m}$) et leur taille critique de transformation au voisinage d'une fissure ($\sim 0.1 \mu\text{m}$). Plusieurs moyens sont possibles pour obtenir des composites ZTA micro- et/ou nanostructurés. Ces différentes voies seront développées dans les parties suivantes.

II. Elaboration de composites ZTA

Les composites ZTA sont couramment obtenus par mélange de poudres en voie liquide. La dispersion obtenue est coulée ou atomisée en fonction de l'application envisagée. **Les composites obtenus sont généralement microstructurés.** Différentes solutions ont été envisagées dans la littérature pour **minimiser la taille des grains**, et tendre vers de nanocomposites. **Premièrement, l'utilisation de poudres de départ de plus en plus fine et pures. Puis les voies d'élaboration ont été optimisées (broyage à haute énergie par**

exemple, voies de synthèse hydrothermales...). Le **traitement thermique** est enfin adapté afin d'optimiser la structure en fonction de l'application envisagée.

Les **problèmes les plus souvent mentionnés** dans la littérature sont **la présence d'agrégats** dans la microstructure du composite fritté, et **l'inhomogénéité de la distribution de la seconde phase**. Ces agrégats sont déjà présents lors de l'étape de dispersion, et peuvent être évités par la stabilisation et l'homogénéisation de la dispersion, et l'optimisation de ses propriétés rhéologiques.

Processus d'élaboration	Effets potentiels sur la microstructure
Poudre initiale	Distribution et quantité des espèces présentes, dosage des additifs (création d'une seconde phase)
Mise en forme (dispersion, coulage)	Distribution de la porosité dans le cru, et donc de la porosité finale
Température de frittage (temps et vitesse)	Densité, taille de grain, taux de phase monoclinique
Refroidissement après frittage	Répartition des phases, contraintes résiduelles
HIP (Hot Isostatic Pressing)	Densité, contraintes résiduelles
Blanchiment	Modification des contraintes résiduelles
Usinage et polissage	Rugosité de surface, contrainte résiduelle, taux de phase monoclinique
Nettoyage et stérilisation	Taux de phase monoclinique

Tableau : Effets du processus d'élaboration sur la génération de défauts dans le produit final

II.1 Développement de nano-poudres composites

Etant une étape essentielle dans la fabrication des composés nanostructurés, pour **assurer la production d'une poudre tout en faisant un contrôle approprié de la taille des particules**, de la présence des agglomérats et du degré de contamination. Un grand nombre de techniques sont apparues pour la fabrication des particules ultrafines. La plupart de ces techniques peuvent être classées en trois domaines :

- **techniques chimiques** (dans une phase gazeuse, phase liquide, ou bien plasma),

- broyage mécanique,
- méthodes thermo physiques.

II.2. Mélange de précurseurs

La première méthode d'obtention de nanopoudres concerne **l'obtention d'une nanopoudre** en une seule étape, soit par méthode **sol-gel**, soit par **co-précipitation**. La méthode **sol-gel permet d'obtenir des poudres avec une bonne dispersion des particules de zircone**. Cette méthode consiste à la préparation d'un 'sol' à partir de sels inorganiques, ou d'alkoxyde métalliques (composés métallo-organiques plus généralement).

Le sol est ensuite converti par des réactions d'hydrolyse et de **condensation en un fluide visqueux : le gel**. La vitesse **de réaction peut être influencée** par de nombreux paramètres que sont la **composition chimique des précurseurs**, la **concentration du réactif**, le **pH** ou **encore la température**. Le gel, contenant une **grande masse de liquide**, est **séché** et permet d'obtenir le **xerogel**, généralement amorphe et poreux. Les **avantages** de cette méthode sont la **possibilité de mise en œuvre de morphologies différentes** : films, fibres, particules..., ainsi que le **contrôle de la composition chimique**, et la diminution des températures de traitement thermique. Les **inconvénients majeurs** sont le **prix des alkoxydes**, ainsi que leur conservation.

La co-précipitation consiste pour sa part à la préparation d'une solution aqueuse contenant les cations désirés. La précipitation de l'hydroxyde de métal dans la solution est obtenue soit par évaporation du liquide, soit par l'ajout d'un réactif chimique. Cette précipitation se produit par un phénomène de nucléation-croissance des germes, et le contrôle des caractéristiques de la poudre est apporté par le contrôle des paramètres de la réaction : la température, la concentration des sels en solution, leur composition chimique, le pH....L'ensemble agit conjointement sur la morphologie des particules obtenues. L'un des défis majeurs posé par cette méthode est de trouver les conditions optimales pour permettre la précipitation simultanée de toutes les espèces en solution.

la précipitation simultanée de toutes les espèces en solution reste difficile. Dans cet esprit, **Kikkawa [étudie deux méthodes de préparations par 'solution douce']**. La première **procédure consiste à mélanger en solution aqueuse des chlorures d'aluminium et de**

zirconium (ratio $Al/Zr=0.39$), tout en ajustant le pH par l'ajout d'acide citrique. La solution est agitée à 80°C afin d'obtenir la précipitation d'un gel. La seconde procédure, identique exception faite de la présence d'yttrium, est réalisée avec en étape finale supplémentaire l'ajout d'une suspension d'alumine alpha, afin d'obtenir des composites ZTA. Le résultat final montre une poudre composite alumine/zircone (avec de la zircone stabilisée par 3 mole d'yttrium) contenant 5vol% de zircone, et présentant des particules d'alumine recouvertes de fines particules de zircone de l'ordre de 10nm. Cette dernière méthode est désignée comme du post-dopage.

II.2.1. Post-dopage

Le **post-dopage** consiste en l'obtention de poudres composites en **plusieurs étapes**. Il s'agit de venir **greffer des précurseurs d'une seconde phase sur la surface d'une poudre existante**. Le **traitement thermique** qui suit décompose le précurseur, formant de petites particules de **seconde phase accrochées à la surface de la poudre initiale**, créant ainsi une poudre composite. Plusieurs techniques sont répertoriées, d'une part celles concernant le dépôt d'un substrat de manière **conventionnelle (sol-gel coating par exemple)** et d'autre part celles **non conventionnelles telle que la méthode de dépôt par fluide supercritique**. Ces méthodes offrent un compromis entre le mélange de poudre standard et les méthodes de type sol-gel. En général, **ces techniques impliquent la modification de surface de la poudre** de départ dont les particules sont par la suite recouvertes par le précurseur (la seconde phase). **Elles permettent à la fois de limiter les inhomogénéités dues à la technique de mélange de poudres, mais aussi d'optimiser le contrôle de la microstructure finale**, le tout d'une manière plus simple.

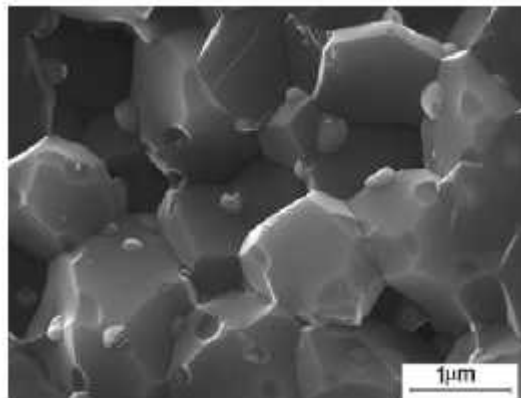


Figure 1: Micrographie haute résolution (SE-ESEM) d'une microstructure alumine/zircone obtenue à partir de poudre dopée et atomisée

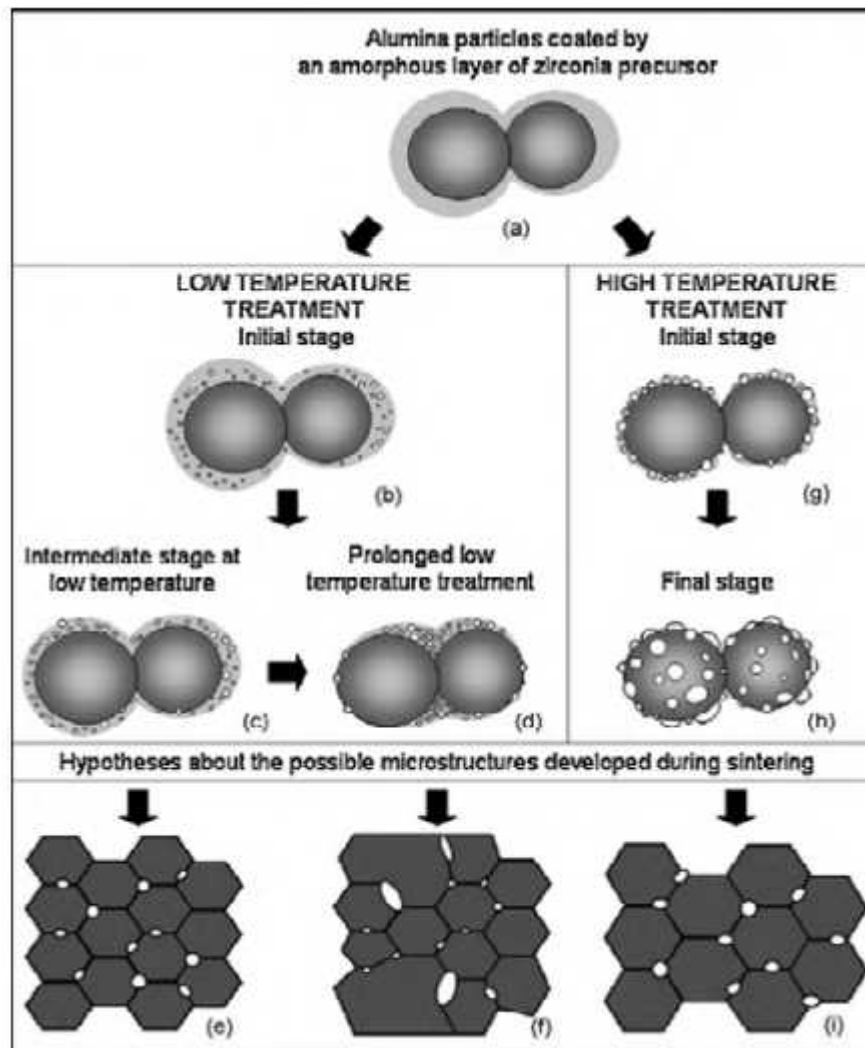


Figure 2: Schéma des étapes du post-dopage d'une poudre d'alumine par un précurseur de zircone

Test	Unité	Alumine	3Y-TZP	Biolox® Delta (75%a, 25%z)	ZTA (Z<20vol%)	AlOZYO	Micro/Nano ZTA	Nano/Nano Ce-TZP- A
Densité	g/cm ³	>3.98	6.08	4.36	5	-	5.02	-
Taille moy. des grains	µm	1-5	0.1-1	-	1-2	A : 1-2 Z : 0.6	A : 1.8 Z : 0.2	A : 0.3 Z : 0.1
Résistance en flexion	MPa	>550	1000-1200	1150	900	700-900	600	900
Résistance compression	MPa	5000	2200	3000-4700	2900	-	-	-
Module d'Young	GPa	380	200-210	350	285	285	-	-
Ténacité K _{IC}	MPa ^{1/2}	2.78-4.2	5.4-10	8.5	6.9	5.8	6-10	8.4
Seuil propagation (K _{IS})	MPa ^{1/2}	2.4	3.1	-	4	4	5	4.6
Micro-dureté/dureté	Hv(30)	2041±70	1000-1300	1975	1500	1800	1800	1300

Tableau: Comparatifs des propriétés mécaniques de différents matériaux céramiques.

Avant de détailler les mécanismes de renforcement dans les ZTA, leur intérêt peut être justifié de manière simple. En effet, au sein du composite, **la propagation des fissures se fait dans la matrice d'alumine, qui est intrinsèquement moins sensible à la corrosion sous contrainte que la zircone**. La présence de grains de zircone va entraîner un certain degré de renforcement, soit lié à la transformation de ceux-ci sous contrainte, soit aux différences de coefficient de dilatation entre les deux phases (contraintes résiduelles).

Les mécanismes responsables de tels renforcements peuvent être plus précisément de trois types, qui sont directement reliés à la taille des grains de zircone. Il existe en effet deux tailles critiques de grains de zircone (Figure 3):

- **D_c est la taille au-dessus de laquelle la zircone n'est plus retenue dans sa phase quadratique après frittage** (transformation spontanée au cours du refroidissement)
- **D'_c est la taille au dessous de laquelle aucune transformation q-m ne peut avoir lieu, même sous contrainte** (grains 'trop stables'). Seuls des grains dont la taille sera comprise **entre D'_c et D_c pourront se transformer sous contrainte**. Deux mécanismes sont induits par la transformation des grains: la microfissuration, et la mise en compression des fissures. Pour des tailles de grains de zircone inférieures à D'_c, la transformation q-m n'est plus possible. Ceci induit le troisième type de renforcement, qui a lieu par l'effet des contraintes résiduelles. **Les mécanismes de renforcement sont donc liés à la taille des grains mais**

aussi à leur quantité et à leur distribution. Plus le taux de zirconium augmente, plus D'_c et D_c diminuent .

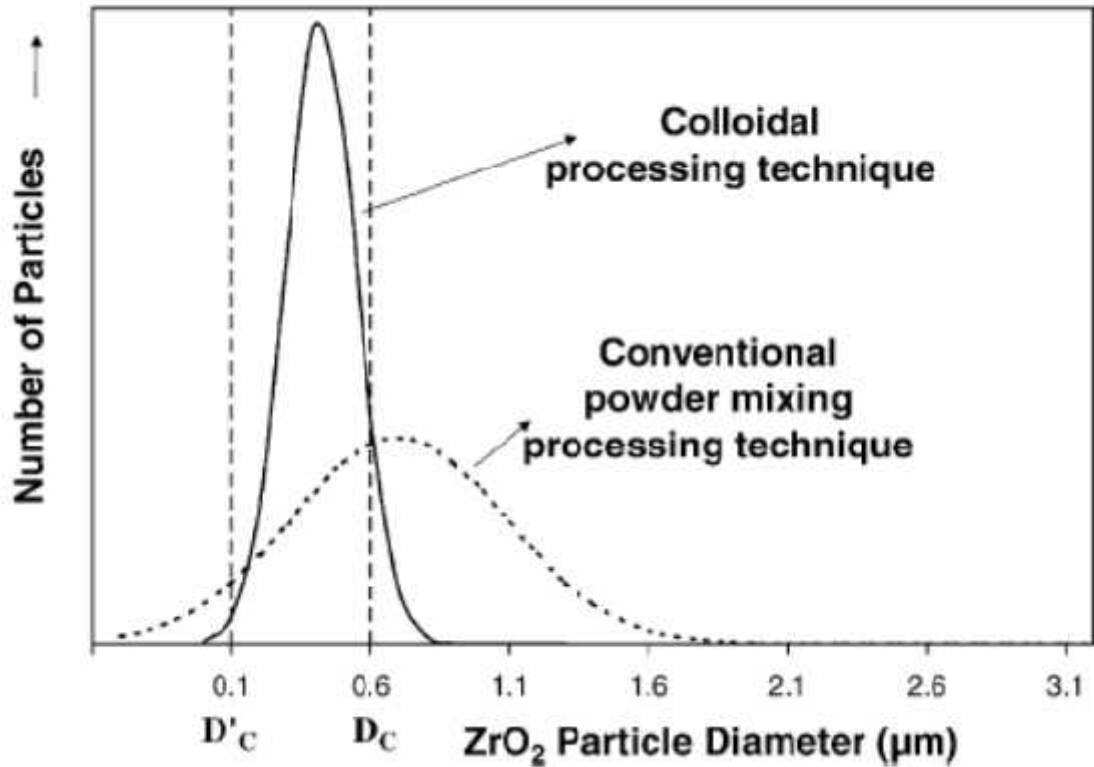


Figure 3: Distribution des tailles de grains de zirconium dans les composites 10-ZTA obtenue par 2 procédés. La distribution moyenne des particules se situe entre la taille critique de transformation spontanée (D_c) et la taille critique de transformation en fissuration (D'_c) ; ce qui signifie que la majorité des grains de zirconium en présence participent au renforcement du matériau.

II.2.2. Renforcement par transformation de phase sous contrainte

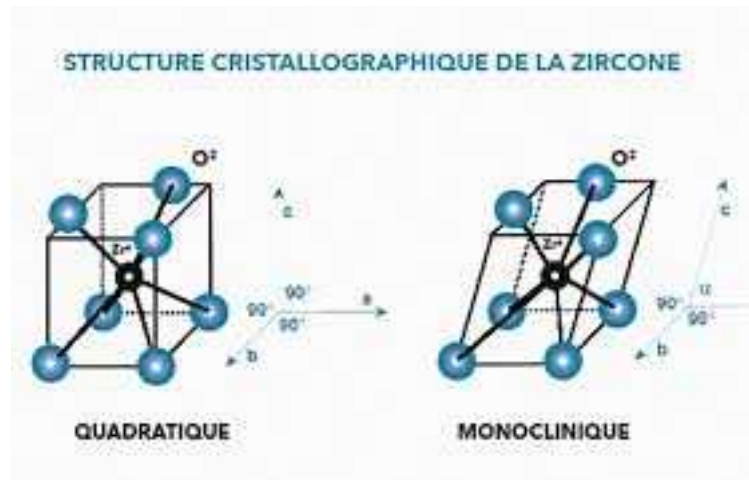
Dans les composites alumine/zirconium, **la transformation de phase q-m est encore à l'origine du renforcement.** En effet, on relève dans la littérature des ténacités de composites alumine-zirconium allant de 5,5 à 10,5 MPa.m^{1/2}, pour des pourcentages de zirconium variant de 5 à 20 vol% . **Le rapport K_{I0}/K_{IC} du composite est beaucoup plus important que celui de la zirconium ou de l'alumine,** malgré leurs ténacités relativement proches. Le composite présente donc les avantages de l'alumine, qui n'est pas très sensible à la propagation sous

critique (amélioration du seuil), et de la zircone, qui renforce le matériau par transformation de phase (décalage de la courbe v -KI vers les hauts facteurs d'intensité de contraintes).

La transformation de phase induite sous contrainte se produit en présence de particules quadratiques de zircone sous forme métastable. La propagation de la fissure s'accompagne, autour de celle-ci, d'une zone de contraintes sous tension qui permet le relâchement de la pression exercée par la matrice sur les particules de zircone dispersées, entraînant leur transformation de la phase quadratique vers la phase monoclinique, majoritairement en front de fissure. L'augmentation de volume des particules de zircone, suite à cette transformation, génère un champ de contrainte de compression en retour, qui s'oppose à la propagation de la fissure. L'augmentation de l'énergie de rupture, et donc de la ténacité, ainsi obtenue se fait sans modification de la taille des défauts critiques et s'accompagne d'une augmentation de la résistance à la rupture. Ce mécanisme dépend de la fraction volumique de zircone quadratique transformable, de la taille et de la forme des particules ainsi que du module d'Young du matériau.

Lange, entre autres, illustre ce mécanisme de **renforcement sur des composites utilisant des zircons yttriés et non yttriés**, pour lesquels la phase quadratique est retenue après frittage. Cette **rétenction de zircone quadratique à température ambiante est rendue possible grâce à l'effet de compression de la matrice alumine**, qui possède un module d'Young deux fois plus élevé que les inclusions de zircone. On peut ainsi retenir la zircone non yttrée en phase quadratique à température ambiante lorsque sa proportion dans le composite ne dépasse pas 10 vol% (Claussen annonce 15 vol%). **Cette rétenction de la phase quadratique implique une taille de grains très fine. L'augmentation de ténacité est alors due à la transformation q-m en front de fissure.**

La transformation q-m peut avoir lieu de manière spontanée lors du refroidissement après frittage (particules de taille supérieure à D_c). Les particules intergranulaires semblent plus susceptibles de se transformer que les particules intragranulaires. Ceci serait dû à une modification de l'énergie de germination de la phase monoclinique en fonction de la localisation des particules : les germes seraient plus faciles à former pour les particules intergranulaires. Pour des composites 0Y-ZTA, D_c a été évalué à $0.1\mu\text{m}$. La taille critique au-dessus de laquelle la phase quadratique ne peut être retenue à phase ambiante se situe quant à elle autour de $0.5\text{-}0.8\mu\text{m}$.



La taille des grains d'alumine conditionne moins la résistance à la propagation puisque le mécanisme de renforcement prépondérant est la transformation q-m. Cependant, cette taille doit être suffisamment petite ($<2\mu\text{m}$) pour minimiser les tailles de défauts préexistants, et permettre un meilleur fini de surface.

II.2.3. Renforcement par microfissuration

Des microfissures peuvent préexister dans le matériau suite à la transformation q-m qui a lieu au refroidissement après frittage : on parle alors de composites pré-microfissurés. Lors du refroidissement après frittage, les particules de zircon dont la taille est supérieure à la taille critique de transformation (D^*c), se transforment de la phase quadratique en la phase monoclinique (TDans cette configuration, les grains de zircon à température ambiante ne sont plus transformables ($d > D_c$), et ne participent pas au renforcement par transformation de phase. **On distingue deux zones d'interactions entre la fissure principale et le réseau de microfissuration. Une première zone d'interaction directe, où se produisent les mécanismes de coalescence de microfissure et d'émoussement du front de fissure principale, et une seconde zone d'interaction plus large.** Cette dernière est assimilable à la zone transformée dont il est question dans le paragraphe précédent. Elle participe donc à la réduction de la force motrice de la fissure en dissipant une partie de l'énergie élastique associée à la propagation de fissure. **L'accroissement de la surface de**

rupture correspond à une augmentation de l'énergie de rupture et donc de la ténacité à la rupture

II.2.4. Renforcement par contraintes internes

Lors de l'obtention d'une dispersion de particules de zircone de très petites tailles parfois présentes au cœur même des grains d'alumine, la transformation de la zircone pendant le refroidissement après frittage peut être évitée. Les particules de zircone sont dans ce cas retenues dans la phase quadratique métastable sous l'effet de la pression exercée par la matrice d'alumine environnante. La zircone est alors en traction dans la matrice d'alumine, elle-même en compression. Ceci est dû aux différences de coefficient de dilatation entre la zircone et l'alumine. La zircone, dont le coefficient de dilatation est plus élevé, voit son retrait empêché par la matrice d'alumine lors du refroidissement après frittage. Ces particules occupent donc un volume plus important que celui qu'elles devraient (elles sont en traction). Une fissure se propageant principalement dans l'alumine voit donc un matériau en compression, sa vitesse de propagation est donc moindre. Dans ce type de composite, la majorité des grains de zircone sont trop petits pour être transformables ($d < D^*c$) et ne participent donc pas au renforcement par transformation de phase. Cependant, la transformation q-m n'est donc pas toujours responsable du renforcement. Bhaduri et al. ont mis en évidence une ténacité élevée ($8.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) pour des nanocomposites ZTA (malheureusement la taille de grain n'est pas précisée). La taille de ces grains de zircone est supposée inférieure à D^*c et la phase quadratique est alors stable, même en front de fissure. Selon les auteurs, la haute ténacité de ce composite serait permise par un comportement plastique, difficile à imaginer pour une céramique à température ambiante. La dureté du matériau ainsi obtenu diminue fortement (4.95 GPa contre 10 à 15 GPa pour les microcomposites).

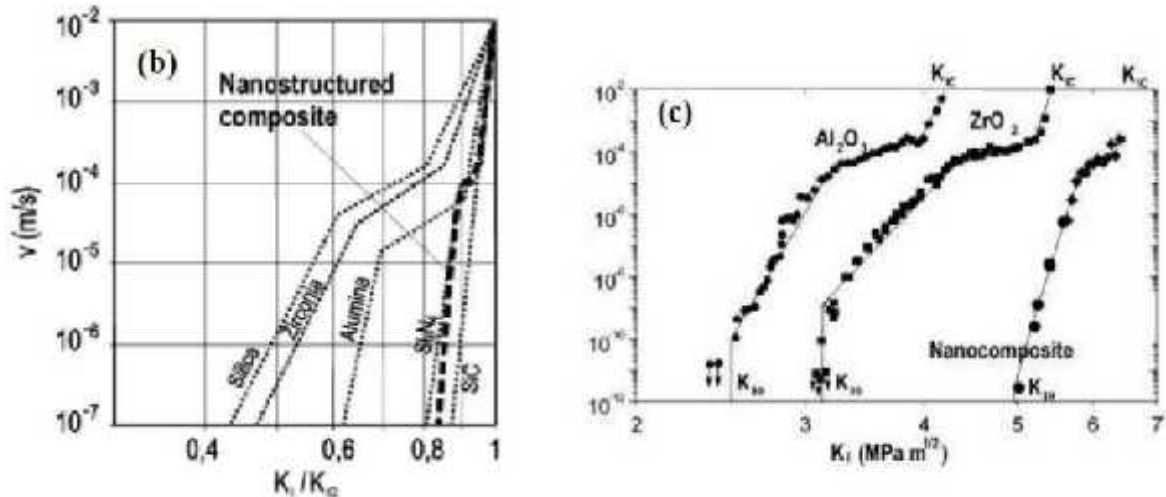


Figure 5: Comparaison de la propagation lente de fissuration entre alumine, zirconie et un nanocomposite.

II.3. Contrôle de la taille des grains d'alumine : vers des nanocomposites

Il existe deux leviers pour modifier la microstructure de l'alumine pendant le frittage : la méthode de frittage et l'utilisation de dopants. Les moyens de frittage les plus courants sont le frittage dit naturel, le frittage flash (ou SPS), le frittage micro-onde, le Hot Pressing, le HIP (Hot Isostatic Pressing), ainsi que toutes leurs combinaisons incluant le TSS (TwoStepSintering). Dans cette étude, seul le frittage naturel est considéré car il paraît le plus adapté pour une industrialisation des PTH.

III. Introduction et rôle des dopants

Le dopage, en céramique, est entendu comme l'introduction volontaire d'atomes étrangers à l'intérieur du matériau, par l'intermédiaire d'ajouts (faibles quantités d'impuretés, sels minéraux...). Les ajouts sont couramment utilisés en quantité variables dans les systèmes céramiques afin d'améliorer le procédé de densification, les propriétés mécaniques et physiques, ou encore l'esthétique de la céramique finale. Ces ajouts sont activés en modifiant la température de frittage, les temps de palier, afin d'interagir sur le grossissement de grain. Ces ajouts ne doivent pas générer de défauts pouvant limiter la résistance du matériau, c'est pourquoi leur taille doit être surveillée afin que les contraintes qu'ils provoquent n'introduisent pas de microfissures, que cela soit au cours du refroidissement, ou sous charge. Le dopant peut être introduit de plusieurs façons : un mélange en voie sèche, un mélange en

voie humide ou une méthode d'imprégnation. Il s'agit de le distribuer de façon homogène et d'obtenir des crus denses. L'objectif de cette étude est de comprendre l'influence du dopage sur le frittage et l'évolution microstructurale de l'alumine selon la nature des ajouts. Les dopants peuvent être localisés dans le matériau sous forme de solution solide, ou demeurer hors du réseau de l'alumine. Il est alors question de ségrégation aux joints de grains.

III.1. Alumine : les principaux dopants utilisés

III.1.1. Caractéristique de l'alumine sans dopants :

Le grossissement anormal des grains La croissance de grain est nécessaire pour obtenir une densification complète. Celle-ci est obtenue conjointement par la disparition des petits grains au profit de la croissance des grains adjacents plus gros, de par les mécanismes de transport de masse intergranulaire. Cependant les joints de grains se déplacent aisément dans un solide proche de sa densité finale. La matière diffuse sur de courtes distances (de l'ordre de la distance interatomique). De ce fait la mobilité des joints de grain va conduire à un grossissement des grains plus rapide que celui provoqué par les mécanismes de frittage évoqués plus haut, et donc difficilement contrôlable. Ce phénomène va conduire à la croissance anormale des grains, et parfois à l'inclusion de pores au sein même des grains. Dans le cas de l'alumine, la croissance anormale est particulièrement marquée et peut conduire à des grains d'une taille bien supérieure à l'ordre de grandeur des grains escompté. Ces grains surdimensionnés sont néfastes car ils vont provoquer des réductions de la résistance des pièces en agissant comme des concentrateurs de contraintes.

III.1.2. Effets du Calcium

Si l'on procède de manière chronologique, Cahoon démontre en 1956 que l'ajout de CaO réduit la cinétique de frittage et inhibe le grossissement de grain. En 1987, Baik et al. font l'étude du calcium comme cause possible de la croissance exagérée des grains d'alumine.

Sumita en 1988 suit les traces de Cahoon en montrant que 1% d'ajout de CaO (116ppm mesurés après frittage) réduit la cinétique de frittage mais permet d'obtenir une microstructure fine. Il rejoint en partie la théorie de Baik par l'hypothèse d'une ségrégation anisotrope du CaO aux joints de grain qui serait la cause des microstructures inhomogènes obtenues et de son inefficacité en tant qu'adjuvant de frittage. En 1989, Handwerker soutient que l'ajout de CaO favorise la croissance anormale de grain. En 2002, Ferey montre dans sa thèse que CaO permet d'augmenter la densité de l'alumine après un frittage à 1700°C. Cependant, de la croissance anormale de grain est observée pour des frittages à plus haute température (>1800°C) et ce pour de faibles quantités de calcium (30 ppm). En 2003, Louet montre que le calcium dans les stades initial et intermédiaire du frittage, se dissout dans les régions proches des joints de grain en créant des lacunes d'oxygènes qui favorisent l'accélération du frittage de manière indirecte. De plus, pour une température proche de l'eutectique du diagramme CaO-Al₂O₃, il remarque la création de CA6. Il faudra attendre la théorie de Dillon et al. sur les complexions dans les années 2000 pour réellement comprendre le comportement du CaO dans l'alumine au cours du frittage. Le calcium génère un comportement complexe de croissance anormale de grain avec de multiples complexions qui coexistent à travers une grande gamme de températures. Il démontre dans ces mêmes travaux que la morphologie des grains ne serait pas un effet direct de la cinétique de croissance des grains.

III.1.3. Effets du Magnésium

Dans les années 50 il fut prouvé que le magnésium limitait la croissance anormale des grains dans l'alumine, tout en permettant l'obtention d'une structure fine et dense, en particulier pour l'obtention de céramiques transparentes, et qu'il permettait de réduire la mobilité des joints de grain dans l'alumine d'un ordre de trois. Ces observations ont été soutenues jusqu'à très récemment, mais sans pour autant pouvoir être expliquées. Le MgO est rapidement devenu l'adjuvant le plus courant et le plus efficace. Cependant, sa solubilité dans l'alumine est très limitée (300ppm à 1630°C) et un excès conduit à la formation d'une phase spinelle MgAl₂O₄ aux joints de grains. Les analyses réalisées en 1968 par Roy et Coble montrent qu'au-dessus de sa limite de solubilité, cet oxyde agit comme un inhibiteur de la croissance anormale de grain en influençant négativement la densification. Ils relèvent que les limites de solubilité de MgO dans l'alumine pour la fraction atomique de Mg/Al sont les suivantes : 110 ppm à 1530°C, 300 ppm à 1630°C, 680 ppm à 1730°C et 1400 ppm à 1830°C. Bae montre que la

taille moyenne des grains d'alumine augmente en fonction du taux de dopage par MgO, et que l'inhibition de la croissance anormale de grain apparaît pour une teneur de MgO égale à celle en CaO. En l'absence de porosité, MgO diminue la mobilité aux joints de grain par un mécanisme de freinage par ségrégation en solution solide dont l'effet est d'autant plus marqué que la pureté est grande. En présence de porosité l'augmentation de la vitesse de diffusion en surface provoquée par MgO dans les aluminés purs permet le mouvement des pores avec les joints de grains, ce qui évite l'apparition de porosité intragranulaire très difficile à éliminer ; tandis que dans une alumine ultra pure c'est à nouveau une diminution de la mobilité du joint de grain qui apparaît. Globalement le MgO permet de réduire l'impact des inhomogénéités de compacité et chimiques présentes dans le compact. Il limite le grossissement de grain dans les régions de forte compacité, ce qui laisse l'opportunité aux régions de plus faible compacité de se densifier. De plus, selon Handwerker, il réduirait l'effet des impuretés (Ca et Si surtout) en augmentant leur solubilité. La distribution des angles dièdres est maintenue serrée, la séparation pore-joint de grain est évitée, et la croissance anormale n'apparaît pas. De nombreux auteurs ont étudié les mécanismes d'action du MgO mais des résultats différents et parfois contradictoires sont reportés. Une synthèse de ces études réalisée par Descemond (1991) montre que l'effet du MgO est différent selon la pureté des aluminés et la densité. La dispersion de MgO dans l'alumine est difficile et critique. La méthode de dispersion a un effet sur les densités frittées, le taux de densification, la taille des grains, le taux de grossissement de grain et la quantité et le type de porosité. L'utilisation d'une technique mécanique comme le broyage humide pour doper l'alumine par 0,03wt% de MgO conduit à une densité finale faible, une microstructure peu uniforme et une dispersion inhomogène de MgO dans le matériau. Il faut une poudre initiale possédant des grains fins, et porter une attention particulière aux méthodes de dispersion.

III.1.4. Effets de la Silice

La croissance anormale de grain est souvent associée à la présence de silice soit dans la poudre commerciale de départ (impuretés), soit sous forme de contaminant extérieur lors des étapes d'élaboration du produit. Un exemple répertorié subodore l'influence de la silice, contenue dans les réfractaires, sous la forme MoSi₂, lors du frittage du matériau. Bae montre dans sa publication qu'il faut au moins 300 ppm cationique de silice pour obtenir de la croissance anormale de grain. Louet montre dans sa thèse que son usage a un effet négatif sur la densification de l'alumine lors des premiers stades du frittage. En effet, la silice s'insère en

solution solide aux joints de grain et entraîne la diminution des lacunes d'oxygène, et donc la cinétique de frittage. Cependant, à haute température (1600°C, définie comme la température d'apparition de la croissance anormale des grains d'alumine), la silice entraîne la formation de films liquides intergranulaires qui provoquent une accélération de la densification. De nombreux articles insistent sur la capacité de la silice à augmenter la cinétique de frittage par la formation d'une phase vitreuse intergranulaire sans pour autant modifier la densité finale du matériau. Cette phase diminuerait simultanément les propriétés mécaniques à haute température ainsi que la résistance à la corrosion. Cependant, le défaut majeur de son utilisation serait sa propension à générer des microstructures hétérogènes. Dillon et al. sont allés plus loin sur l'effet de la silice sur une alumine. Ils ont observé la formation de 4 complexions entre 1300 et 1800°C. Il semblerait qu'à 1500°C une transition s'opère avec l'apparition de croissance exagérée de grain, qui se généralise ensuite à tout le matériau au détriment des autres grains. La microstructure devient alors essentiellement constituée de grains anormaux qui se bloquent les uns les autres et rétablissent une nouvelle distribution uni-modale de taille de grain. Un excès de Silice en solution solide aurait donc une forte influence sur la cinétique et les transitions entre les différentes complexions créées.

IV. Elaboration des aluminés commerciaux

Pour la fabrication des céramiques d'alumine dense, il est nécessaire de transformer la poudre d'alumine en sa phase stable α avant la consolidation, afin d'éviter les transformations durant le frittage. Cependant, la formation de la phase stable d' α -Al₂O₃ impose une température élevée afin d'atteindre l'énergie d'activation nécessaire pour sa formation. Les procédés de synthèse doivent permettre l'obtention des cristallites α de taille nanométrique. A notre connaissance, toutes les études reportent la formation d'une alumine alpha avec une taille de grain supérieure à 100 nm, c.à.d. environ un ordre de grandeur de plus que celle de l'alumine

de transition de départ. De plus, aucun nuclei d' α isolé n'a été observé, suggérant ainsi que la croissance d' α - Al_2O_3 dans la matrice de l'alumine de transition est « explosive » une fois qu'une taille critique de nucleus est atteinte. Le résultat de cette croissance d' α - Al_2O_3 est une structure de poudre vermiculaire. Un exemple de la morphologie des particules α à partir d'une poudre boehmite est montrée (figure 6). On observe la multi – connexion des grains d'alumine α en structure vermiculaire. Ces vermicules peuvent mesurer plusieurs micromètres.

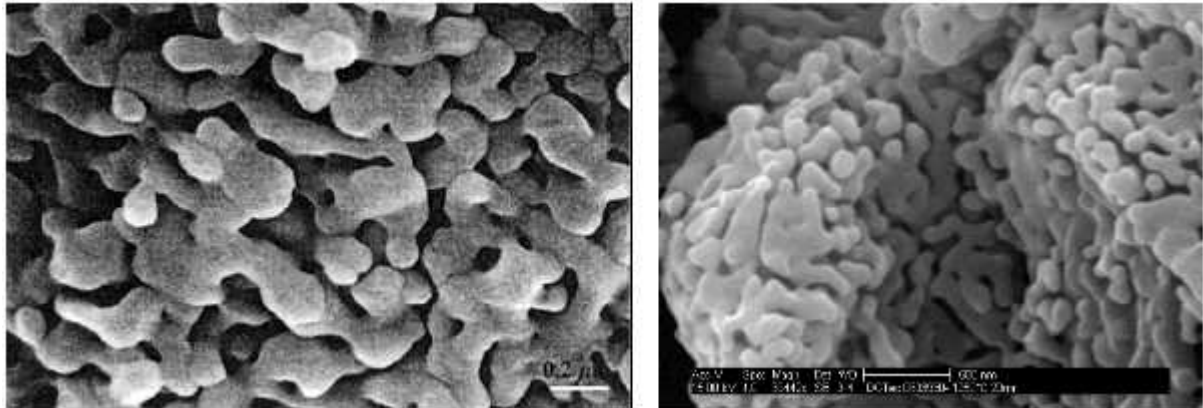


Figure 6 : Structure vermiculaire d' α - Al_2O_3 obtenue à partir d'une boehmite (1300°C-100mn) (à gauche), ou par calcination d'une poudre d'alumine de transition (1250°C, 20 min)(à droite)le inférieure à 100nm avec une distribution de taille étroite et sans agglomérat.

Actuellement les poudres commerciales d' α - Al_2O_3 sur le marché sont toutes des tailles de grain supérieur à 100 nm. Les plus utilisées sont TM-DAR (Taimei) et BMA15 (Baikowski). Les poudres les plus fines sont aujourd'hui nécessairement des poudres d'alumine de transition (δ , γ , θ), de granulométrie inférieure à 50nm Depuis peu, l'alumine de transition est bien étudiée à cause de sa nature nanocristalline intrinsèque et parce qu'elle peut être synthétisée par des techniques diverses.

IV.1. Etude de transformations de phases et interaction potentielle avec le frittage

Mécanismes impliqués durant la transformation θ vers α - Al_2O_3 .

La transformation de phase θ vers α - Al_2O_3 est de type nucléation-croissance. Il est cependant notable que le mécanisme de croissance des cristallites d' α - Al_2O_3 semble avoir différents modes selon la littérature.

IV.1.1.Nucléation-Croissance

Le premier mécanisme de nucléation-croissance proposé est reporté dans. Ce mécanisme a été repris et approfondie par. Badkar et Bailey ont étudié, sur des films minces, le mécanisme de transformation de phase en suivant la transformation par observation au microscope électronique à transmission et par diffraction électronique in situ. Figure 7-a montre une micrographie obtenue en microscopie électronique à transmission d'un compact ayant subi un traitement jusqu'à 1230°C avec une vitesse de chauffe de 15°C/mn. La diffraction électronique du compact montre qu'il s'agit d'un mélange d'alumine $\theta + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La microstructure (figure 7-a) semble être formée par des vermicules α (zone A) mêlées avec de larges porosités et avec à côté une matrice de fines particules θ (zone B). La zone indiquée par A montre une variation considérable de taille. Par diffraction électronique dans les zones indiquées A et B, figure 7-b et 7-c respectivement, il est montré que A correspond à une seule cristallite $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tandis que la section B serait constituée de plusieurs cristallites de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Par ces observations en microscopie électronique, Badkar et Bailey ont supposé que durant la transformation de phase, la nucléation d' $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ apparait puis une croissance a lieu au dépend de la matrice de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ par redistribution de la porosité fine présente dans la matrice θ en large porosité, comme c'est montré en figure 9. Cependant, ils n'ont pas pu donner de détails sur la nucléation initiale en identifiant la taille critique de nucleus d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans la matrice de θ poly-cristalline

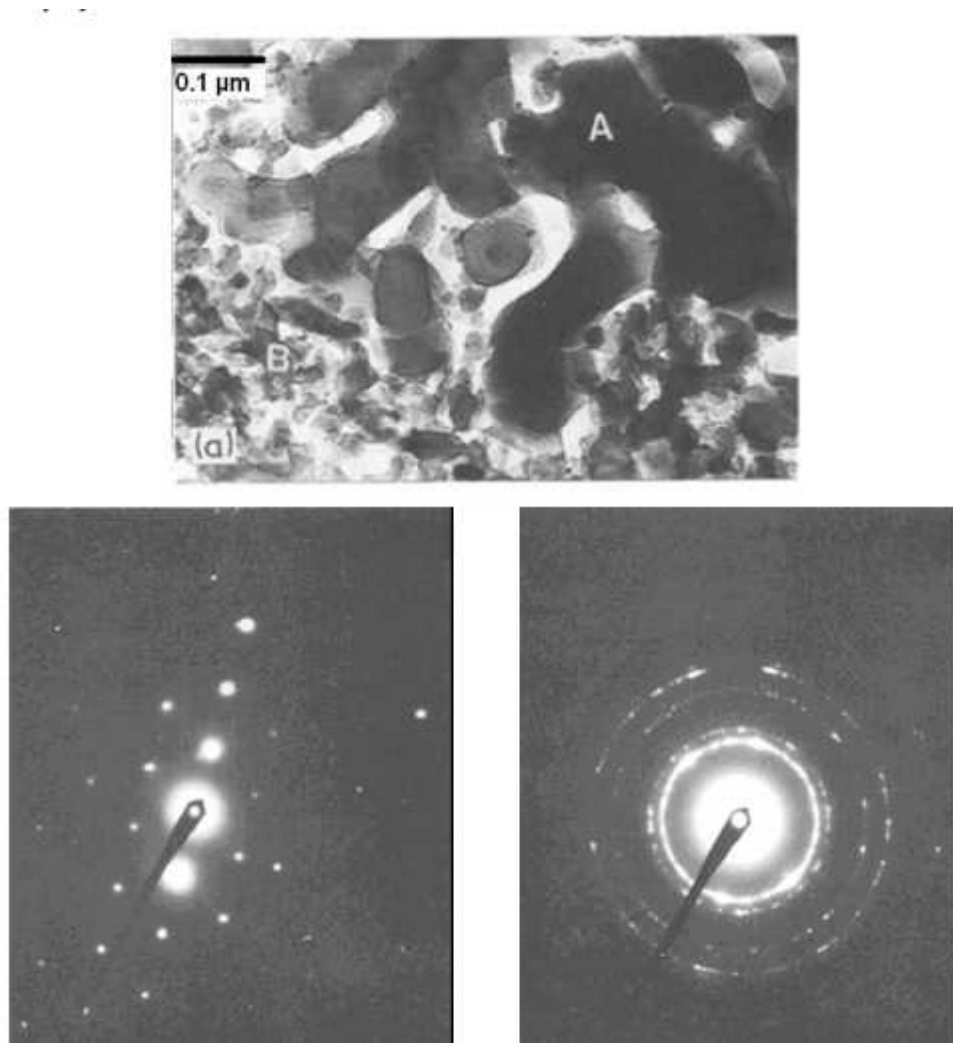
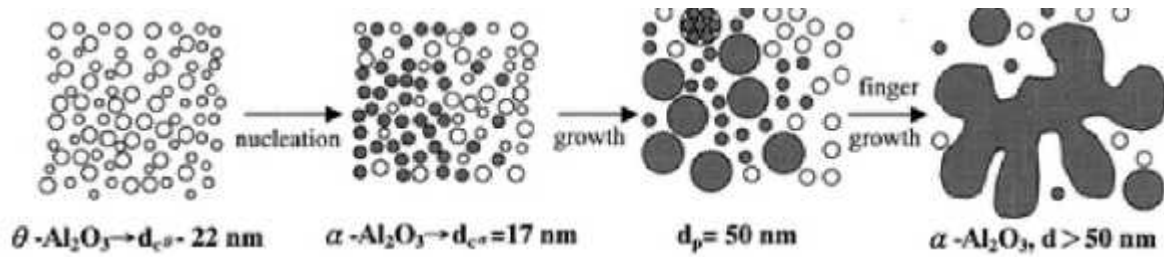


Figure 7: a) Micrographie obtenue en MET d'une boehmite frittée à 1230°C à une vitesse de chauffe de 15°C/mn, b) Diffraction électronique dans la zone indiquée par A, c) Diffraction électronique dans la zone indiquée par B

Deux mécanismes sont proposés pour la croissance de la phase α :

- Migration des joints de grain entre les cristallites α formées et la matrice d'alumine de transition.
- Coalescence de germes d' α formés, puis au-delà d'une certaine taille critique, croissance par le mécanisme de migration (figure 8). Ce mécanisme de coalescence fait nécessairement intervenir un mécanisme de réarrangement des grains α . Ces deux mécanismes sont cohérents avec la croissance progressive de monocristaux de phase α de forme vermiculaire.



IV.1.2. Réarrangement durant la transformation

Ce réarrangement a été mentionné dans la littérature. Yen et al. ont mis en relief l'importance du réarrangement des particules θ , qui après avoir atteint un diamètre critique, doivent se déplacer pour joindre d'autres particules θ et se transformer en α (germination), sans précision du mécanisme de réarrangement. Legros et al., quant à eux, ont donné une explication plus détaillée de la génération de ce réarrangement créée dans la structure après transformation de phase γ vers α . Quand une particule se transforme de γ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, si les particules voisines ne sont pas en contact ou arrangées d'une façon symétrique, la réduction du volume cristallographique peut induire des forces inter particules les poussant à bouger.

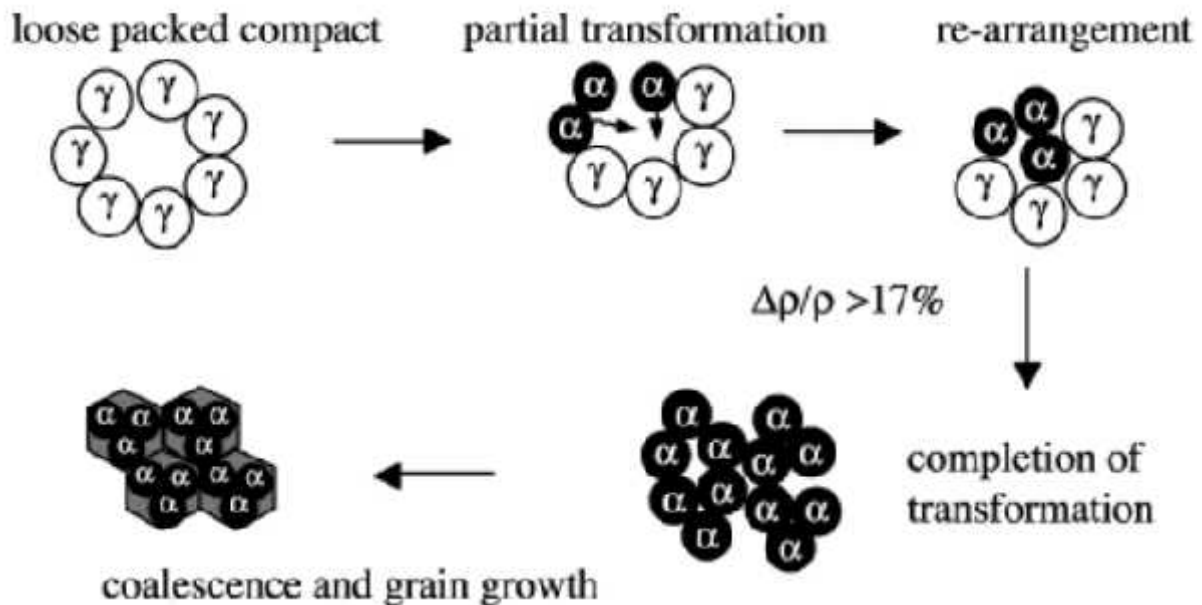


Figure 9 : mécanisme de réarrangement des particules, proposé par Legros et al, durant les transformations de phases.

Ces mécanismes proposés représentent une notion de base sur le mécanisme de transformation de phase. Cependant, ces études ne montrent pas qu'il est possible d'obtenir une poudre d' α -Al₂O₃ ultrafine (<100 nm) et monodisperse.

IV.1.3. Diminution de la température de transformation de phase

Le développement de la structure vermiculaire, produite à des températures élevées (entre 1150°C et 1200 °C), est un obstacle majeur inhibant la densification de l'alumine de transition nanométrique à des températures faibles (<1300°C). Comme conséquence, le stade final du frittage de l'alumine de transition exige une température élevée, supérieure à 1600°C, pour donner une densité élevée, . Ceci conduit à un grossissement des grains favorisé aux températures élevées, conduisant à un ralentissement du frittage de l'alumine alpha formée. Pour cela, une diminution de la température de cristallisation a été le sujet de plusieurs études afin de maîtriser la formation de la microstructure vermiculaire et obtenir une α -Al₂O₃ fine à température plus basse.

Certaines stratégies ont été proposées dans la littérature pour réduire la température de cristallisation de l' α -Al₂O₃ et améliorer, ainsi la densification. Parmi ces études on cite

a- Effet d'un broyage

Le broyage a pour conséquence de diminuer la température de transformation de phase. Il est ainsi montré que la vitesse de nucléation est augmentée. Deux hypothèses sont souvent proposées: effet mécano-chimique ou effet dopage par contamination des médias de broyage (moins probable car non observé).

b- Effet de la pression pendant le frittage

Des études ont mis en évidence l'effet de l'application d'une grande pression en cours du frittage sur la diminution de la température de transformation de phase. Liao a montré que l'application d'une haute pression durant le frittage peut favoriser la vitesse de nucléation et diminuer la vitesse de grossissement des grains. Il a reporté que la transformation de $\gamma \rightarrow \alpha$ peut se produire à 460°C à une pression de 8GPa. Ainsi, par application d'une pression élevée, un compact avec une taille de grains finale plus fine est obtenu. Le même phénomène a été observé dans le système n-TiO₂

Frittage de la poudre d'alumine de transition.

Malgré l'existence de certaines méthodes pour diminuer la température de transformation de phase, l'obtention d'une structure dense à partir d'une alumine nanométrique semble être difficile à réaliser par frittage conventionnel. Pour cela, un grand intérêt s'est développé pour les techniques de frittage qui mettent en œuvre des processus permettant de fritter l'alumine en un temps réduit. Parmi ces techniques, on cite le micro-onde et le SPS (Spark Plasma Sintering). Pour ces études, les résultats sont comparables à ceux obtenus par frittage conventionnel. En effet, la meilleure densité obtenue où il y avait conservation d'une taille inférieure à 100 nm était 90%. En se fondant sur ces observations, certaines ont montré qu'une pression élevée peut assister à l'obtention d'une structure dense nanocristalline. Par l'application d'une pression de 80 MPa sur une poudre broyée, Ferkel a obtenu une structure dense de 99% avec une taille de grains inférieure à 500 nm. Mishra et al., quant à eux, ont réussi à obtenir une densification totale avec taille de grains de 93nm, de la même poudre NanoTEK, par application d'une pression plus élevée de 8 GPa. C'est la plus fine alumine dense obtenue dans la littérature. De plus, Gonzalez a mis en relief l'effet de la pression lors de la compaction. En effet, des compacts de γ -alumina ont été préparés à des pressions allant jusqu'à 5 GPa puis frittés sous pression entre 1000 et 1600°C. Pour les compacts à des pressions en dessous de 3 GPa, une microstructure poreuse a été obtenue. Ce résultat a été attribué à la formation de la structure vermiculaire après la transformation de phase en alumina α . Tandis que le compactage à des pressions supérieures à 3 GPa a permis d'éviter la structure vermiculaire et d'obtenir des aluminas denses proches de la densité théorique, avec une structure de grain nanométrique (taille moyenne des particules 150 nm).