



HAL
open science

Élaboration des poudres céramiques par voie sol-gel : Application au dispersoïde alumine-zircone et à la zircone yttriée

Laura Montanaro

► **To cite this version:**

Laura Montanaro. Élaboration des poudres céramiques par voie sol-gel: Application au dispersoïde alumine-zircone et à la zircone yttriée. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1990. Français. NNT : b1990INPG4203 . tel-00844956

HAL Id: tel-00844956

<https://theses.hal.science/tel-00844956>

Submitted on 16 Jul 2013

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 : 42 CD

THESE

Présentée par

Laura MONTANARO

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

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

(Spécialité : Génie des Procédés)

ELABORATION DES POUDRES CERAMIQUES PAR VOIE SOL-GEL : APPLICATION AU DISPERSOIDE ALUMINE - ZIRCONE ET A LA ZIRCONE YTTRIEE

soutenue à SAINT-ETIENNE le 17 Decembre 1990

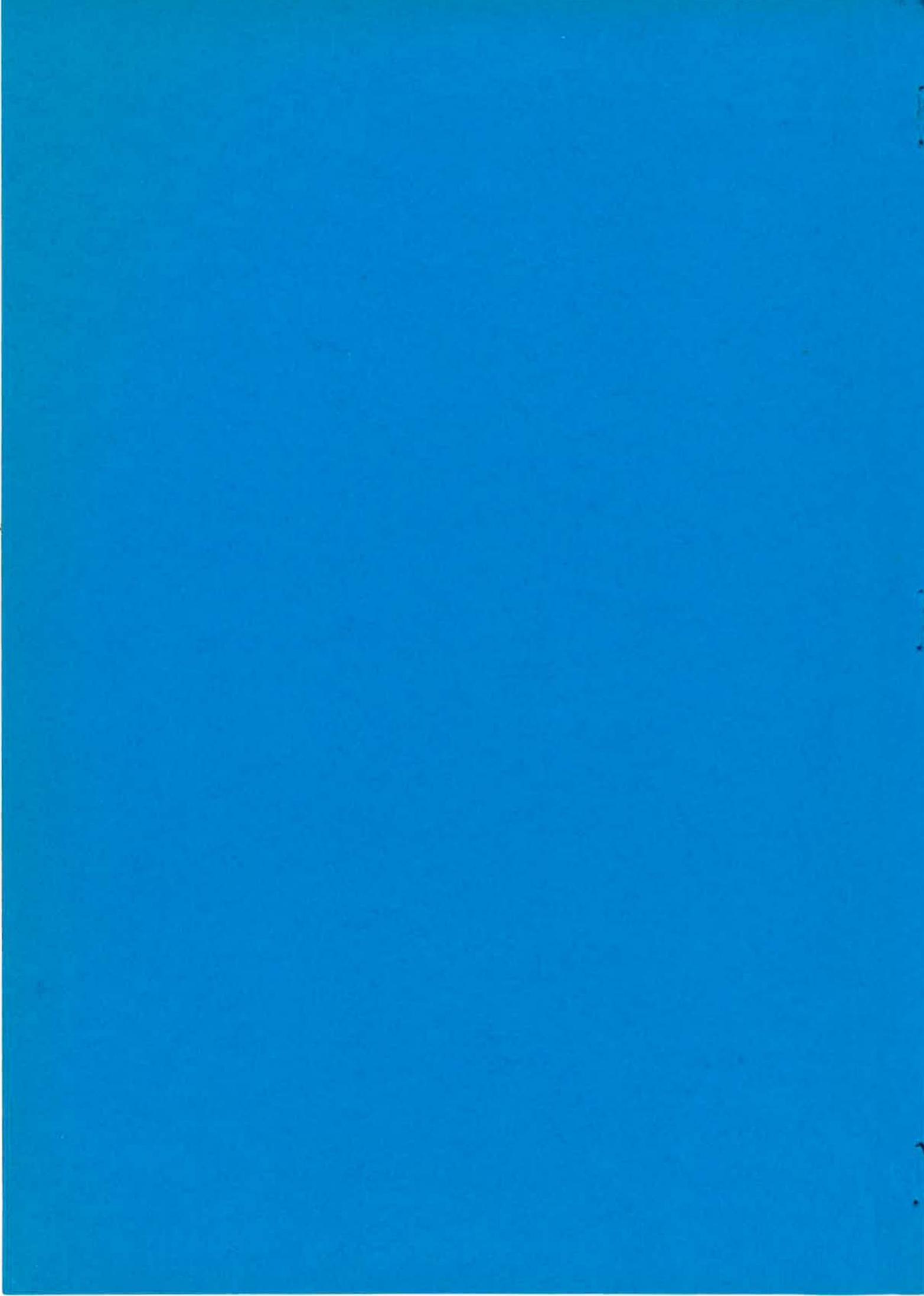
composition du jury :

Messieurs M. CAILLET
G. FANTOZZI

Rapporteurs

Messieurs B. GUILHOT
J. MOYA
A. NEGRO
M. SOUSTELLE

Examineurs



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur : M. Philippe SAINT RAYMOND
Directeur des Etudes et de la formation : M. Jean CHEVALIER
Directeur des Recherches : M. MUDRY
Secrétaire Général : M. J. Claude PIATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

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

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM. LADET	Pierre	Entreprise et Travaux
PLA	Jean Marie	Mathématiques
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEUR DE RECHERCHE

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

MAITRES DE RECHERCHE

MM. BISCONDI	Michel	Métallurgie
CONRAD	Francis	Informatique
DAVUINE	Philippe	Géologie
DRIVER	Julian	Matériaux
Mle FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM. GIRARDOT	Jean Jacques	Informatique
GUILHOT	Bernard	Chimie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
MONTHEILLET	Franck	Matériaux
TRAN MINH	Canh	Chimie

PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE

MM. CURNIL	Michel	Chimie
MAGNIN	Thierry	Matériaux
THOMAS	Gérard	Chimie

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

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : Daniel BLOCH

Vice-Présidents: B. BAUDELET
R. CARRE
H. CHERADAME
J.M. PIERRARD

Professeurs des Universités

SARIBAUD	Michel	ENSERG	JOUBERT	Jean-Claude	ENSIEG
BARRAUD	Alain	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
BAUDELET	Bernard	ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis	ENSIEG
BEAUFILS	Jean-Claude	ENSEEG	LESIEUR	Marcel	ENSHG
BESSON	Jean	ENSEEG	LESPINARD	Georges	ENSHG
BLIMAN	Samuel	ENSERG	LONGUEUE	Jean-Pierre	ENSIEG
BLOCH	Daniel	ENSIEG	LOUCHET	François	ENSEEG
BOIS	Philippe	ENSHG	MASSELOT	Christian	ENSIEG
BONNETAIN	Lucien	ENSEEG	MAZARE	Guy	ENSIMAG
BONNIER	Etienne	ENSEEG	MOREAU	René	ENSHG
BOUYARD	Maurice	ENSHG	MORET	Roger	ENSIEG
BRISSONNEAU	Pierre	ENSIEG	MOSSIERE	Jacques	ENSIMAG
BRUNET	Yves	ENSIEG	OBLED	Charles	ENSHG
BUYLE-BODIN	Maurice	ENSERG	PARIAUD	Jean-Charles	ENSEEG
CAILLERIE	Denis	ENSHG	PAUTHENET	René	ENSIEG
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	PERRET	René	ENSIEG
CHARTIER	Germain	ENSIEG	PERRET	Robert	ENSIEG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG	PIAU	Jean-Michel	ENSHG
CHERADAME	Hervé	UERM CPP	POLOUJADOFF	Michel	ENSIEG
CHERUY	Arlette	ENSIEG	POUPOT	Christian	ENSEEG
CHIAVERINA	Jean	UERM CPP	RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
COHEN	Joseph	ENSERG	RENAUD	Maurice	UERM CPP
COUMES	André	ENSERG	ROBERT	André	UERM CPP
DURAND	Francis	ENSEEG	ROBERT	François	ENSIMAG
DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSIEG
FONLUPT	Jean	ENSIMAG	SAUCIER	Gabrielle	ENSIMAG
FOULARD	Claude	ENSIEG	SCHLENKER	Claire	ENSIEG
GANDINI	Alessandro	UERM CPP	SCHLENKER	Michel	ENSIEG
GAUBERT	Claude	ENSIEG	SERMET	Pierre	ENSERG
GENTIL	Pierre	ENSERG	SILVY	Jacques	UERM CPP
GUERIN	Bernard	ENSERG	SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
GUYOT	Pierre	ENSEEG	SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG	TROMPETTE	Philippe	ENSHG
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG	VEILLON	Gérard	ENSIMAG

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET	Louis	CHATELIN	Françoise
---------	-------	----------	-----------

Chercheurs du C.N.R.S.

CARRE	René	Directeur de recherche	DAVID	René	Maître de recherche
CAILLET	Marcel	"	DEPORTES	Jacques	"
FRUCHART	Robert	"	DRIOLE	Jean	"
JORRAND	Philippe	"	EUSTATHOPOULOS	Nicolas	"
LANDAU	Ioan	"	GIVORD	Dominique	"
ALLIBERT	Colette	Maître de recherche	JOUD	Jean-Charles	"
ALLIBERT	Michel	"	KAMARINOS	Georges	"
ANSARA	Ibrahim	"	KLEITZ	Michel	"
ARMAND	Michel	"	LEJEUNE	Gérard	"
BINDER	Gilbert	"	MERMET	Jean	"
BONNET	Roland	"	MUNIER	Jacques	"
BORNARD	Guy	"	SENATEUR	Jean-Pierre	"
CALMET	Jacques	"	SUERY	Michel	"
			WACK	Bernard	"

**Personnalités agréées à titre permanent à diriger
des travaux de recherche (Décision du conseil scientifique)**

E.N.S.E.E.G

BERNARD CAILLET CHATILLON CHATILLON COULON DIARD	Claude Marcel Catherine Christian Michel Jean-Paul	FOSTER GALERIE HAMMOU MALMEJAC MARTIN GARIN NGUYEN TRUONG	Panayotis Alain Abdelkader Yves Regina Bernadette	RAVAINE SAINFORT SARRAZIN SIMON TOUZAIN URBAIN	Denis Paul Pierre Jean-Paul Philippe Georges
---	---	--	--	---	---

E.N.S.E.R.G

BOREL CHOVET	Joseph Alain			DOLMAZON HERAULT	Jean-Marc Jeanny
-------------------------	-----------------	--	--	-----------------------------	---------------------

E.N.S.I.E.G

BORNARD DESCHIZEAUX GLANGEAUD	Guy Pierre François	KOFMAN LEJEUNE	Walter Gérard	MAZUER PERARD REINISCH	Jean Jacques Raymond
--	---------------------------	---------------------------	------------------	---------------------------------------	----------------------------

E.N.S.H.G

ALEMANY SOIS	Antoine Daniel	DARVE MICHEL	Félix Jean-Marie	ROWE VAUCLIN	Alain Michel
-------------------------	-------------------	-------------------------	---------------------	-------------------------	-----------------

E.N.S.I.M.A.G

BERT CALMET	Didier Jacques	COURTIN COURTOIS DELLA DORA	Jacques Bernard Jean	FONLUPT SIFAKIS	Jean Joseph
------------------------	-------------------	--	----------------------------	----------------------------	----------------

U.E.R.M.C.P.P

CHARUEL	Robert
----------------	--------

C.E.N.G

CADET COEURE DELHAYE DUPUY	Jean Philippe Jean-Marc Michel	JOUVE NICOLAU NIFENECKER	Hubert Yvan Hervé	PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON	Paul Jean-Claude Maurice Marc
---	---	---	-------------------------	---	--

Laboratoires extérieurs :

C.N.E.T

DEMOULIN DEVINE	Eric	GERBER	Roland	MERCKEL PAULEAU	Gérard Yves
----------------------------	------	---------------	--------	----------------------------	----------------



Une partie de ce travail a été réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St.Etienne, dans le Département de Chimie Physique des Processus Industriels.

Que Monsieur le Professeur M.SOUSTELLE, Directeur de ce Département, trouve ici la témoignage de ma profonde reconnaissance de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir prodigué ses encouragements pour mener à bien ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur B. GUILHOT, sous la direction duquel j'ai effectué ce travail, pour ses précieux conseils et pour l'amicale sollicitude qu'il a toujours témoigné à mon égard.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J.S.MOYA pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer à ce jury.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur M.CAILLET et Monsieur le Professeur G.FANTOZZI qui ont bien voulu examiner ce mémoire et accepter d'être rapporteurs et membres du jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur J.P.LECOMPTE du Laboratoire de Céramiques nouvelles de l'Université de Limoges, pour sa collaboration et ses compétences dans l'étude des propriétés mécaniques.

Je remercie également les nombreuses personnes du laboratoire et de l'Ecole qui m'ont aidé au cours de ce travail, et en particulier Madame A.A.FOURNIER. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma très amicale sympathie pour le climat agréable qu'ils ont su créer et pour la fructueuse collaboration dont ils m'ont fait bénéficier.

Je tiens aussi à remercier la COTRAO et en particulier Madame PEROTTI de l'honneur qu'ils m'ont fait en subventionnant ce travail.

Parte di questo lavoro é stata realizzata presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali ed Ingegneria Chimica del Politecnico di Torino.

Desidero innanzi tutto esprimere la mia profonda riconoscenza per l'opportunità che mi é stata offerta di ampliare le mie conoscenze, sia scientifiche che umane, nel confronto e collaborazione con ricercatori stranieri.

Colgo pertanto l'occasione per ringraziare il Prof. G.BALDI, Direttore del Dipartimento, per essersi sempre prodigato per facilitare lo svolgimento del mio lavoro e per il sorridente incoraggiamento di ogni giorno.

Al Prof. A.NEGRO, per tutto il tempo e le energie che ha voluto dedicarmi, per gli insegnamenti e le fruttuose discussioni, per l'entusiasmo per la ricerca che ha saputo trasmettermi e per mille altre cose, esprimo tutta la mia stima ed il mio più profondo grazie.

Sono grata inoltre, per la disponibilità e la collaborazione offertami in ogni occasione, al Prof. A.BACHIORRINI e a tutto il personale docente e tecnico del Dipartimento.

Un contributo determinante alla realizzazione di questo mio lavoro lo devo al mio papà ed alla mia mamma, che qui ringrazio dedicando loro questo mio scritto.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	page	1
Bibliographie		9
CHAPITRE I		
LES METHODES NON TRADITIONNELLES DE PREPARATION DES POUDRES CERAMIQUES ET LE PROCEDE SOL-GEL		10
I.1 Préparation en phase vapeur		12
I.2 Décomposition des sels		13
I.3 Préparations par voie humide		13
I.4 Le procédé sol-gel		17
I.4.1 La voie alkoxydes		25
I.4.2 Préparation d'un sol		28
I.4.3 La peptisation		29
Bibliographie		37
CHAPITRE II		
COMMENT PEUT-ON RENDRE TENACES LES MATERIAUX CERAMIQUES ? LES SYSTEMES ZrO_2 - Y_2O_3 ET Al_2O_3 - ZrO_2		39
II.1 Les céramiques renforcées par particules de zircono dispersées		45
II.2 Influence de la méthode de préparation sur les caractéristiques des poudres et pièces frittées de zircono yttrio		52
II.3 Influence de la méthode de préparation sur les caractéristiques des poudres et pièces frittées d'alumine-zircono		63
Bibliographie		77
CHAPITRE III - CAPITOLO III		
TECNICHE SPERIMENTALI DI ANALISI E CARATTE- RIZZAZIONE		81
III.1 Caratterizzazione dei geli		81
III.1.1 Proprietà reologiche		81
III.1.2 Granulometria laser		84
III.2 Caratterizzazione delle polveri		87
III.2.1 Diffrazione dei raggi X		87
III.2.2 Analisi termica e dilatometrica		88
III.2.3 Misura delle superfici specifiche secondo Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.)		89
III.2.4 Microscopia elettronica a scan-		

sione	90
III.3 Préparation e caratterizzazione dei pezzi ceramici	91
III.3.1 Préparation dei ceramici per pres- satura a caldo	91
III.3.2 Caratterizzazione meccanica dei sinterizzati	92
CHAPITRE IV	
PREPARATION ET CHARACTERISATION DES GELS DE ZrO ₂ ET Al ₂ O ₃	94
IV.1 Le gel de ZrO ₂	96
IV.2 Les gels d' Al ₂ O ₃ et Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	101
Bibliographie	108
CHAPITRE V	
LA ZIRCONTE TETRAGONALE POLYCRISTALLINE: INFLUENCE DES DIFFERENTES METHODES PREPARATIVES SUR LA REACTIVITE DES POUDRES	109
V.1 La méthode "gel+oxyde"	110
V.1.1 Le gel de ZrO ₂	110
V.1.2 Préparation des poudres de ZrO ₂ - Y ₂ O ₃	117
V.2 La méthode "coprécipitation des gels"	127
V.2.1 La coprécipitation des gels	128
V.2.2 Préparation des poudres de ZrO ₂ - Y ₂ O ₃	130
Bibliographie	137
CHAPITRE VI	
LE GEL D'Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ : INFLUENCE DE LA METHODE D' ELABORATION SUR LES CARACTERISTIQUES DES POUDRES ET DES CERAMIQUES	138
VI.1 Détermination du meilleur pourcentage en poids de ZrO ₂ dans la matrice d'Al ₂ O ₃ ...	139
VI.1.1 Précipitation et lavage des gels d'alumine - zircono	140
VI.1.2 Obtention et caractérisation des poudres d'alumine-zircono	148
VI.2 Le nouveau procédé	153
VI.2.1 Obtention d' un sol d' alumine - zircono: peptisation	158
VI.2.2 Production de microsphères	166
VI.2.3 Caractérisation de la poudre con- stituée par des microsphères	174
VI.2.4 Propriétés mécaniques des compo- sites obtenus à partir des micro- sphères.....	177

VI.2.5 Discussion des propriétés mécaniques des composites	179
Bibliographie	185
CONCLUSIONS - CONCLUSIONI	187

INTRODUCTION

Pour la production des céramiques nouvelles on utilise souvent des technologies inadaptées qui limitent la fiabilité et la reproductibilité des propriétés des matériaux.

Cela provient, surtout, du fait que l'on ne maîtrise pas tous les paramètres microstructuraux (distribution et composition des phases, gradients de composition superficielle, taille des grains, etc.), dont les propriétés des matériaux céramiques dépendent.

C'est pour cela que les rebuts dans l'industrie céramique représentent entre 25 et 50% du coût total de la production (Tableau 1) (1).

Tableau 1

Coût de production des céramiques à haute valeur ajoutée

1. Matières premières	15%
2. Opérations de mise en forme	15%
3. Cuisson	15%
4. Finissage	5%
5. Rebuts pour chaque étape (1-4)	50%

Le coût des pertes varie selon le produit, mais, en général, il est compris entre 25 et 75% du coût total de la production.

Récemment, plusieurs groupes d'étude de l'Université de Floride et du M.I.T. (2) ont conclu que la difficulté de résoudre ce problème provient de l'oubli du rôle essentiel de la chimie dans la préparation des céramiques (Figure 1).

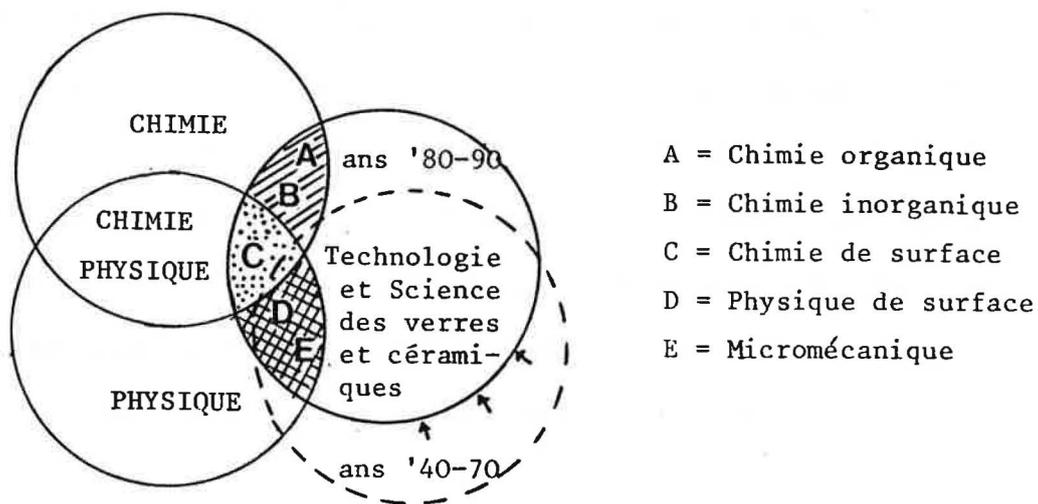


Figure 1 . Evolution au cours du temps du rôle de la Physique et de la Chimie dans la préparation des matériaux céramiques (2).

Jusqu'à présent, les études sur les matériaux céramiques ont porté sur l'aspect presque exclusivement physique: par exemple, beaucoup de recherches ont été consacrées à l'optimisation des nombreux paramètres physiques (comme la température et la pression) qui interviennent lors de la densification et du frittage.

Un véritable progrès dans le secteur céramique peut provenir du suivi de la microstructure des matériaux, possible seulement par le contrôle de la matière première, c'est-à-dire à travers la préparation d'une poudre aux caractéristiques chimiques et géométriques parfaitement définies (Figure 2) (2).

L'élaboration de la poudre et les conséquences sur ses caractéristiques sont essentielles pour l'obtention de céramiques à hautes performances (Figure 3); pour cela, il est

indispensable que la chimie soit plus activement impliquée dans la préparation de la céramique.

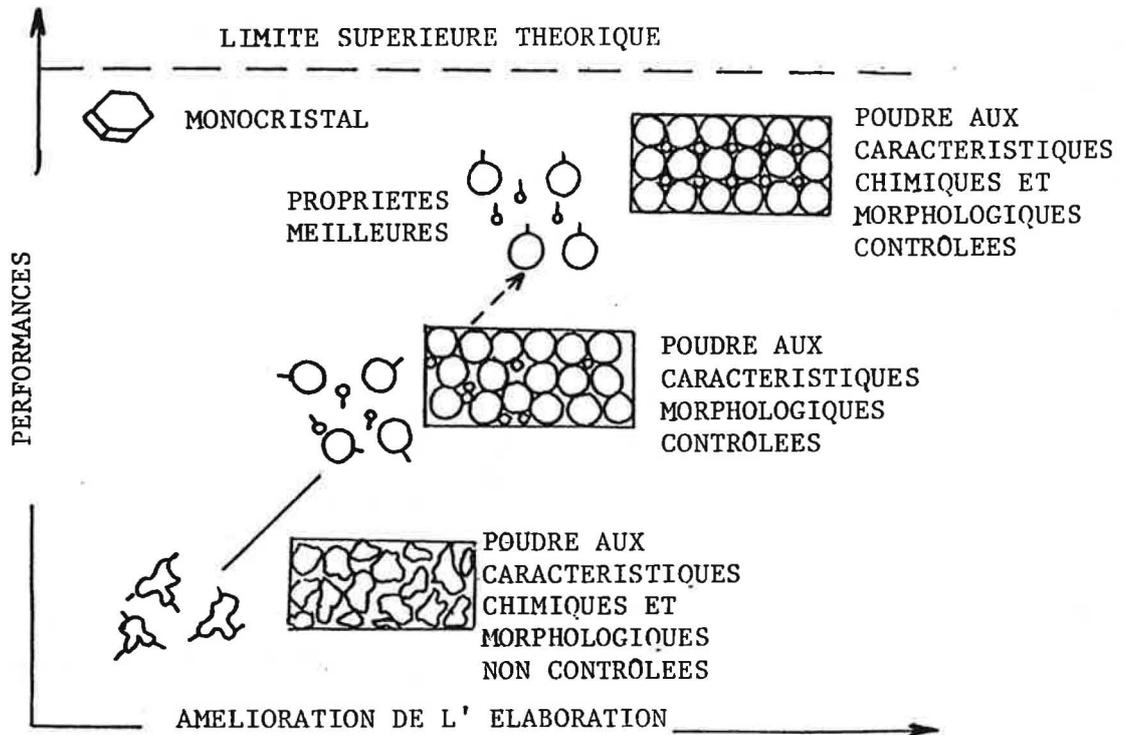


Figure 2 . La production des céramiques à hautes performances nécessite l'élaboration de poudres aux caractéristiques chimiques et géométriques contrôlées (2).

Ces considerations permettent de définir les caractéristiques qu'une poudre doit présenter pour être "idéale", c'est-à-dire pour être capable d'apporter un véritable progrès dans la prévision et le contrôle des propriétés du matériau (1).

Elle doit présenter:

- une pureté élevée et une composition chimique strictement contrôlée;

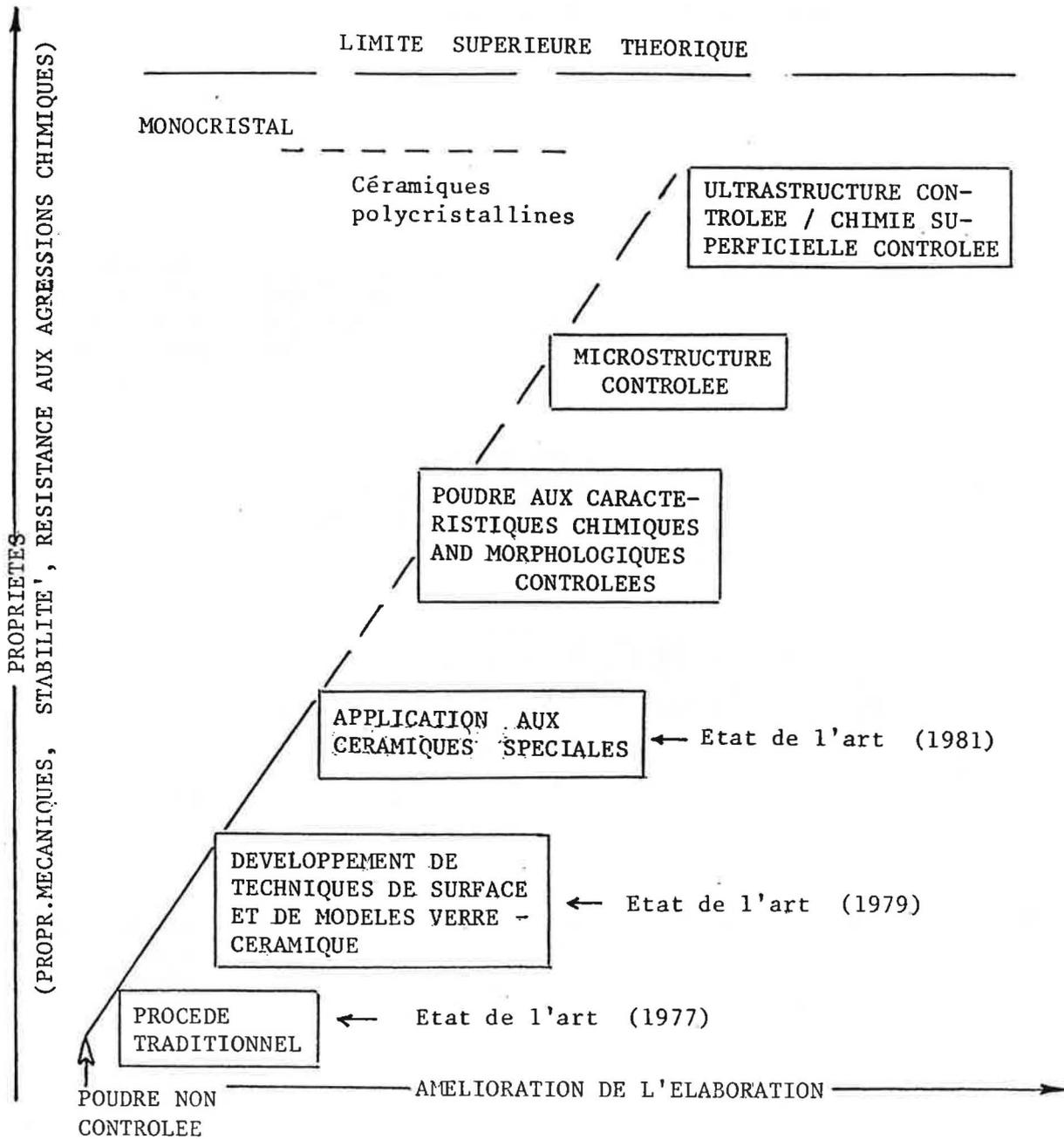


Figure 3. Amélioration des propriétés par une poudre contrôlée (2).

- des grains de taille micronique ou submicronique (pour apporter des énergies libres de surface élevées et pour diminuer les distances de diffusion pendant le frittage);

- une absence d' agglomérats (car l'agglomération induit beaucoup de porosité résiduelle);
- une distribution dimensionnelle étroite autour de la valeur moyenne, c'est-à-dire caractérisée par un rapport "diamètre maximum / diamètre moyen" < 3 (Figure 4) (pour éviter une croissance irrégulière et non contrôlée des grains et parvenir à une certaine uniformité de taille et distribution des pores);
- des particules sphériques (pour obtenir une bonne compacité).

Les céramistes ne sont pas tous du même avis sur cette définition de la poudre "idéale": en effet, des études récentes démontrent que, dans certains cas, une poudre "monodimensionnelle" ne peut pas donner une pièce frittée de bonne qualité.

Weiser et de Jonghe (3) ont mis en évidence une densification inhomogène, dans un système formé par des sphères de cuivre, de diamètre de 41 μm (Figure 5).

Liniger et Raj (4), en comparant des frittés obtenus par densification de sphères de verre monodimensionnelles et à distribution bimodale, ont conclu que les mélanges binaires de sphères peuvent être valablement employées pour la production de structures à densité élevée et qui présentent une taille des pores inférieure à celle obtenue à partir de sphères monodimensionnelles.

La méthode traditionnelle de préparation des composites $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ nécessite le mélange mécanique des deux

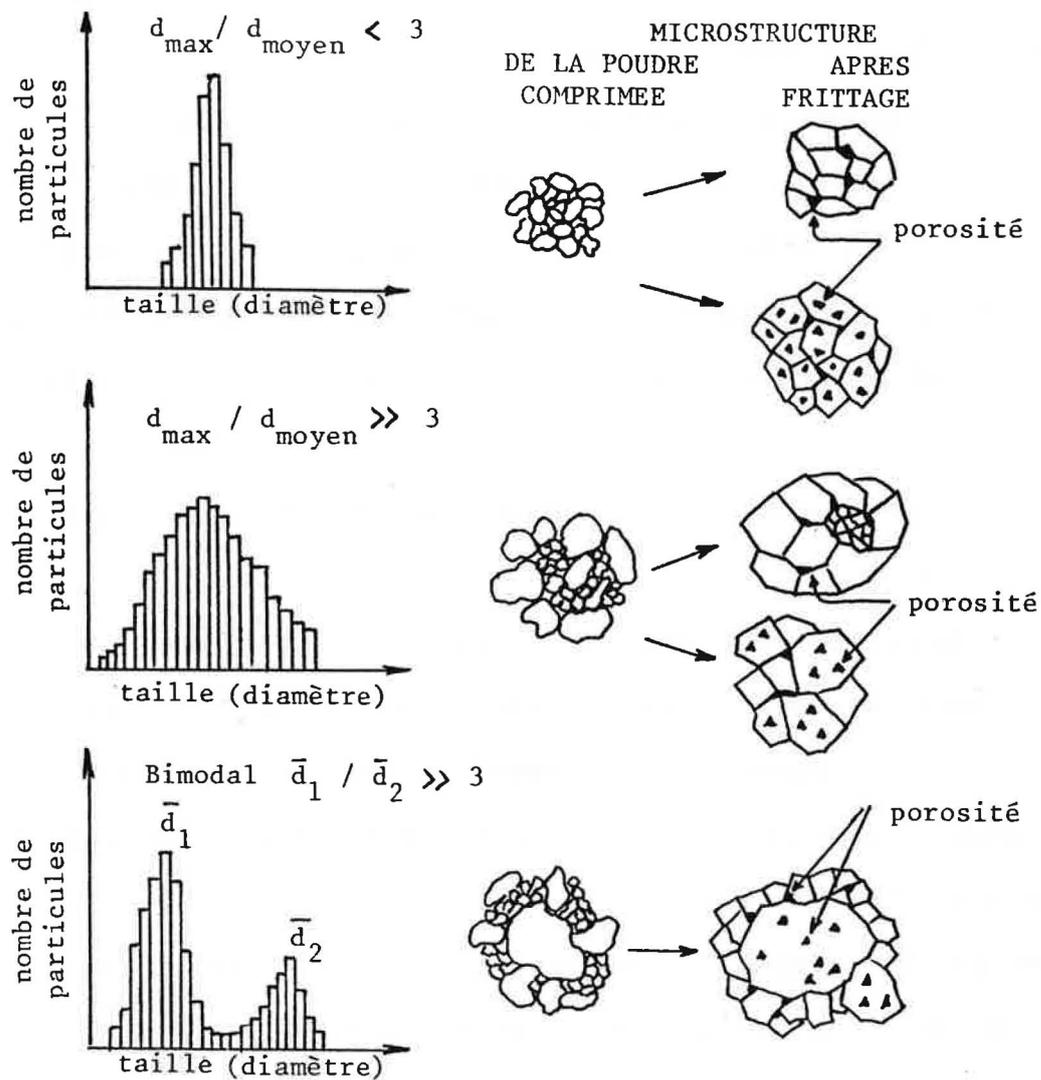


Figure 4 . Influence de la distribution de la taille de la poudre céramique sur l'homogénéité microstructurale de la pièce céramique (1).

oxydes, la mise en forme et le frittage (5).

Evidemment ce type de préparation présente des inconvénients dus à la pollution et, surtout, au manque absolu de contrôle d'homogénéité de la dispersion de Y_2O_3 ou ZrO_2 dans la matrice.

De plus les particules obtenues par broyage ont une taille et

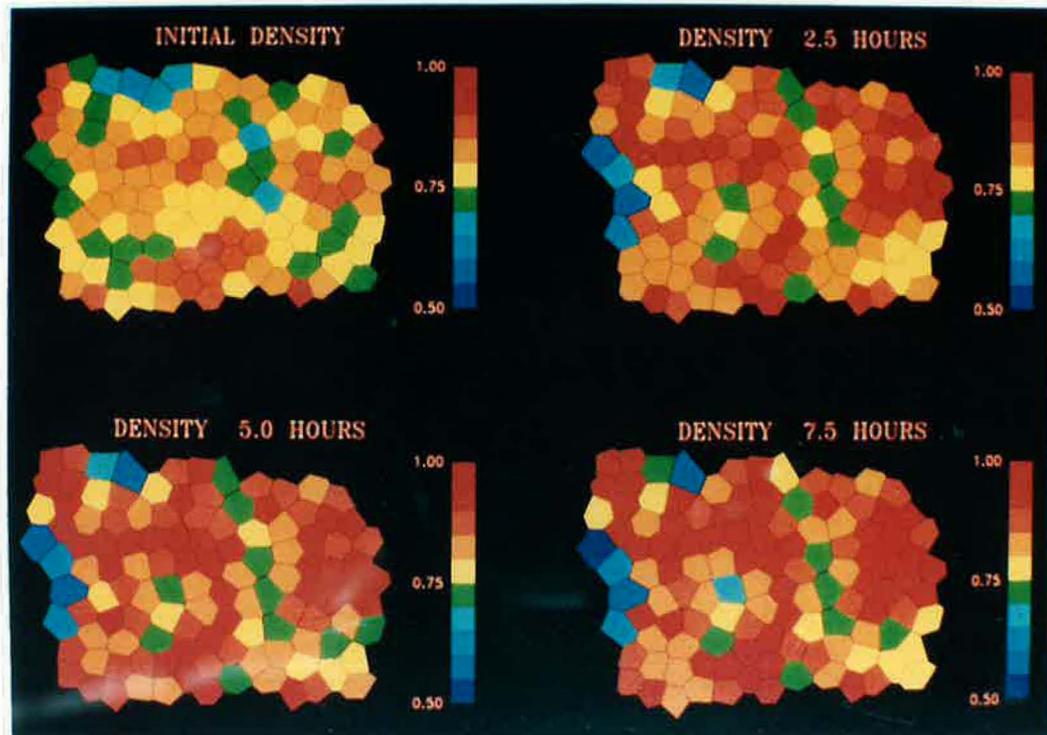


Figure 5 . Densification différentielle dans un compact de sphères monodimensionnelles (3).

une forme très irrégulière; ce qui produit des pièces frittées de densité inhomogène avec une distribution aléatoire de la porosité (1,2): en bref, ces poudres donnent une céramique de microstructure non contrôlée et de composition chimique variable.

La mauvaise homogénéité du composite et la pollution de la poudre obtenue par voie traditionnelle justifient l'intérêt croissant pour les nouvelles méthodes de préparation de poudres par voie humide.

C'est dans ce cadre de recherche, très ouvert et controversé, que se situe cette thèse. Elle porte sur les méthodes non traditionnelles de préparation de poudres et, surtout, le procédé sol-gel.

Le but est non seulement la préparation de poudres par la voie

gel de ZrO_2 dopée au Y_2O_3 et de $Al_2O_3 - ZrO_2$, mais aussi la mise au point d'un nouveau procédé de préparation de poudres céramiques de $Al_2O_3 - ZrO_2$, les plus proches de l' "idéali-té", c'est-à-dire de composition chimique et de caractéristiques morphologiques (taille et forme) contrôlées.

BIBLIOGRAPHIE (Introduction)

- (1) E.Barringer, N. Jubb, B. Fegley, R.L. Pober, H.K. Bowen "Processing monosized powders" in "Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites", L.L.Hench and D.R. Ulrich, chap.26, J.Wiley and Sons, New York (1984)
- (2) L.L.Hench, D.R. Ulrich "Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites", chap. 1 et 2, J.Wiley and Sons, New York (1984)
- (3) M.W.Waiser, L.C. de Jonghè "Rearrangement during sintering in two dimensional arrays", J.Amer.Ceram.Soc. 69 (11), 822-26 (1986)
- (4) E. Liniger, R.Ray "Packing and sintering of two dimensional structures made from bimodal particle size distribution" J.Amer. Ceram. Soc. 70 (11), 843-49 (1987)
- (5) F. Cambier "Les composites à dispersoïdes : céramique-zircone. Perspectives d'application" Silic.Industr. 11, 263-274 (1982)

CHAPITRE I

LES METHODES NON TRADITIONNELLES DE PREPARATION DES POUDRES CERAMIQUES ET LE PROCEDE SOL-GEL

Selon la méthode traditionnelle, les poudres sont préparées suivant deux procédés, sous plusieurs points très semblables: le mélange mécanique, dans un broyeur, des composants de la céramique (afin d'obtenir un mélange le plus homogène possible de poudres fines et réactives) et le frittage réactif (1,2,3).

Dans ce dernier procédé, le céramiste prépare par "chamottage" (premier traitement thermique) une poudre contenant la ou les phases cristallographiques désirées; après le chamottage, un broyage est nécessaire pour redonner à la poudre une énergie superficielle suffisante pour obtenir une densification correcte au cours du traitement thermique final.

Pour les deux méthodes il est nécessaire de prévoir de longues durées d'homogénéisation et de broyage. En effet, pour obtenir des poudres fines et réactives ($< 5 \mu\text{m}$), un long et coûteux broyage est nécessaire (de plusieurs heures à plusieurs dizaines d' heures) (2): une pollution est inévitable, à cause de l'impact des corps durs (sphères ou balots d'acier, d'alumine, de porcelaine, de silex, de zircone, etc.) sur la poudre.

De plus, les phénomènes d'agglomération, l'absence de contrôle des caractéristiques géométriques et d'homogénéité chimique

rendent ces méthodes traditionnelles inadaptées à l'élaboration d'une céramique possédant des propriétés fiables et reproductibles, comme nous l'avons signalé dans ce qui précède.

Ces considérations ont encouragé la diffusion de nouvelles méthodes de synthèse des poudres céramiques qui peuvent garantir l'obtention d'un produit plus homogène et plus pur (Figure I-1) (3) et qui nécessitent une part plus importante de la Chimie au niveau de la préparation.

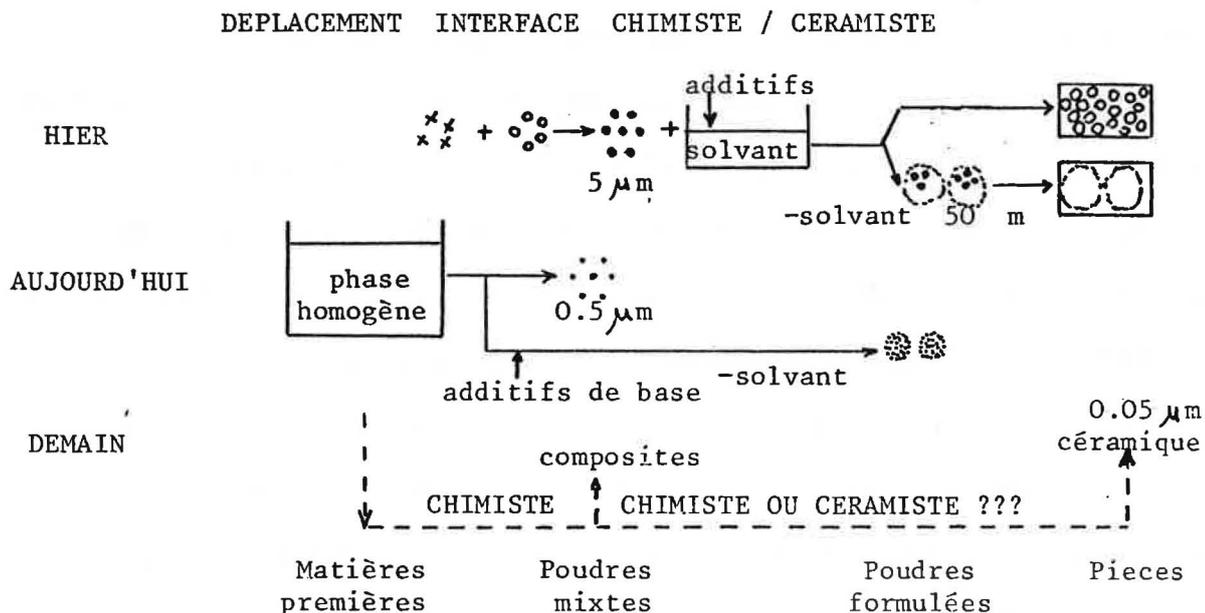


Figure I - 1 . Evolution des techniques d'élaboration de poudres céramiques (3).

Johnson (4) a rassemblé sous le vocable de " techniques non conventionnelles" toutes les méthodes de préparation qui ne nécessitent pas de mélange, de calcination et de broyage.

On peut les subdiviser en 3 groupes:

- les préparations effectuées en phase vapeur;
- la décomposition de sels;
- les préparations effectuées par voie humide ou en solution.

A cette dernière technique nous consacrerons plus d'attention car c'est dans ce mode de préparation que l'on retrouve la méthode sol-gel et le nouveau procédé mis au point au laboratoire.

I.1 - Préparations en phase vapeur

Dans cette catégorie on peut rassembler:

a) les réactions gaz-gaz, surtout utilisées pour la préparation des carbures et des nitrures.

Par exemple, le Si_3N_4 peut être produit par réaction en phase vapeur entre SiCl_4 et NH_3 et le WC par réaction de WCl_6 , CH_4 et H_2 .

b) les réactions gaz-solide; par exemple, l'oxydation de poudres métalliques pour la production d'oxydes et la préparation de nitrures tels que AlN, Si_3N_4 et du Sialon par réaction de différents sels avec NH_3 .

c) les préparations faisant intervenir une évaporation (ou sublimation), une réaction en phase vapeur, puis une condensation. Cette méthode est utilisée pour la préparation de plusieurs oxydes et carbures.

d) la décomposition en phase vapeur, qui est employée dans la préparation des oxydes réfractaires de pureté très élevée à partir d'alkoxydes.

La plupart de ces techniques produisent des poudres très fines

(2-200 nm), désagglomérées et, dans certains cas, sphériques. Mais, à cause des différentes tensions de vapeur des constituants, il est très difficile d'obtenir par cette voie des poudres, à plusieurs composants, homogènes. De plus, la poudre formée se trouve généralement dispersée dans de grands volumes gazeux et nécessite des systèmes complexes de récupération avec des cyclones et des filtres électrostatiques.

I.2 - Décomposition de sels

Les poudres céramiques réactives peuvent être produites par décomposition de sels précurseurs (carbonates, oxalates, nitrates, sulfates, etc.).

Dans certains cas, le dégagement de sousproduits agressifs (par exemple, oxydes d'azote par décomposition des nitrates) peut limiter l'utilisation, à grande échelle, de ces méthodes. Une autre limite est la difficulté de contrôler les caractéristiques morphologiques des poudres.

I.3 - Préparations par voie humide

La production des poudres céramiques à partir de solutions aqueuses est considérée par certains auteurs (3,4) comme la véritable préparation "chimique".

En général, ces méthodes offrent l'avantage d'une certaine simplicité de manipulation et, surtout, d'un contrôle strict de la composition, d'une pureté très élevée, d'une homogénéité de la composition.

Les techniques par voie humide sont utilisées aussi pour des

systemes à plusieurs composants: par conséquent, dans ces cas, le point délicat de la technique est l'élimination du solvant sans altérer, autant que possible, dans la poudre, l'homogénéité fournie par la solution.

Pour cette raison, on peut classer ces préparations selon le mode d'élimination du solvant.

Les techniques les plus employées sont:

- a) l'évaporation du solvant;
- b) la méthode de précipitation-filtration;
- c) l'extraction du solvant.

a) La méthode la plus simple pour conserver l'homogénéité de la solution, pendant l'évaporation du solvant, est de fractionner la solution en petites gouttes, afin de réduire le volume dans lequel les phénomènes de ségrégation peuvent se produire et de les sécher le plus rapidement possible.

Pour cette raison, nous avons mis au point des atomiseurs ("spray-driers") qui en général sont formés d'une tuyère, d'une chambre de séchage et d'un système de collection des poudres.

La taille moyenne des gouttelettes produites dans l'atomiseur est de 10-20 μm . Dans la chambre de séchage, les gouttelettes rencontrent un flux d'air chaud qui provoque l'évaporation rapide du solvant.

La poudre séchée est rassemblée dans un séparateur à cyclone. Par cette technique on peut produire de poudres sphéroïdales et qui coulent bien.

Dans le "freeze-drying" ou préparation cryochimique, au

contraire, l'évaporation du solvant se produit par sublimation: les petites gouttes de la solution sont très rapidement congelées de manière que dans le système glace-sel les possibilités de ségrégation soient minimales.

Par la suite, le séchage a lieu par sublimation et, par conséquent, en l'absence d'une phase liquide, qui pourrait compromettre l'homogénéité du système.

Le "freeze-drying" donne des petites sphères de cristallites agglomérés et, en général, des poudres très homogènes.

Un autre groupe de techniques qui utilisent l'évaporation du solvant produit des matrices gélatineuses, amorphes obtenues par déshydratation de solutions adéquates.

Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'avoir une grande vitesse de déshydratation pour garantir l'homogénéité du produit séché puisque la vitesse de diffusion dans ces systèmes amorphes est très lente. Au moyen de cette technique on obtient des poudres de pureté très élevée mais n'ayant pas nécessairement de bonnes caractéristiques d'écoulement.

b) La précipitation à partir de solutions est une des techniques non conventionnelles les plus employées, en raison du fait que l'on peut utiliser soit à petite échelle, au niveau laboratoire, soit à grande échelle, pour la production industrielle, et encore pour la préparation de poudres simples ou à plusieurs composants ("coprécipitation").

La méthode nécessite la préparation d'une solution homogène qui contient les cations désirés et qui est mélangée avec l'agent de précipitation (en général lui aussi en solution) jusqu'à dépasser le produit de solubilité des composés voulus.

Le précipité est séparé par filtration et transformé ensuite en poudre céramique.

Cette technique, théoriquement simple, nécessite un contrôle rigoureux de plusieurs paramètres (pH, température, vitesse d'addition de l'agent de précipitation, etc.) afin d'obtenir des résultats satisfaisants et reproductibles (5).

Le pH de la solution aqueuse influence la précipitation des hydroxydes, puisque, évidemment, la concentration en ions OH^- intervient dans le produit de solubilité.

Par exemple, dans le cas de la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium l'équilibre s'écrit :



Si le pH est trop faible, il manque des ions OH^- dans la solution et, à pH trop élevé, le complexe soluble $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ peut se former.

Le pH joue un rôle décisif aussi pour la précipitation de sels: l'oxalate d'ammonium et l'acide oxalique sont deux agents de précipitation communs mais les concentrations relatives des espèces $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sont régies par le pH.

Aussi la concentration de la solution, la température, l'atmosphère ambiante influencent l'équilibre de précipitation.

La vitesse d'addition de l'agent de précipitation et même la vitesse d'agitation sont des paramètres qui peuvent modifier la taille des particules du précipité.

L'agitation, en plus, peut empêcher la formation de gros agglomérats.

En général, les poudres obtenues par précipitation - filtration sont très homogènes mais sont souvent agglomérées.

c) Dans le cas de l'extraction du solvant (en général, l'eau) la solution, sous forme de gouttelettes, est mise en contact avec un agent de déshydratation.

Dans les méthodes par voie humide on peut sans doute classer aussi le procédé sol-gel. Il existe cependant des problèmes de classification suivant le schéma de Johnson (4) car cette méthode fait référence à de nombreuses techniques précédemment décrites: pour ce qui concerne la préparation du sol, on peut utiliser une étape de précipitation - filtration et le solvant peut être éliminé soit par extraction en présence d'un liquide déshydratant, soit par évaporation (par exemple, par atomisation ["spray-drying"]).

Cette méthode étant particulièrement intéressante, nous l'avons approfondie.

I.4 - Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel pour la préparation de matériaux céramiques, verres et composites a eu, au cours de ces dernières années, un intérêt toujours croissant en raison des avantages indubitables qu'il apporte par rapport aux méthodes traditionnelles.

En général, ces avantages sont (6,7) :

- une meilleure homogénéité chimique du produit qui est

assurée généralement par le mélange intime des différents composants mais aussi par le passage par un sol;

- une grande pureté (due à la possibilité d'éviter l'étape de broyage commune à un grand nombre de procédés traditionnels);
- une température de réaction moins élevée (et, par conséquent, moins de risques de contamination et de pertes);
- la possibilité de produire de nouveaux matériaux (en raison d'un mélange plus efficace et des températures de réaction plus basses);
- la facilité de parvenir à des poudres ultrafines (de taille inférieure à 10 nm);
- la possibilité de préparer de nouveaux composites (en raison de la simplicité des procédés de mélange et impregnation) (Figure I-2);
- l'éclectisme de la préparation (on peut préparer des solides massifs, des fibres et des couches) (Figure I-3).

Cependant, les domaines d'application du procédé sol-gel sont désormais nombreux; ils vont de la préparation du combustible nucléaire à celle de verres, de la production de poudres céramiques à celle de fibres optiques, de verre-céramiques, de composites, même si le développement de ce procédé est encore limité par le manque de matières premières adéquates (les "précurseurs" de sol et de gel), mais aussi par les coûts encore prohibitifs et par la difficulté de passer de l'échelle du laboratoire ou de l'installation pilote au niveau de la production industrielle.

De toute façon, pour souligner les possibilités de cette nouvelle technique préparative, il suffit de rappeler

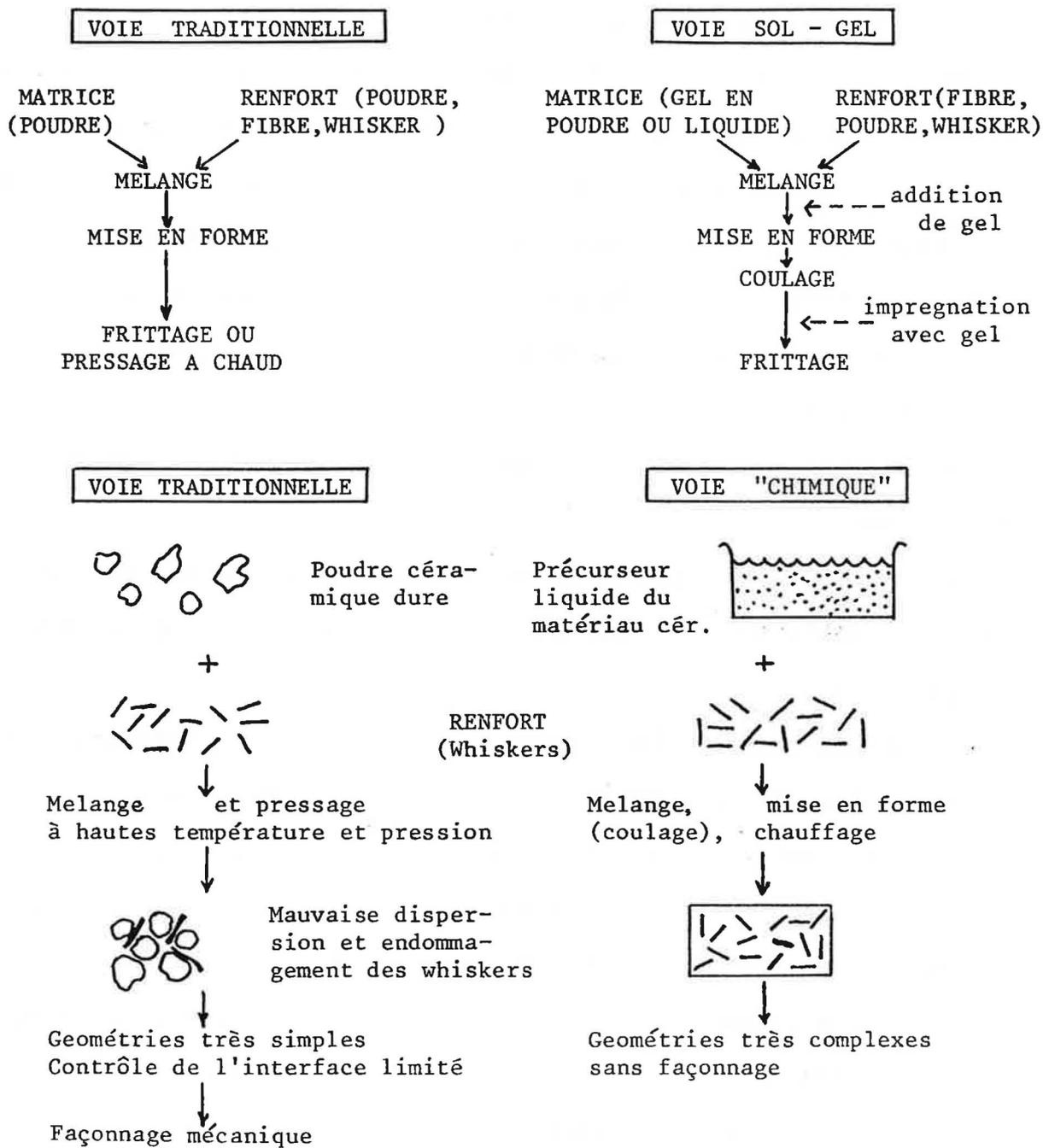


Figure I - 2 . Comparaison entre les procédés de préparation des composites par voie traditionnelle et par voie sol-gel (7)

qu'actuellement le marché mondial des produits céramiques obtenus par voie sol-gel représente une valeur entre 25 et 50

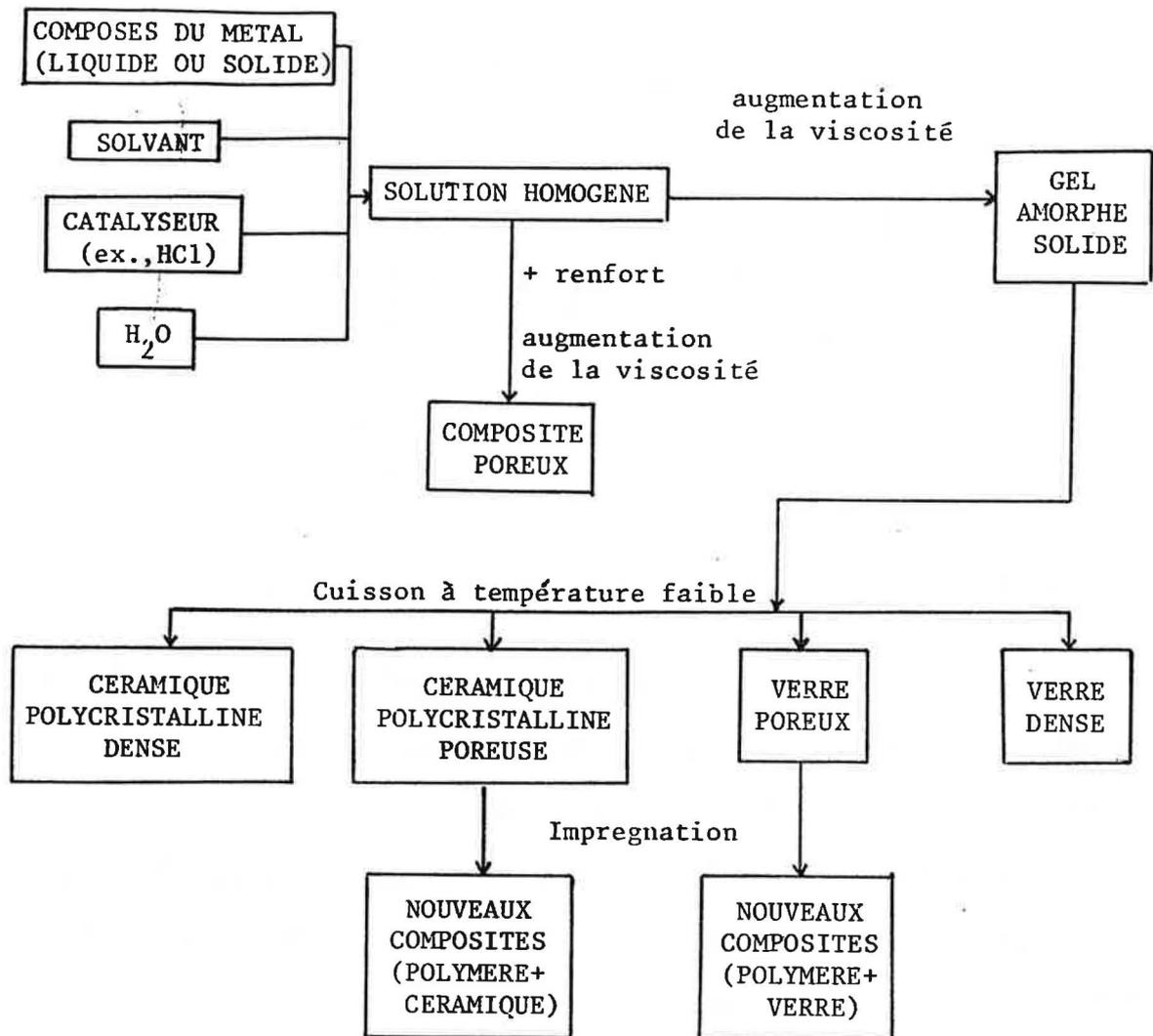


Figure I - 3 . L' éclectisme du procédé sol-gel: exemples des produits réalisables (7)

millions de dollars et que l'on prévoit une progression importante jusqu'à 300 - 500 millions de dollars vers le 1993 (8).

Avant de décrire cette technique, il est indispensable de définir les termes "sol" et "gel".

Les gels sont systèmes colloïdaux cohérents à structure tridimensionnelle, de caractéristiques intermédiaires entre l'état solide et l'état liquide (Figure I-4).

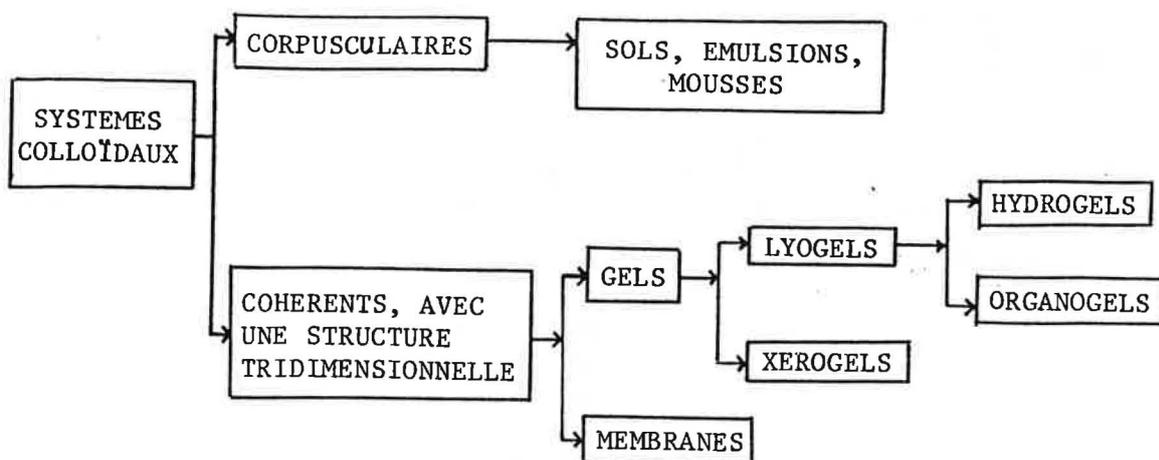


Figure I - 4 . Classification des systèmes colloïdaux

La catégorie la plus commune est celle des "lyogels", constitués par une phase liquide, généralement présente en quantité plus importante et par une phase solide.

Les "lyogels" se subdivisent encore en "hydrogels" (si la phase liquide est l'eau) et "organogels" (si la phase liquide est un solvant organique).

Au contraire, si la phase liquide est remplacée par un gaz, on parle d' "aérogels" ou "xerogels".

On appelle sol, dans un système aqueux, une dispersion stable dans le liquide de particules solides de taille comprise entre 1 nm et 1 µm (9). En raison de la petite taille des particules et à cause des mouvements Browniens, les sols présentent une stabilité très élevée et ne sédimentent pas.

Mais, si au moyen de traitements appropriés (coagulation, gélification, etc.) les particules du sol s'associent pour former une structure tridimensionnelle qui contient des

quantités variables de liquide interstitiel (Figure I-5), on parvient à la formation du gel.

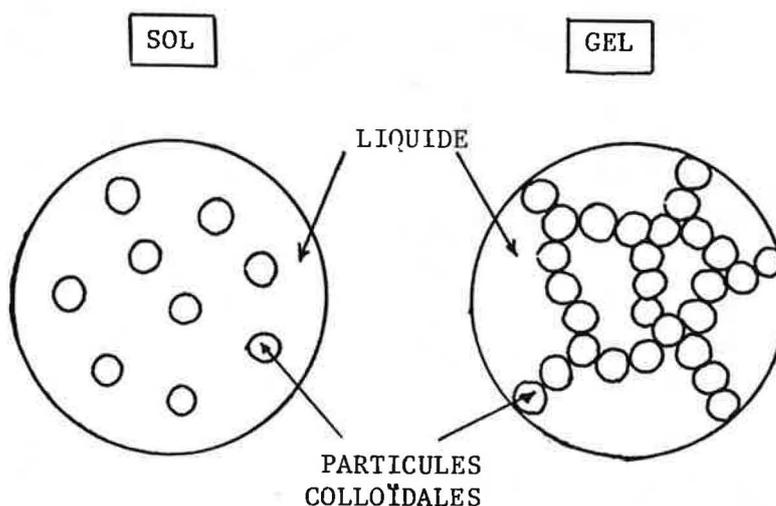


Figure I - 5 . Schéma d'un sol et d'un gel

Néanmoins il existe des phénomènes opposés (par exemple, la peptisation, dont on traitera en détail dans ce qui suit), qui peuvent détruire la structure du gel et produire un sol.

La structure du gel est principalement due à des forces de cohésion très faibles (liaisons de Van der Waals) ou à des liaisons hydrogène ou de type ionique.

Dans certains cas, toutefois, des liaisons de type covalent peuvent être présentes (par exemple, dans le gel de silice): seulement dans ces cas, la destruction de la structure tridimensionnelle du gel, c'est-à-dire le passage au sol, est un phénomène irréversible (Figure I-6).

Outre la taille des particules solides, dispersées dans le milieu liquide, une autre caractéristique macroscopique permet de distinguer un sol d'un gel: c'est leur comportement à l'écoulement.

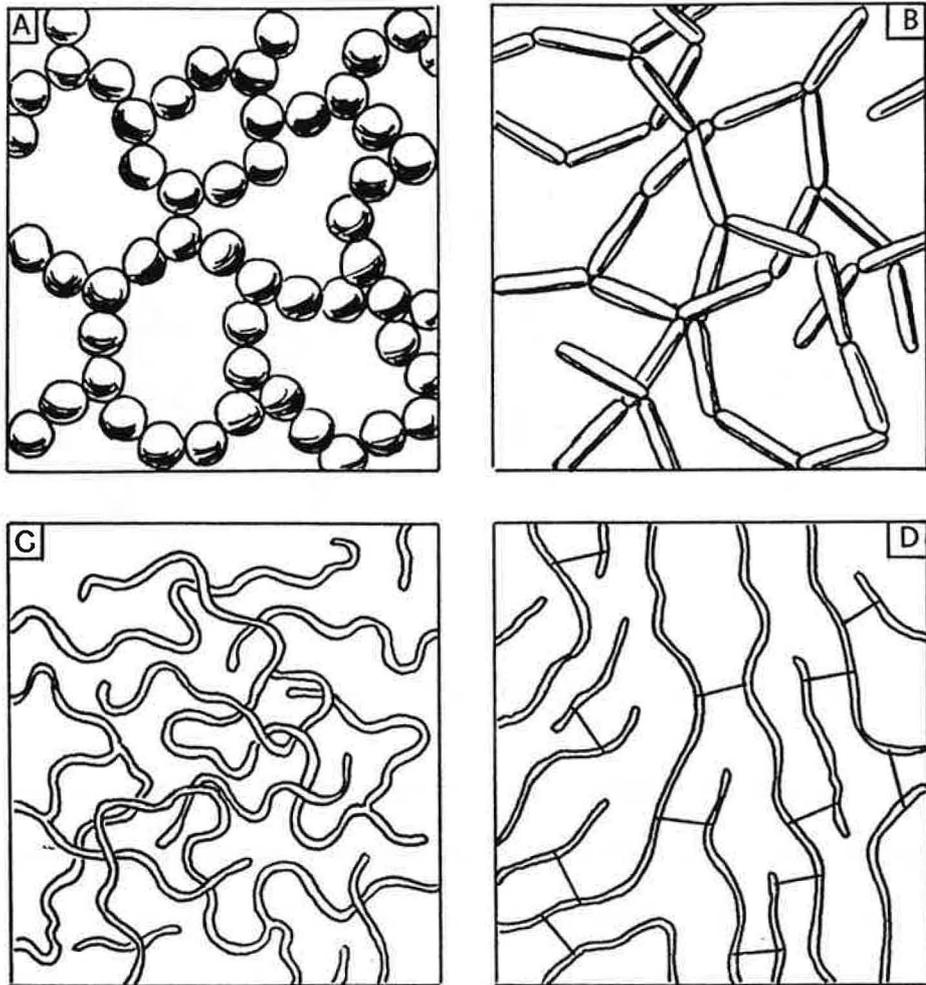


Figure I - 6 . Différents structures de gels : reseau de particules globulaires (a); reseau de particules à batônnet (b); reseau de macromolécules lineaires (c) et avec liaisons transversales (d)

Le sol présente un comportement visqueux d'une solution ideale et par conséquent l'allure de sa courbe d'écoulement est Newtonienne.

Au contraire, le gel présente un comportement tixotropique, dû à sa structure tridimensionnelle.

Le champ de forces appliqué pendant l'écoulement casse la

structure et, par conséquent, la viscosité du gel diminue et tend de façon asymptotique vers celle du sol correspondant.

Un procédé sol-gel peut être de façon général représenté par le schéma suivant:

Matière première ---> Sol ---> Gel ---> Oxyde

La classification des procédés sol-gel, en fonction des différentes matières premières, des techniques de préparation du sol et de la transformation en gel, est complexe.

Woodhead (9) préfère les dénommer de manière plus générale sous le terme de procédés "voie gel" et les subdiviser en quatre catégories principales:

- a) le procédé sol-gel
- b) la précipitation de gel
- c) l'addition de gel
- d) la voie alkoxydes ou plus généralement la voie des précurseurs organo-métalliques.

Dans la classification de Woodhead le terme sol-gel indique les procédés dans lesquels le sol est produit par peptisation des hydroxydes obtenus à partir de sels inorganiques ou de composés organo-métalliques.

Au contraire, selon Johnson (6), le terme sol-gel a une signification plus large dans le domaine céramique et rassemble soit les procédés par hydrolyse et polymérisation des composés organo-métalliques, soit les procédés qui utilisent différentes techniques de préparation du sol (Figure I-7).

Colomban (10) reconnaît aussi sous le vocable sol-gel les deux

procédés:

- la voie alkoxydes qui donne un "gel chimique";
- la préparation de solutions colloïdales, par précipitation et peptisation ou par dispersion des particules colloïdales en un milieu liquide, qui donne un "gel physique".

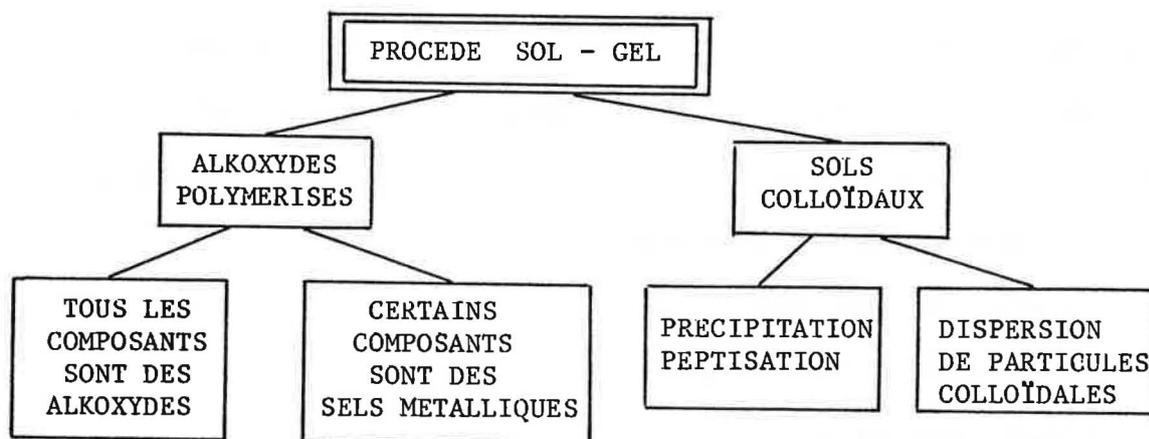


Figure I - 7 . Les différents procédés sol-gel (6)

Chaque classification est rigide: pourtant la pratique n'exclue pas la présence de voies "hybrides" qui font référence aux différentes méthodes préparatives.

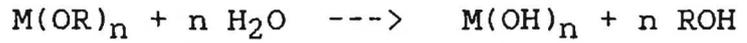
I.4.1 - La voie alkoxydes

Les alkoxydes sont des composés de formule $M(OR)_n$, n étant la valence du métal M et R un groupe organique.

Le procédé voie alkoxydes a été surtout utilisé pour la production de verres de SiO_2 (6) (Figure I-8).

Le procédé comporte deux réactions, l'hydrolyse et la polycondensation des alkoxydes métalliques:

HYDROLYSE



POLYCONDENSATION

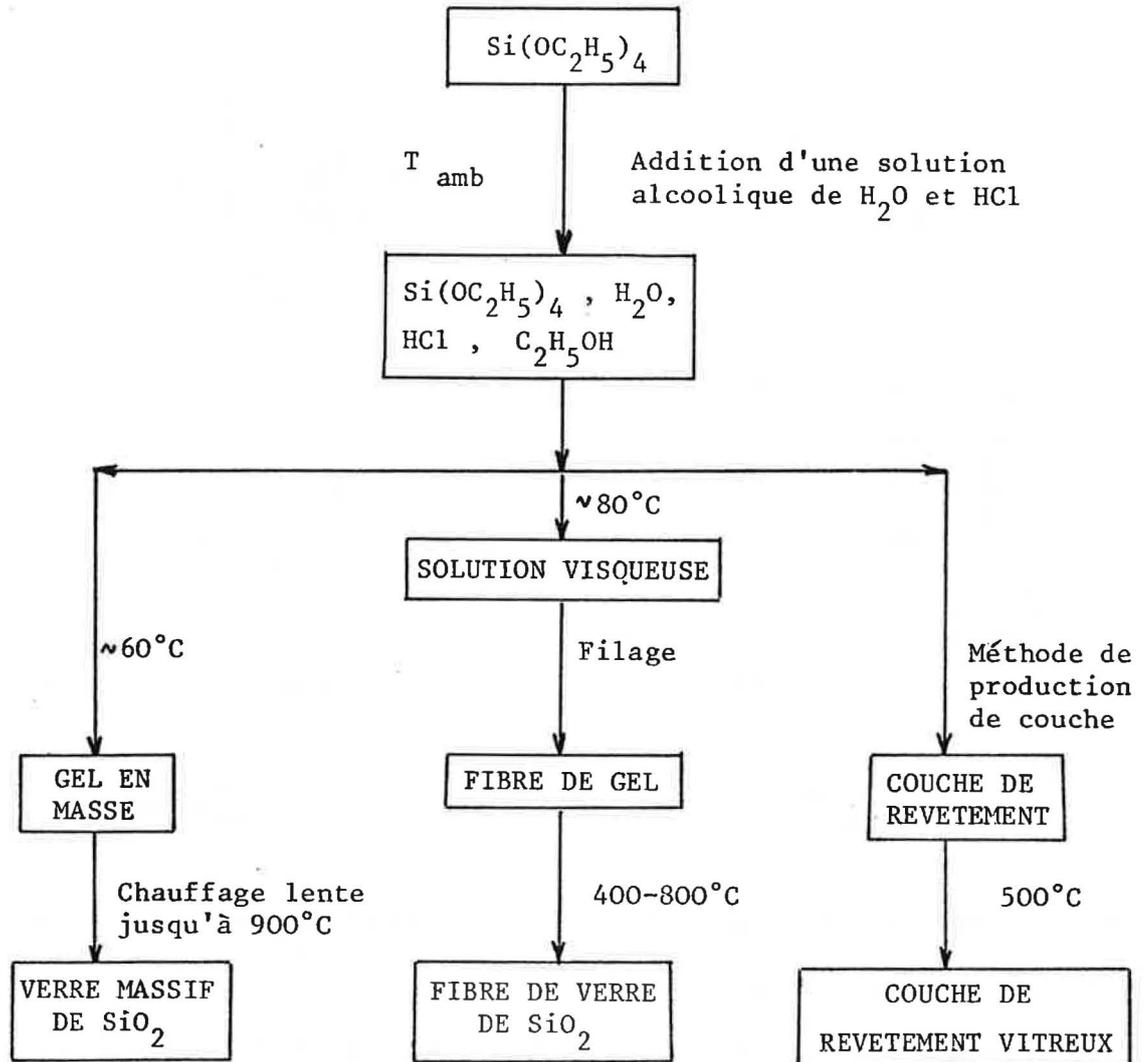
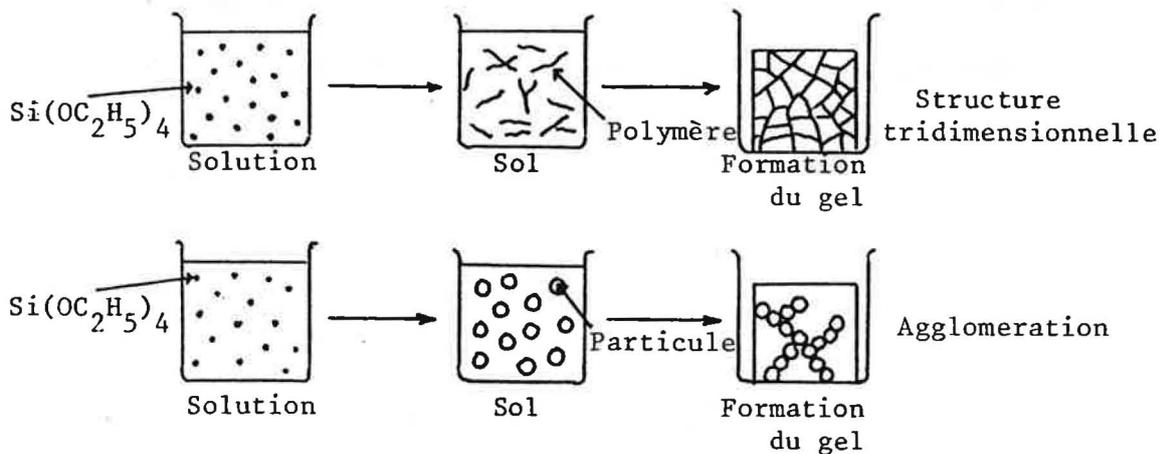


Figure I - 8 . Préparation des différents produits vitreux par voie alkoxyde (11)

Les espèces hydrolysées $M(OH)_n$ sont les unités monomériques qui donnent lieu au gel et qui, grâce à des liaisons $M-O-M$, produisent la structure polymérique du gel (Figure I-9).

La formation du gel dépend de plusieurs paramètres tels que le pH, la température, le rapport eau/alkoxyde.



MODELE DE POLYMERE DANS LE SOL

MODELE DE PARTICULE DANS LE SOL

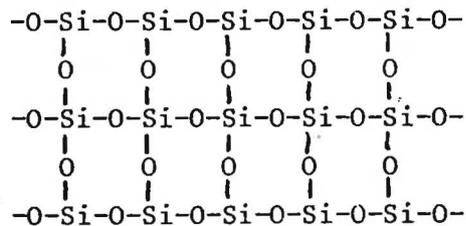
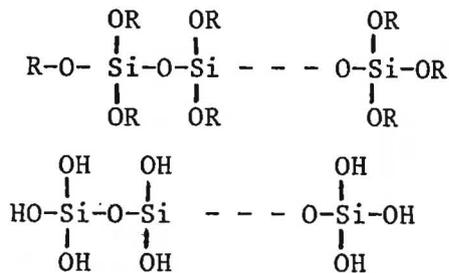


Figure I - 9 . Réaction d'hydrolyse et polycondensation de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ et formation d'un gel (11)

Une des caractéristiques les plus importantes de cette méthode est la possibilité d'obtenir des produits différents :

- poudres fines, homogènes et très réactives obtenues par hydrolyse rapide;
- fibres, obtenues par dosage approprié du nombre des molécules d'eau dans la réaction d'hydrolyse et par contrôle de la viscosité de la solution;
- couches, obtenues par immersion d'un substrat dans la solution d'alcoolate et par extraction à vitesse contrôlée; le substrat se recouvre d'une couche mince de quelques microns à quelques dizaines de microns qui polymérise

spontanément par réaction avec le vapeur d'eau ambiante; cette technologie est connue sous le terme de "dip casting"; - pièces monolithes, obtenues par une lente hydrolyse en présence de rapports alkoxyde / eau élevés (2).

A partir des composés organo-métalliques on peut produire des gels et, par conséquent, des produits céramiques de pureté très élevée, mais ils se posent aussi certains problèmes: en général, ces composés sont coûteux; ils sont très peu commercialisés et sont particulièrement sensibles à la lumière, à l'humidité et à la température (12).

I.4.2. - Préparation d'un sol

Une solution colloïdale peut être facilement obtenue par dispersion dans un liquide de particules ultrafines convenablement préparées. Ensuite, le sol est concentré jusqu'à sa conversion en gel.

Mais la méthode la plus utilisée est la précipitation, à partir d'une solution, de particules très fines qui, par leur petite taille ou par un traitement de peptisation, donnent un sol stable.

Ces techniques, jusqu'au présent, ont été utilisées presque uniquement pour la préparation de céramiques cristallines.

Matijevic (13) a développé plusieurs techniques permettant d'accroître les particules monodispersées colloïdales d'oxydes à partir de solutions aqueuses de sels métalliques. Ces particules sont assez uniformes en taille et en forme (Figure I-10).

Dans ces procédés, les précurseurs de formation de la phase

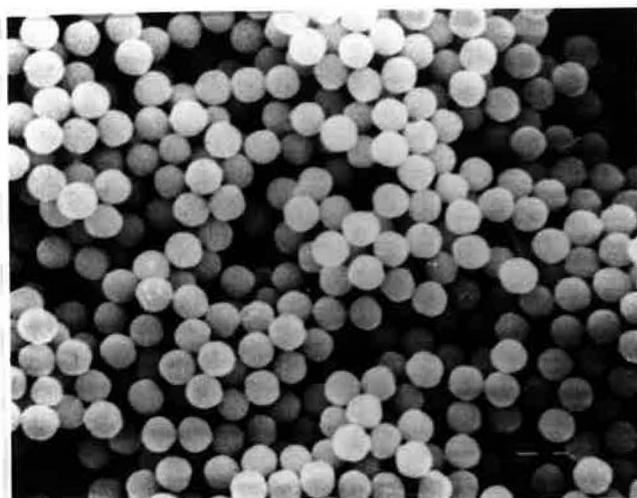


Figure I - 10 . Micrographie au MEB de particules amorphes d'hydroxyde d'aluminium obtenues par hydrolyse forcée d'une solution de sulfate d'aluminium (13)

solide sont un ou plusieurs complexes solubles et il faut un contrôle rigoureux de la cinétique des réactions de complexation pour obtenir seulement une famille de germes qui s'accroissent uniformément, en donnant des distributions de taille très étroites autour de la valeur moyenne.

Matijevic a mis aussi au point une autre technique de préparation des poudres céramiques : la voie "aerosol". Dans ce cas, on ne produit plus la poudre par passage en solution mais dans l'air.

L'aerosol est généré par dispersion d'une solution sous forme de gouttelettes de taille uniforme qui, après réaction avec un gaz, produit une poudre colloïdale.

I.4.3. - La peptisation

La peptisation est un procédé dans lequel le gel est

transformé en une suspension colloïdale stable (sol) (Figure I-11).

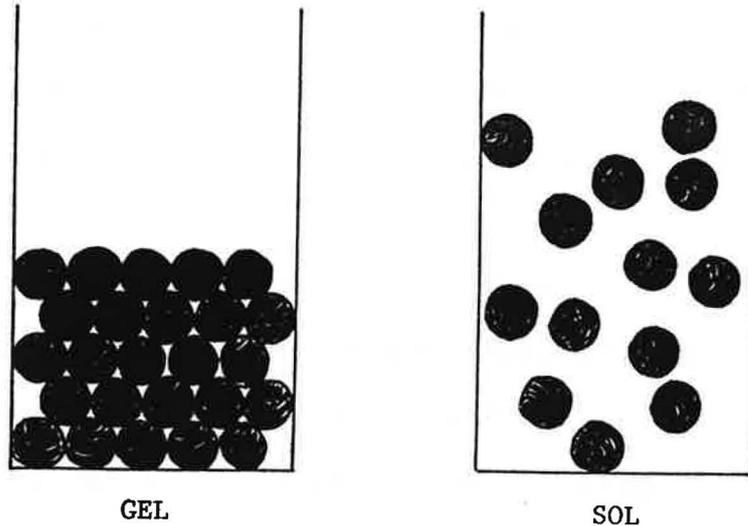


Figure I - 11 . La peptisation : transition gel ---> sol

Le terme peptisation a été proposé par Thomas Graham à cause de l'analogie avec le processus de la digestion, qui provoque la désintégration des protéines par une enzyme, la "pepsine". Les particules d'un sol sont chargées et en général ont une charge du même signe. Cela provoque une répulsion mutuelle qui empêche les contacts et donc la formation des grosses particules qui précipitent.

L'origine de la charge électrique de surface des particules est lié à l'adsorption sélective des ions en solution.

La nature de la charge dépend:

- du type des particules colloïdales (les sulfures métalliques, le soufre et les métaux nobles tendent à se charger négativement; de nombreux hydroxydes, par exemple ceux de Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} etc., tendent à se

charger positivement);

- de la composition ionique de l'environnement.

Donc, la peptisation peut se produire par addition au précipité de quantités adéquates d'un agent de peptisation, qui donne les charges de surface suffisantes pour stabiliser le sol (14).

Les agents de peptisation les plus utilisés sont les électrolytes: si les particules du précipité sont chargées négativement, elles sont peptisées par les bases; si elles sont chargées positivement, la peptisation est provoquée par les acides.

Par exemple, les précipités amorphes des hydroxydes de chrome, d'aluminium et de fer sont peptisés par de petites quantités d'acides.

Il est donc évident que le phénomène de peptisation est strictement lié à la charge de surface des particules et à la quantité totale des charges dans la solution.

La peptisation n'a pas lieu dans le précipité s' il y a trop ou très peu d'électrolyte.

Quand la concentration de l'électrolyte est trop faible, les particules du précipité ne peuvent pas prendre une charge superficielle suffisante pour produire une répulsion mutuelle; au contraire, à concentration de l'électrolyte trop élevée, on obtient une neutralisation des charges superficielles et les particules se groupent grâce aux forces de Van der Waals ("coagulation").

Dans ce cas, il peut arriver que des précipités ayant des

quantités trop élevées d'électrolyte adsorbés puissent être peptisés seulement par plusieurs lavages à l'eau déminéralisée, qui éliminent l'excès de charge.

On peut donc déduire que l'effet maximum de peptisation peut être obtenu avec certaines concentrations de l'électrolyte dans la suspension et que le phénomène de peptisation peut être décrit par une courbe gaussienne (Figure I-12) (12), dans laquelle sur l'axe de l'abscisse se trouve la concentration de l'agent de peptisation ajouté à la solution et en ordonnée le pourcentage de peptisation, c'est-à-dire de sol produit.

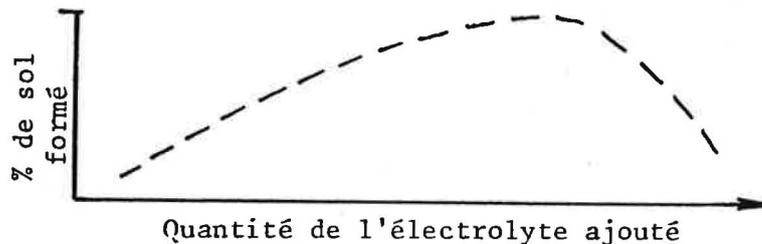


Figure I - 12 . Influence de la concentration de l'agent de peptisation sur le pourcentage de sol produit (14)

Les précipités gélatineux sont peptisés d'une façon plus efficace par des électrolytes qui ont un ion commun avec les sels initiaux (15,16): par exemple, plusieurs hydroxydes sont peptisés par les chlorures ou nitrates correspondants, les sulfures par l'hydrogène sulfuré, l'iodure d'argent par l'iodure de potassium. La température et la durée de la peptisation sont des paramètres qui jouent un rôle important sur la peptisation: pour l'hydroxyde de fer, une température comprise entre 40 et 60°C et un temps de peptisation d'environ 24 heures sont des valeurs optimales (17).

Si on travaille à des températures inférieures ou supérieures , la peptisation est plus difficile, elle nécessite des durées plus longues et ne donne pas une teneur en sol produit très élevée (Figure I-13).

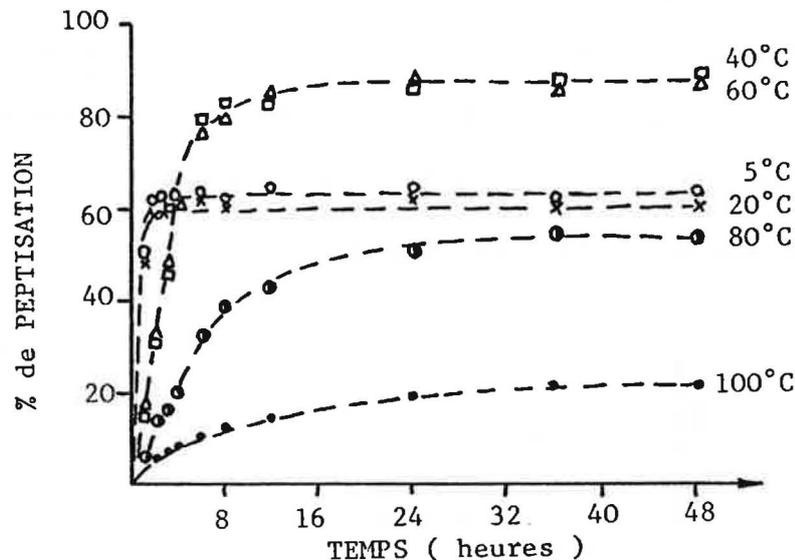


Figure I - 13 . Influence de la température et du temps sur le pourcentage de sol obtenu (17)

La Chimie colloïdale a fait d'énorme progrès dans le domaine des produits organiques, cependant elle n'a pas beaucoup progressée dans le domaine céramique.

Si on exclue un certain nombre de travaux autour des années '60, il faut attendre les années '70 (20) afin de trouver une étude systématique et approfondie de la peptisation dans le domaine de la production des céramiques nouvelles. On peut citer la recherche conduite par Yoldas (20) sur la préparation des pièces monolithes transparentes d'alumine, obtenues par hydrolyse d'alkoxydes d'aluminium, peptisation des hydroxydes produits et transformation du sol en gel.

L' étude de Yoldas permet de répertorier les paramètres qui peuvent influencer la formation du sol et de déterminer leurs valeurs optimales. Yoldas a étudié l'influence de différents types d'acide, à diverses concentrations, ainsi que l'influence du temps et de la température sur la peptisation. L'examen des données du Tableau I-1 permet de déduire l'influence de la concentration de l'acide (l'agent de peptisation est l'HCl), donné comme rapport molaire entre l'acide et l'hydroxyde, sur la formation du sol.

On remarque qu'il y a une limite de concentration au dessous de laquelle l'HCl ne produit plus la transformation du gel en sol.

Les résultats de nombreux essais de peptisation réalisés avec différents types d'acide sont rassemblés dans le Tableau I-2.

On remarque que la plupart des acides ne donnent pas l'effet escompté bien que l'on opère dans les mêmes conditions de pH: on peut supposer que la nature de l'acide joue un rôle plus important que le pH du système.

L'acide est un agent de peptisation quand il ne libère pas des anions qui peuvent complexer les ions métalliques précipités et quand il est fort afin de produire l'effet de charge nécessaire à la peptisation, même s'il est en faible quantité. L'addition de l'acide seul ne peut pas produire la peptisation du précipité: il faut aussi chauffer à des températures supérieures à 80°C, dans des récipients fermés et de préférence sous agitation. La peptisation est ainsi complète en quelques heures.

Tableau I - 1

Influence de la concentration de l'acide
sur la formation du sol (20)

Echantillon	Rapport molaire acid/hydroxyde	Condition de la suspension après 4 jours à 95°C
1	0.0154	Non peptisée
2	0.0231	Non peptisée
3	0.0384	Peptisée
4	0.0467	Peptisée
5	0.0537	Peptisée
6	0.0691	Peptisée
7	0.1075	Peptisée
8	0.154	Peptisée
9	0.207	Peptisée
10	0.246	Peptisée

Tableau I - 2

Action de peptisation sur l'hydroxyde d'aluminium
par différents acides (20)

Acide	Condition de la suspension après 7 jours à 95°C
HNO ₃	Peptisée
HCl	Peptisée
HClO ₄	Peptisée
HF	Non peptisée
HIO ₄	Non peptisée
H ₂ SO ₄	Non peptisée
H ₃ PO ₄	Non peptisée
H ₃ BO ₃	Non peptisée
CH ₃ COOH	Peptisée
CCl ₃ COOH	Peptisée
CH ₂ ClCOOH	Part. peptisée
HCOOH	Part. peptisée
H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O	Non peptisée
C ₈ H ₄ O ₃	Non peptisée
H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · H ₂ O	Non peptisée
C ₆ H ₅ OH	Non peptisée

Au dessous de 80°C, Yoldas a remarqué une chute importante de la vitesse de peptisation: le système, sans agitation et à 70-75°C, nécessite plusieurs mois pour atteindre la peptisation. Récemment (21), les recherches de Yoldas ont été étendues aussi à des concentrations plus élevées d'acide, jusqu'à un rapport molaire entre l'acide (HNO_3) et l'alkoxyde de 1/12. Même dans ces conditions, la température influence la cinétique de peptisation (10 minutes sont nécessaires pour peptiser à une température au dessus de 50°C alors qu'il faut 10 jours à la température ambiante) et la formation des phases cristallines.

BIBLIOGRAPHIE (Chapitre I)

- (1) F. Cambier "Les composites à dispersoïdes: céramique-zircone. Perspectives d'application" *Silic.Ind.* 11, 263-274 (1982)
- (2) P. Colomban "Méthodes chimiques et procédés sol-gel: ou la mise en oeuvre de poudres ultrafines" *L'Industrie Céram.* n° 792 (3), 187-196 (1985)
- (3) C. Magnier "Apport de la chimie à la synthèse des poudres céramiques" *L'Industrie céram.* n°812 (1), 43-47 (1987)
- (4) D.W. Johnson "Non conventional powder preparation techniques" *Ceram. Bull.* 60 (2), 221-224 (1981)
- (5) D.W. Johnson, P.K. Gallagher "Reactive powders from solution" in G.Y. Onoda, L.L. Hench "Ceramic processing before firing", p. 125-139, J. Wiley and Sons, New York (1978)
- (6) D.W. Johnson "Sol-gel processing of ceramics and glass" *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 64 (12), 1597-1602 (1985)
- (7) D.R. Ulrich "Sol-gel processing" *Chemtech*, p. 242-249 (April 1988)
- (8) Gorham Advanced Materials Institute "Sol-gel production of high-performance ceramics and glasses" Gorham, Maine (1988)
- (9) J.L. Woodhead "Gel processing" *Journal of Physique*, 13th Int. Conf. on Science of Ceramics, C1, p.3-12 (1986)
- (10) P. Colomban "Gel technology in ceramics, glass-ceramics and ceramic-ceramic composites" 12th TECHCER, Rimini (I), Sept. 30 - Oct 2 (1987)
- (11) S. Sakka "Sol-gel synthesis of glasses: present and future" *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 64 (11), 1463-66 (1985)
- (12) K.S. Mazdhyasni "Powder synthesis from metal-organic precursors" *Ceram. Int.* 8 (2), 42-56 (1982)
- (13) E. Matijevic "Colloid science in ceramic powders preparation" in Vincenzini "High tech ceramics", p.441-458, Elsevier Science, Amsterdam (1987)
- (14) B. Jirgensons, M.E. Straumanis "A short textbook of colloidal chemistry", p.300-302, Pergamon Press, New York (1962)
- (15) W.D. Bancroft "Applied colloid chemistry. General

- theory", p.201-202, Mc Graw-Hill, New York (1926)
- (16) J. Duclaux "Colloïdes et gels", p.208, Gauthier-Villars, Paris (1953)
- (17) Von A. Buzàgh, J. Kabai "Kolloide und naturliche Makromolekule. Uber die Peptisation der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Gele" Kolloid-Zeits und Zeits für Polymere 184 (1),36-41 (1962)
- (18) P.A. Haas, S.D. Clinton "Preparation of thoria and mixed oxide microspheres" I&EC Product Research and Devel., 5 (3), 236-244 (1966)
- (19) P.A. Haas, S.D. Clinton, A.T. Kleinsteuber "Preparation of urania and urania-zirconia microspheres by a sol-gel process" The Canadian Journal of Chem. Engineer., 348-353 (Dec.1966)
- (20) B.E. Yoldas "Alumina sol preparation from alkoxides" Amer. Ceram. Soc. Bull. 54 (3), 289-290 (1975)
- (21) A.C. Pierre, D.R. Uhlmann "Gelation of aluminium hydroxide sols" J. Amer. Ceram. Soc. 70 (1), 28-32 (1987)
- (22) J.L. Woodhead, D.L. Segal "Sol-gel processes for the preparation of electrically conducting ceramic powders" Brit. Ceram. Proc. 36, 123-128 (1985)

CHAPITRE II

COMMENT PEUT-ON RENDRE TENACES LES MATERIAUX CERAMIQUES ? LES SYSTEMES $ZrO_2 - Y_2O_3$ ET $Al_2O_3 - ZrO_2$

Les céramiques présentent un ensemble de propriétés intéressantes (grande dureté, grande résistance à l'usure, refractairité notable, bonne résistance à chaud, bonne résistance chimique et, en général, faible conductibilité thermique) . Leurs utilisations sont néanmoins limitées par leur grande fragilité.

La nature covalente et ionique des leurs liaisons interatomiques exclue la possibilité de déformations plastiques importantes.

Ces matériaux ont généralement des résistances mécaniques très élevées, mais avec des déformations à la rupture très faibles (environ 0.1%) (Figure II-1).

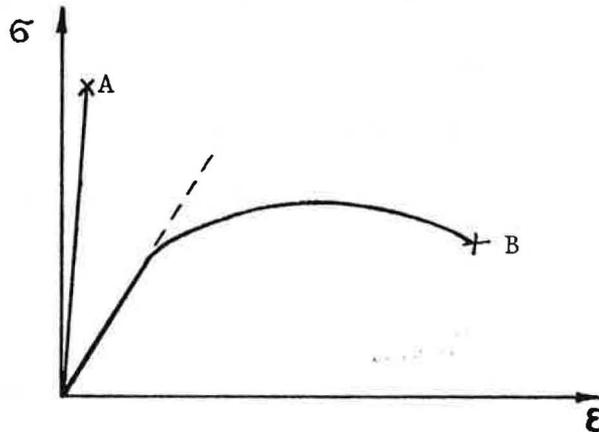


Figure II - 1 . Courbe $\sigma - \epsilon$ d'un matériau céramique (A) et d'un métal (B).

Par conséquent un matériau céramique présente:

- a) une très grande sensibilité aux déformations différentielles ou "chocs thermiques";

- b) une mauvaise tenue aux chocs mécaniques;
- c) une tendance à la propagation des fissures préexistantes.

La ténacité des céramiques monolithiques est très inférieure à celle des métaux: elle est de l'ordre de 3 à 5 MPa \sqrt{m} contre 20 à 200 MPa \sqrt{m} pour les alliages métalliques (1).

Ceci a pour conséquence que la longueur "2a" des fissures responsable de la rupture des céramiques est beaucoup plus faible que pour les métaux.

En effet, d'après la relation:

$$K_{Ic} = \sigma_F \sqrt{\pi a}$$

on peut déduire que pour les métaux "a" est ≥ 1 mm, mais pour les céramiques "a" est compris entre 1 et 100 μm (1).

Pour remédier à cette fragilité on doit optimiser les processus de fabrication afin de diminuer la taille des défauts critiques; une approche différente vise à augmenter la ténacité par la préparation de composites (2).

L'ensemble des matériaux composites peut être rassemblé en deux familles: les composites à dispersoïdes et les composites à fibres.

Dans les composites à fibres on cherche à réaliser un compromis entre un solide très déformable (fibres de carbone, métalliques, silico-alumineuses, etc) et une matrice rigide (céramique) et de maintenir les propriétés mécaniques résultant de ce compromis aux températures les plus élevées possibles.

Il s'agit d'obtenir un matériau dont les propriétés (physiques, thermiques, mécaniques, d'usure) sont comparables

à celles des céramiques thermomécaniques et qui présente de plus un comportement non fragile (3).

Les composites à fibres présentent de hautes résistances mécaniques (Figure II-2), une grande légèreté et une bonne résistance aux agressions chimiques à haute température.

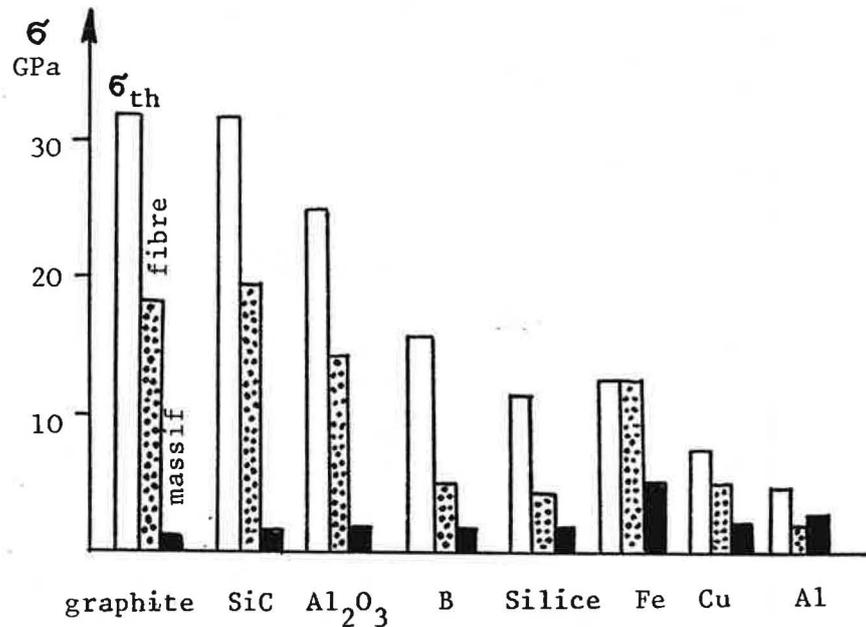


Figure II-2 . Résistance à rupture des fibres, des matériaux et résistance théorique (1)

On peut aussi fabriquer des composites à fibres longues et à fibres courtes. Dans le cas des matériaux à fibres courtes, il s'agit de fibres continues coupées ou broyées (longueur de l'ordre du mm) ou de whiskers (petits filaments monocristallins de faible diamètre et de faible longueur).

Les caractéristiques des principales fibres pouvant être utilisées dans une matrice céramique sont données dans le Tableau II-1 (3).

Si l'on considère, par exemple, un matériau composite à fibres continues unidirectionnelles, son module de Young E_C est donné

Tableau II - 1

DESIGNATION	FABRIQUANT	STRUCTURE - COMPOSITION	N	d μm	ρ g/cm	σ _r ^R GPa	m	E _r GPa	α _l 10 ⁻⁶ K ⁻¹	T °C	ν _r
Carbone HT	divers	précurseur: PAN ou brai	1000	8	1.77	3	~ 3	220	0	300	
Carbone HM	divers	précurseur: PAN ou brai	et	à		2.2		390	axial	(air)	
Carbone UHM	Union Carbide	ex brai mésophase	plus	10	1.96	2.1		690	0	2760	
Alumine FP	Du Pont	Alum., polycrst. (0.5 μm) α	210	20 5	3.95	1.4-2	7-13	380	8.3	1650	0.2
Saffil	ICI	Alum. (α+β), Silice (4%)		3 1	3.4	1-2		250-320			
Alumine	Sumitomo	Alumine + Silice (15%)	1000	17	3.25	1.8-2.6	<12	210-250	8.8	1250	
Nextel 312	3M	Alum. + SiO 24% + B O 14%	390	8-9	2.7	1.72	1.5	152		1200	
Nextel 440	3M	- + 28% + 2%	390	10-12	3.1	2			5	1400	
Nextel 480	3M	- + ?								1600	
Bore(C)	AVCO	B amorphe, âme C	1	100	2.58	3.45		400		320	0.21
Sic (C)	AVCO	âme C	1	100	3	3.4		400		1300	0.19
Sic (W)	Berghof	âme W	1	100	3.4	3.5	15	420		600	
Nicalon	Nippon Carbon	SiC + C 15% + SiO 21%	500	10-20	2.55	2	4	200-300	3.1	1000	
Tyranno	UBE	Si 48%, C 28%, O 18%, T14%	200n	8-10	2.3	3	7.5	200	3.1	600	
Nitrure de B	Carborundum	BN hexagonal		4-7	2.25	0.8-1.6		100-500		1100	
Carbure de B	Carborundum	B ₄ C (précurseur: C)		~10	2.5	2.45		275		2200	
Silice	Quartz Silice	SiO ₂ amorphe		1-30	2.2	1-10		72	0.5	1600	0.18
W Tokamax	Tokaf	α SiC d=0.1-0.5 μm, l=50-200 μm			3.19	14		700		1600	
W SCW	Tateho	β SiC d= 1.5 μm l= 5-200 μm			3.18						
W SC9	ARCO	α SiC + β SiC d= 0.5 μm l=10-80 μm				6.9		690			
W VC-1	Vesar	α SiC + ASiC d= 1-10 μm l=20-200 μm				18		550			
W SNW	Tateho	Si ₃ N ₄ (α+β) d=0.5-2 μm l=50-300 μm			3.18	14		390			
W Alumine		<1120>			3.97	22		1250			
W Alumine		<1100>			3.97	15		2275			
W Alumine		<00.1>			3.97	8		460			
W Graphite					1.6-2.2	20		1000			

Caractéristiques typiques de fibres pour composites céramiques
(N = nombre de brins; d = diamètre du brin; ρ = densité; m =
module de Weibull; T = température maximale; ν = coeff. de
Poisson) (3)

par la loi des mélanges:

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m$$

avec E_f et E_m modules d'élasticité de la fibre et de la matrice et V_f , V_m leurs fractions en volume (1).

Même si l'élaboration des composites à fibres est plus complexe, en général ils donnent un renforcement plus important par comparaison aux composites à dispersoïdes.

Parmi les composites à dispersoïdes, nous pouvons distinguer au moins trois catégories (2):

- les composites où l'augmentation de la ténacité résulte de l'apparition de microfissures aux interfaces particules-matrice lors de la synthèse. C'est le cas, par exemple, des particules de carbure de silicium dans une matrice de nitrure de silicium. L'interaction du front de fissure avec ces microfissures préexistantes permet de dissiper une partie de l'énergie de propagation de la fissure. Cependant l'augmentation de la ténacité se fait presque toujours au détriment de la résistance à la rupture;

- les composites dans lesquels des particules très ductiles (métalliques par exemple) sont insérées dans la matrice céramique. Dans ce cas, l'augmentation de la ténacité se fait en général au détriment de la conservation des propriétés mécaniques à chaud;

- les composites à dispersion de fines particules de zircon. Dans ce cas, la transformation de phase tétragonale (t) - monoclinique (m) subie par des particules de zircon incorporées dans la matrice est le phénomène responsable du renforcement des propriétés mécaniques de la céramique.

Les mécanismes de renforcement présentés par les composites à dispersoïdes sont au nombre de trois (4) :

- l'interaction entre les fissures et les particules de la deuxième phase ou "déviation de la fissure";
- le renforcement résultant de la transformation de phase induite par des tensions à l'intérieur d'une zone ("zone de process") en amont de la fissure en progression ("stress-induced transformation toughening");
- la formation et / ou la propagation de microfissures. Les microfissures sont produites par la transformation t-m "thermique", c'est-à-dire lors du refroidissement de la pièce céramique à partir de la température de cuisson ("microcrack toughening").

Le premier type de renforcement est commun à tous les composites à dispersion et il prévoit le blocage de la fissure ("crack arrest") ou l'ancrage ("crack bowing"), ainsi que la déviation ("crack deflection") et la multiplication ("crack branching") des fissures.

Lorsque la fissure atteint les particules dispersées, elles peuvent rester intactes, exercer des forces de traction sur la surface de la fissure et inhiber sa propagation (Figure II-3) (5) ou allonger et dévier son parcours en dissipant de l'énergie.

La transformation de phase et la microfissuration sont des mécanismes classiques des composites à particules de zircon dispersées.

Ces deux mécanismes donnent une réduction des contraintes

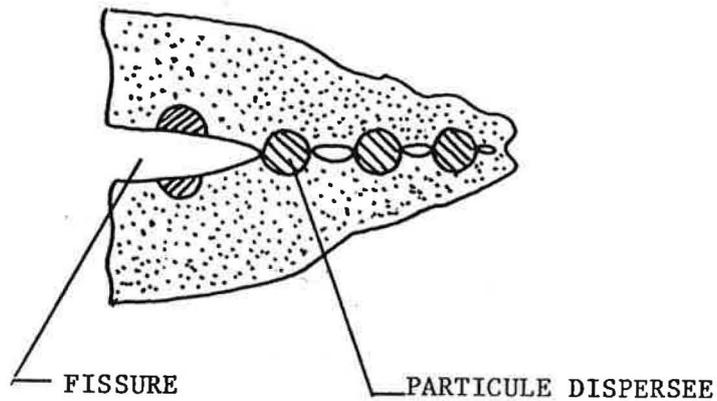


Figure II - 3 . Action de renforcement des particules d'une deuxième phase dispersée dans la matrice (5)

autour de la pointe de la fissure puisque elles sont provoquées par un champ de contraintes provenant de la fissure en progression: par conséquent, la contrainte extérieure appliquée doit être augmentée pour que la fissure puisse encore avancer dans la "zone de process" où la transformation de phase et la microfissuration se manifestent (4).

C'est sont les composites à dispersion des particules de zirconne qui seront étudiés dans ce memoire.

II.1 - Les céramiques renforcées par particules de zirconne dispersées

Le terme "céramique renforcées par transformation" est généralement synonyme de "céramique renforcées par ZrO_2 ", puisque le renforcement est réalisé presque exclusivement à l'aide de ZrO_2 (ou de ZrO_2 dopée à HfO_2) (4).

Il existe trois types fondamentaux de céramiques renforcées par transformation:

a) ZrO_2 partiellement stabilisée ("PSZ ou partially stabilized zirconia"), dans laquelle des particules de ZrO_2 tétragonale

sont précipitées de manière cohérente dans une matrice de ZrO_2 cubique;

b) ZrO_2 tétragonale polycristalline ("TZP ou tetragonal zirconia polycrystals") qui est essentiellement constitué par des grains fins ($< 1 \mu m$) de ZrO_2 tétragonale;

c) céramiques renforcées par dispersion, dans lesquelles des particules de ZrO_2 tétragonale ou monoclinique sont dispersées dans la matrice céramique comme dans le cas de l'alumine ou de la mullite renforcées par ZrO_2 .

Les composites qui sont étudiés dans cette thèse appartiennent respectivement à la catégorie (b): le mélange $ZrO_2 - Y_2O_3$, et à la catégorie (c): le dispersoïde $Al_2O_3 - ZrO_2$.

L'origine de l'action de renforcement de l'oxyde de zirconium est son polymorphisme.

La zircone à l'état pur existe sous trois formes polymorphes (Figure II-4)(6): la phase cubique est stable de $2350^\circ C$ jusqu'à fusion ($2700^\circ C$); la phase tétragonale est stable entre $1170^\circ C$ et $2350^\circ C$ et la phase monoclinique en dessous de $1170^\circ C$.

La transformation $t \rightarrow m$ est de type martensitique, c'est-à-dire qu'elle se produit sans aucune diffusion d'atomes en dehors de la maille élémentaire, uniquement avec une réorientation des atomes les uns par rapport aux autres et une modification des longueurs de liaisons (2).

Cette transformation, fortement anisotrope, s'accompagne d'une augmentation importante de volume, de l'ordre de 3 à 5%.

La brusque dilatation (ou la contraction correspondante

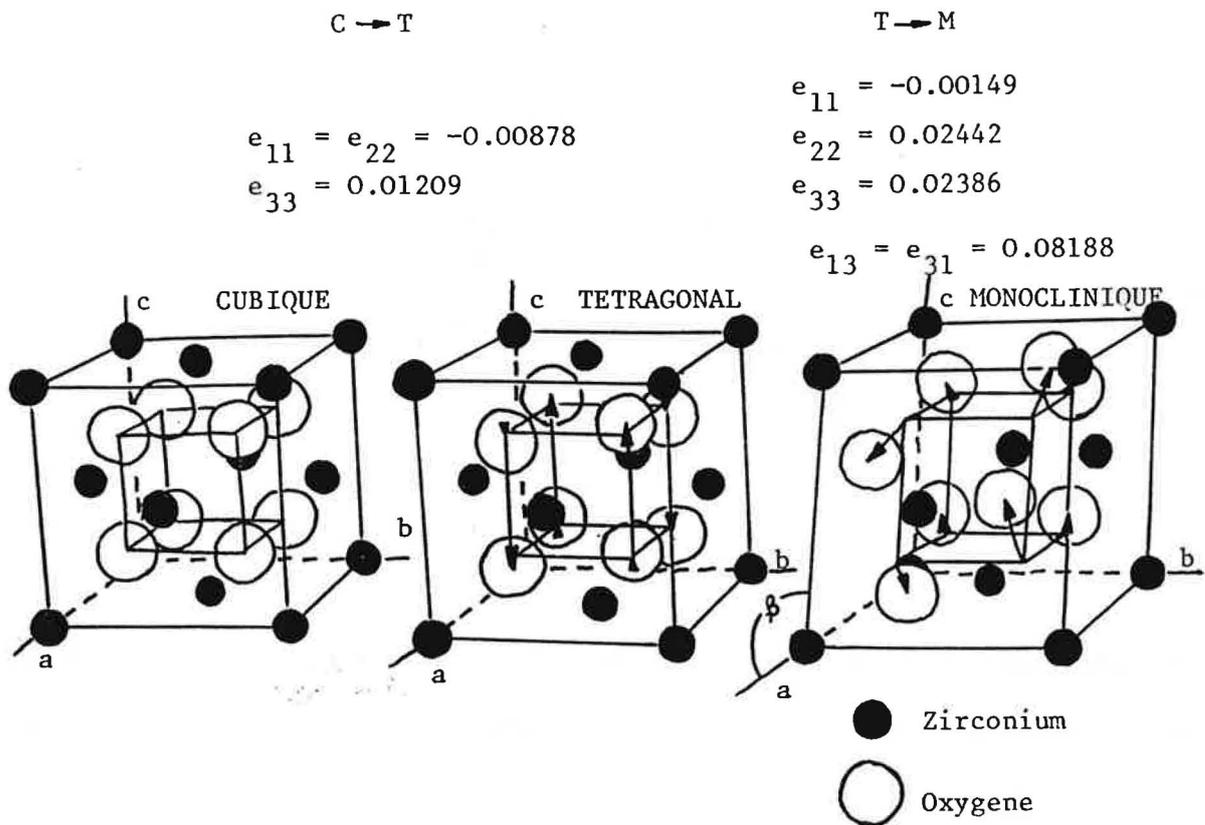


Figure II - 4 . Structures cristallines de la zircone cubique, tétragonale et monoclinique (6)

constatée pour la transformation inverse), mise en évidence par dilatométrie (Figure II-5) (7), est nommée "accident thermique de la zircone" et il est responsable de la mauvaise tenue des objets en zircone pure au choc thermique et à la cuisson (2).

Pour fabriquer des matériaux en zircone, il est nécessaire d'utiliser des additifs (oxydes cubiques: MgO, CaO, Y₂O₃, etc) qui permettent de conserver la phase cubique ou tétragonale après cuisson jusqu'à la température ambiante, c'est-à-dire il est nécessaire de produire de la zircone "stabilisée".

Entre les mécanismes de renforcement précédemment signalés, la

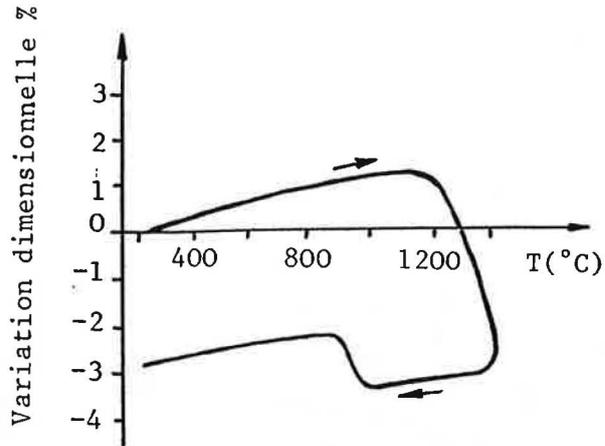


Figure II - 5 . Courbe dilatometrique d'une zircone industrielle non stabilisée (7)

transformation de phase induite par contraintes (Figure II-6) (8) est le mécanisme prédominant dans les céramiques PSZ et TPZ.

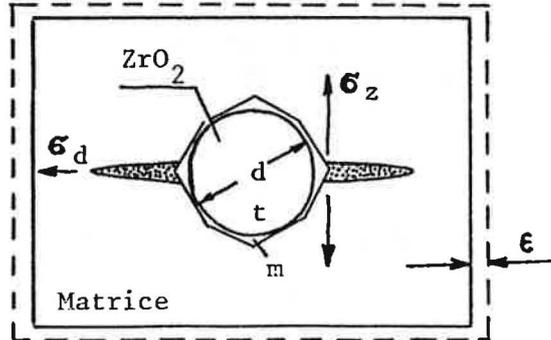


Figure II - 6 . Schéma des conséquences de la transformation $t \rightarrow m$ d'une particule de zircone dans la matrice (8).

Dans les céramiques à dispersion de ZrO_2 , ce mécanisme a une efficacité variable, étant tributaire de la quantité de particules de ZrO_2 tétragonale métastables présentes à la température d'essai ou d'utilisation.

La fissure, en progression dans la matrice, développe un champ

de contraintes qui peut être suffisant à induire la transformation des particules tétraogonales de la " zone de process" : l'expansion de volume des particules transformées exerce une compression sur la surface de la fissure et dissipe une partie de son énergie de propagation (Figure II-7) (9).

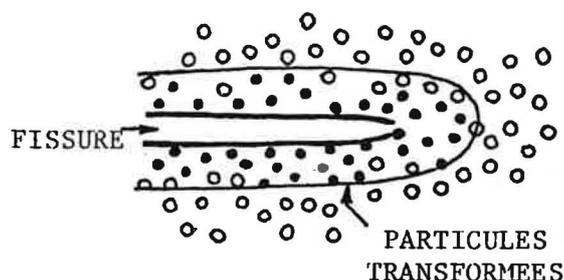


Figure II - 7 . Renforcement par transformation de phase à la pointe de la fissure ou " zone de process" (9)

La transformation de phase $t \rightarrow m$ sous l'action du champ de contraintes produit par la propagation de la fissure est influencée par la morphologie des particules de ZrO_2 (taille, forme, position inter- ou intra-granulaire), par la composition chimique du système, par la structure de l'interface entre la matrice et les particules (4).

Par exemple, les particules intergranulaires sont moins résistantes à la transformation, c'est-à-dire moins stables en comparaison des particules intragranulaires (10): dans ces deux cas, par conséquent, la valeur des "tailles critiques" des grains de zirconne est différente.

En effet, il existe une taille critique qui est fonction des contraintes exercées par la matrice et de la quantité de zirconne présente dans le matériau, au dessus de laquelle les particules de zirconne se transforment directement de

tétragonales à monocliniques au refroidissement. Il existe aussi une autre dimension critique au dessous de laquelle elles restent toujours tétragonales, même sous l'effet des contraintes.

C'est entre ces deux valeurs critiques qui se trouvent les particules de zircones qui restent tétragonales à température ambiante mais qui sont capables de donner un renforcement par transformation martensitique sous contrainte (Figure II-8).

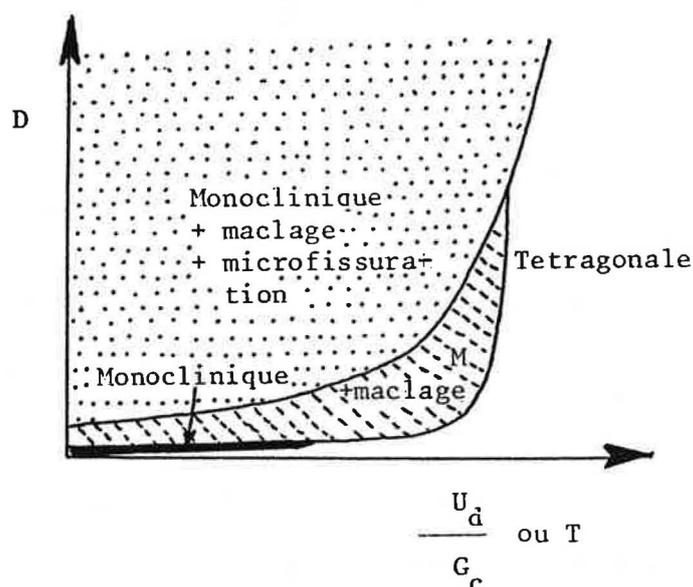


Figure II - 8 . Domaines de transformation des particules de zircones en fonction de leur diamètre D (1)

Par exemple, la variation de la ténacité et de la résistance à la flexion des composites $Al_2O_3 - ZrO_2$ en fonction de la taille des particules et de la teneur en zircones du composite est présentée dans la Figure II-9 (11).

La microfissuration a été aussi observée dans les trois types de céramiques renforcées par ZrO_2 et elle est particulièrement caractéristique des céramiques à dispersion, dans lesquelles la dispersion des particules de zircones est de type

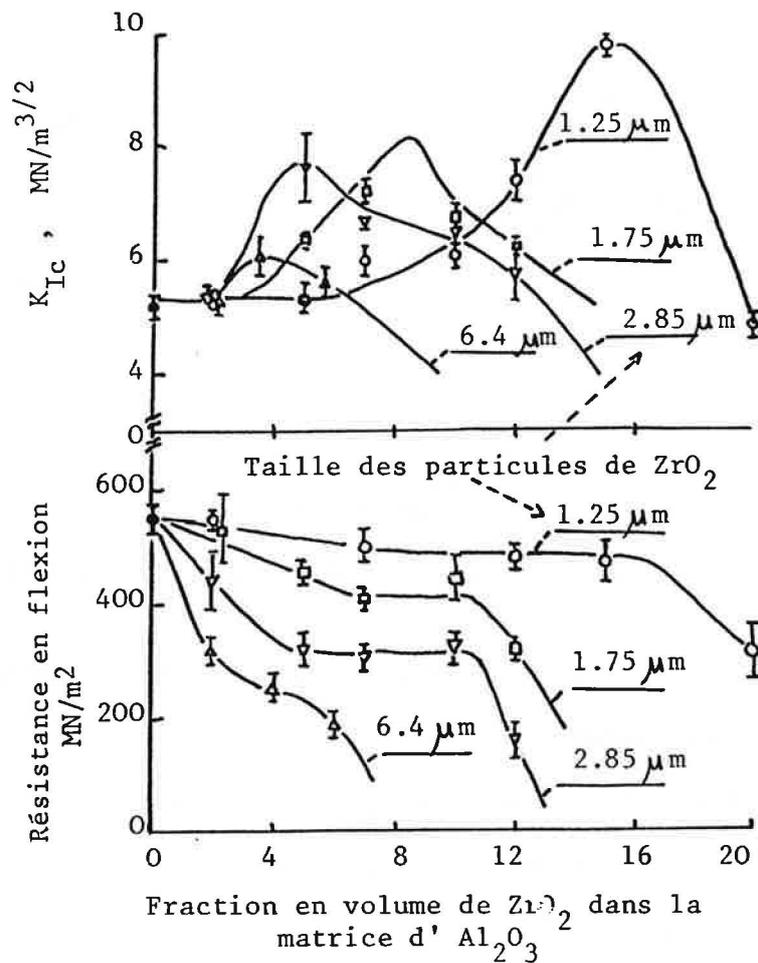


Figure II - 9 . Ténacité et résistance en flexion des composites alumine-zircone en fonction de la taille des particules de zirconie dispersées et de la fraction en volume de zirconie dans la matrice (11)

intergranulaire par rapport aux grains de la matrice.

Lorsque la transformation martensitique a lieu au refroidissement, la variation de volume correspondant provoque une microfissuration de la matrice: ces microfissures augmentent ou détournent le parcours de la fissure, en dissipant son énergie (Figure II-10) (12).

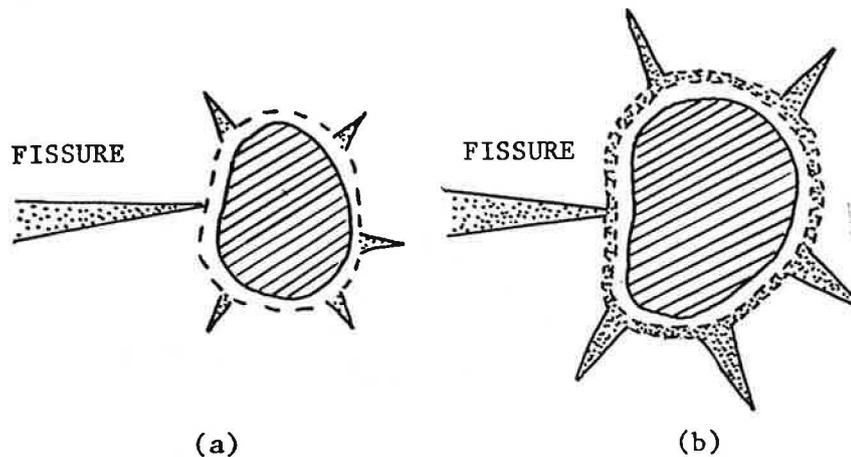


Figure II - 10. a) Transformation martensitique au refroidissement d'une particule de zircon et formation de microfissures
 b) Déviation et division de la fissure (12)

La bibliographie concernant les phénomènes de renforcement et donnant des informations sur les mécanismes et leur interprétation théorique est importante (13-24).

Dans la suite nous préférons nous intéresser à l'influence exercée par les différentes méthodes de préparation sur les caractéristiques des poudres et des pièces frittées des composites $ZrO_2 - Y_2O_3$ et $Al_2O_3 - ZrO_2$.

II.2 - Influence de la méthode de préparation sur les caractéristiques de poudres et pièces frittées de zirconie yttrée

Les céramiques TZP sont des mélanges de ZrO_2 à grains fins (0.1 - 1 μm) généralement monophasés (tétraogonales) qui contiennent Y_2O_3 ou des oxydes des terres rares.

Le TZP yttré est la zirconie tétraogonale polycristalline la plus étudiée. L'examen du diagramme de phase montre qu'il n'est pas possible d'obtenir la phase tétraogonale en dessous de 500°C. Cependant expérimentalement on peut obtenir la phase

tétragonale métastable par ajout d'une faible quantité de Y_2O_3 (entre 2 et 4 % molaire) (Figure II - 11) (9).

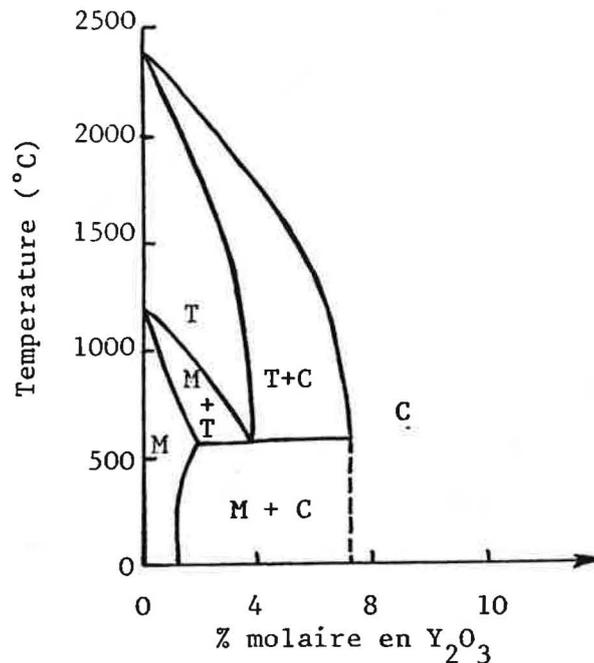


Figure II - 11 . Diagramme de phase $ZrO_2 - Y_2O_3$ (9)

Cette céramique est actuellement le matériau polycristallin ayant la résistance en flexion et la ténacité à la rupture les plus élevées : $\sigma_F = 2000$ MPa et $K_{IC} > 10$ MPa \sqrt{m} (Figures II - 12 et II - 13)(3).

La méthode traditionnelle pour la production de zircon polycristalline dense nécessite le mélange de poudres de ZrO_2 bien broyées avec les oxydes stabilisateurs et la cuisson dans le domaine de température défini par le diagramme de phase qui permet d'obtenir la forme haute température (cubique ou tétragonale).

La poudre de ZrO_2 stabilisée, broyée très finement, est mise en forme puis frittée à des températures très élevées (1900 -

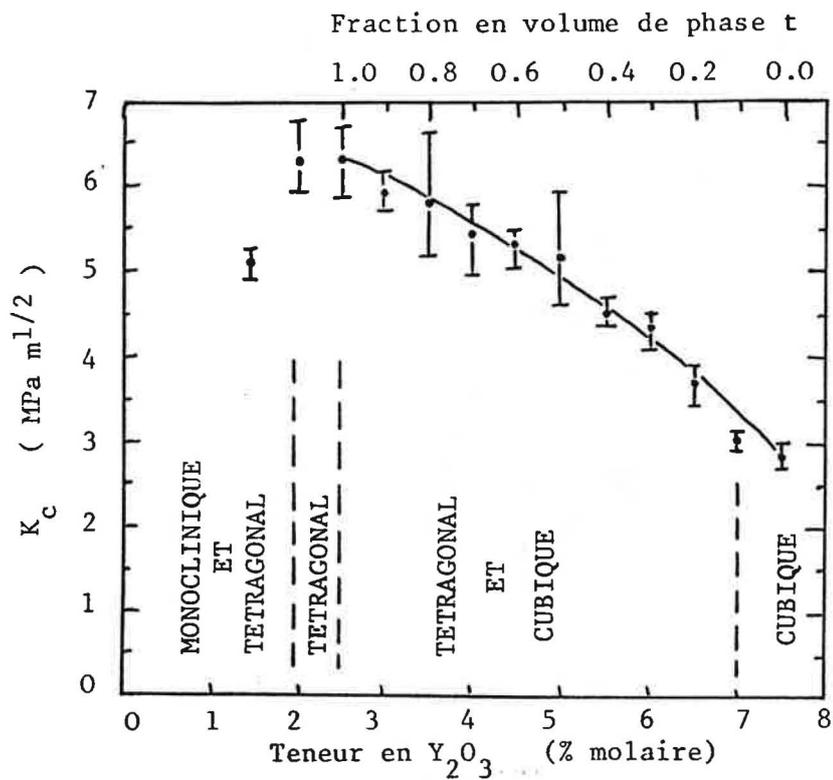


Figure II - 12 . Variation de la ténacité en fonction de la teneur en Y_2O_3 (25)

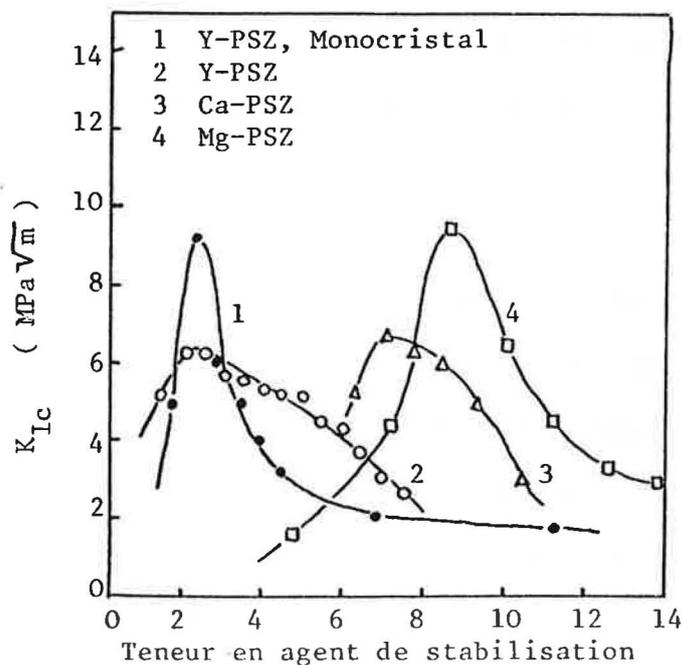


Figure II - 13 . Ténacité de différents composites à base de ZrO_2 (9)

2000°C). A cause de l'inhomogénéité provoqué par le mélangeage mécanique, il est nécessaire d'ajouter un excès d'agent de stabilisation par rapport au diagramme de phase afin de parvenir à des résultats satisfaisants.

Il est possible (26) de produire de la zircone stabilisée à des températures et avec des teneur en Y_2O_3 inférieures par la voie gel: en utilisant des alkoxydes, la phase cubique a été synthétisée, par ajout de 6 % molaire, à la température de 850°C.

Haberko et al. (27) ont réalisé la coprécipitation de gel à partir de $ZrCl_4$ et YCl_3 : le gel mixte a donné la solution solide ZrO_2 cubique - 6% molaire Y_2O_3 à très faible température et la poudre (dont quelques caractéristiques sont présentées dans le Tableau II - 2) était très active et donnait une pièce frittée à 95% de la densité théorique à 1500°C.

Tableau II - 2

Propriétés des poudres ZrO_2 - 6% mol. Y_2O_3 calcinées à différentes températures (27)

Température et temps de calcination	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des grains (Å)	Taille des cristallites (Å)(raie DRX)
600°C, 30 min	72.8±1.3	135±2	176(111);181(200)
850°C, 30 min	35.6±1.3	276±10	272(111);279(200)

Remarque: la taille des grains est mesurée à partir des mesures de surface spécifique, selon la méthode de B.E.T.; la taille des cristallites est mesurée par élargissement des raies de diffraction des Rayons X.

Haberko (28) a également étudié l'influence du protocole de séchage du gel sur les caractéristiques de la poudre. Le séchage est, en effet, une phase critique du procédé: les gels séchés à l'etuve après lavage dans l'alcool éthylique sont plus poreux que ceux séchés dans l'eau. En plus ils sont formés par des agglomérats beaucoup plus petits qui sont facilement éliminés par broyage. Les caractéristiques de ces poudres lavées dans l'eau ou dans l'alcool et après séchées à l'etuve sont données dans le Tableau II -3.

Haberko et Pampuch (29) ont évalué l'influence de la teneur en Y_2O_3 sur la composition de phase et sur les propriétés mécaniques de zircon polycristalline yttrée produite par coprécipitation. Le Tableau II-4 rassemble les phases présentes ainsi que la densité des solutions solides obtenues pour une teneur de Y_2O_3 variable entre 2 et 6.5 % molaire; dans la Figure II-14 les variations de la résistance à la rupture, du facteur critique d'intensité de contrainte, du module de Young et de la densité relative en fonction de la teneur en Y_2O_3 sont présentées.

L'influence de faibles teneurs en Y_2O_3 sur la transformation $t \rightarrow m$ a été approfondie par Ruh et al. (30) au moyen de l'analyse thermique différentielle (ATD) (Tableau II-5).

En 1985, Fegley et al. (31) ont préparé des particules sphériques monodispersées de zircon yttrée, avec un diamètre moyen de 0.2 μm , par hydrolyse contrôlée des alkoxydes de Zr et Y. Les caractéristiques de ces poudres sont rassemblées dans le Tableau II - 6.

Caractéristiques des poudres séchées dans différentes conditions et des pièces frittées correspondantes (pressage à 200MPa, frittage de 3 h à 1300°C) (28)

Tableau II - 3

TEMP. CALCINAT. (°C)	LIQUIDE DE LAVAGE	TAILLE DES PARTICULES (Å) PAR ELARGISSEMENT DE RAIES DES RAYONS X			SURFACE SPECIFIQUE (m ² /g)	DENSITE' DU VERT (%theor)	DENSITE' PIECE FRITTEE' (g/cm ³) (%theo)	
		(111)	(220)	(331)				
500	H ₂ O	111	125	122	102.5	41.0±0.3	5.15±0.10	86.1±0.6
	C ₂ H ₅ OH	86	101	103	119.4	30.6±0.9	5.89±0.02	98.4±0.4
600	H ₂ O	129	136	143	74.8	43.0±0.6	5.13±0.04	85.7±0.6
	C ₂ H ₅ OH	103	101	105	85.8	32.2±0.6	5.92±0.04	98.8±0.6
800	H ₂ O	177	148	201	35.7	44.5±0.3	5.09±0.02	85.1±0.4
	C ₂ H ₅ OH	135	127	140	51.7	36.7±0.3	5.89±0.02	98.3±0.4
1000	H ₂ O	291	252	204	14.4	50.6±0.6	4.90±0.02	81.8±0.3
	C ₂ H ₅ OH	233	200	174	23.2	40.3±0.2	5.87±0.03	98.0±0.5

Tableau II - 4

Phases et densité des solutions solides étudiées (29)

% Molaire en Y_2O_3	Phase	Densité (évaluée par Rayons X)
2	Tétraгонаle	6.088
3	Tétraгонаle	6.076
4	Tétraгонаle	6.042
5	Tétraгонаle	6.025
6.5	Cubique	5.987

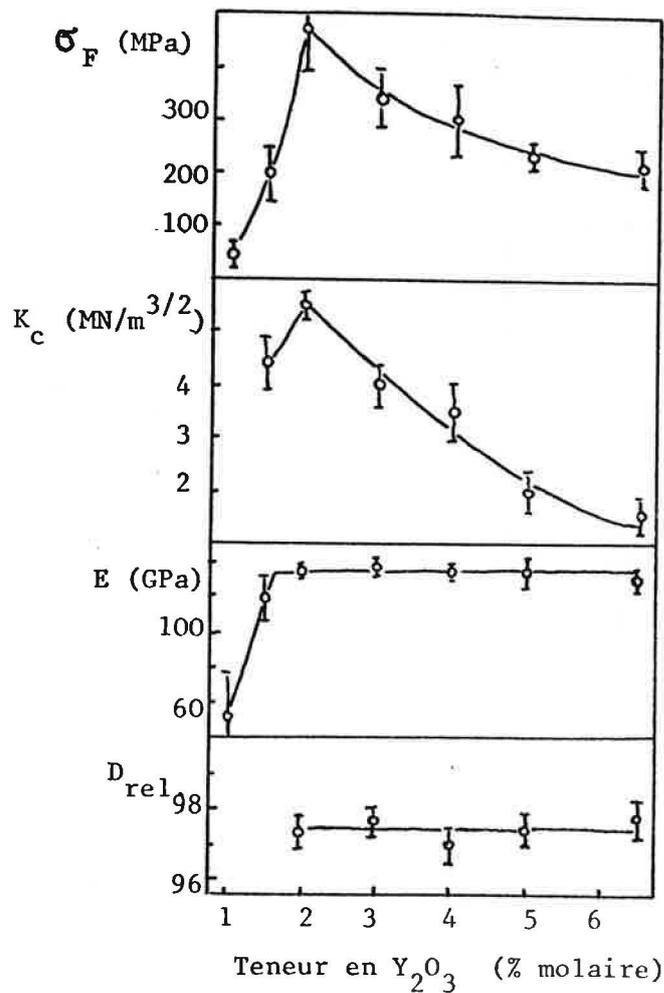


Figure II - 14 . Variation de la résistance à rupture, du facteur critique d'intensité de contrainte, du module de Young et de la densité relative en fonction de la teneur (% molaire) en Y_2O_3 (29)

Tableau II - 5

Effet de la teneur en Y_2O_3 sur la transformation $t \rightarrow m$ de ZrO_2 déterminé par analyse thermique (ATD) (30)

Composition	Température de transformation ($^{\circ}C$)	
	m \rightarrow t (début - fin)	t \rightarrow m (début - fin)
ZrO_2	1152 - 1206	1045 - 975
0.10 % Y_2O_3	1112 - 1175	1039 - 953
0.48 % " "	907 - 1018	883 - 776
0.79 % " "	766 - 896	765 - 655
1.58 % " "	567 - 636	556 - 482
1.60 % " "	553 - 621	536 - 482
2.06 % " "	578 - 641	non observée
2.74 % " "	557 - 627	non observée
3.20 % " "	non observée	non observée

Tableau II - 6

Caractéristiques physiques de poudres de zircone yttrée produites par hydrolyse contrôlée des alkoxydes (31)

Surface spécifique (m^2/g)	66 - 84
Densité de la poudre calcinée (g/cm^3)	6.2
Cristallinité de la poudre	
- séchée	amorphe
- calcinée	Tétrag. + cubique
Perte de poids (en ATG)	$\approx 20\%$

Ces poudres donnent de bonnes compacités qui frittent uniformément: à $1150^{\circ}C$ elles produisent des céramiques à grains très fins et de densité très élevée ($> 98\%$ de la densité théorique).

Masaki (32) a comparé les propriétés microstructurales et

mécaniques de zircons tétraogonaux polycristallins avec 1.5 - 5.0 % molaire en Y_2O_3 après pressage isostatique à froid et à chaud et aussi après pressage uniaxial à chaud.

Les poudres, obtenues par décomposition thermique de mélanges de $ZrOCl_2$ et YCl_3 , présentent la composition de phase donnée dans le Tableau II - 7 et la variation de σ_F et K_{IC} en fonction de la teneur en Y_2O_3 est présentée dans les Figures II - 15 et II - 16.

Tableau II - 7

Composition de phase des zircons yttriés (32)

	Teneur en Y_2O_3 (% molaire)					
	1.5	2.0	2.5	3.5	4.0	5.0
Phases présentes	m+t	t+m	t+m	t+m	t+c	c+t
% monoclin.	≈65	≈12	≈ 5	≈ 5	≈ 0	≈ 0

En 1987 (33), des poudres monodispersées de ZrO_2 dopée avec 3 % molaire de Y_2O_3 ont été produites par hydrolyse contrôlée des alkoxydes métalliques: la taille moyenne des particules est 0.5 μm et la concentration de Y_2O_3 dans chaque particule est presque constante (Figure II - 17).

Récemment (34) l'importance de la taille des grains sur le contrôle des propriétés mécaniques a été vérifiée pour des poudres commerciales (Toyosoda, Japon) de zircon yttré.

L'influence de la taille des grains, qui peut être contrôlée par les conditions de frittage (durée, température) bien

définies, sur σ_F et K_{IC} est montrée dans les Figures II - 18 et II - 19.

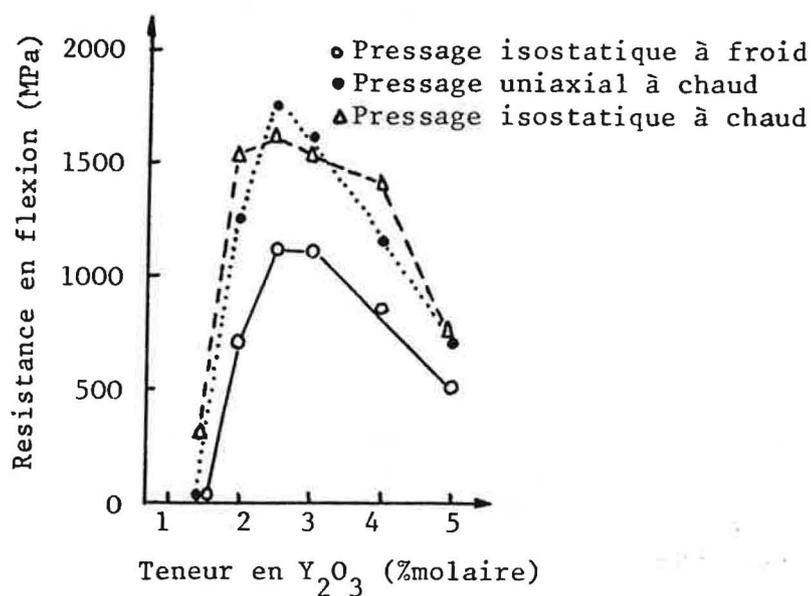


Figure II - 15 . Relation entre σ_F et la teneur en Y₂O₃ des zircons yttriés (32)

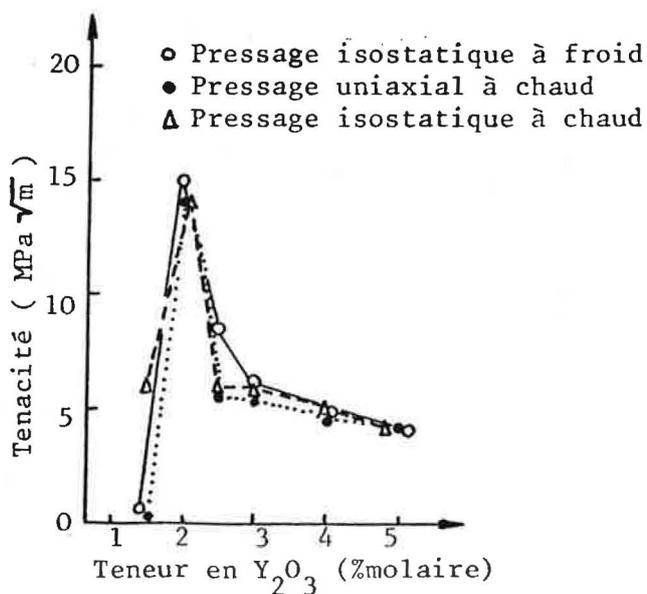


Figure II - 16. Relation entre K_{IC} et la teneur en Y₂O₃ des zircons yttriés (32)

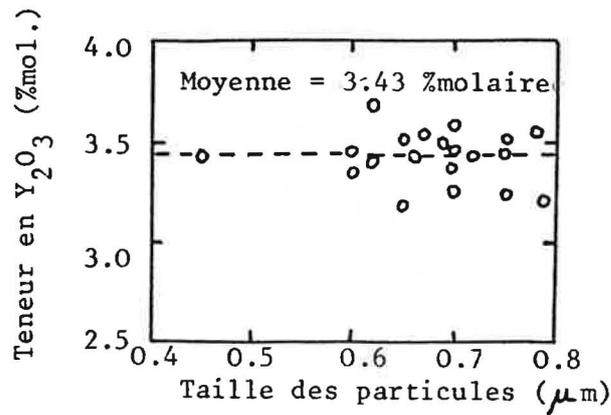


Figure II - 17. Relation entre taille des particules et teneur en Y_2O_3 dans chaque particule évaluée par analyse EDX (33)

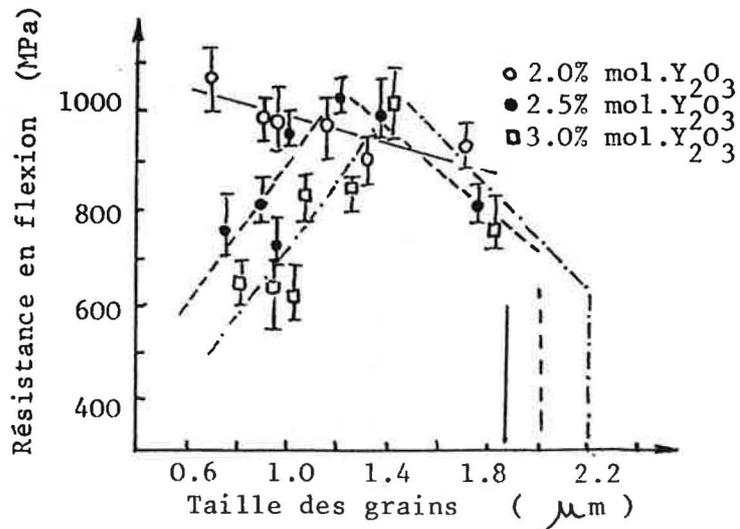


Figure II - 18 . Variation de la résistance à flexion en fonction de la taille des grains des zircons yttriés (34)

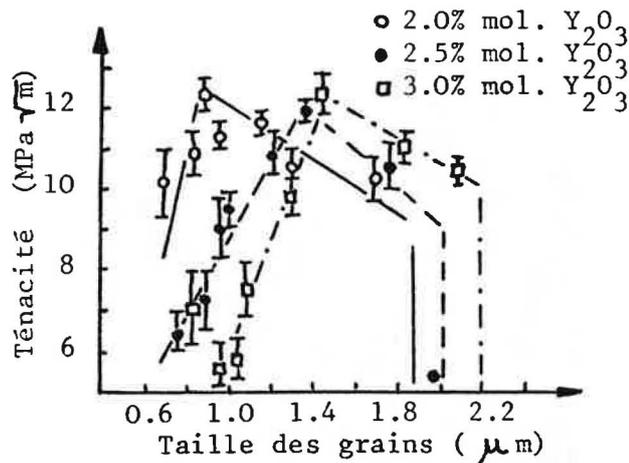


Figure II - 19 . Variation de la ténacité en fonction de la taille des grains des zircons yttriés (34)

II.3 - Influence de la méthode de préparation sur les caractéristiques de poudre et pièces frittées d'alumine - zircon

Il faut, avant tout, souligner que l'optimisation de l'action de renforcement due aux particules de ZrO_2 dispersées dans la matrice d' Al_2O_3 peut être obtenue par une bonne dispersion de la zircon (Figure II - 20)(35) et un contrôle rigoureux de la taille des particules qui doit se situer entre les valeurs critiques.

Les méthodes de préparation utilisées afin d'optimiser les propriétés des composite ont débuté avec des techniques traditionnelles: les poudres des deux oxydes sont mélangées par broyage fin dans des broyeurs à disques ("attrition mill").

N. Claussen (11,13) a préparé les premiers composites par mélange des poudres d'alumine et de zircon non stabilisée dans un broyeur planétaire et a vérifié que les valeurs de K_{Ic}

etaient reproductibles seulement quand tous les paramètres du broyage etaient maintenus constants.

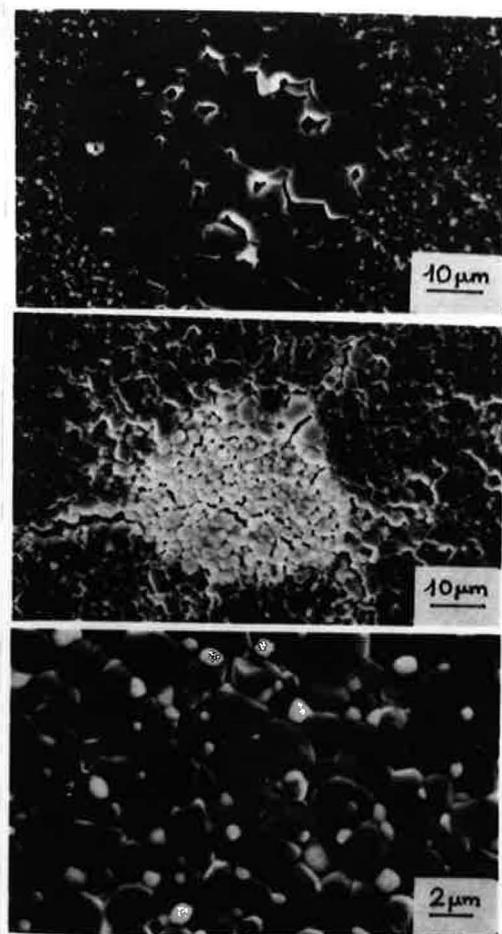


Figure II - 20 . Composite alumine - zirconie après frittage (35): a) amas d'alumine
b) amas de zirconie
c) bonne dispersion

L'analyse par diffraction des Rayons X des composites montre que seule une faible quantité de particules de zirconie est sous forme tétragonale métastable à la température ambiante. Cette fraction augmente lorsque la taille moyenne des particules de ZrO_2 et la fraction en volume de zirconie dans la matrice diminuent: par exemple, 30% de particules de zirconie est tétragonale dans un composite Al_2O_3 - 5% vol. ZrO_2 , au

contraire, seulement 5% de zircone est tétragonale dans un composite à 20% vol. ZrO_2 .

Pour obtenir une meilleure dispersion, Claussen (36) a aussi utilisé une méthode par voie humide à partir d'une solution de sulfate de zirconium et d'aluminium. La poudre est ensuite calcinée et broyée. Elle est amorphe jusqu'à $1000^\circ C$ et, après calcination à $1100^\circ C$, elle contient 57% de ZrO_2 monoclinique, le reste étant tétragonale.

Pourtant, dans la pièce frittée, presque 100% de la zircone est sous forme tétragonale à la température ambiante: donc, il semble que l'englobement de la zircone dans la matrice d'alumine favorise la stabilisation de la forme tétragonale. Selon la technique de préparation, les particules de zircone peuvent être inter- ou intra- granulaires (Figure II - 21) (10) et par conséquent présentent différentes caractéristiques de transformation.

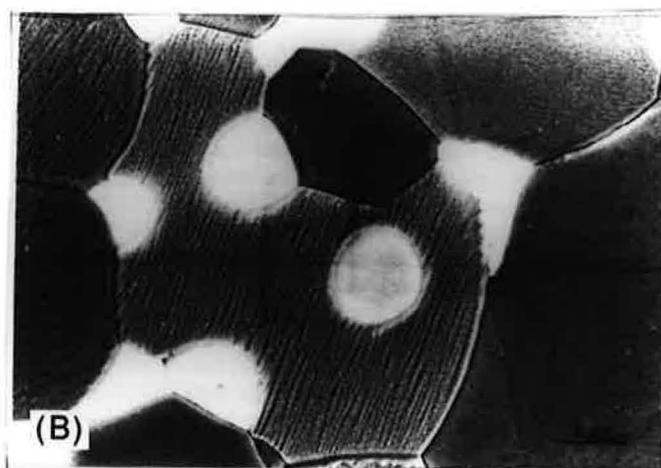


Figure II - 21. Micrographie d'un composite Al_2O_3 - 8% vol. ZrO_2 : on peut distinguer des particules de zircone à l'intérieur (intra-granulaires) et aux joints (intergranulaires) des grains de la matrice (10)

Heuer et al. (10) ont étudié l'influence des différentes méthodes d'élaboration (A,B,C) de la poudre sur les rapports tétragonale/monoclinique d'une part et intra/intergranulaire d'autre part.

Le matériau A est un composite Al_2O_3 - 8 % vol. ZrO_2 obtenu par pressage à chaud pendant 30 minutes à 1500°C , d'une poudre, produite par voie sol-gel à partir de $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, séchée puis traitée dans un broyeur à disques.

Dans la pièce frittée toutes les particules de zircone sont intragranulaires et plus de 95% sont tétragonales.

Le matériau B, un composite Al_2O_3 - 15% vol. ZrO_2 , est produit par broyage de poudres commerciales de Al_2O_3 et ZrO_2 dans un broyeur à disques.

Toutes les particules de zircone sont en position intergranulaire, mais seulement 40% en volume de ZrO_2 est sous forme tétragonale à la température ambiante.

Enfin, le matériau C est un composite Al_2O_3 - 16 % vol. ZrO_2 , obtenu par atomisation et broyage à partir de Al_2O_3 et $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: dans ce matériau toute la zircone est intergranulaire et plus de 95% des particules sont tétragonales.

La forme tétragonale peut être maintenue à la température ambiante par le contrôle de la taille des particules de zircone ou en ajoutant des quantités convenables de stabilisants.

Par exemple, Homerin et al. (37) ont préparé des alumines renforcées, par mélange mécanique et repulsion

électrostatique, dans lesquelles la zircone est stabilisée par dopage avec Y_2O_3 (Tableau II - 8).

Tableau II - 8

Densité (D), porosité ouverte (P_o) et fraction relative en volume de zircone tétragonale (Q) dans quelques échantillons d'alumine ténacisées (37)

Composition	D (g/cm ³)	P_o (%)	Q
Al_2O_3	3.89	0.2	--
Al_2O_3 - 10 vol% ZrO_2 +1 mol% Y_2O_3	3.90	0.4	0.82
Al_2O_3 - 15 vol% ZrO_2 +1 mol% Y_2O_3	4.10	0.2	0.64
Al_2O_3 - 10 vol% ZrO_2 +3 mol% Y_2O_3	3.98	0.0	0.95
Al_2O_3 - 15 mol% ZrO_2 +3 mol% Y_2O_3	4.07	0.2	0.96

Toutefois la présence d'une porosité importante, due au coulage, dans les composites produits par dispersion électrostatique, n'a pas permis de suivre correctement l'évolution des propriétés mécaniques.

Cependant, pour ces composites préparés par deux méthodes différentes, on vérifie que K_{IC} augmente avec la quantité de zircone ajoutée (présente surtout sous forme tétragonale).

Dans le cas de quantités élevées de stabilisateur, l'augmentation de la ténacité du composite est surtout associée à l'augmentation du volume de phase transformable.

Becker (38) a préparé des composites Al_2O_3 - ZrO_2 en chauffant des mélanges de sols, produits par des alkoxydes, à une température d'environ 80°C, sous agitation, jusqu'à leur conversion en gels très visqueux, ensuite ils sont séchés.

Les caractéristiques des pièces frittées obtenues sur ces

poudres sont données dans le Tableau II-9.

La résistance initiale (σ_i) et la résistance aux chocs thermiques de ces composites augmentent avec la quantité de ZrO_2 tétragonale jusqu'à 15% en volume.

Dans le cas de quantités plus élevées, la microfissuration est étendue et provoque une dégradation de ces deux caractéristiques.

Récemment, Witek et Butler (39) ont préparé des composites par broyage en milieu humide et par atomisation d'un sol de nitrate de zirconium (dopé avec une solution de nitrate d'yttrium) mélangé avec quatre alumines commerciales.

Après calcination pour transformer les nitrates en oxydes, la poudre a été encore une fois broyée et atomisée et enfin frittée.

La relation entre les propriétés mécaniques et la teneur en zircone tétragonale et la taille des particules de zircone intergranulaires est étudiée (Tableau II - 10) ainsi que l'influence des conditions de vieillissement (température, durée) sur la taille des particules de zircone et par conséquent sur les résistances (Tableau II - 11).

On observe que les changements de la résistance de l'alumine dopée sont dûs à des modifications de la microstructure de la matrice.

La résistance augmente lorsque l'addition de zircone provoque une diminution de la taille des grains d'alumine.

Au contraire, la ténacité ne dépend pas de la taille des grains d'alumine, mais de la taille, de la position et de la

Tableau II - 9

Caractéristiques des composites alumine-zircone obtenues par des alkoxydes après pressage à chaud (38)

QUANTITE' (% vol)	PARTICULES DE ZrO ₂		TAILLE MOYENNE DES GRAINS D' ALUMINE (μ m)#	COMPOSITE			
	DIAMETRE (μ m) *	% TETRAGONALE après travail mécanique		après trait. thermique	DENSITE' (%theor)	E (GN/m ²)	ν
0.5	~ 0.5	85	85	5	99	400	0.22
4	0.4-0.6	77	83	6	99	410	0.25
9	0.4-0.8	≥ 75	80	3/9	99	375	0.22
11.5	0.5-0.8	55-60	70	4	97	380	0.25
14	0.4-0.9	55-60	70	5	96	375	0.24
19	0.4-0.7	55	68	4/10	99	350	0.25
19	0.5-1.5	23	25	5/15	98	220	0.24
30	1-2	4	5	5	98	165	0.25

* Taille de particules de zircone aux joints de grains; les particules intragranulaires ont diamètre < 0.2 μm
Si la distribution de la taille des grains de alumine est bimodale, les deux tailles moyennes sont données.

Composition, caractéristiques microstructurales et propriétés mécaniques des composites alumine - zircon (39)

Tableau II - 10

MATERIAU	COMPOSITION DU MELANGE (% poids)	TEMP. CALCIN. (°C)	DENSITE' APRES CALCINAT. (%theor)	TAILLE GRAINS Al ₂ O ₃		TAILLE PARTICUL. ZIRCON INTERGRAN.		TENACITE' (MPa·m ^{1/2})	RESIST. RUPTURE (MPa)	% PHASE t-ZrO ₂ polie frâct.	
				max	moy	max	moy				
A1	Al Al ₂ O ₃ + 0.05 MgO	1600	99.1	34.5	6.2	-	2.8	---	350	--	--
A1Z	Al + 20.0 ZrO ₂ +5.0 Y ₂ O ₃	1600	96.9	2.5	1.3	0.5	0.3	4.9	528	96	87
A2	CT2000 Al ₂ O ₃ +0.25 MgO	1740	98.4	58.7	21.4	---	---	2.4	270	--	--
A2Z	A2 + 20.0 ZrO ₂ +5.0 Y ₂ O ₃	1630	95.0	6.5	3.2	1.5	0.8	4.4	470	93	84
A3	CT2000 Al ₂ O ₃ + 1.67 SiO ₂ + 0.97 MgO + 0.36 CaO	1600	96.7	15.6	4.8	---	---	2.8	350	--	--
A3Z	A3 + 15.0 ZrO ₂ +5.0 Y ₂ O ₃	1550	95.6	6.6	2.5	2.3	1.1	3.6	500	92	68
A4	A2 + 4.6 CaTiO ₃	1420	98.2	12.9	5.4	---	---	3.1	285	--	--
A4Z	A4 + 20.0 ZrO ₂ +5.0 Y ₂ O ₃	1500	94.5	12.9	6.7	3.3	2.1	4.9	269	~0	~0

MATERIAU	VIEILLISSEMENT		TAILLE GRAINS		TAILLE PARTICULES		RESISTANCE RUPTURE (MPa)	TENACITE' (MPa·m ^{1/2})	% PHASE t-ZrO ₂ polie fract.	DENSITE' (%theor)	
	T(°C)	TEMPS(H)	Al ₂ O ₃		ZrO ₂ INTERGR.						
			max	moy	max	moy					
A3	1600	1.5	15.6	4.8	---	---	350	2.8	--	--	96.7
A3	1600	22	36.1	12.1	---	---	313	2.9	--	--	97.7
A3	1600	50	64.6	25.5	---	---	276	2.5	--	--	96.1
A3Z	1550	1.5	6.6	2.5	2.3	1.1	500	3.6	92	68	95.6
A3Z	1550	5	9.3	3.5	2.4	1.2	483	2.7	88	68	95.9
A3Z	1550	10	10.9	5.2	3.7	1.5	438	2.7	79	64	95.5
A3Z	1550	22	18.3	8.6	4.1	2.2	444	2.7	84	46	94.5
A3Z	1550	32	21.4	10.1	4.4	2.6	398	2.7	83	47	94.2
A3Z	1600	5	16.4	5.3	3.0	1.8	361	2.7	--	--	94.7
A3Z	1600	10	20.7	8.2	4.4	2.5	344	2.6	--	--	95.0
A3Z	1600	22	26.3	10.3	7.0	3.6	321	2.7	--	--	94.6
A3Z	1600	34	28.5	13.2	8.8	4.5	261	2.6	67	40	93.9

Conditions de vieillissement
et propriétés des composites (39)

Tableau II - 11

forme des particules de zircone (selon les mécanismes déjà décrits): si la particule se transforme spontanément pendant le refroidissement, la ténacité est donnée par microfissuration; si la zircone est dans la forme métastable tétragonale et se transforme pendant la propagation de la fissure sans donner de microfissuration, la ténacité augmente par la déviation du parcours de la fissure. Mais si les particules de zircone sont suffisamment importantes pour donner une microfissuration en se transformant pendant la propagation de la fissure, la ténacité diminue.

Enfin, en raison du vieillissement, les particules de zircone intergranulaires grossissent selon une cinétique du type $t^{1/2}$ et les intragranulaires selon une relation $t^{1/3}$ (39).

Ces dernières années, les céramistes ont approfondi non seulement la définition des propriétés mécaniques de la pièce frittée, mais aussi la caractérisation microstructurale de la poudre afin de mieux comprendre le comportement final de la céramique.

Kagawa et al. (40) ont étudié les transformations de phase de la zircone sur poudres ultrafines obtenues par atomisation de solutions de nitrate de zirconyl et d'aluminium dans un "ICP (Inductively coupled plasma)" à haute température.

Par diffraction des Rayons X, de l' Al_2O_3 γ et de la ZrO_2 tétragonale, métastable à température ambiante, sont observées.

L'alumine se transforme en α à partir de $1200^\circ C$ et la conversion est complète à $1300^\circ C$.

La Figure II - 22 est un schéma des différentes formes

polymorphes de la zircone, présentes dans la poudre, en fonction de la température et du rapport atomique Zr/Al utilisé.

t °C poudre	t. amb	380°	525°	640°	845°	1200°	1380°
ZrO ₂			tetra.+ mono.			mono.	
1 : 1 *						mono.	
1 : 2 *			tetra.			+ tetra	
1 : 4 *							

Figure II - 22. Schéma des phases de ZrO₂ présentes dans les composites en fonction de la température et des différents rapports (*) Zr/Al (40)

Dans le mélange dont le rapport atomique est de 1/4, la zircone tétragonale est stable dans tout l'intervalle de température étudiée. La stabilité de la zircone tétragonale est attribuée par les auteurs au retard dans la croissance des grains de zircone due à l' action de la matrice qui maintient la taille de la zircone au dessous de sa valeur critique.

Sproson et Messing (41) ont observé le même comportement sur les poudres préparées par évaporation et décomposition simultanées d'une solution (procédé EDS, "evaporative decomposition of solutions"). Ils ont préparé un mélange homogène de zircone bien dispersée dans la matrice d'alumine à partir de la dispersion d'une solution aqueuse d'un sel de zirconium (nitrate de zirconyl) dans une barbotine d' alumine

α. Par diffraction des Rayons X, seule la zirconite tétragonale métastable est observée dans la poudre; les pics sont élargis, ce qui selon les auteurs est attribué à la petite taille des cristallites (Figure II - 23). Ces observations vont dans le même sens que des études (42-45) faites sur la zirconite pure produite par décomposition des hydrates et des alkoxydes.

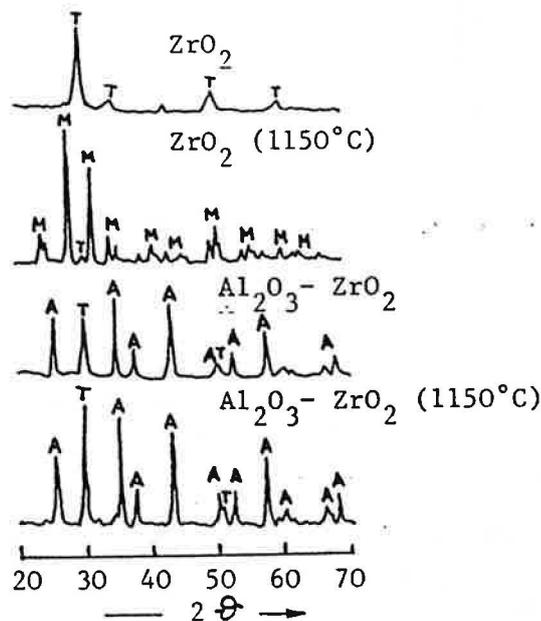


Figure II - 23. Diagrammes de diffraction des Rayons X des poudres obtenues par "EDS", avant et après le traitement thermique à 1150°C pendant 3 h (41)

Mais, alors que la zirconite pure, en montée en température, se transforme de la forme tétragonale métastable à la forme monoclinique, la zirconite du composite reste sous forme tétragonale même après le traitement thermique.

En effet, cette technique préparative donne une très bonne dispersion des particules de zirconite dans la matrice, évitant la création d'agglomérats et favorisant la stabilisation: la contiguïté, en effet, peut favoriser la croissance des grains

pendant le chauffage, le dépassement de la taille critique et leur transformation sous forme monoclinique.

Des poudres homogènes d'alumine-zircone sont obtenues par mélange de Al_2O_3 α et d'acetate de zirconium (46), puis la barbotine est atomisée.

Pugar et Morgan (47) ont hydrolysé un mélange de butoxyde secondaire d'aluminium et n-propoxyde de zirconium.

Une association intime entre Zr et Al, par liaisons métal - oxygène - métal, influence les phénomènes de croissance des grains, à travers la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ de l'alumine. On obtient un matériau biphasé de particules très fines et une stabilisation de la zircone tétragonale jusqu'à 1700°C.

Bach et al. (48) ont aussi mis au point des préparations par hydrolyse des alcoolates (butoxyde secondaire d'aluminium et propoxyde de Zr(IV)) et calcination du gel et à partir des chlorures d'aluminium et zirconium (12).

Dans le Tableau II - 12 les caractéristiques des composites obtenues à partir de chlorures sont rassemblées. Toutefois, dans ce cas, la taille et surtout la position parfois intragranulaires des particules de zircone ne favorisent pas une croissance importante de la ténacité.

Caractéristiques physicochimiques des composites
alumine-zircone obtenus à partir de chlorures (12)

Tableau II - 12

pH	PHASE INITIALE	ZrO ₂ %vol.	TEMP.CALCIN. (°C)	α-Al ₂ O ₃ (%)	TEMP.FRITTAGE (°C)	% ZrO ₂ TETRAG	d/d _{th}	σ _F (MPa)	K _{Ic} (MPa·m ^{1/2}) ± 0.2
7.5	Amorphe	8.6	1100	2	1600	80	93.5	494±52	
			1200	93	1550	93	94.5	623±75	
					1600	100	96.9	731±87	4.5
9	Amorphe	7.2	1100	1	1600	15	97.6	434±75	
			1200	74	1550	100	96.6	704±102	
					1600	100	98.2	798±48	5.0
10.5	Bayerite	6.5	1100	0.5	1600	100	94.2	755±58	
			1200	6	1550	96	98.6	706±95	
					1600	97	98.7	841±45	4.8

BIBLIOGRAPHIE (Chapitre II)

- (1) G. Fantozzi "Comportement mécanique des céramiques composites à fibres et à dispersoïdes", Silic. Ind. 5-6, 67-84 (1988)
- (2) F. Cambier "Les composites à dispersoïdes: céramique-zircone. Perspectives d'application", Silic. Ind. 11, 263-274 (1982)
- (3) D. Rouby "Les matériaux composites à fibres et matrice céramique" IIème Conf. Franco-Allem. sur les céramiques techniques, p. 256-286, Aix-la-Chapelle, 4-6 Mars 1987
- (4) N. Claussen "Renforcement des céramiques par transformation: céramiques à dispersion", IIème Conf. Franco-Allem. sur les céramiques techniques, p. 180-201, Aix-la-Chapelle, 4-6 Mars 1987
- (5) A.G. Evans "The new generation of high toughness ceramics" dans A. Pask, A.G. Evans "Ceramic microstructures '86. Role of interfaces", Mat. Science Res., vol.21, p.775-794, Plenum Press, New York (1987)
- (6) A.H. Heuer "Transformation toughening in ZrO₂-containing ceramics", J. Amer. Ceram. Soc. 70 (10), 689-698 (1987)
- (7) P. Orlans, L. Montanaro, J.P. Lecompte, B. Guilhot, A. Negro "Metodi chimico-fisici per il controllo delle polveri di zirconia", 7th SIMCER, Zirconia '88, Bologna (Italie), 14-16 Dec.1988
- (8) N. Claussen, G. Petzow "Strengthening and toughening models in ceramics based on ZrO₂ inclusions", P.Vincenzini "Energy and ceramics", p. 680-691, Elsevier (1980)
- (9) W.R. Cannon "Transformation toughened ceramics for structural applications", J.B. Wachtman "Structural ceramics", p.195-228, Academic press (1989)
- (10) A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven, M. Ruhle "Stability of tetragonal ZrO₂ particles in ceramic matrices", J.Amer. Ceram. Soc. 65 (12), 642-650 (1982)
- (11) N. Claussen, J. Steeb, R.F. Pabst "Effect of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics" J.Amer. Ceram.Soc. 50 (6), 559-562 (1977)
- (12) J.P. Bach, Thèse "Elaboration et caractérisation de composites céramiques alumine-zircone préparés à partir de différents précurseurs", St.Etienne (1988)

- (13) N. Claussen "Fracture toughness of Al_2O_3 with an unstabilized ZrO_2 dispersed phase", J. Amer. Ceram. Soc. 59 (1-2), 49-51 (1976)
- (14) A.G. Evans, A.H. Heuer "Review: transformation toughening in ceramics; martensitic transformation in crack-tip stress field", J.Amer.Ceram.Soc.63 (5-6), 241-248 (1980)
- (15) R. Stevens "Zirconia : second phase particle transformation toughening of ceramics", Brit. Ceram. Soc. 80, 81 (1981)
- (16) D.J. Green "Critical microstructures for microcracking in Al_2O_3 - ZrO_2 composites", J.Amer.Ceram.Soc. 65 (12), 610-614 (1982)
- (17) B. Mussler, M.V. Swain, N. Claussen "Dependence of fracture toughness of alumina on grain size and test technique", J.Amer.Ceram.Soc. 65(11), 566-572 (1982)
- (18) N. Claussen "Microstructural design of zirconia-toughened ceramics (ZTC)", Advances in ceramics, vol.12, "Science and technology of zirconia II", p.325-351, The Amer. Ceram.Soc. (1984)
- (19) N. Claussen "Strengthening strategies for ZrO_2 -toughened ceramics at high temperatures", Mater. Science and Engin. 71, 23-38 (1985)
- (20) M. Ruhle, N. Claussen, A.H. Heuer "Transformation and microcrack toughening as complementary processes in ZrO_2 -toughened Al_2O_3 ", J.Amer.Ceram.Soc.69 (3), 195-197 (1986)
- (21) D.B. Marshall "Strength characteristics of transformation - toughened zirconia", J.Amer.Ceram.Soc. 69 (3), 173-180 (1986)
- (22) Y. Murase, E. Kato, K. Daimon "Stability of ZrO_2 phases in ultrafine ZrO_2 - Al_2O_3 mixtures", J.Amer.Ceram.Soc. 69 (2), 83-87 (1986)
- (23) B. Kibbel, A.H. Heuer "Exaggerated grain growth in ZrO_2 toughened Al_2O_3 ", J. Amer. Ceram. Soc. 69 (3), 231-236 (1986)
- (24) M.V. Swain, L.R.F. Rose "Strength limitations of transformation - toughened zirconia alloys", J. Amer. Ceram. Soc. 69 (7), 511-518 (1986)
- (25) F.F. Lange, "Transformation toughening. Part3: Experimental observation in ZrO_2 - Y_2O_3 system", J.Mater.Sci. 17, 240-246 (1982)
- (26) Masdiyasni, Lynch, Smith, "Cubic phase stabilization of translucent yttria-zirconia at very low temperatures"

- J. Amer. Ceram. Soc. 50(10), 532-537 (1967)
- (27) K. Haberko, A. Ciesla, A. Pron, "Sintering behaviour of yttria-stabilized zirconia powders prepared from gels" Ceram. Intern. 1 (3), 111-116 (1975)
- (28) K. Haberko, "Characteristics and sintering behaviour of zirconia ultrafine powders" Ceram. Intern. 5(4), 148-154 (1979)
- (29) K. Haberko, R. Pampuch, "Influence of yttria content on phase composition and mechanical properties of Y-PSZ" Ceram. Intern. 9 (1), 8-12 (1983)
- (30) R. Ruh, K.S. Mazdidasni, P.G. Valentine, H.O. Bielstein, "Phase relations in the system ZrO_2 - Y_2O_3 at low Y_2O_3 contents" Comm. J. Amer. Ceram. Soc., C-190-192 (Sept 1984)
- (31) B. Fegley, P. White, H. Kent Bowen, "Processing and characterization of ZrO_2 and Y-doped ZrO_2 powders" Ceram. Bull. 64 (8), 1115-1120 (1985)
- (32) T. Masaki, "Mechanical properties of toughened ZrO_2 - Y_2O_3 ceramics" J. Amer. Ceram. Soc. 69 (8), 638-640 (1986)
- (33) K. Uchiyama, T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani, M. Kato, "Preparation of monodispersed Y-doped ZrO_2 powders" J. Mater. Sci. 22, 4343-4347 (1987)
- (34) T. Wang, M. Rainforth, R. Stevens, "The grain size dependence of the mechanical properties in TZP ceramics" Brit. Ceram. Trans. J. 88 (1), 1-6 (1989)
- (35) J. P. Torre "La mise en forme des céramiques" IIème Conf. Franco-All. sur les céramiques techniques, p. 15-35, Aix-la-Chapelle, 4-6 mars 1987
- (36) N. Claussen "Stress-induced transformation of tetragonal ZrO_2 particles in ceramic matrices", J. Amer. Ceram. Soc. 61 (1-2), 85-86 (1978)
- (37) P. Homerin, F. Thevenot, G. Orange, G. Fantozzi, V. Vandeneede, A. Leriche, F. Cambier "Mechanical properties of zirconia toughened alumina prepared by different methods" Science of Ceramics, vol.13, Orleans, 9-11 Sept. 1985
- (38) P.F. Becher "Transient thermal stress behavior in ZrO_2 - toughened Al_2O_3 ", J. Amer. Ceram. Soc. 64 (1), 37-39 (1981)
- (39) S.R. Witek, E.P. Butler "Zirconia particle coarsening and effects of zirconia additions on the mechanical properties of certain commercial aluminas", J. Amer.

Ceram.Soc. 69 (7), 523-529 (1986)

- (40) M. Kagawa, M. Kikuchi, Y. Syono, T. Nagae " Stability of ultrafine tetragonal ZrO_2 coprecipitated with Al_2O_3 by the spray-ICP technique", J.Amer.Ceram.Soc. 66 (11), 751-754 (1983)
- (41) D.W. Sproson, G.L. Messing "Preparation of alumina-zirconia powders by evaporative decomposition of solutions" ,Comm. Amer. Ceram. Soc. , C-92 -93 (May 1984)
- (42) K.S.Masdiyasni, C.T.Lynch, J.S.Smith "Preparation of ultra-high purity submicron refractory oxides", J.Amer. Ceram.Soc. 48 (7), 372-275 (1965)
- (43) G. Katz "X-ray diffraction pattern of metastable cubic ZrO_2 ", J.Amer.Ceram.Soc. 54 (10), 531 (1971)
- (44) T. Mitsuhashi, M. Ichihara, U. Tatsuke "Characterization and stabilization of metastable tetragonal ZrO_2 ", J. Amer.Ceram. Soc. 57 (2), 97-101 (1974)
- (45) E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya " Formation of ultrafine tetragonal ZrO_2 under hydrothermal conditions" J. Amer. Ceram. Soc. 66 (1), 11-14 (1983)
- (46) J.P. Bach, P.Homerin, F.Thevenot, G.Orange, G.Fantozzi "Characterization of zirconia toughened alumina prepared by an organic salt of zirconia" dans P.Vincenzini, " Proc.World congress on high tech ceramics, 6th CIMTEC", Milano (June 1986)
- (47) E.A. Pugar, P.E.D. Morgan "Coupled grain growth effects in Al_2O_3 - 10 vol % ZrO_2 " Comm. Amer. Ceram. Soc., C-120 - 123 (June 1986)
- (48) J.P. Bach, B. Mirhadi, F. Thevenot, H. Hausner "Elaboration et caractérisation de céramiques composites à partir d'alcolates", Revue Int. des Hautes Temp. et Réfract. (à paraître)

TECNICHE SPERIMENTALI DI ANALISI E CARATTERIZZAZIONE

Vengono descritte brevemente qui di seguito le tecniche sperimentali di indagine adottate per la caratterizzazione e l'analisi dei prodotti gelatinosi, delle polveri e dei sinterizzati.

III.1 - Caratterizzazione dei geli

III.1.1 - Proprietà reologiche

La reologia é la scienza che studia le deformazioni che i corpi subiscono quando sono sottoposti a sollecitazioni.

Considerando un cubo di materia la cui superficie inferiore sia presa come piano di riferimento fisso (Figura III-1) ed applicando uno sforzo di taglio τ (forza/area) sulla superficie superiore, i diversi strati paralleli a queste due facce si muovono nella stessa direzione, ma con velocità decrescenti dall'alto verso il basso.

Si stabilisce così un gradiente di velocità D perpendicolare al piano di base.

Per un liquido ideale (detto "Newtoniano") vale la legge di Newton:

$$\tau = \eta D$$

in cui η é la viscosità.

Molti liquidi presentano un comportamento non ideale, quindi non-Newtoniano, e vengono distinti in diverse categorie a

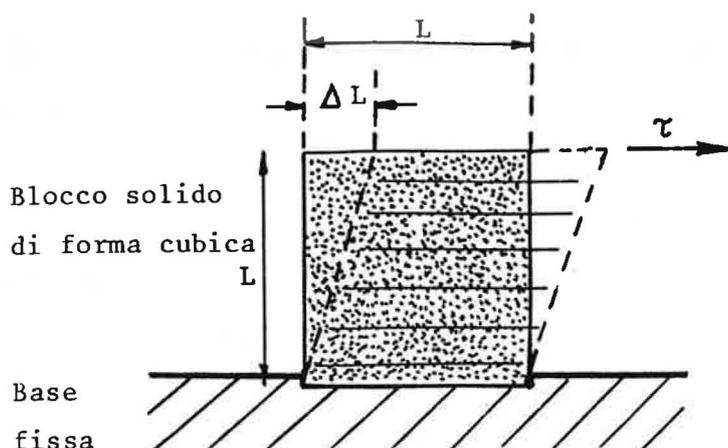


Figura III.1 - Deformazione di un fluido soggetto ad uno sforzo di taglio

seconda del tipo di deviazione dall'idealità (Figura III-2).

Per i liquidi non-Newtoniani ogni coppia di valori $\tau - D$ dà un valore diverso di viscosità. La viscosità misurata ad un dato valore del gradiente di velocità è detta viscosità apparente.

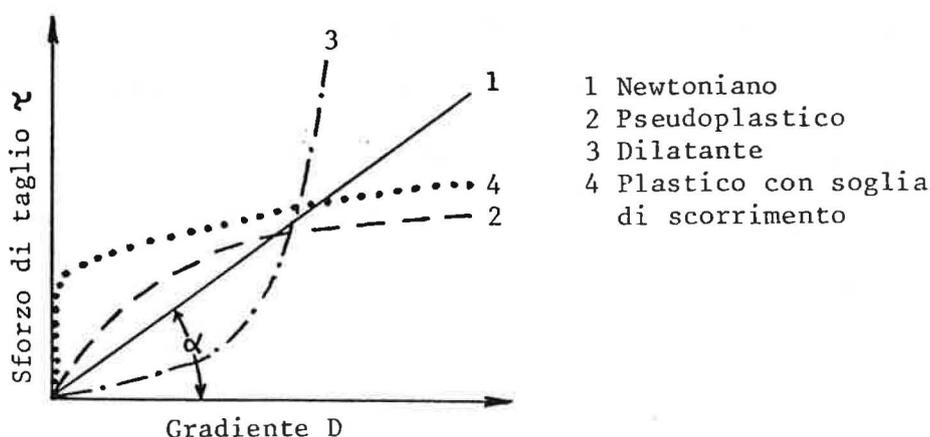


Figura III . 2 - Tipologia di comportamento reologico

Si è utilizzato un viscosimetro Haake Rotovisco RV12 equipaggiato di rotore a cilindri coassiali SVII schematizzato in Figura III-3.

La viscosità apparente η viene valutata, nota la velocità n

del rotore e rilevato il segnale S dalla relazione:

$$\eta = \frac{\tau}{D} = \frac{G \cdot S}{n}$$

in cui G é un parametro caratteristico dell'equipaggio usato.

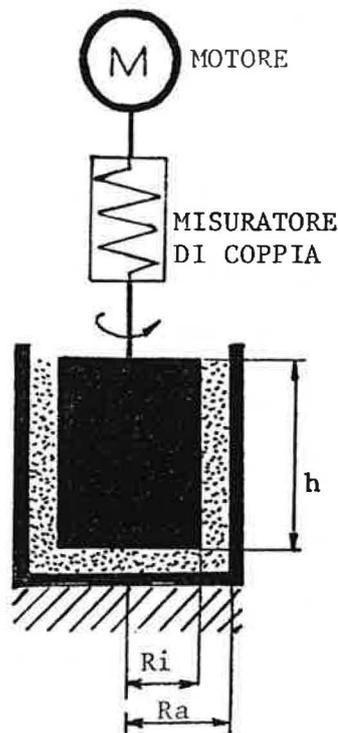


Figura III . 3 - Schema di viscosimetro a cilindri coassiali

Si é programmata la salita di velocità del rotore fino a 512 giri/min e durante la permanenza del liquido alla velocità massima di rotazione si é rilevata la costanza o meno della viscosità η .

Una diminuzione della viscosità in funzione del tempo infatti caratterizza i fluidi tixotropici (Figura III-4) ed é pertanto tipica dei geli.

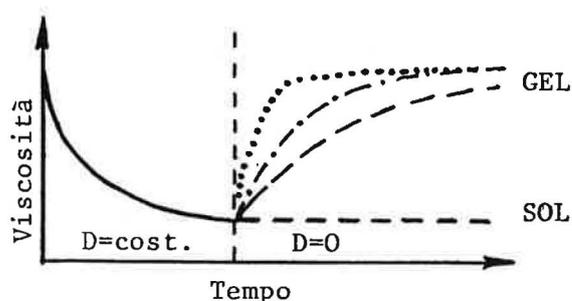


Figura III . 4 - Curva viscosità - tempo di fluidi tixotropici

III.1.2 - Granulometria laser

La taglia media delle particelle (siano esse micelle di un gel o di un sol oppure granuli di una polvere) e la loro distribuzione dimensionale possono essere definite sfruttando il fenomeno della diffrazione di Fraunhofer di un'onda elettromagnetica coerente e monocromatica sul contorno delle particelle in sospensione in un liquido inerte.

Si é utilizzato a tal scopo un granulometro laser Malvern 3600D in grado di indagare l'intervallo dimensionale tra 2 e 500 μm circa.

L'apparecchiatura schematizzata in Figura III-5 si compone essenzialmente di:

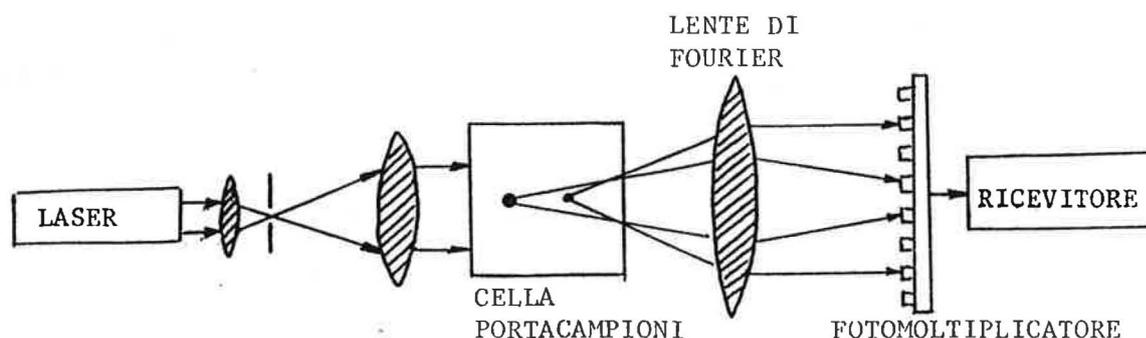


Figura III-5 . Schema di funzionamento del granulometro laser

- un generatore di fascio laser a gas elio-neon a bassa potenza che emette un fascio monocromatico di $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$;
- una cella portacampione a faccie parallele e trasparenti nella quale il campione é posto in sospensione per lo piú acquosa o alcolica; l'agitazione é garantita da un'ancoretta magnetica;

- un rilevatore multiplo costituito da varie cellule fotoelettriche che rilevano il fascio diffratto. Un microprocessore analizza l'intensità luminosa degli anelli di diffrazione e la converte in una distribuzione dimensionale.

Il limite inferiore del granulometro laser ($\approx 2 \mu\text{m}$) ne rende impossibile l'applicazione allo studio della sospensioni gelatinose stabili (sol) caratterizzate da una taglia delle micelle variabile da 1 nm a 1 μm .

A tale scopo é stato utilizzato un microgranulometro Nicomp Mod. 270 (Figura III-6), che basa il suo principio di misura sulla diffusione che un fascio laser subisce quando é focalizzato su una sospensione contenente particelle animate da soli moti Browniani.

In tal caso é applicabile la legge di Stokes - Einstein per il calcolo del diametro d delle particelle, assimilate a sfere:

$$d = \frac{K_B \cdot T}{3 \pi \eta D_T}$$

in cui K_B é la costante di Boltzmann

T é la temperatura

η é la viscosità del liquido di sospensione

D_T é il coefficiente di diffusione

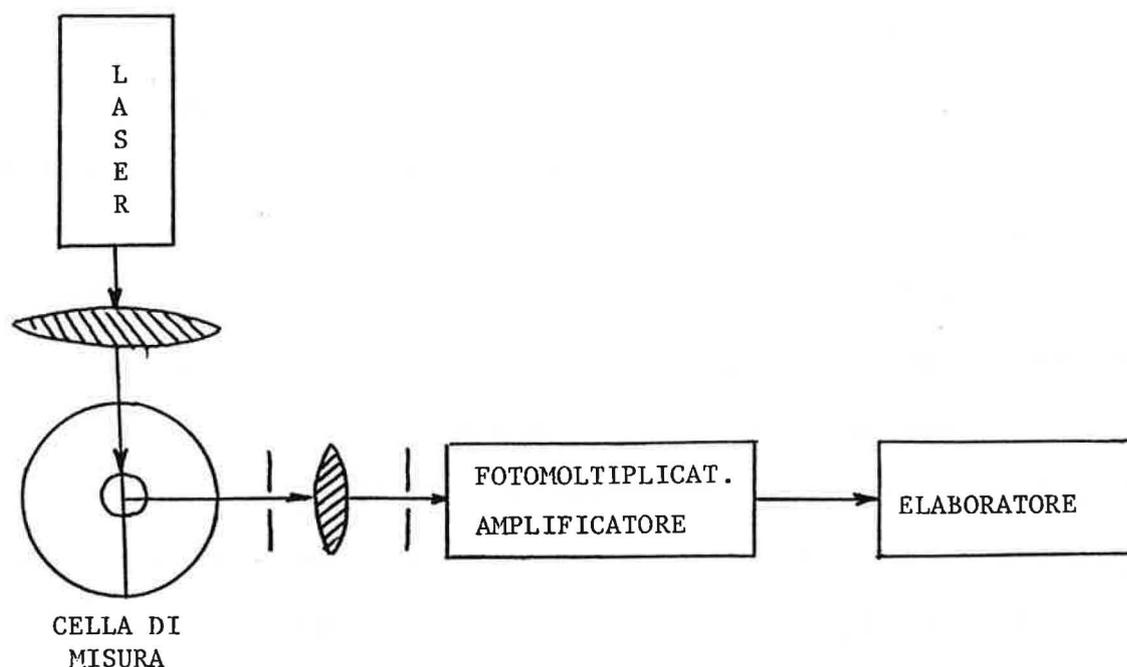


Figura III - 6 . Schema di funzionamento di un microgranulometro laser

Il coefficiente di diffusione é determinabile dalla relazione:

$$D_T = \frac{\lambda_0^2}{32 \pi^2 n^2 \tau \sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

dove τ é il tempo di rilassamento

λ_0 é la lunghezza d'onda della sorgente

n é l'indice di rifrazione

θ é l'angolo di diffusione della luce

Nell'apparecchiatura utilizzata, il fascio é generato da un laser a gas elio-neon ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) ed é focalizzato sulla cella portacampione contenente la sospensione in esame.

La luce diffusa a 90° viene raccolta e a sua volta focalizzata su un fotomoltiplicatore.

Un elaboratore trasforma i dati degli impulsi luminosi in valori di taglia delle particelle sospese.

III.2 - Caratterizzazione delle polveri

III.2.1 - Diffrazione dei Raggi X

L'apparecchio utilizzato é un diffrattometro Philips PW 1730/00 che monta un goniometro automatico.

Il generatore di raggi X opera con un anticatodo di Cobalto: mediante un filtro di ferro si isola la radiazione CoK α di $\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$.

Il diffrattometro é inoltre equipaggiato con una camera ad alta temperatura Anton Paar HTK-10 che permette di registrare lo spettro in temperatura (da 20° a 1400°C). In questo caso la polvere viene depositata sotto forma di dispersione in acetone su una barretta di platino collegata al modulo di riscaldamento e alla termocoppia di riferimento.

Con tale tecnica é stato possibile analizzare le trasformazioni di fase che si verificano in temperatura e studiare composti stabili solo in intervalli di temperatura diversi da quella ambiente.

Con la diffrazione dei raggi X si é anche effettuato il dosaggio delle fasi per la zirconia (determinazione della percentuale di zirconia tetragonale e monoclina) e la determinazione della taglia dei cristalliti (i dettagli di queste analisi sono descritti nella parte sperimentale).

III.2.2 - Analisi termica e dilatometrica

Con questo termine sono definite tutte le tecniche nelle quali la variazione di una proprietà della sostanza in esame è misurata in funzione della temperatura.

Le tecniche utilizzate sono:

- la calorimetria differenziale DSC
- la termogravimetria TG-DTG
- l'analisi termica differenziale DTA
- la dilatometria.

L'analisi DSC, DTA e TGA sono state condotte con le apposite celle di misura collegate ad un modulo di controllo Du Pont 1090 Thermal analyser che, grazie ad un microprocessore, è in grado di controllare i parametri dell'esperienza, raccogliere ed analizzare i dati, registrarli e tracciare le curve relative.

Tutte queste misure sono state condotte in aria.

Nella cella DSC mediamente si introducono 10 mg di sostanza e si effettua la registrazione tra 20° e 600°C, con velocità di salita di 10°C/min.

L'analisi TGA è condotta su 40-50 mg di campione, nell'intervallo di temperatura tra 20° e 1000°C (velocità di salita = 10°C / min).

In DTA si è caratterizzato il campione in salita e discesa di temperatura (con cicli da 20° a 1000°C e quindi raffreddamento fino a 600°C) con velocità di salita di 20°C/min, operando su 20-30 mg di campione.

Curve DTA sono state pure descritte utilizzando una cella

Netzsch che permette di operare con quantità più consistenti di campione (70-90 mg) e di evidenziare quindi con maggior chiarezza ad esempio le transizioni $m \rightarrow t$ e $t \rightarrow m$ della zirconia.

L'analisi dilatometrica é stata condotta su un dilatometro Netzsch con tubo ed asta in allumina, con sistema di controllo e programmazione Netzsch 413.

La misura é condotta su barrette di lunghezza 25 mm, ottenute pressando 1.5 g di polvere a 200 MPa per 1 minuto.

La variazione dimensionale subita dalla barretta é seguita nell'intervallo tra 20° e 1350°C (velocità di salita = 20°C/min) in salita e discesa di temperatura.

III.2.3 - Misura delle superfici specifiche secondo Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.)

L'area superficiale di una particella é superiore all'area geometrica a causa delle imperfezioni superficiali e della porosità aperta presente.

L'area di un grammo di campione definita in m²/g rappresenta la sua superficie specifica.

L'apparecchio di misura é un Sorptomatic Carlo Erba che utilizza la metodica di adsorbimento di gas alla temperatura dell' N₂ liquido, che dà vita alla caratteristica isoterma definita dalla relazione seguente:

$$\frac{P / P^{\circ}}{V_a (1-P/P^{\circ})} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} (P/P^{\circ})$$

dove P = pressione di equilibrio

P° = pressione di saturazione

V_a = volume di gas adsorbito alla pressione P

V_m = volume del monostrato di gas adsorbito

C = costante legata all'energia di adsorbimento del gas.

Tale isotema presenta una zona lineare nell'intervallo di P/P° compreso tra 0.05 e 0.35: dall'elaborazione dei dati connessi alla zona di linearità si risale al valore di superficie specifica.

Prima della misura, i campioni sono stati opportunamente sottoposti ad un degasaggio a 200°C per 12 ore al fine di eliminare le impurezze eventualmente adsorbite.

Come gas di misura si è utilizzato N_2 . Cicli completi di adsorbimento e desorbimento sono stati descritti per definire la microporosità presente nei campioni.

III.2.4 - Microscopia elettronica a scansione

L'analisi morfologica delle polveri è stata condotta con l'ausilio di un microscopio elettronico a scansione Hitachi S2300.

Osservando campioni isolanti, quali sono i ceramici, è stato necessario procedere al ricoprimento dei medesimi mediante un film sottile di oro, ottenuto per deposito da evaporazione sotto vuoto.

Sempre con la microscopia elettronica, mediante un rivelatore di elettroni retrodiffusi, si è proceduto all'osservazione microstrutturale dei campioni sottoposti a politura e ad attacco termico (1500°C per 5 minuti).

III.3 - Preparazione e caratterizzazione dei pezzi ceramici

III.3.1 - Preparazione dei ceramici per pressatura a caldo

Il forno utilizzato é del tipo LPA 2001 C e lavora in atmosfera controllata (N_2).

E' possibile raggiungere temperature di $1800^{\circ}C$ utilizzando un resistore in grafite (Figura III-7).

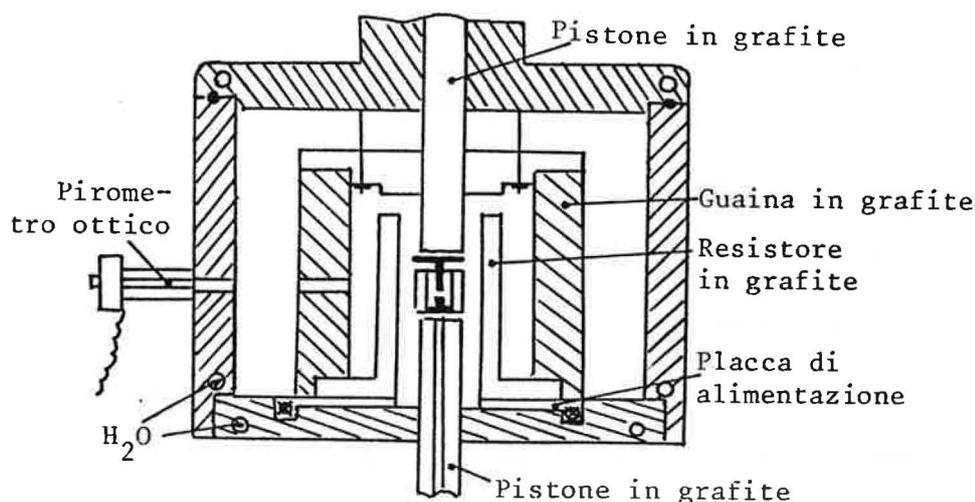


Figura III - 7. Schema del fornello riscaldante per la pressatura a caldo

Il forno é dotato di un sistema di applicazione di pressione idropneumatico con l'impiego di pistoni in grafite dei quali solo il pistone superiore é mobile (Figura III-8).

Per preparare il provino, si usa uno stampo in grafite la cui superficie é ricoperta da una barbottina di nitruro di boro al fine di evitare la reazione tra la polvere del campione ed il carbonio grafitico.

La pressione critica del sistema (35MPa) limita la pressione

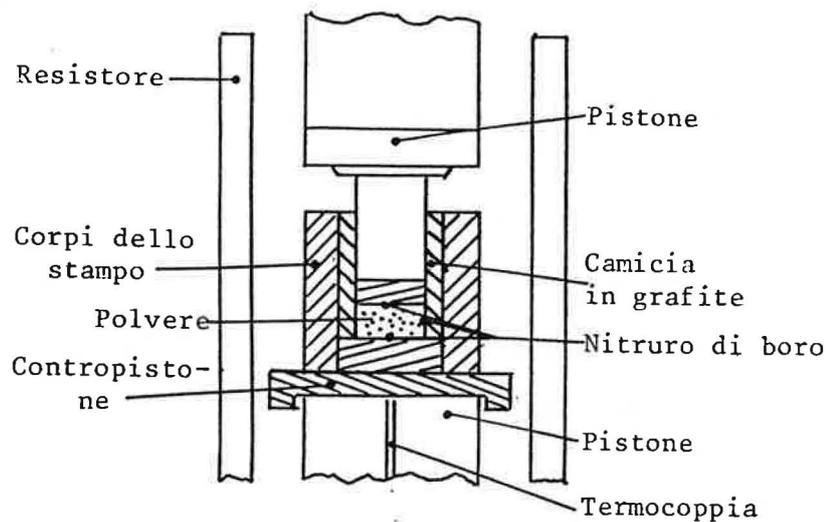


Figura III - 8. Stampo posizionato nel fornello di sinterizzazione

massima applicata allo stampo.

Fino a 1200°C si opera su un potenziometro manuale per l'aumento di temperatura, in seguito un sistema a camme permette di regolare la salita fino a 1600°C in 20-25 minuti. Un pirometro consente la regolazione ed il controllo della temperatura. Il ciclo di pressatura utilizzato è schematizzato in Figura III-9.

Non appena la temperatura raggiunge i 1450°C, si applica la pressione e si fa salire ancora la temperatura fino a 1600°C. La pressione è mantenuta costante durante il tempo di permanenza a 1600°C (30 min) ed è allontanata al momento della diminuzione di temperatura.

III.3.2 - Caratterizzazione meccanica dei sinterizzati

Le pastiglie dopo sinterizzazione sono state lavorate e tagliate con una lama diamantata in barrette (5x5x23 mm³) e su

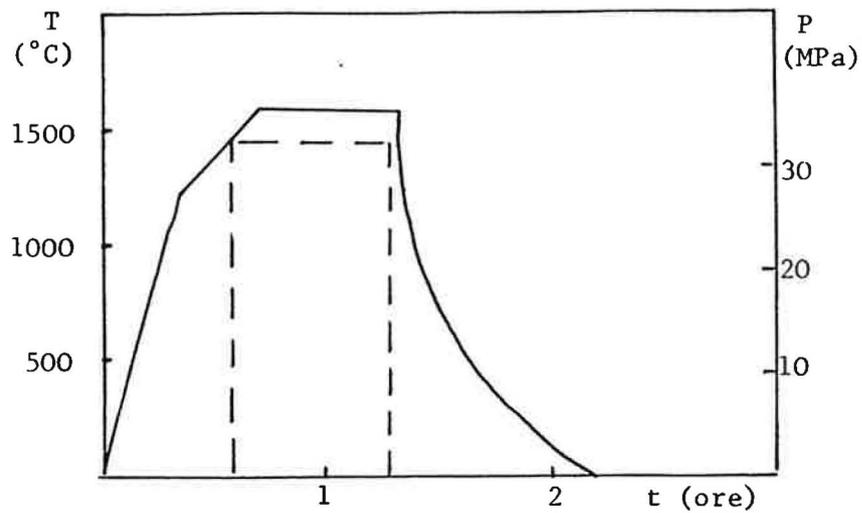


Figura III - 9. Ciclo di temperatura e pressione per la pressatura a caldo

di esse sono stati condotti i test di resistenza a flessione (tre punti) e di tenacità (metodo SENB).

Sulle barrette dopo le prove meccaniche si é proceduto all'osservazione delle superfici di frattura tramite microscopia elettronica.

CHAPITRE IV

PREPARATION ET CARACTERISATION DES GELS DE ZrO_2 ET Al_2O_3

Dans le chapitre I nous avons rappelé les différentes méthodes de préparation d'un gel.

Par rapport à la méthode faisant intervenir la réaction d'hydrolyse puis de polycondensation des alkoxydes, qui s'est développée récemment, il existe une méthode plus ancienne pour produire des gels, consistant à précipiter des composés insolubles, généralement des hydroxydes.

Il est évident que la formation de cette nouvelle phase solide ne donne pas toujours un gel: en effet, la production d'un gel nécessite des conditions particulières de précipitation.

Weiser (1) a rapporté les expériences de Von Weimarn et des différentes hypothèses sur la formation d'un gel.

La vitesse de croissance des germes dans un précipité est due à la modification de l'équilibre entre l' "aptitude à la précipitation" (qui est proportionnelle à la sursaturation du système) et la "tendance à la dissolution" (qui est proportionnelle à la solubilité du cristal grossier); en plus, le développement d'une structure bien organisée nécessite une certaine durée pour ce réaliser.

Par conséquent, dans les solutions très diluées, dans lesquelles la vitesse de formation des germes et la croissance des cristaux est faible, le précipité a tendance à donner des structures très organisées; au contraire, dans les solutions plus concentrées, la précipitation a lieu dans une situation

de forte sursaturation et de haute vitesse de formation des germes: on a une séparation très rapide de la phase solide et une croissance des particules très peu organisées.

La précipitation d'un gel peut avoir lieu en ajoutant l'agent de précipitation à une solution de l'ion à précipiter: cette technique est valable pour toutes les substances qui peuvent être obtenues facilement comme précipité amorphe et donne au chercheur la possibilité de contrôler et de faire varier, dans certains limites, le pH de fin de précipitation.

Au contraire, il faut utiliser une méthode différente pour précipiter les composés qui ne sont pas facilement obtenus amorphes. Dans ce dernier cas, on ajoute très lentement la solution de l'ion à précipiter dans la solution concentrée de l'agent de précipitation: on assure ainsi une sursaturation locale très élevée et une formation plus facile du précipité gélatineux.

Par exemple, Von Weimarn (1) a obtenu sous forme de gels des substances minérales (comme le sulfate de baryum et le chlorure de sodium) qui généralement donnent lieu uniquement à des précipités bien cristallisés.

Dans la littérature consacrée à la Chimie colloïdale classique, on retrouve de nombreuses données qui sont parfois contradictoires surtout en ce qui concerne les conditions d'obtention et la morphologie des gels: cette incertitude est sans doute due à la difficulté de rendre reproductible la préparation du gel, à son évolution rapide dans le temps (vieillessement), à sa teneur variable d'impuretés, etc.

IV . 1 - Le gel de ZrO₂

La littérature relative à la préparation et caractérisation de gel de ZrO₂ n'est pas abondante, surtout en ce qui concerne les gels ZrO₂ - Y₂O₃.

Crucean et Rand (2,3) ont conduit des recherches de base sur le gel de ZrO₂, précipité à partir de solutions de chlorure de zirconyl (ZrOCl₂), par addition de NH₄OH, à différents pH de précipitation (pH = 4, 6, 8, 10).

Comme l'a observé Dubinin (4), si l'on précipite le gel d'hydroxyde de zirconium à pH = 4, on obtient un produit ayant une surface spécifique très faible, mais à pH de précipitation plus élevé on note une augmentation de la surface spécifique, du volume et de la taille moyenne des pores (Figure IV - 1).

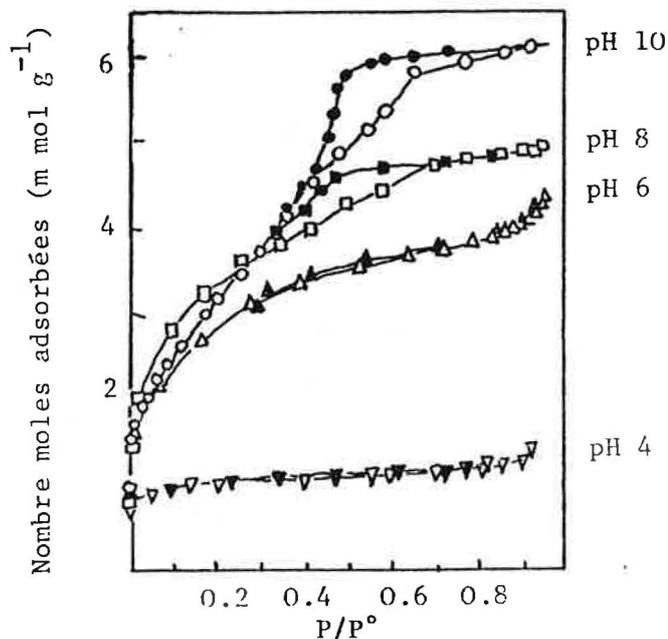


Figure IV - 1 . Courbes isothermes d'adsorption d'azote à 77°K sur gels de zircone précipités à différents pH (Les points blancs donnent la courbe d'adsorption, les noirs la courbe de désorption) (2)

La cristallisation du gel a lieu à des températures comprises entre 390 - 420 °C avec formation d'une phase monoclinique (pour un pH de fin de précipitation de 10) (Figure IV - 2), de la phase tétragonale métastable (à pH = 4) ou d'une mélange des deux (à pH = 6 et 8) (Tableau IV - 1).

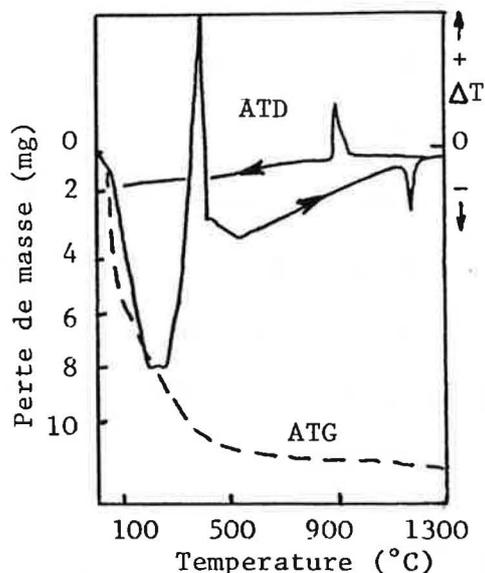


Figure IV - 2 . Analyse thermique (ATD-TG) d'un gel précipité à pH = 10 (2)

Haberko et al. (5) ont étudié la coprécipitation des hydroxydes de zirconium et d'yttrium, à partir de solutions aqueuses de $ZrCl_4$ et de YCl_3 , pour produire de la ZrO_2 cubique. A la solution des deux sels on ajoute de NH_4OH et la variation du pH est suivie en fonction du volume de l'agent de précipitation (Figure IV - 3).

La faible discontinuité de la courbe pour un pH de 6.8 est provoqué par le début de la précipitation de l'hydroxyde d'yttrium. Selon les Auteurs, on peut considérer que la précipitation est complète au dessus de pH = 9.

Tableau IV - 1

Propriétés des gels de ZrO_2 précipités à différents pH (2)

pH précip.	Surface spécif. m^2/g	Volumen pores cm^3/g	Perte de masse % en ATG		Temper. transform. de phase en ATD ($^{\circ}C$)		
			$120^{\circ}C$	$1000^{\circ}C$	A->Cr	M->T	T->M
4	85	0.03	6.7	17.4	415	1183	940
6	230	0.16	6.3	15.5	400	1172	915
8	275	0.18	4.4	13.5	395	1175	913
10	260	0.21	5.8	11.6	390	1170	909

A = Amorphe; Cr = Cristalline; M = Monoclinique; T = Tétragonale

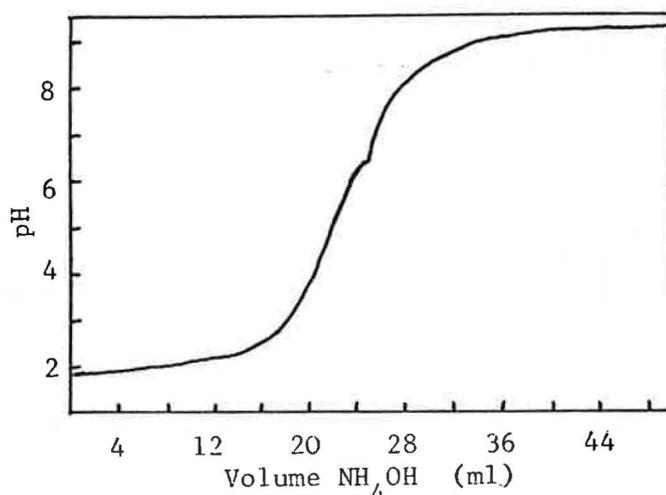


Figure IV - 3 . Courbe pH vs. volume d'agent de précipitation pour un gel $ZrO_2 - Y_2O_3$ (5)

Les courbes ATD de la ZrO_2 pure et yttriée (Figure IV - 4) montrent un pic endothermique (deshydratation du gel) suivi par un large effet exothermique (à $T = 400 - 420^{\circ}C$) dû à la cristallisation de la zircone tétragonale.

Davis (6) a étudié l'influence du pH de fin de précipitation sur les types de phases cristallines qui se forment dans le gel de ZrO_2 calciné. L'étude est conduite sur un gel obtenu

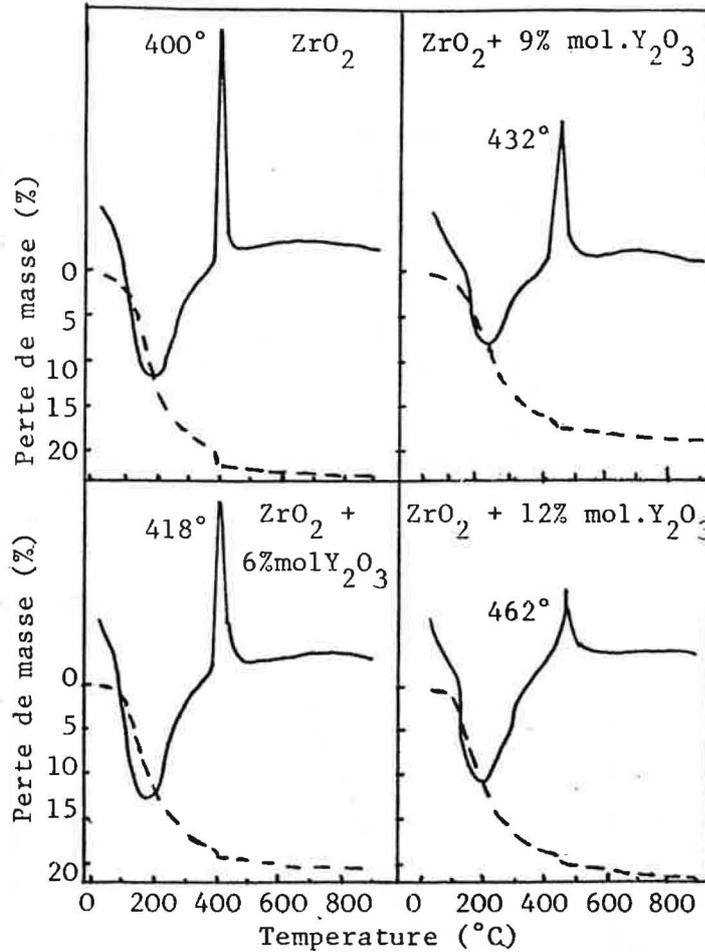


Figure IV - 4 . Courbe ATD - TG des gels de ZrO_2 pure et yttrée (au 6, 9, 12 % molaire en Y_2O_3) (5)

par précipitation de l'hydroxyde de zirconium à partir de nitrate de zirconyl par addition "rapide", sous agitation, de l'agent de précipitation (NH_4OH ou $NaOH$ ou KOH , selon le pH de fin de précipitation). La phase monoclinique se développe, pour la plupart, à partir de gels précipités à des pH compris entre 6.5 et 10.4. Pour des valeurs de pH inférieures ou supérieures, la formation d'un hydroxyde précurseur de la ZrO_2 tétragonale est favorisée (Figure IV - 5).

Osendi et al (7) ont approfondi la caractérisation d'un gel de ZrO_2 obtenu à $pH = 10$, par précipitation, à partir d'une

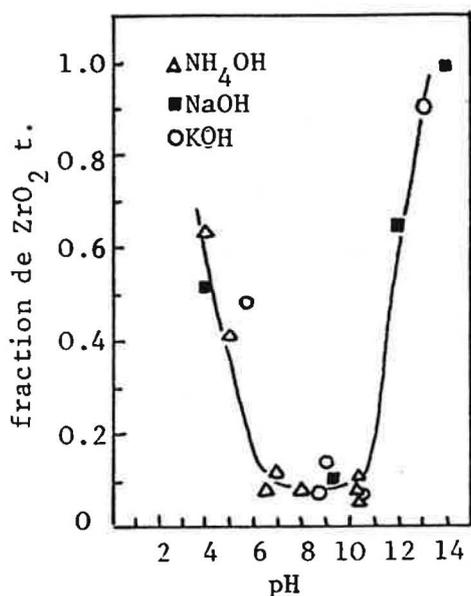


Figure IV - 5 . Proportion de zircone tétragonale obtenue à partir de gels précipités à différents pH (6)

solution de $ZrOCl_2$, par addition de NH_4OH .

L'analyse thermique (ATD-TG) du gel (Figure IV - 6) montre une perte de poids considérable à environ 150 °C et un fort effet exothermique à environ 410 °C, dû à la cristallisation de la phase tétragonale.

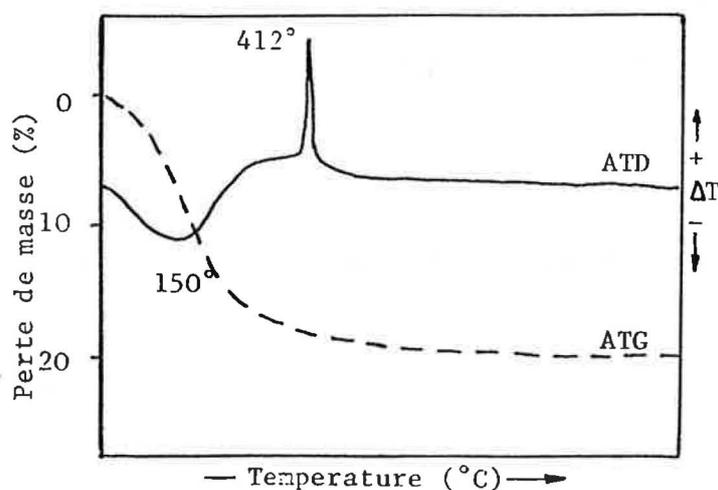


Figure IV - 6 . Analyse thermique ATD-TG d'un gel de ZrO_2 précipité à pH = 10 (7)

La proportion de ZrO_2 tétragonale en fonction du traitement thermique est évaluée par diffraction des Rayons X.

Ils ont vérifié que la phase tétragonale, cristallisée à environ $400\text{ }^\circ\text{C}$, se transforme en monoclinique à des températures comprises entre 700 et $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure IV - 7).

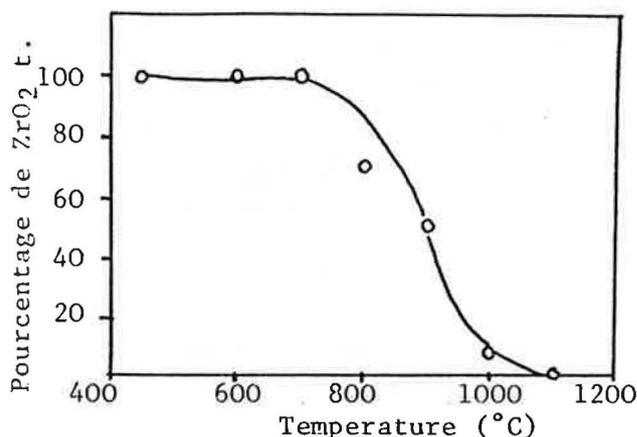


Figure IV - 7 . Evolution en fonction de la température de la teneur en ZrO_2 tétragonale (7)

IV . 2 - Les gels d' Al_2O_3 et $Al_2O_3 - ZrO_2$

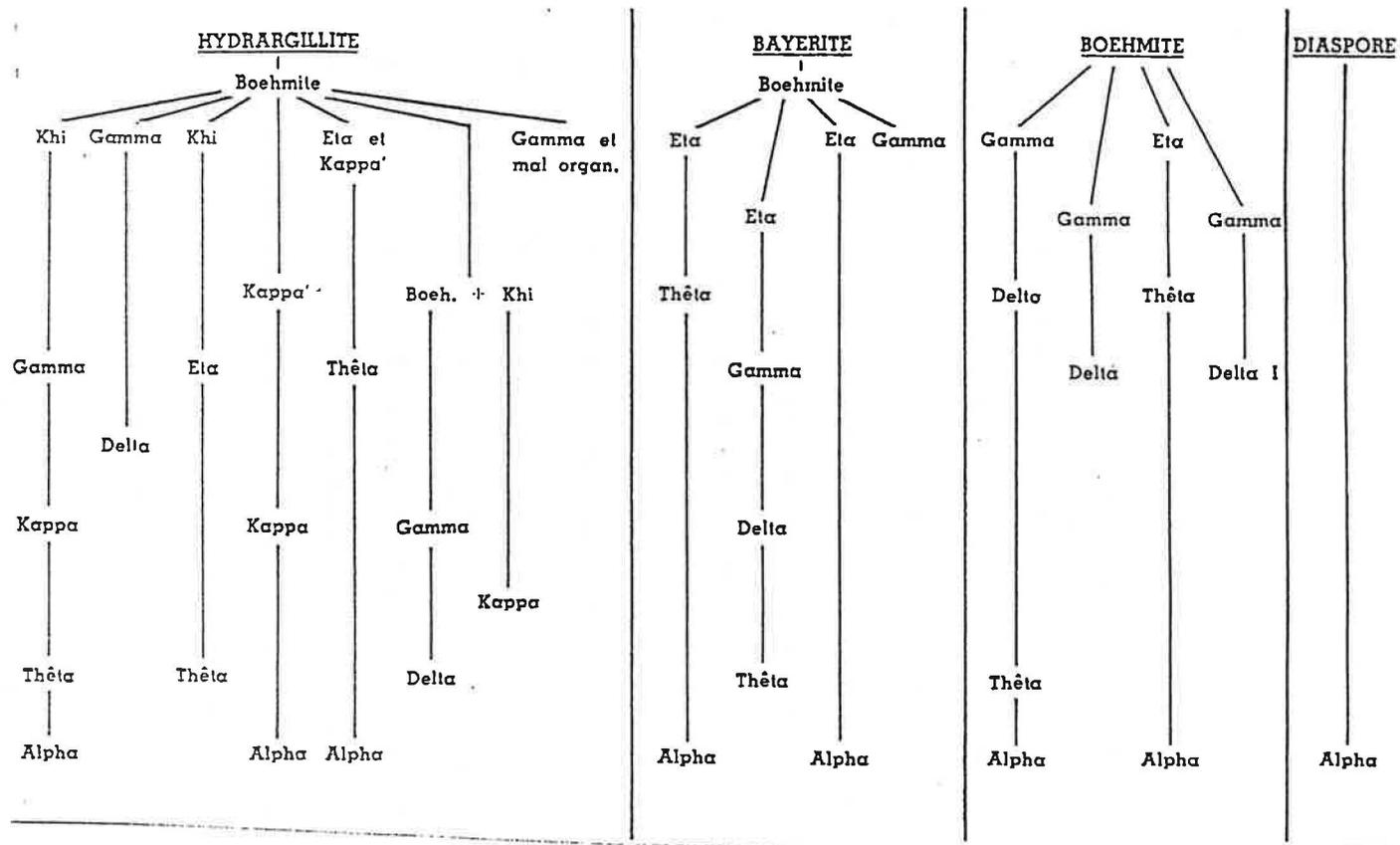
Dans le cas de la préparation d' Al_2O_3 à partir de gel, une grande difficulté provient du fait que, dans ce gel, selon les conditions de précipitation, on peut retrouver de nombreuses variétés de composés hydratés plus ou moins cristallisés.

Leurs deshydratations produisent différents composés qui sont rassemblés dans la Figure IV - 8 (8).

Une étude fondamentale, sur la reproductibilité du produit obtenu par précipitation de gel d'alumine, est réalisé par Mathieu (8).

D'après Weiser et al. (9,10), Mathieu a vérifié l'influence de

Figure IV - 8 . Différentes formes hydratées et produits de déshydratation du gel d'alumine (8)



différents paramètres (pH, température, nombre de lavages) sur le gel obtenu par addition d'une base à une solution de sels d'aluminium.

Les produits les moins organisés sont obtenus pour des pH de fin de précipitation faibles: en effet, les solides obtenus jusqu'à pH 5 sont totalement amorphes.

Lorsque le pH augmente, le solide est de plus en plus organisé et les gels précipités en milieu alcalin sont surtout formés par des hydrates d'alumine plus ou moins cristallisés.

A pH = 7 on trouve de la pseudo-Boehmite très peu cristallisée; à pH = 8 le solide présente des traces évidentes de Boehmite et de pseudo-Boehmite et à pH = 9 on obtient un mélange de Boehmite et trihydrate (probablement de la Bayerite) (8).

Mathieu a vérifié qu'une augmentation de la température favorise l'organisation cristalline du précipité gélatineux. Il a étudié aussi l'influence des lavages sur la structure du gel. Les gels obtenus à pH faibles atteignent un degré d'organisation plus faible car ils retiennent dans leur structure des quantités d'ions étrangers plus élevées.

Par conséquent, le lavage qui élimine progressivement les impuretés du gel favorise son évolution vers une meilleure cristallisation.

Des études récentes, conduites au Laboratoire de Chimie Physique des Processus Industriels de l'Ecole des Mines de St. Etienne, concernant la préparation de gel d'alumine (11), de zircon pure et d'alumine - zircon (12), ont souligné que la préparation d'un gel d'une manière reproductible est très

difficile.

Les paramètres qui influencent la synthèse d'un gel sont nombreux:

- la température de précipitation;
- la nature des réactifs et leurs concentrations;
- la nature du solvant;
- la vitesse d'agitation;
- la nature de l'agent de précipitation et sa vitesse d'introduction;
- le pH de fin de précipitation.

La nécessité de maîtriser tous les paramètres, pour assurer une bonne reproductibilité au niveau de la précipitation du gel, a exigé la mise au point, au laboratoire, d'un appareillage qui permettait le contrôle de toutes les variables du procédé.

Différents essais ont été conduits pour déterminer la température et le pH de fin de précipitation les plus appropriés: d'après ces essais, ils ont choisi une température de 25 °C pour laquelle on a une vitesse importante de la réaction et un vieillissement lent du précipité.

Par des mesures de potentiel Zeta, ils ont comparé aussi (12) les gels précipités à différents pH.

Pour le gel $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (à 10 % en poids de ZrO_2) on a mis en évidence (Figure IV - 9) que, pour un pH = 9, le potentiel Zeta du gel est très proche de zéro, c'est-à-dire que l'on est au maximum d'agglomération du gel: cette condition est très utile car après précipitation il est nécessaire de laver et

de filtrer plusieurs fois le gel afin d'éliminer les sous-produits de la réaction.

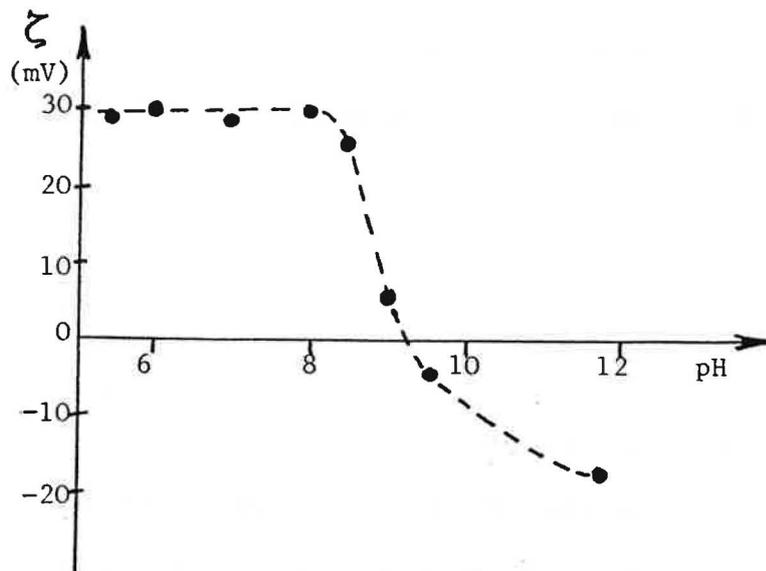


Figure IV - 9 . Influence du pH de précipitation sur la valeur du potentiel Zeta (12)

Cette condition, correspondant au maximum d'agglomération, pour le gel de ZrO_2 , est obtenue pour un pH de précipitation de 8 (12).

Une contribution très efficace à la caractérisation des gels d'alumine et alumine-zircone est due aussi à Carel et Cabbiness (13) et à Pugar et Morgan (14).

Carel et Cabbiness (13) ont caractérisé d'une manière systématique par analyse thermique (Figure IV - 10) couplée à la diffraction des Rayons X les hydrates d'alumine, qui peuvent être obtenus par précipitation de gels (Boehmite, pseudo-Boehmite, Bayerite, etc.).

Pugar et Morgan (14) ont étudié l'évolution en fonction de la température des différentes phases cristallines, à partir d'un

gel mixte (Al_2O_3 - 10% en volume de ZrO_2), par diffraction des Rayons X à basse (Figure IV - 11) et à haute températures (Figure IV - 12).

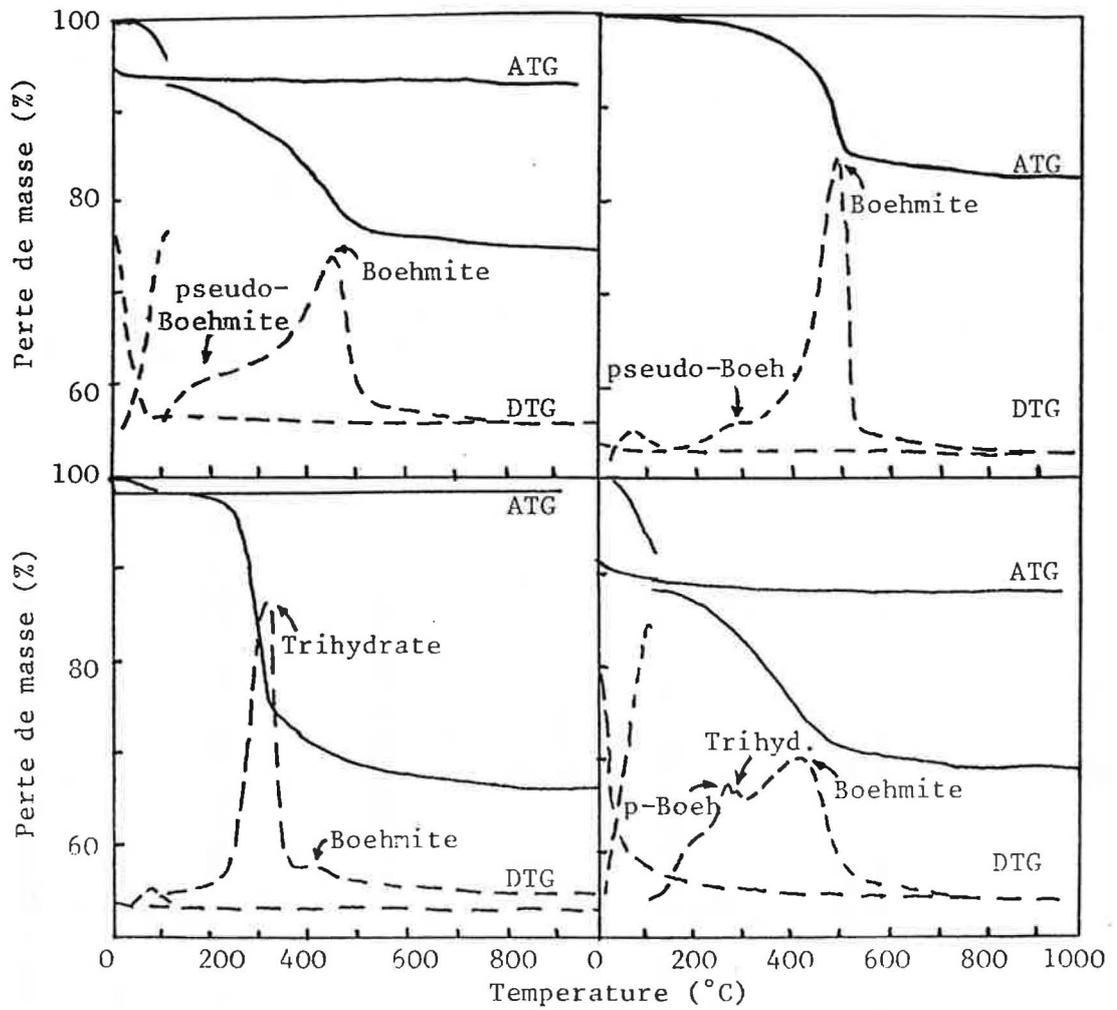


Figure IV - 10 . Courbes ATG de quatre différents hydrates d'alumine (13)

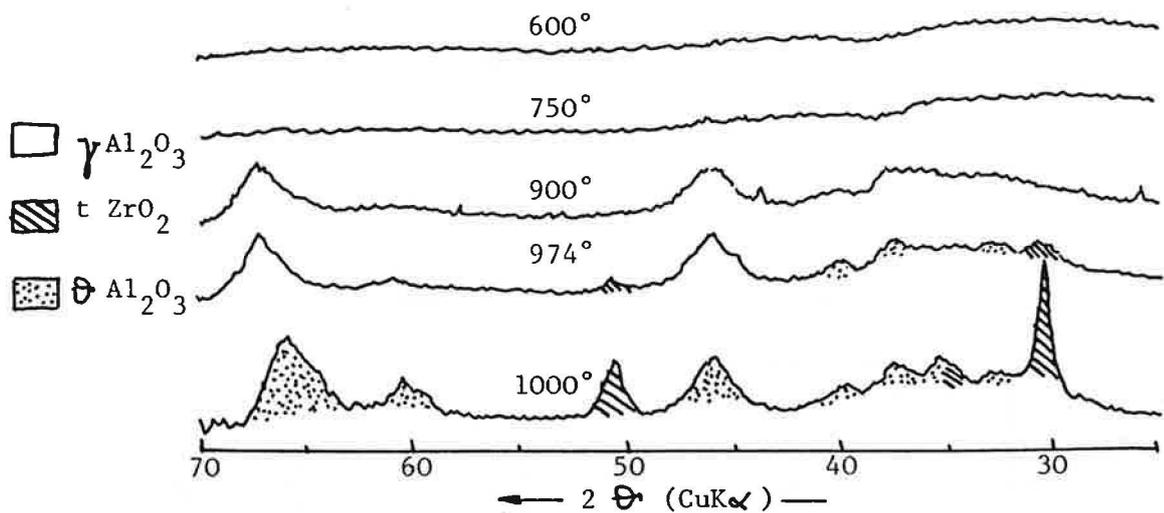


Figure IV - 11 . Diagrammes aux Rayons X du gel d'alumine-zircone calciné à moyennes températures(14)

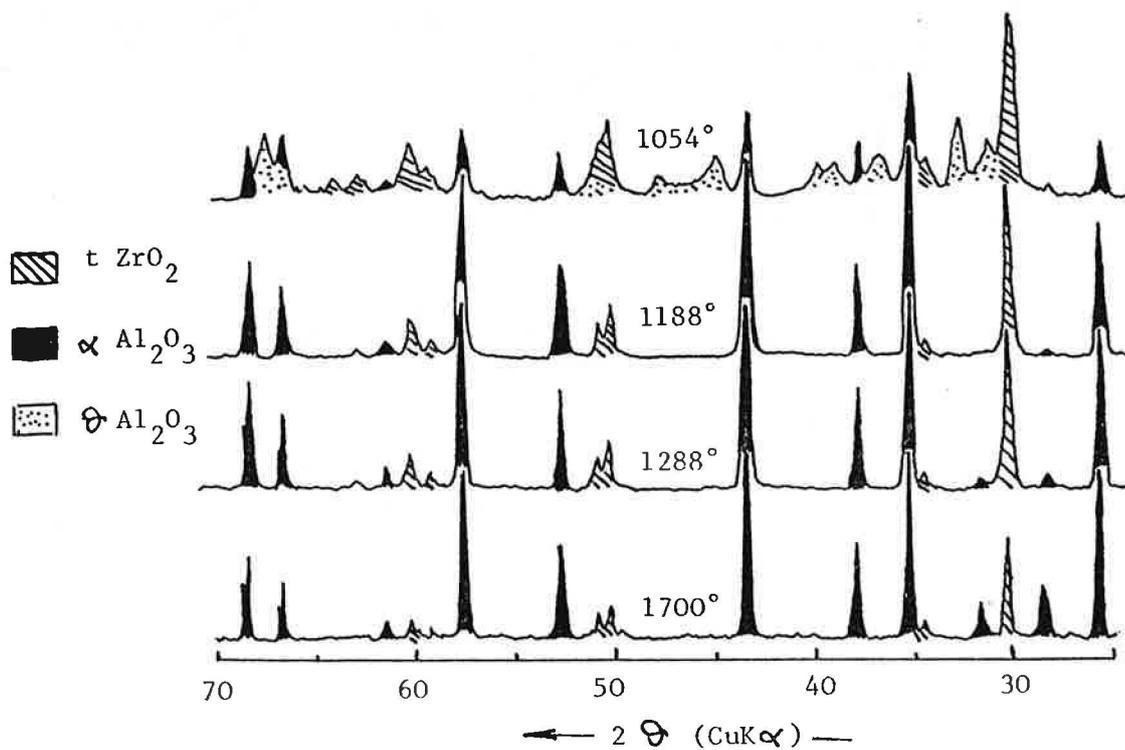


Figure IV - 12 . Diagrammes aux Rayons X du gel d'alumine-zircone calciné à hautes températures (14)

BIBLIOGRAPHIE (Chapitre IV)

- (1) H.B. Weiser, "Colloid Chemistry", p. 117, J. Wiley, New York (1939)
- (2) E. Crucean, B. Rand "Calcination of zirconia gels", Trans. J.Br. Ceram. Soc. 78, 58-64 (1979)
- (3) E. Crucean, B. Rand "The isoelectric point of ZrO₂", Trans.J. Br. Ceram. Soc. 77, 96 - 98 (1979)
- (4) M.M. Dubinin, Chem. Rev. 60, 235 (1960)
- (5) K. Haberko, A. Ciesla, A. Pron "Sintering behaviour of yttria-stabilized zirconia powders prepared from gels", Ceram.Intern. 1 (3), 111-116 (1975)
- (6) B.H. Davis "Effect of pH on crystal phase of ZrO₂ precipitated from solution and calcined at 600 °C", Comm. Amer. Ceram. Soc. C168 (Aug. 1984)
- (7) M.I. Osendi, J.S. Moya, C.J. Serra, J. Soria "Metastability of tetragonal zirconia powders", J.Amer. Ceram. Soc. 68 (3), 135-139 (1985)
- (8) M.V. Mathieu "Contribution à l'étude des gels d'alumine désorganisée", Thèse, Univ. Lyon (1956)
- (9) H.B. Weiser, W.O. Milligan, W.R. Purcell , Ind. Eng. Chem. 32, 1487 (1940)
- (10) H.B. Weiser, W.O. Milligan, W.R. Purcell, Ind. Eng. Chem. 33, 669 (1941)
- (11) J.F. Hugo "Influence du mode d'obtention sur les propriétés physico-chimiques de solides minéraux" Thèse, E.N.S.M. (1982)
- (12) P. Orlans "Etude physicochimique des oxydes de zirconium et du dispersoïde alumine-zircone" Thèse, E.N.S.M. (1987)
- (13) A.B. Carel, D.K. Cabbiness "Analysis of alumina by combined TG/X-Ray diffraction" Amer.Ceram.Soc. Bull. 64 (5), 716-719 (1985)
- (14) E.A. Pugar, P.E.D. Morgan "Coupled grain growth effects in Al₂O₃ - 10% vol. ZrO₂" Comm. Amer. Ceram. Soc., C120 - 123 (June 1986)

CHAPITRE V

LA ZIRCONÉ TETRAGONALE POLYCRISTALLINE: INFLUENCE DES DIFFÉRENTES MÉTHODES PRÉPARATIVES SUR LA REACTIVITÉ DES POUDRES

Cette partie est consacrée à une étude préliminaire au développement d'un plus vaste programme de recherche sur le système $ZrO_2 - Y_2O_3$.

Le but de cette recherche est de comparer les caractéristiques de céramiques à base de zirconé tétragonale polycristalline, obtenus à partir de poudres de différentes origines afin de vérifier l'influence des caractéristiques (chimiques, morphologiques, microstructurales, etc.) des poudres sur les performances finales des céramiques.

Dans ce cadre général, cette partie expérimentale comprend la préparation de poudres de $ZrO_2 - Y_2O_3$ selon différentes méthodes et l'étude de l'influence de la technique d'élaboration sur la réactivité.

Nous avons choisi deux méthodes différentes d'élaboration des poudres par voie gel, à savoir :

a) une méthode "gel + oxyde" où l'on ajoute de l'oxyde d'yttrium, c'est-à-dire un produit pur et cristallisé, au gel de zirconé;

b) une méthode "coprécipitation des gels" où l'on obtient un gel mixte de ZrO_2 et Y_2O_3 .

La quantité minimale de Y_2O_3 , qui doit être ajoutée à la zirconé afin d'obtenir à la température ambiante (en condition de métastabilité) de la zirconé tétragonale, varie selon la

méthode de préparation des poudres.

Dans le cas des poudres obtenues par voie traditionnelle, c'est-à-dire par mélange mécanique des oxydes, la zircone est généralement additionnée de 3% molaire ou plus de Y_2O_3 (1).

Evidemment, une meilleure dispersion de l' Y_2O_3 dans la zircone peut permettre d'obtenir la zircone tétragonale, en ajoutant des quantités inférieures de Y_2O_3 (2-4).

Par conséquent, nous avons jugé intéressant de vérifier si l'on pouvait abaisser la quantité de Y_2O_3 nécessaire dans les deux préparations par voie gel, dans lesquelles théoriquement on devrait obtenir un meilleur mélange des deux oxydes par rapport à la méthode traditionnelle.

Pour cette raison, nous avons préparé plusieurs mélanges de $ZrO_2 - Y_2O_3$ dans lesquelles l'on a fait varier la teneur de Y_2O_3 entre 0 et 3% molaire.

V.1 . La méthode "gel + oxyde"

Cette méthode prévoit la préparation d'un gel de ZrO_2 auquel nous ajoutons des quantités variables de Y_2O_3 comme oxyde.

Dans ce processus, on distingue les deux phases suivantes:

- la préparation et la caractérisation du gel de zircone;
- la préparation et la caractérisation des différents mélanges de gel de zircone et d'oxyde d'yttrium.

V.1.1. Le gel de ZrO_2

Les différentes préparations du gel de zircone sont déjà décrites par différents Auteurs (5-8).

Pour cette étude, nous avons choisi le même protocole opératoire pour la préparation du gel de ZrO_2 seul et pour celui du gel mixte $ZrO_2 - Y_2O_3$ afin d'obtenir des poudres comparables.

Suivant les indications de la littérature (9), il semblait nécessaire de précipiter les gels au dessus de pH 9, puisque dans le cas du gel mixte on avait obtenu une précipitation complète de l'hydroxyde d'yttrium seulement à $pH \geq 9$.

Néanmoins, au cours des essais préliminaires de précipitation, nous avons vérifié qu'il est possible d'obtenir une précipitation quantitative de l' $Y(OH)_3$ aussi à $pH = 8$, si l'on opère sous certaines conditions opératoires: ce protocole est employé lors de toutes nos préparations.

Nous avons dissous lentement, sous agitation, de $ZrCl_4$ (Merck, P.M. = 233.05) dans un volume d'eau distillée afin que la solution soit d'environ 0.7 M.

La précipitation de l'hydroxyde amorphe de zirconium se produit ensuite par addition de NH_4OH avec une vitesse de 8 cc/min, à une température de $25^\circ C$.

La variation du pH de la suspension, pendant la précipitation, est suivi en continu.

L'addition de NH_4OH est interrompue quand le pH a atteint la valeur de 8 de manière stable.

Nous avons maintenu sous agitation la masse gélatineuse pendant quelques heures (pour favoriser l'homogénéité), puis nous l'avons laissé reposer une douzaine d'heures (afin de favoriser l'achèvement des réactions de précipitation).

Ensuite, nous lavons le gel, afin d'éliminer les

sousproduits de la réaction , et plus particulièrement les ions chlorures, qui peuvent poser des problèmes lors du frittage si leur teneur est supérieure à certaines valeurs (10).

Les lavages ont été effectués en suspendant le gel dans une masse d'eau distillée double que la sienne et en laissant sous agitation pendant quelques heures, puis la solution est filtrée sur verre fritté. Après 3 lavages la séparation gel-eau devient de plus en plus difficile: on utilise alors la centrifugation (5000 tours/min). Pendant les lavages, différents paramètres ont été suivis afin de vérifier la reproductibilité du procédé, d'une préparation à l'autre.

En particulier, nous avons suivi:

- la variation du pH;
- la taille des micelles du gel;
- la teneur en chlorures du gel pendant les lavages.

La variation du pH de la suspension gélatineuse en fonction du nombre de lavages est présentée dans la Figure V-1.

On remarque une évolution régulière du pH qui décroît d'environ 0.3 unités de pH après chaque filtration: le pH de la suspension après le dernier lavage est d'environ 6.4.

Aussi la taille des micelles, évaluée par granulométrie laser, décroît régulièrement au cours des lavages (Figure V-2).

La discontinuité observée entre le 3ème et 4ème lavage est provoquée par une modification de la méthode de séparation. A partir de 4ème lavage nous effectuons la séparation par centrifugation.

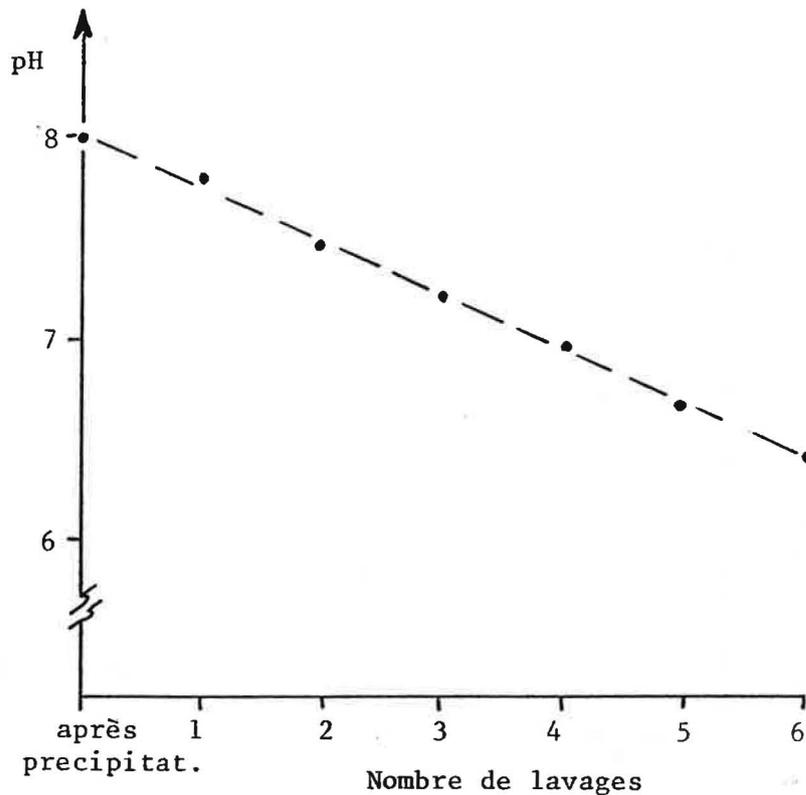


Figure V-1 . Variation du pH de la suspension gélatineuse en fonction du nombre des lavages.

Le dosage des ions chlorures résiduels dans le gel après chaque lavage est effectué d'une manière indirecte: le dosage directe, c'est-à-dire dans la suspension gélatineuse, n'est pas possible car on ne peut pas dissoudre d'une manière quantitative le gel.

Nous avons donc procédé au dosage des Cl^- (méthode de Mohr avec AgNO_3) éliminés dans les eaux de lavage et, en faisant la différence avec la quantité initiale des ions chlorures de la solution de départ, nous avons déterminé la quantité de Cl^- présents dans le gel après chaque filtration.

La variation de la teneur en Cl^- du gel en fonction du nombre des lavages est présenté dans la Figure V-3.

Au delà du 5ème lavage, la taille des micelles et la teneur en

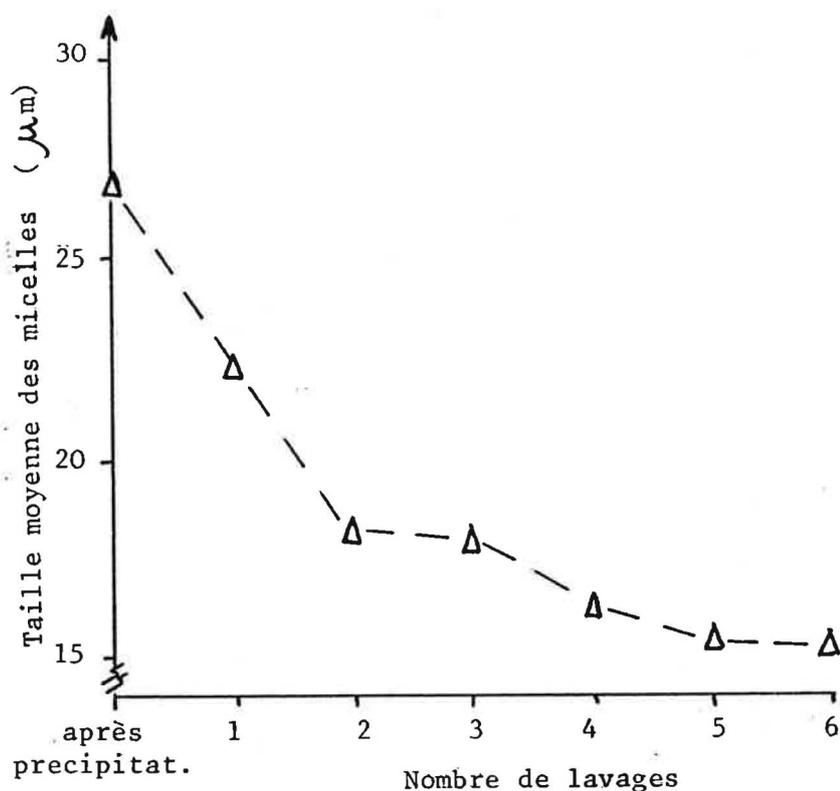


Figure V-2 . Variation de la taille des micelles du gel pendant les lavages, évaluée par granulometrie laser

chlorures n'évoluent plus de manière significative.

Des lavages ultérieures du gel n'apportent pas d'amélioration, au contraire, après le 6ème lavage, on a des difficultés croissantes à séparer l'eau du gel, à cause du début de la peptisation, c'est-à-dire de la stabilisation de la suspension colloïdale (11).

Une partie du gel, après chaque lavage, est séchée à l'étuve à 105°C et caractérisée par analyse thermique (DSC,ATD,ATG) et par diffraction des Rayons X.

Par calorimétrie différentielle (Figure V-4) nous constatons la présence d'un pic exothermique vers 400°C: ce pic, auquel est associé presque le même effet thermique d'environ

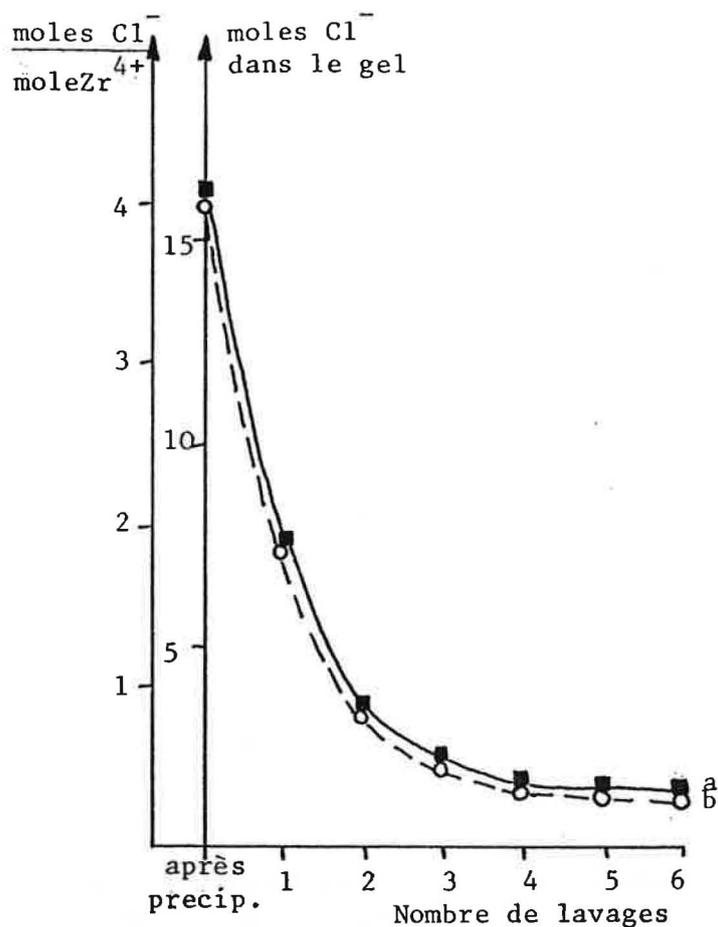


Figure V-3 . Variation de la quantité des ions chlorures dans le gel en fonction du nombre de lavages:
 a) moles Cl⁻ dans le gel
 b) moles Cl⁻ /mole Zr⁴⁺

150 J/g pour tous les échantillons, devient de plus en plus étroit et pointu en fonction du nombre des lavages et son maximum se déplace vers des températures plus élevées (de 420°C à 450°C).

L'analyse thermique (ATD) des gels, après traitement thermique à 500°C (au delà de l'effet exothermique) permet de mettre en évidence deux pics: un pic endothermique, à environ 1150°C, en montée en température et un pic exothermique, à environ 850°C, en descente en température (Figure V-5).

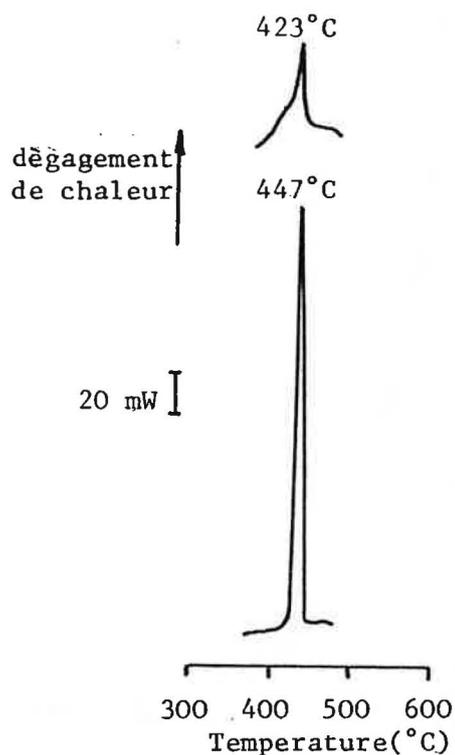


Figure V-4. Calorimétrie différentielle du <gel> après précipitation (a) et après le 6ème lavage (b)

Les pics n'évoluent pas vers des températures plus basses au fur et à mesure que le nombre des lavages augmente.

La diffraction des Rayons X indique que le pic exothermique à environ 450°C est due à la cristallisation d'une phase pseudo-tétraogonale (7), qui reste stable jusqu'à environ 800°C.

Sur les courbes ATD apparait le pic endothermique de la conversion m --> t en montée en température et le pic exothermique de la transformation t --> m en descente en température, mais il n'est pas possible de mettre en évidence le pic dû à la conversion pseudo-tétraogonale ---> monoclinique qui a lieu à une température d'environ 800°C.

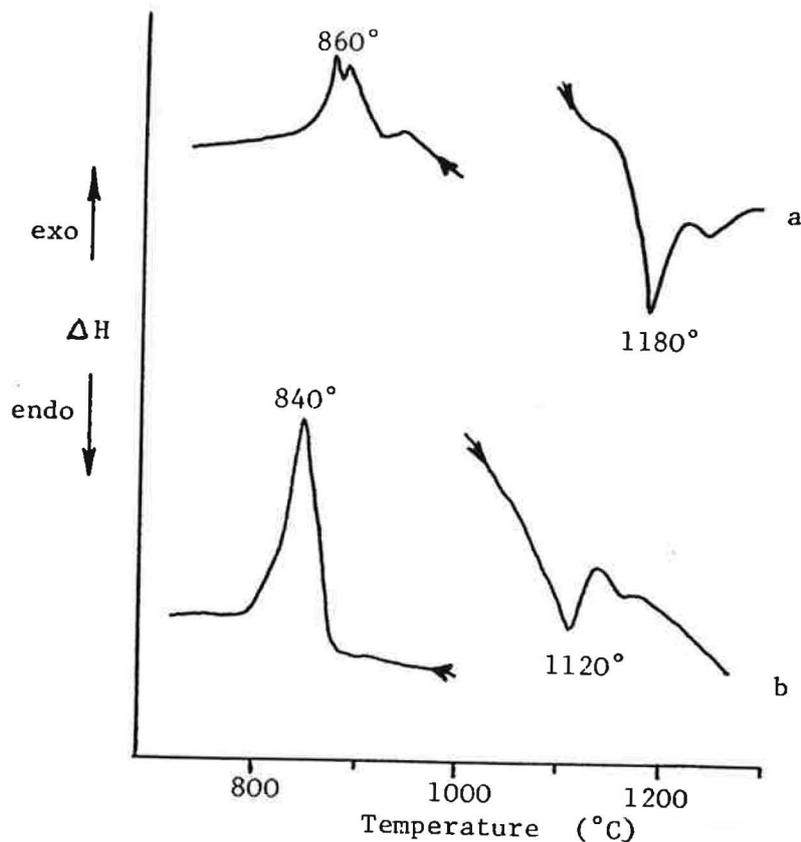


Figure V-5 . Courbes ATD du gel de zirconie:
a) après précipitation; b) après le 6ème lavage

L'analyse TG indique une perte totale de poids (Figure V-6), pour un chauffage jusqu'à 1000°C, de 20 - 25 %. A 450°C, nous observons une perte de poids très forte (environ 8%) qui correspond à la cristallisation de la zirconie pseudo-tétraгонаle (9).

V.1.2 - Préparation des poudres de $ZrO_2 - Y_3O_2$

Avec le gel de zirconie, après lavages, les différents mélanges sont préparés dans lesquelles la zirconie est additionnée respectivement avec 0.5, 1, 1.5, 2 et 3 % molaire de Y_2O_3 .

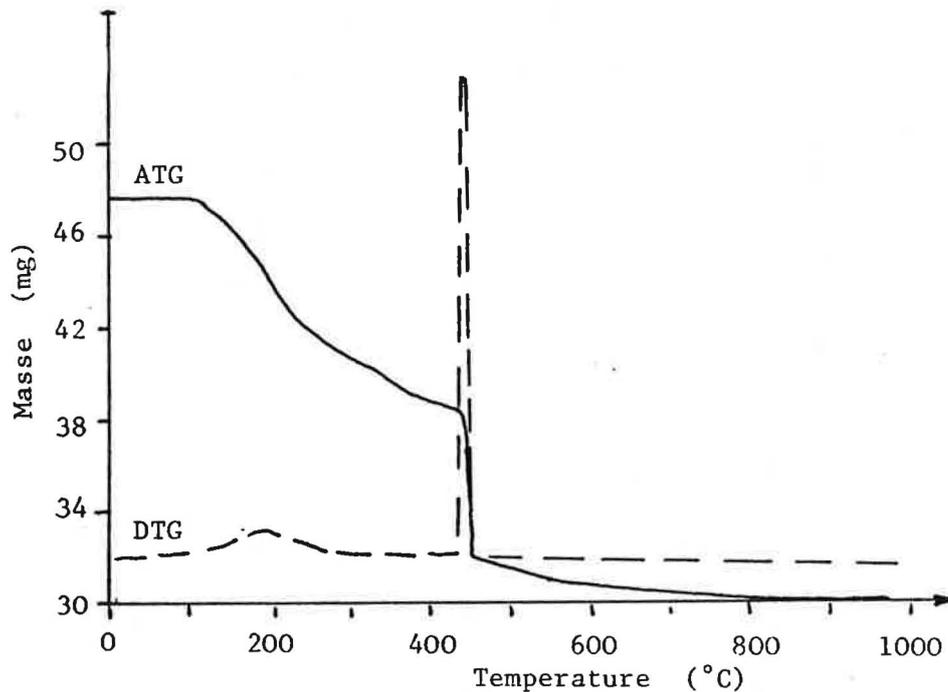


Figure V-6 . Courbe ATG du gel de zircone après les lavages

La dispersion de l'oxyde d'yttrium dans la masse gélatineuse est obtenue en mettant en suspension le gel et l'oxyde dans une masse d'eau distillée égale à la masse du gel.

Les suspensions gélatineuses sont ensuite additionnées d'un volume égal d'alcool ethylique absolu, laissées sous agitation pendant une heure et ensuite centrifugées. Cette operation est répétée trois fois; les gels sont enfin séchés à l'étuve à 105°C.

La morphologie des poudres est présentée sur la photo de la Figure V-7: elle est constitué par des agglomérats très fins dont la taille moyenne est d'environ 15 μm (Figure V-8).

Les poudres sont caractérisées par analyse thermique: l'allure des courbes DSC et TG est semblable à celle du gel de ZrO_2 pur. La calorimétrie différentielle met toujours en évidence

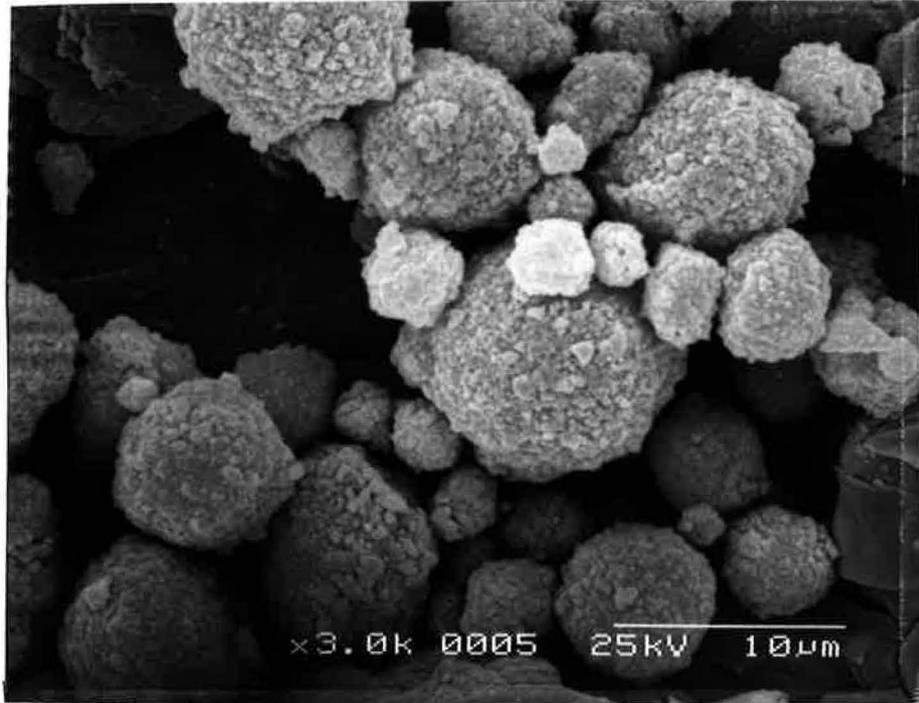


Figure V-7. Morphologie des poudres obtenues par séchage à l'alcool des gels

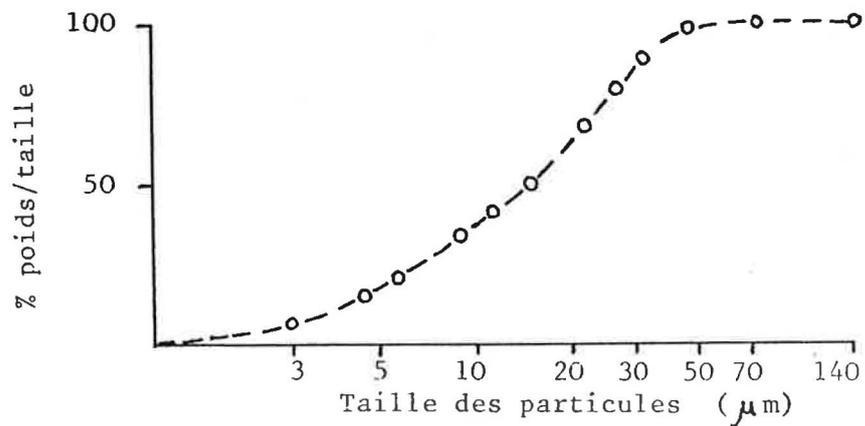


Figure V-8. Distribution de la taille des particules des poudres obtenues par séchage à l'alcool des gels

un important effet exothermique à environ 450°C dû à la cristallisation de la zircone pseudo-tétragonale et la TG une perte de poids moyenne de 25% et une forte diminution du poids (d'environ 8 - 10%) en correspondance de la

cristallisation à 450°C.

L'ATD est effectuée sur les poudres traitées à 500°C; elle met en évidence un pic endothermique à 1150 -1180°C , en montée en température, dû à la transformation de phase m --> t et un pic exothermique dans l'intervalle de température de 850 à 650°C en descente en température, dû à la conversion t --> m, dans le cas du gel sans Y₂O₃ et du gel à 0.5% molaire de Y₂O₃.

Dans le cas du mélange à 1% molaire d'Y₂O₃, les deux pics sont très faibles, le pic exothermique est très élargi et son maximum se retrouve vers 450°C (Figure V-9).

Pour les trois mélanges à teneur supérieure en Y₂O₃ (à 1.5, 2 et 3% molaire) il n'est pas possible de mettre en évidence par ATD les transformations m ---> t et t ---> m.

Par diffraction des Rayons X dans une chambre haute température, nous avons suivi l'évolution des phases en montée et descente en température et nous avons pu montrer qualitativement que 2% molaire de Y₂O₃ stabilise presque complètement la zirconne tétragonale à la température ambiante. Une stabilisation partielle mais encore intéressante est obtenue avec l'addition de 1.5% molaire d'Y₂O₃.

Par diffraction des Rayons X nous avons aussi étudié l'évolution de la teneur de zirconne tétragonale et de la taille des cristallites en fonction de la température.

Le pourcentage de zirconne tétragonale par rapport à la quantité de monoclinique est évalué par la méthode de Garvie et Nicholson (12), en utilisant la relation ci-dessous entre les intensités des pics de diffraction:

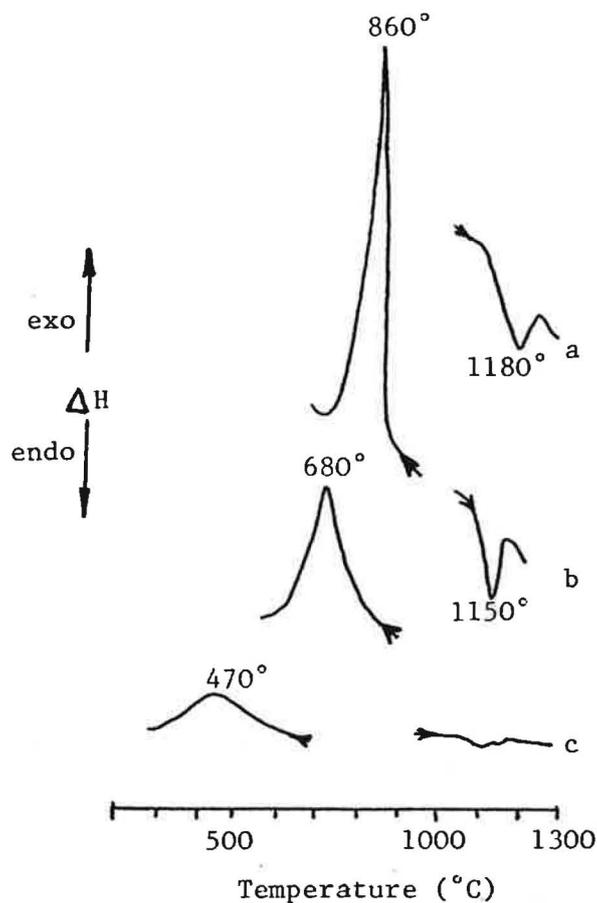


Figure V - 9. Courbes ATD des mélanges:

- a) ZrO_2 pure
- b) ZrO_2 + 0.5% molaire de Y_2O_3
- c) ZrO_2 + 1% molaire de Y_2O_3

$$\% ZrO_2 \text{ t} = \frac{I(111)_t}{I(111)_t + I(11\bar{1})_m + I(111)_m}$$

Les déterminations sont effectuées après traitement de 30 min à 450°C, à 800°C et à 1200°C. Les résultats sont présentés dans la Figure V-10.

Le gel de ZrO_2 pur cristallise sous forme tétragonale à 450°C puis il se transforme en monoclinique vers 800°C; dans le cas

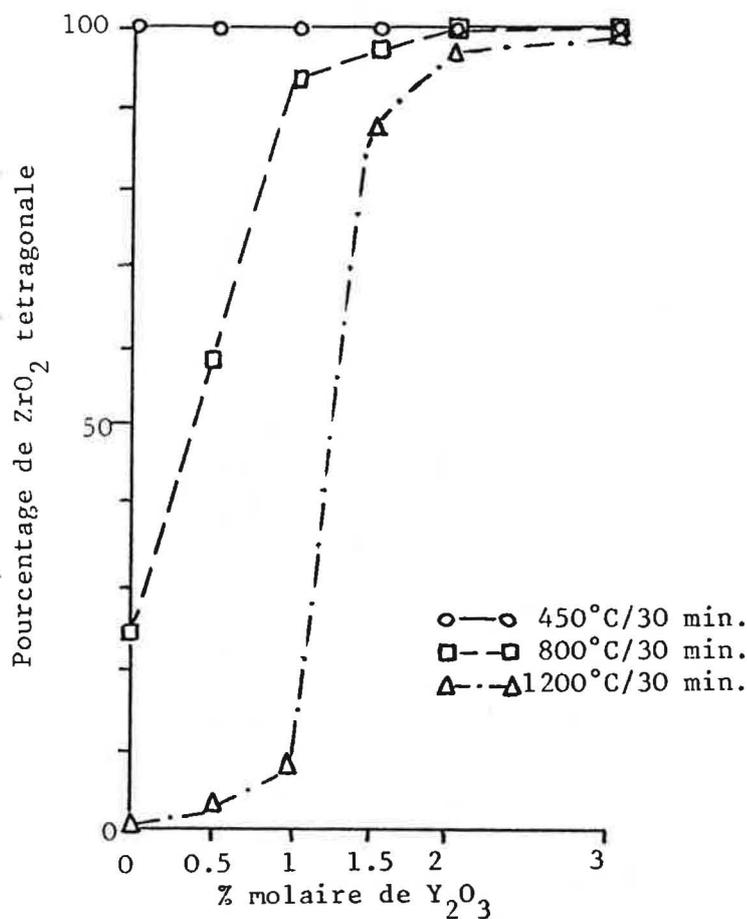


Figure V-10. Evolution de la teneur en zircone tétragonale dans les différents mélanges en fonction du traitement thermique

des mélanges à 2 et 3% molaire la forme tétragonale est stable jusqu'à 1200°C. Les autres mélanges présentent un comportement intermédiaire.

Pour ce qui concerne la taille des cristallites, on a utilisé la formule de Scherrer (13):

$$D = 0.9 \lambda (\beta \cos\theta)^{-1}$$

où D est la taille des cristallites,

λ est la longueur d'onde de la radiation,

β est la largeur à mi-hauteur du pic,

θ est l'angle du pic de diffraction.

Pour les mesures, les deux pics de diffraction $(111)_m$ et $(111)_t$ ont été choisis.

Les mesures ont été conduites toujours sur des échantillons de poudre traités pendant 30 minutes à 450° , 800° et 1200°C . Les résultats sont présentés dans la Figure V-11.

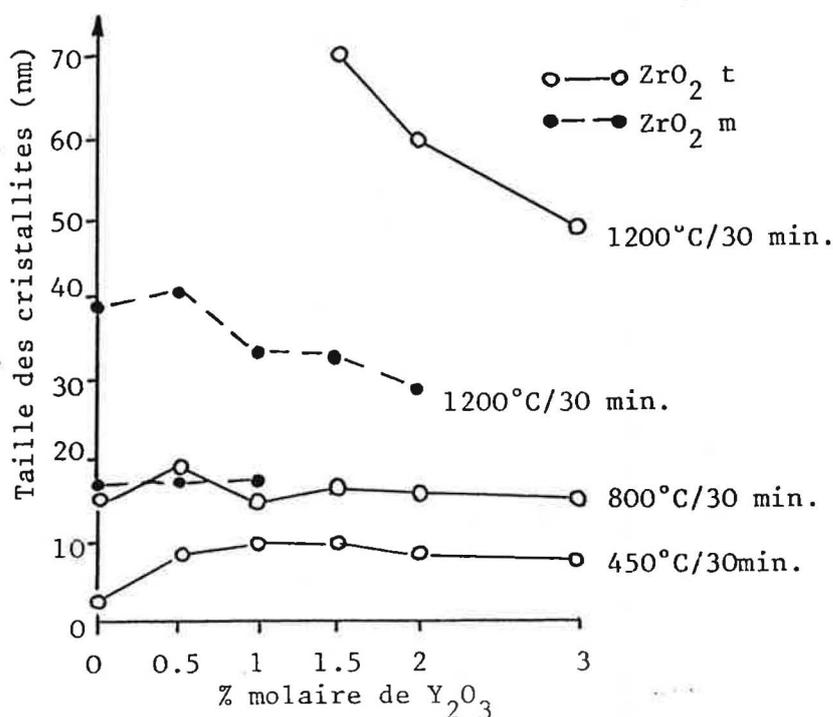


Figure V - 11. Evolution de la taille des cristallites de zircon tétrogonal et monoclinique dans les différents mélanges en fonction de la température de traitement

En général, on peut observer que la taille des cristallites de zircon soit tétrogonal soit monoclinique augmente en fonction de la température du traitement et que la croissance de taille des cristallites de zircon tétrogonal est, en général, plus importante. L'addition de l'oxyde d'yttrium contrôle cette croissance.

L'influence d'un traitement thermique prolongé sur la taille des cristallites et sur la teneur en zircone tétragonale est étudiée sur des échantillons de poudres traités à 1200°C pendant 12 heures : les résultats sont présentés sur la Figure V - 12.

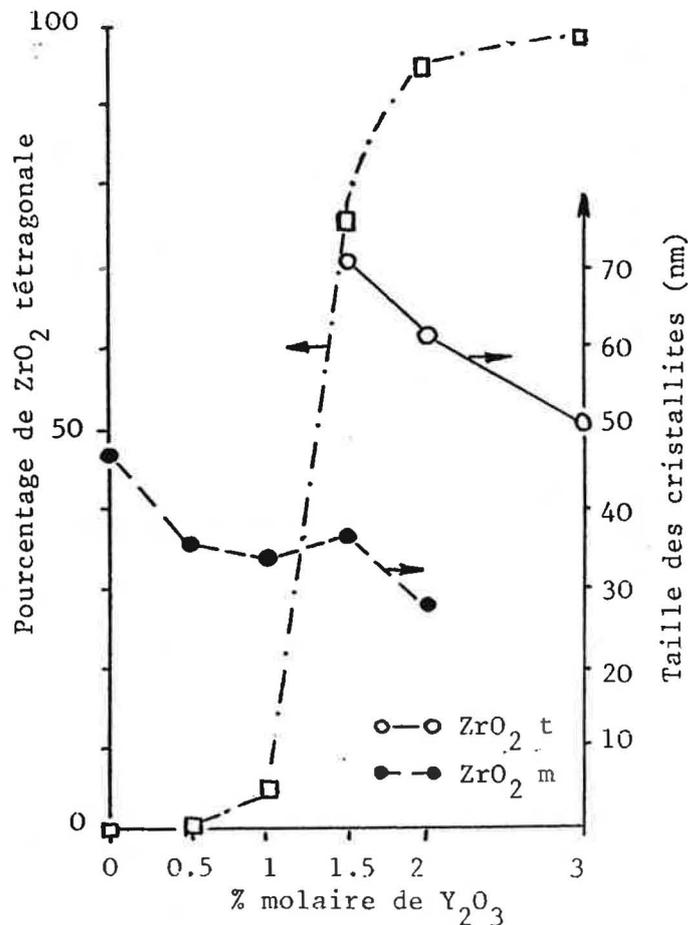


Figure V -12 . Influence d'un traitement thermique prolongé sur la pourcentage de zircone tétragonale et sur la taille moyenne des cristallite de zircone tétragonale et monoclinique

Sur les poudres traitées pendant 30 minutes à 300 , 450 , 800 et 1200°C les surfaces spécifiques ont été mesurées par la méthode B.E.T. par adsorbition d' N_2 (Figure 13).

On enregistre une diminution progressive de la surface

spécifique de 250 - 280 m²/g à valeurs de 5 - 8 m²/g en fonction du traitement thermique .

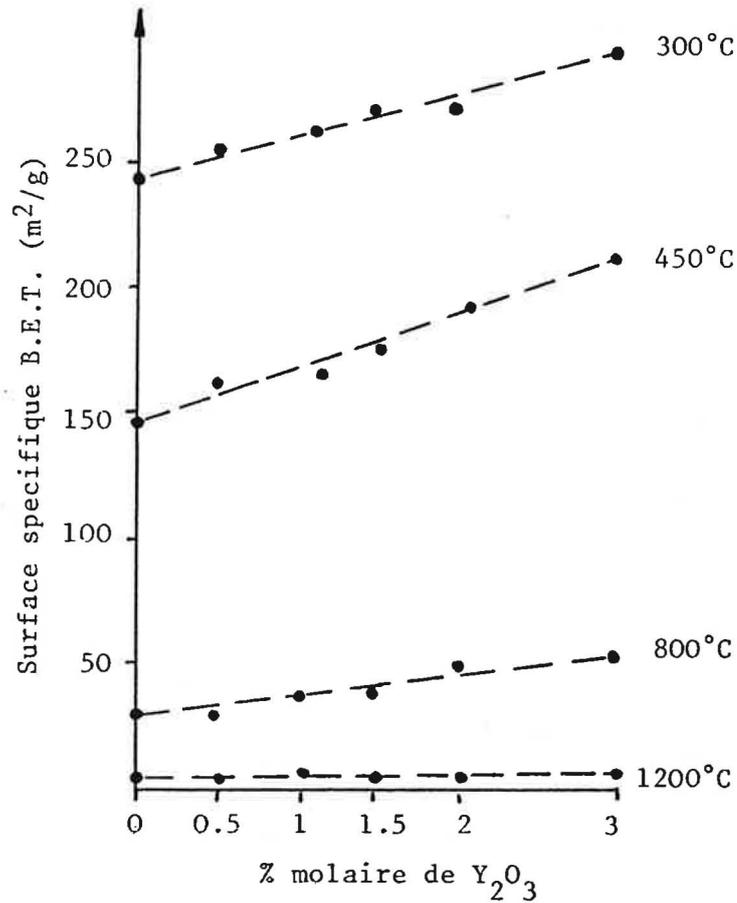


Figure V - 13. Evolution de la surface spécifique des différentes poudres en fonction de la température

La variation dimensionnelle de la poudre comprimée en fonction d'un traitement thermique est suivi par dilatométrie.

Les poudres sont pressées à 200 MPa pendant 1 minute et sont examinées en montée et en descente en température (vitesse de chauffage = 20°C/min ; température maximale = 1350°C).

Les poudres séchées à 105°C présentent une forte contraction (18%) qui se manifeste en montée en température à partir d'environ 400 jusqu'à 1200°C.

Les poudres sont ensuite traitées à 1200°C pendant 1 heure afin d'éviter ce phénomène de contraction.

Les courbes correspondantes de dilatométrie sont présentées dans la Figure V-14.

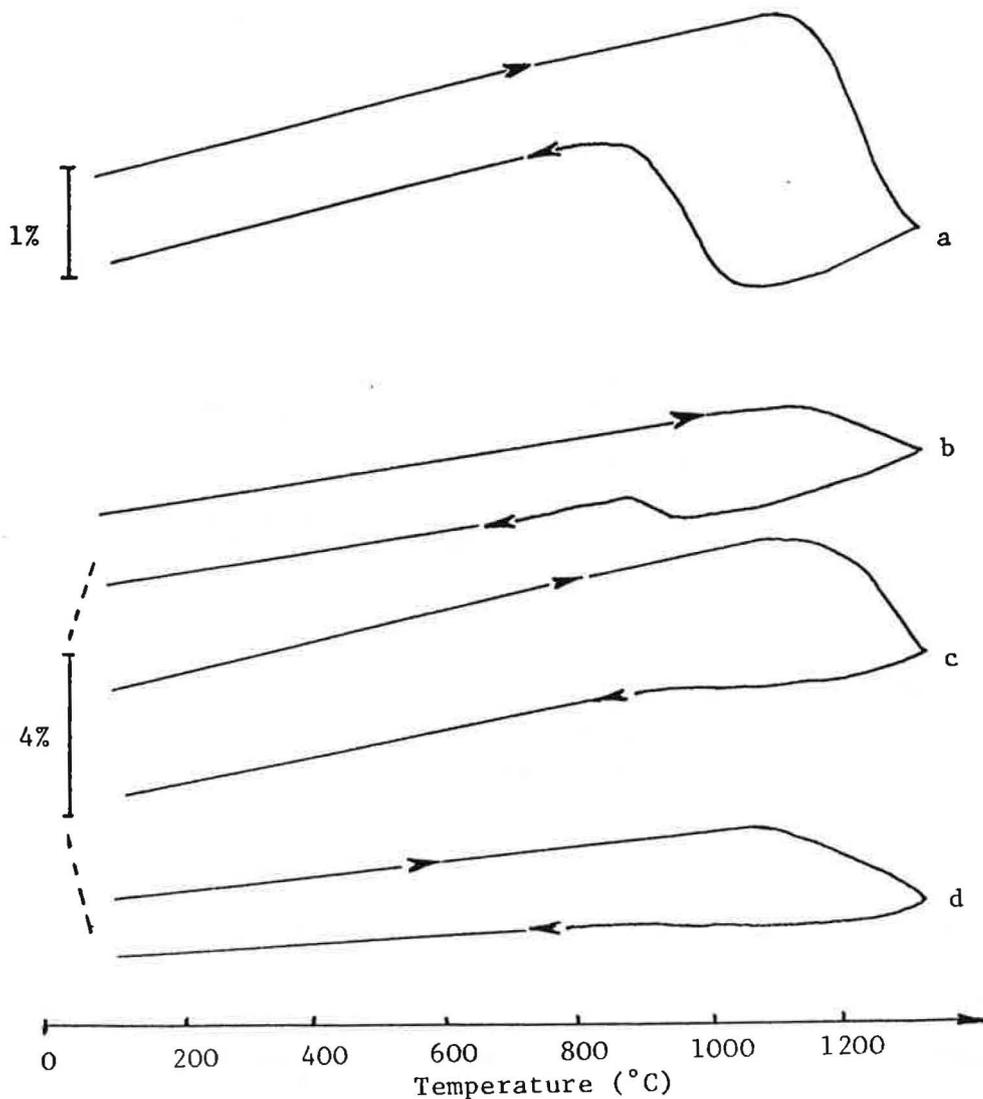


Figure V - 14. Courbes de dilatométrie des poudres traitées à 1200°C, pendant 1 heure:
a) ZrO_2 pure
b) ZrO_2 + 1.5% molaire Y_2O_3
c) ZrO_2 + 2% molaire Y_2O_3
d) ZrO_2 + 3% molaire Y_2O_3

Dans tous les cas il y a une contraction très forte qui débute vers 1150°C due au frittage de la poudre et qui s'ajoute à la contraction éventuelle provoquée par la conversion $m \rightarrow t$.

En descente en température à environ 1050-1000°C on enregistre l'expansion liée à la transformation $t \rightarrow m$, très nette dans l'échantillon de zircone pure et de plus en plus faible, au fur et à mesure que le pourcentage d' Y_2O_3 croît dans le mélange.

Le comportement, en descente en température, des autres mélanges (0.5 , 1%) est intermédiaire entre le mélange à 1.5% molaire de Y_2O_3 et la ZrO_2 pure et varie en fonction du pourcentage de dopant.

Nous obtenons une excellente stabilisation à partir du mélange à 2% molaire d' Y_2O_3 .

V.2 . La méthode "coprécipitation des gels"

Sur la base des expériences précédentes et des résultats obtenus avec les mélanges "gel+oxyde", qui ont mis en évidence l'inutilité d'ajouter des quantités inférieures à 1.5% molaire d' Y_2O_3 pour stabiliser la zircone tétragonale, nous avons préparé par cette méthode trois mélanges différents, avec 1.5, 2 et 3% molaire de Y_2O_3 .

Dans ce processus aussi on distingue les deux phases suivantes:

- la préparation et la caractérisation des gels mixtes;
- la caractérisation des poudres correspondantes.

V.2.1. La coprécipitation des gels

Pour les raisons déjà décrites, le protocole opératoire d'élaboration des gels mixtes est le même que celui utilisé pour la préparation du gel de ZrO_2 pur, sauf que la solution de départ contient des quantités adéquates de $ZrCl_4$ et $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (Ventron).

Pendant les lavages nous suivons comme précédemment la variation du pH de la suspension gélatineuse (Figure V-15), la variation de la taille des micelles du gel (Figure V-16) et l'évolution de la teneur en ions chlorures dans le gel (Figure V-17).

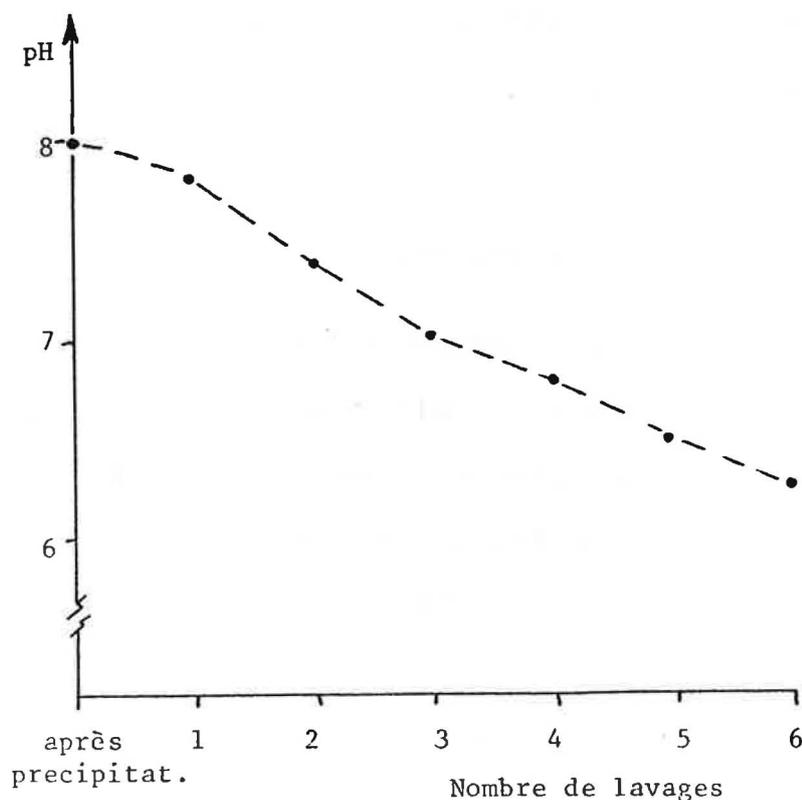


Figure V-15. Evolution du pH de la suspension gélatineuse en fonction du nombre de lavages (mélange au 2% molaire de Y_2O_3)

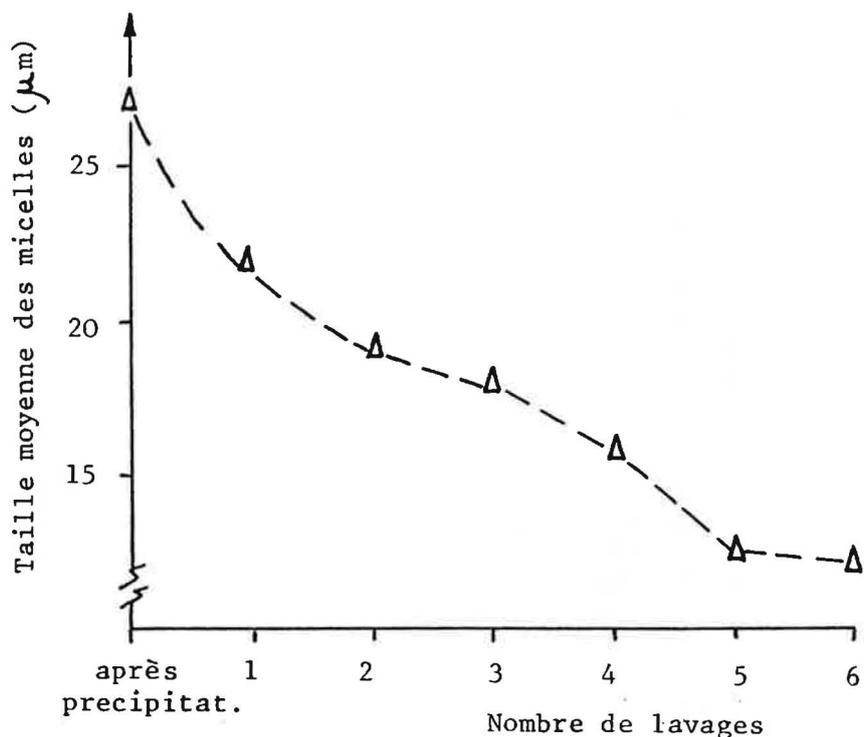


Figure V - 16. Variation de la taille des micelles du gel en fonction du nombre de lavages (mélange au 2% molaire de Y_2O_3)

Le comportement des trois gels mixtes est presque identique et il est très semblable à celui du gel pur: après le 5ème lavage la teneur en Cl^- demeure presque constante; après le 6ème lavage le pH a atteint la valeur d'environ 6.5 et la taille moyenne des micelles est de 15 µm.

Une partie de chaque gel, après chaque lavage, est séchée à l'étuve à 105°C, puis caractérisée par analyse thermique (DSC,ATD,ATG) et par diffraction des Rayons X.

En calorimétrie différentielle on retrouve le pic exothermique vers 400-450°C auquel correspond toujours une importante perte de masse (environ 10%) en TG.

L'ATD ne permet pas de mettre en évidence le pic des

transformations m ---> t ou t ---> m.

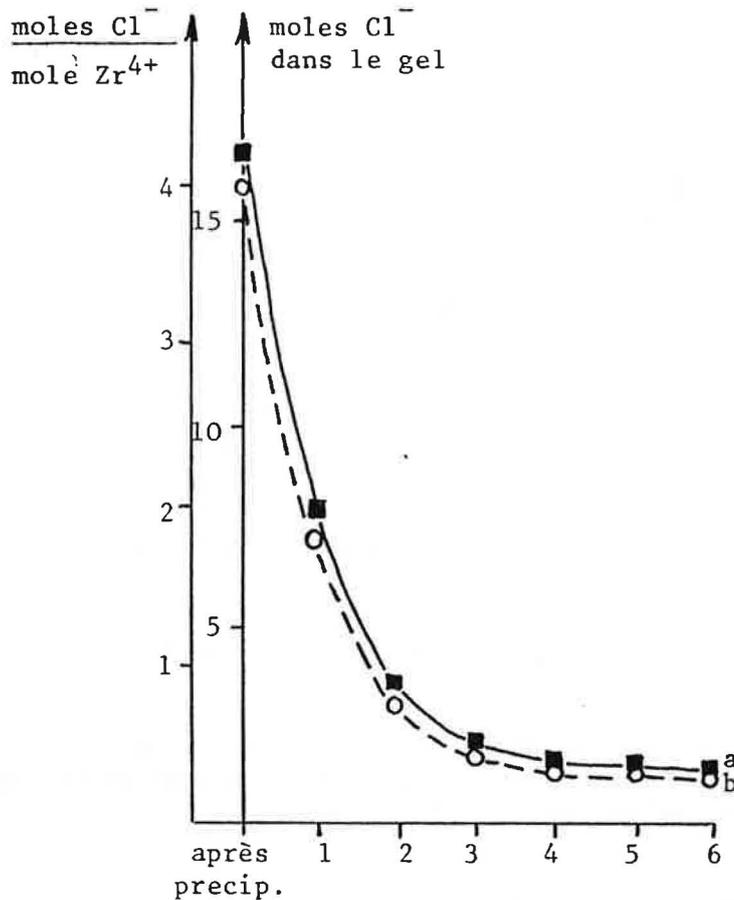


Figure V - 17. Influence du nombre de lavages sur la teneur en ions Cl⁻ du gel (mélange à 2% molaire de Y₂O₃):
 a) moles Cl⁻ dans le gel
 b) moles Cl⁻ / mole Zr⁴⁺

V.2.2 - Préparation des poudres de ZrO₂ - Y₂O₃

Les trois suspensions gélatineuses sont additionées d'un volume égal d'alcool ethylique absolu, puis laissées sous agitation pendant une heure et enfin centrifugées: cette operation est repetée trois fois. Les gels sont ensuite séchés à l'étuve à 105°C.

La morphologie des poudres obtenues est presque identique que

celles précédemment décrites et la taille moyenne des particules est toujours d'environ 15 μm .

Les poudres sont caractérisées par analyse thermique et les résultats ne sont pas différents par rapport aux gels pendant les lavages. La calorimétrie met en évidence un important effet exothermique dû à la cristallisation de la zirconite pseudo-tétragonale; la perte de masse moyenne enregistrée en TG est de 20 - 25%. Il n'est pas possible de détecter des pics ATD au delà de 500°C.

Par diffraction des Rayons X dans une chambre haute température, nous suivons l'évolution des phases en montée et descente en température: nous vérifions ainsi, d'une manière quantitative, que l'ajout de 2% molaire de Y_2O_3 est suffisant pour stabiliser (presque totalement) la zirconite tétragonale et qu'une stabilisation encore importante est obtenue dans l'échantillon à 1.5% molaire.

Sur ces échantillons nous avons aussi suivi l'évolution de la teneur en zirconite tétragonale et de la taille des cristallites en fonction de la température: les mesures sont réalisées après traitement de 30 minutes à 450, 800 et 1200°C. Les résultats sont présentés dans les Figures V-18 et V-19.

La zirconite tétragonale qui se forme vers 400°C reste stable jusqu'à 1200°C dans les mélanges à 2 et 3 % molaire d' Y_2O_3 ; une conversion partielle en monoclinique (d'environ 25%) se produit vers 1200°C dans le mélange à 1.5% molaire.

Dans tous les mélanges la dimension des cristallites croît en fonction du traitement thermique mais la présence de l'oxyde d'yttrium empêche cette croissance. Celle-ci est fonction de

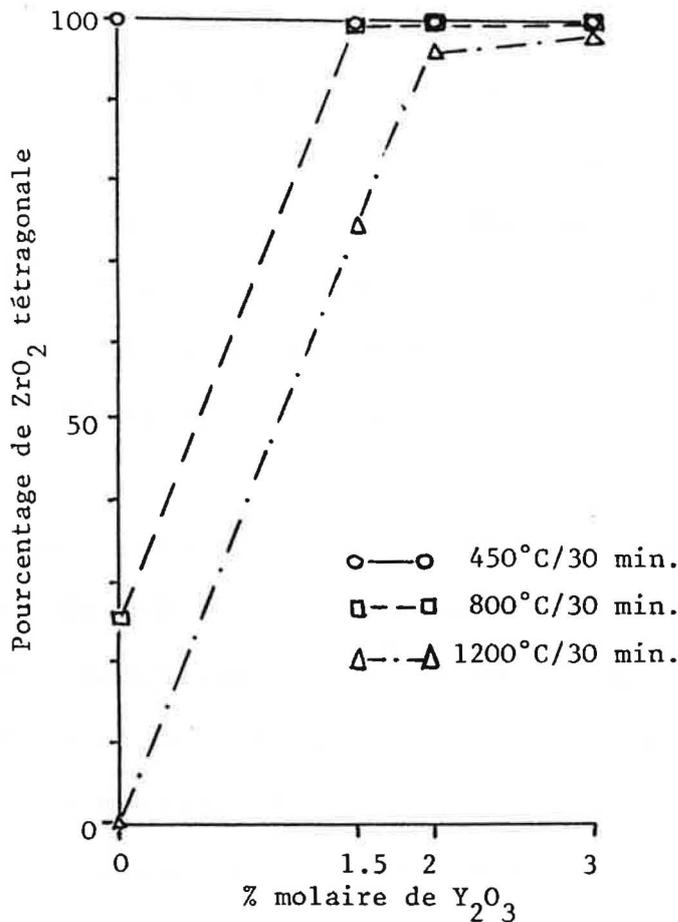


Figure V-18 - Evolution de la pourcentage de zircone tétragonale en fonction de la température

la teneur en oxyde d'yttrium.

L'influence d'un traitement thermique prolongé est vérifiée sur des poudres traitées à 1200°C pendant 12 heures (Figure V-20).

Sur les poudres cuites à 450 , 800 et 1200°C pendant 30 minutes, les surfaces spécifiques sont mesurées par la méthode B.E.T. par adsorption d' N_2 (Figure V-21).

Comme dans le cas des poudres produites par la voie "gel+oxyde", nous remarquons une diminution progressive de la surface de 170 - 200 m^2/g à 6-8 m^2/g .

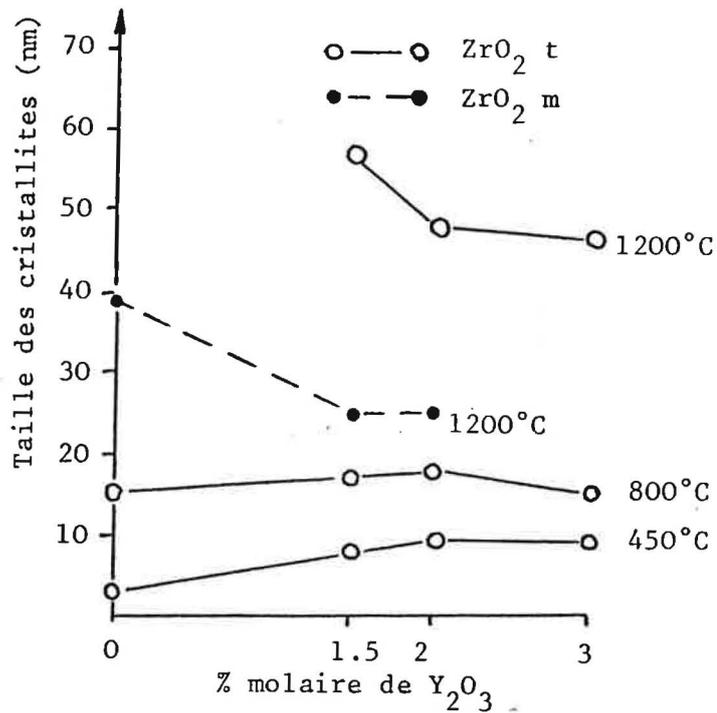


Figure V - 19. Evolution de la taille des cristallites de zirconie tétragonale et monoclinique en fonction de la température

La variation de dimension des éprouvettes, obtenues en comprimant ces poudres à 200 MPa pendant 1 minute, est mesurée par dilatométrie en montée et en descente en température (vitesse de chauffage= 20°C/min; température maximale=1350°C). Les poudres séchées à 105°C présentent un phénomène de contraction très important (environ 20%) pendant la montée en température entre 400 et 1200°C.

Ce phénomène peut être éliminé en chauffant les poudres à 1200°C pendant 1 heure : après ce traitement, on obtient les courbes dilatométriques présentées dans la Figure V - 22.

Pour ces trois mélanges, nous obtenons une contraction très importante qui commence vers 1150 - 1200°C due au frittage des poudres; en descente en température, aux environs de 900 -

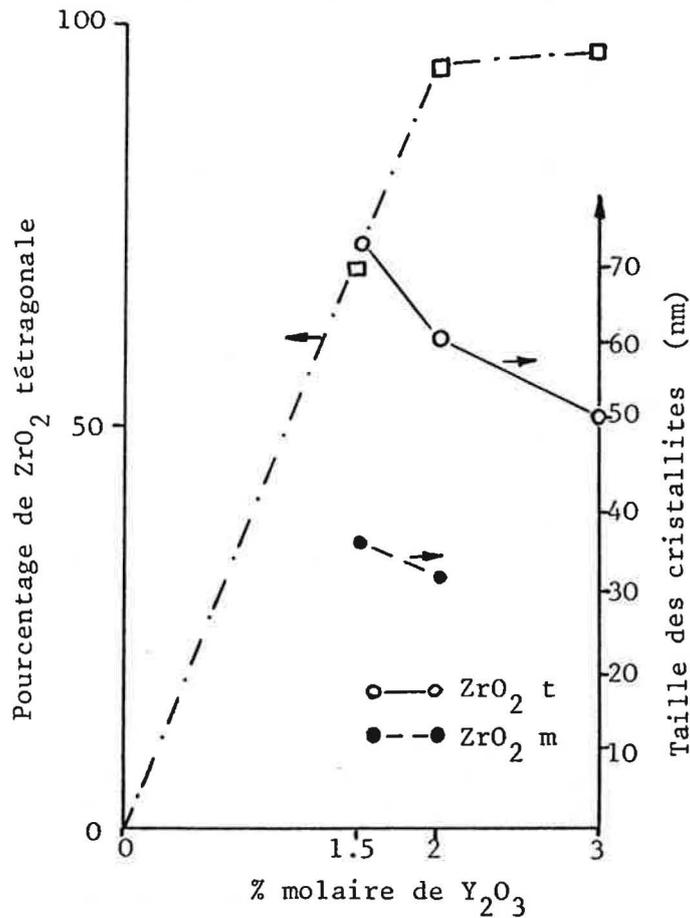


Figure V-20. Influence d'un traitement thermique prolongée sur la taille des cristallites et sur le pourcentage de ZrO_2 tétragonale

1000°C, on enregistre une faible expansion dans l'échantillon à 1.5% molaire d' Y_2O_3 liée à la transformation t ---> m. Au contraire, la stabilisation est presque complète dans les mélanges à 2 et 3% d'oxyde d'yttrium.

+++++

En conclusion, cette étude préliminaire a permis de mettre en évidence que:

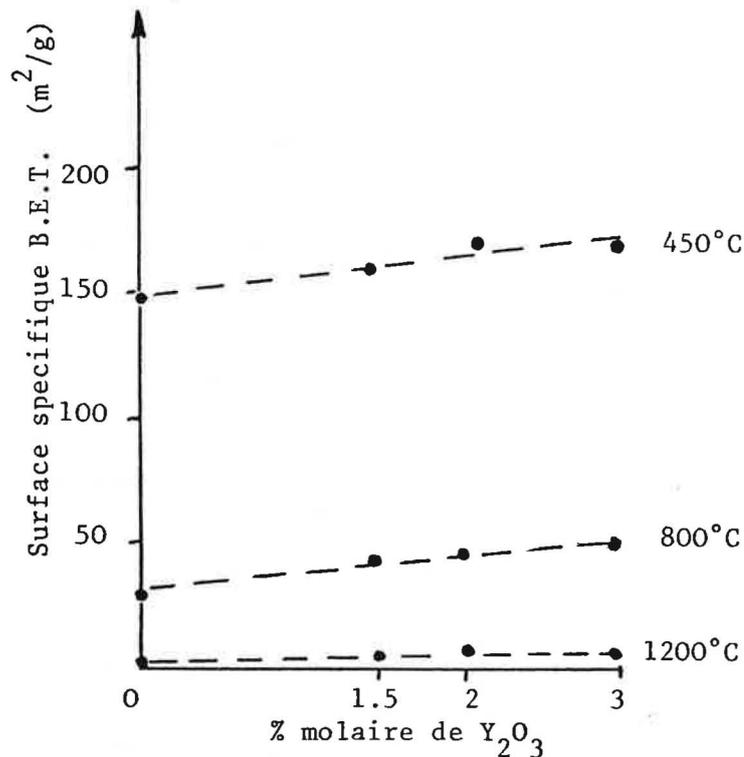


Figure V - 21 . Evolution de la surface spécifique des poudres en fonction de la température

- en utilisant des méthodes d'élaboration des poudres par voie gel il est possible d'obtenir des produits plus homogènes. En effet, dans ces deux procédés, nous avons obtenu une stabilisation de la zircone tétragonale correspondant à la teneur en dopant inférieures à celles utilisées dans le procédé traditionnel;

- nous n'avons pas réussi à mettre en évidence des différences notables entre les deux préparations par voie gel; dans les deux cas, nous obtenons une stabilisation presque complète de la zircone tétragonale en ajoutant 2% molaire de Y_2O_3 ;

- il sera peut être possible de différencier les comportements de ces différents produits en étudiant leurs propriétés

mécaniques, ce qui est prévu dans la suite de cette recherche.

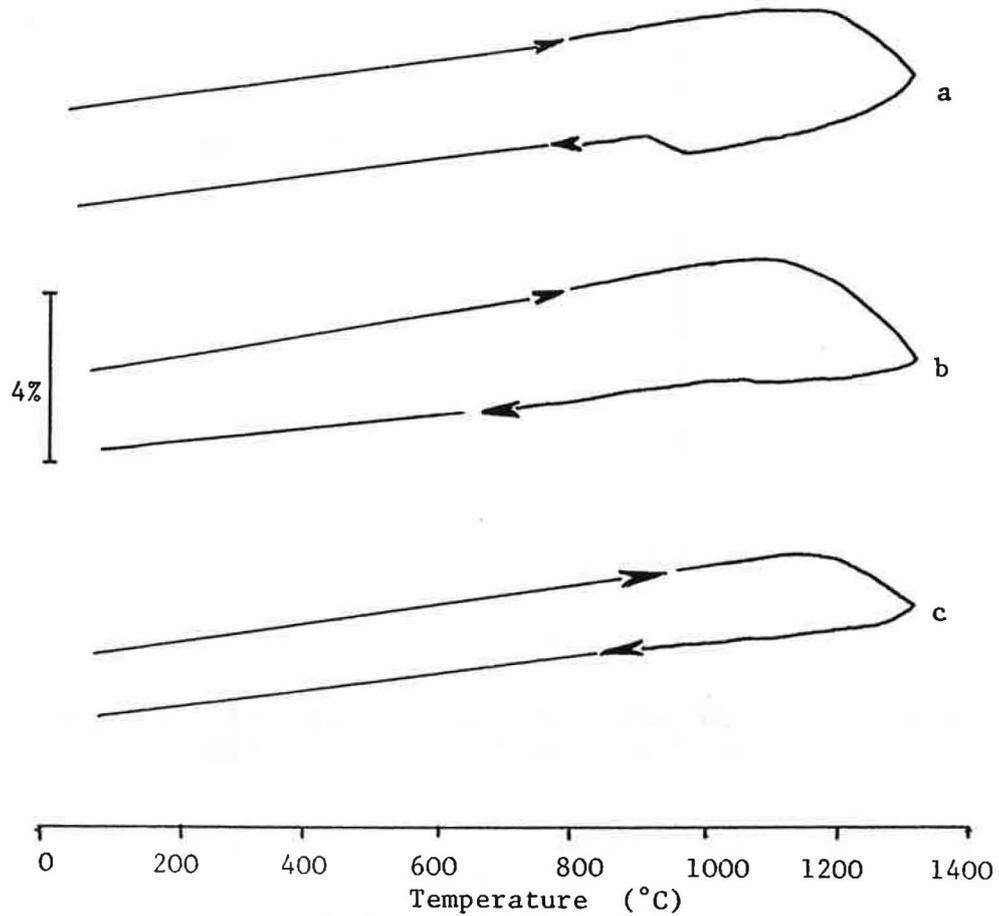


Figure V-22 . Courbe de dilatometrie des poudres traitées à 1200°C pendant 1 heure:
a) ZrO_2 + 1.5% molaire de Y_2O_3
b) ZrO_2 + 2% molaire de Y_2O_3
c) ZrO_2 + 3% molaire de Y_2O_3

BIBLIOGRAPHIE (Chapitre V)

- (1) J. Wang, M. Rainforth, R. Stevens "The grain size dependence of the mechanical properties in TZP ceramics" Br. Ceram. Trans. J. 88 (1), 1-6 (1989)
- (2) K. Haberko, R. Pampuch "Influence of yttria content on phase composition and mechanical properties of Y-PSZ" Ceram. Intern. 9 (1), 8-12 (1983)
- (3) K. Tsukuma, Y. Kubota, T. Tsukidate "Thermal and mechanical properties of Y₂O₃ - stabilized tetragonal zirconia polycrystals" Adv. in Ceramics, vol. 12 'Science and technology of zirconia', p. 382-390, Ed. Claussen (1984)
- (4) T. Masaki "Mechanical properties of toughened ZrO₂ - Y₂O₃ ceramics" J. Amer. Ceram. Soc. 69 (8), 638 - 40 (1986)
- (5) K. Haberko "Characteristics and sintering behaviour of zirconia ultrafine powders" Ceram. Intern. 5 (4), 148-154 (1979)
- (6) E. Crucean, B. Rand "Calcination of zirconia gels" Trans. J. Br. Ceram. Soc. 78 (3), 58-64 (1979)
- (7) M.I. Osendi, J.S. Moya, C.J. Serne, J. Soria "Metastability of tetragonal zirconia powders" J. Amer. Ceram. Soc. 68(3), 135-139 (1985)
- (8) P. Orlans " Etude physicochimique des oxydes de zirconium et du dispersoïde alumine-zircone" Thèse, E.N.S.M. (1987)
- (9) K. Haberko, A. Ciesla, A. Pron "Sintering behaviour of yttria-stabilised zirconia powders prepared from gels" Ceram. Intern. 1 (3), 111-116 (1975)
- (10) J.P. Bach, Thèse "Elaboration et caractérisation de composites céramiques alumine - zircone préparés à partir de différents précurseurs", St. Etienne (1988)
- (11) B.H. Davis "Effect of pH on crystal phase of ZrO₂ precipitated from solution and calcined at 600°C" J. Amer. Ceram. Soc. 67 (8) C-168 (1984)
- (12) R.C. Garvie, P.S. Nicholson "Phase analysis in zirconia systems" J. Amer. Ceram. Soc. 55 (6), 302-305 (1972)
- (13) H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-Ray diffraction procedures", Chap. 9, John Wiley and Sons, New York (1954)

CHAPITRE VI

LE GEL D' Al_2O_3 - ZrO_2 : INFLUENCE DE LA METHODE D'ELABORATION SUR LES CARACTERISTIQUES DES POUDRES ET DES CERAMIQUES

L'objectif des études antérieures conduites dans le Laboratoire de Chimie Physique des Processus Industriels était la mise au point d'un protocole opératoire pour l'obtention d'un gel qui garantisse une bonne reproductibilité du produit.

L'amélioration des caractéristiques mécaniques de la céramique n'était pas le but de la recherche, aussi la composition du mélange Al_2O_3 - ZrO_2 a-t-elle été maintenue constante (Al_2O_3 + 10% en poids de ZrO_2).

Ici nous voulons développer une nouvelle technique de préparation des poudres et vérifier son influence sur les caractéristiques finales de la céramique.

Par conséquent, nous avons jugé important de définir avant tout la meilleure teneur (en poids) de ZrO_2 pour renforcer l'alumine, lorsque le dispersoïde est produit par coprécipitation des gels.

Considerant tous les problèmes liés à la mise au point d'une nouvelle méthode préparative, nous avons décidé de réaliser cette étude préliminaire en utilisant la méthode déjà confirmée (1), à savoir le séchage du gel d'alumine - zircone par atomisation.

VI . 1 - Détermination du meilleur pourcentage en poids de ZrO_2 dans la matrice d' Al_2O_3

A partir de considérations théoriques on peut penser (2) que la ténacité des composites alumine-zircone augmente avec la teneur en phase dispersée. Mais en réalité des limites géométriques et des problèmes d'homogénéité de texture interviennent et déterminent des valeurs maximales (Figure VI-1) (3).

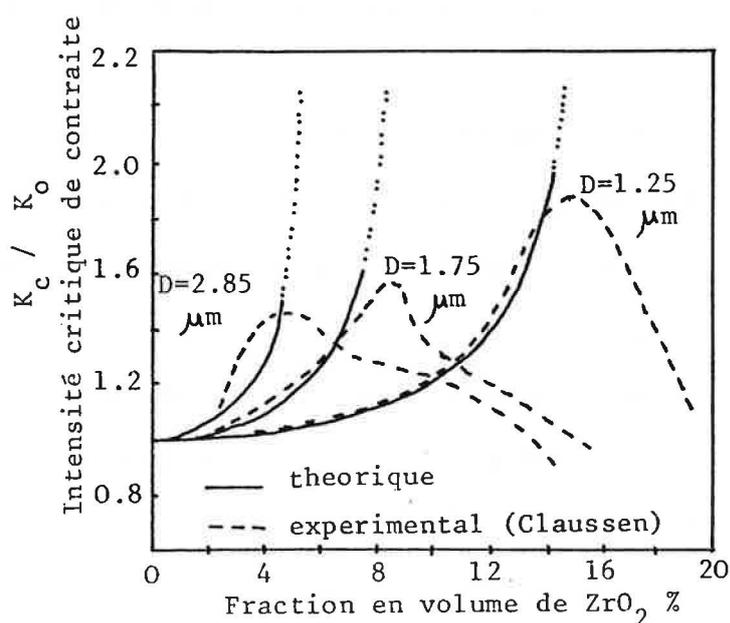


Figure VI.1 - Comparaison entre théorie et données expérimentaux dans le cas de composites à zircone dispersée (3)

Claussen (4) a étudié la relation qui existe entre résistance ou ténacité d'une part et la fraction et la taille des particules de zircone dispersées dans la matrice d'alumine d'autre part (Figure VI - 2).

D'après ces travaux, nous avons estimé nécessaire avant tout de déterminer la teneur en zircone adéquate pour optimiser les

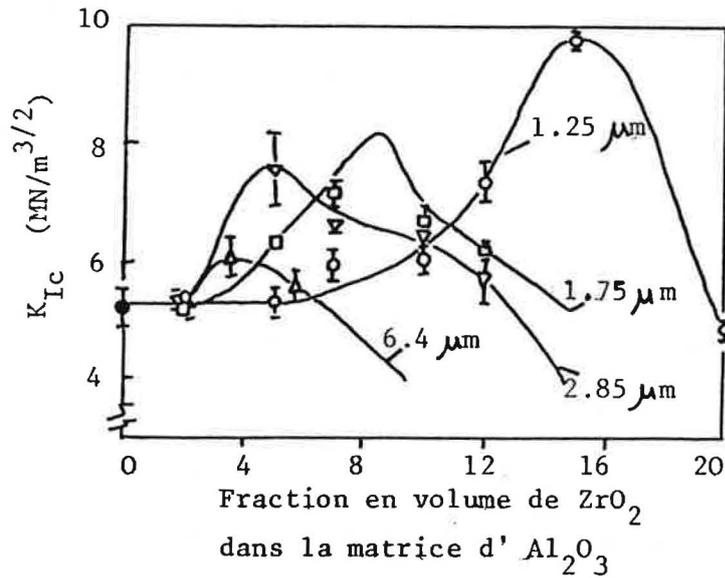
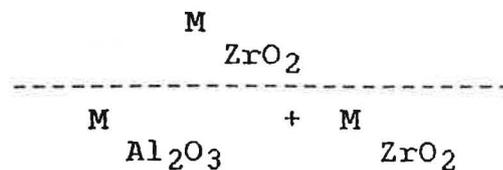


Figure VI.2 - Relation entre σ_F et K_{Ic} et la quantité et taille de particules de ZrO_2 dispersées (4)

caractéristiques du composite obtenu par coprécipitation de gels.

Pour cela, nous avons synthétisé trois dispersoïdes alumine - zirconie à différente teneur en zirconie (10, 15 et 20 % en poids de ZrO_2).

VI.1.1 - Précipitation et lavage des gels d'alumine - zirconie
Trois solutions aqueuses de chlorure d'aluminium ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck; PM = 241.45) et de chlorure de zirconium (ZrCl_4 Merck; PM = 233,03) ont été préparées en employant des quantités de sel telles que les rapports en masse des oxydes



soient les suivants: 0.1 , 0.15 et 0.2 .

Nous avons utilisé des solutions de sels métalliques diluées (360 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 2500 cc d'eau distillée, c'est-à-dire à une concentration d'environ 0.6 mol/l): cette dilution importante des réactifs peut favoriser (5) l'obtention de gels à structure tridimensionnelle plutôt que fibreuse, ce qui est particulièrement important lorsque, comme dans notre cas, on veut produire des poudres fines.

Dans un réacteur thermostaté à 25 °C, sous agitation (250 tours/min), on ajoute à la solution des chlorures d'aluminium et de zirconium de l'ammoniaque 4N avec une vitesse de 20 cc/min. Le pH du système est suivi en continu avec une électrode plongée dans la suspension.

L'addition de l'agent de précipitation est stoppée lorsque le pH atteint la valeur de 9: à cette valeur, la précipitation est complète et le potentiel Zeta du système est proche de zero (1).

Par conséquent, le gel est fortement aggloméré et cette propriété favorise la phase suivante de la filtration.

Après précipitation, le gel est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer les sous-produits de la précipitation, surtout les ions chlorures: ceux-ci exercent un rôle très important soit dans l'étape de peptisation, qui caractérise la nouvelle technique proposée, soit lors du frittage où leur effet peut être nefaste si leur teneur est supérieure à certaines limites (6).

Après la première filtration séparant le gel des eaux mères, le gel est lavé par dispersion dans une quantité d'eau

distillée (de poids double à celui du gel) et laissant la suspension sous agitation pendant 6 heures.

Nous filtrons sur verre fritté et, pour les dernières filtrations, quand la séparation gel - eau est devenue plus difficile, nous utilisons la centrifugation (5000 tours/min).

Pendant les lavages, plusieurs paramètres sont contrôlés: la variation du pH de la suspension, la variation de la teneur en chlorures, la variation de la taille des micelles, l'évolution des phases cristallines.

Le pH de la suspension des gels diminue d'une manière régulière en fonction du nombre de lavages (Figure VI-3): après chaque filtration, en dispersant le gel dans l'eau distillée, nous observons une diminution moyenne du pH de 0.3 - 0.4 unités.

Les lavages prolongés (12-14 filtrations) permettent de vérifier que le pH décroît toujours régulièrement jusqu'à des valeurs de 4.8 - 5.

Après le septième ou huitième lavage, nous obtenons la stabilité de la suspension. Lors des lavages, une partie du gel est perdue puisqu'il en reste dans les eaux mères de filtration.

En ce qui concerne la première partie de la recherche sur le dispersoïde alumine - zircone, qui prévoit le séchage des gels par atomisation, il est suffisant de contrôler la teneur en chlorures pour l'étape suivante de frittage; 6 - 7 lavages sont suffisants pour réduire la quantité de chlorures dans les gels à un niveau acceptable (6).

En ce qui concerne le procédé nouveau qui utilise la

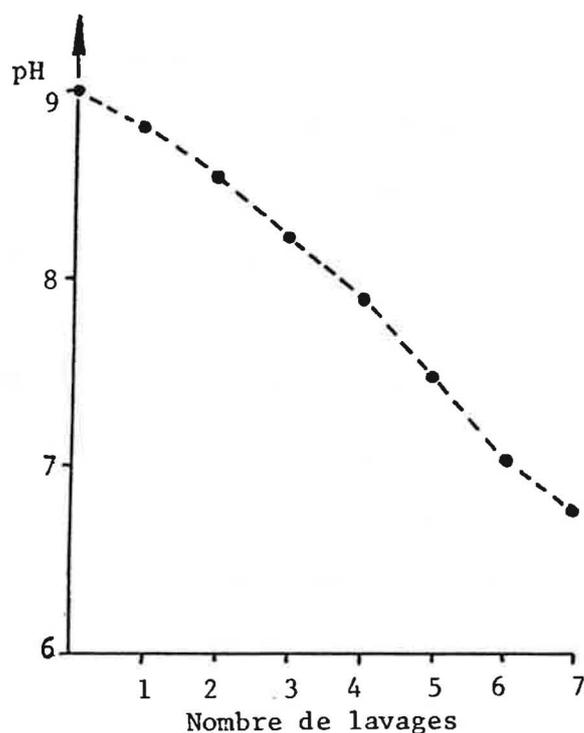


Figure VI.3 - Variation du pH de la suspension du gel (Al_2O_3 + 15 % en poids de ZrO_2) en fonction du nombre de lavages

peptisation du gel, nous verrons dans ce qui suit que l'on doit déterminer le nombre minimal de lavages pour obtenir un sol stable.

Pour les trois gels à différentes teneurs en ZrO_2 , l'allure des courbes de pH en fonction du nombre de lavages est presque identique. En même temps, la variation de la teneur en chlorures des gels en fonction du nombre de lavages est suivie. Comme nous l'avons déjà signalé, le dosage des chlorures dans le gel pose certains problèmes expérimentaux: en effet, on ne peut pas effectuer la titration directe car il n'est pas possible de dissoudre d'une manière quantitative le gel d'alumine-zircone. Par conséquent, on dose

indirectement les chlorures, par la méthode de Mohr (AgNO_3), après chaque lavage, c'est-à-dire en faisant chaque fois leur dosage dans les eaux mères, séparées par filtration ou centrifugation.

Connaissant la quantité des ions Cl^- présente au départ dans la solution, la teneur résiduelle des ions Cl^- dans le gel, après lavages, est obtenue par différence.

La Figure VI-4 montre la variation de la teneur en chlorures du gel ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\%$ en poids de ZrO_2) en fonction du nombre de lavages, jusqu'au septième. L'allure de cette courbe est la même pour les trois mélanges.

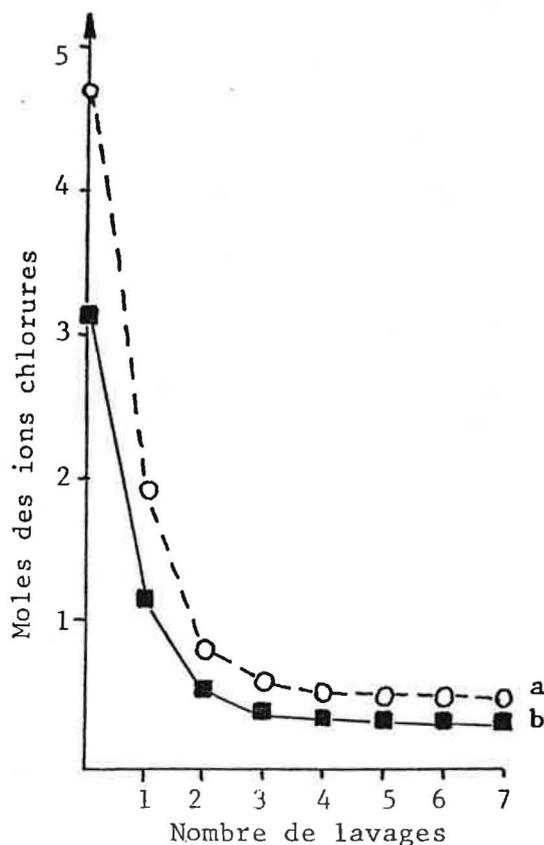


Figure VI-4. Influence du nombre de lavages sur la teneur en chlorures du gel ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\%$ en poids de ZrO_2): a) moles totales de chlorures dans la masse du gel; b) moles Cl^- / mole Al^{3+}

Le résultat est donné en moles de Cl^- présentes dans toute la masse du gel considérée et, d'une manière plus générale et absolue, comme les moles de Cl^- présentes dans le gel par mole d' Al^{3+} . Après 4-5 lavages, le rapport molaire $\text{Cl}^- / \text{Al}^{3+}$ devient constant et égal à 0.35.

La taille des micelles des gels est aussi contrôlée, en fonction des lavages, par granulométrie laser. Comme c'est le cas du pH et de la teneur en chlorures, la variation dimensionnelle des micelles est suivie pour un nombre de lavages beaucoup plus élevé que celui du procédé. La taille moyenne des micelles décroît d'une manière régulière jusqu'au cinquième ou sixième lavage, puis, elle demeure presque constante: on observe une diminution des valeurs initiales d'environ 35 μm jusqu'à des valeurs finales moyennes de 8-10 μm . Les trois gels présentent presque le même comportement (Figure VI-5). La courbe de la Figure VI-5 présente une chute correspondant au cinquième lavage: en effet, à partir du cinquième lavage, il est nécessaire de centrifuger afin d'obtenir une séparation suffisante du gel et des eaux mères. Cette diminution de la taille des micelles est due probablement à l'action de la centrifugation.

En comparant les trois courbes présentées dans les Figures VI-3,4,5 on peut supposer que la variation de la taille des micelles pendant les lavages est très fortement liée à la variation de leur charge superficielle, qui est due à la modification de la teneur en ions chlorures adsorbés sur la surface des micelles plutôt qu'à l'évolution du pH du système.

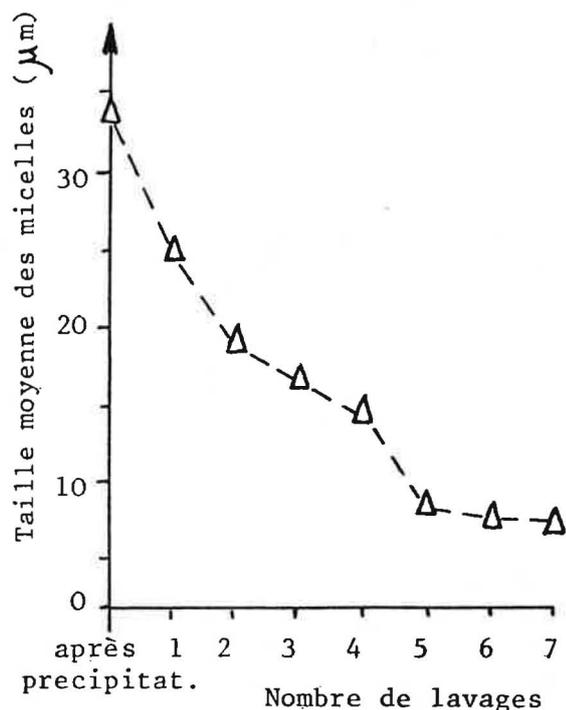


Figure VI-5 . Variation du diamètre moyen des micelles du gel (Al_2O_3 + 15 % en poids de ZrO_2) en fonction du nombre de lavages.

L'analyse par diffraction des Rayons X (Figure VI-6) des échantillons de gels après chaque lavage, séchés à 105 °C, a permis de mettre en évidence qu'après précipitation ils contiennent du chlorure d'ammonium et de très faibles quantités de Gibbsite et Bayerite; à partir du troisième lavage, nous ne retrouvons plus du chlorure d'ammonium, mais l'on observe une meilleure cristallisation des trihydrates d'aluminium, conséquence de l'élimination des ions étrangers pendant les lavages (7).

L'analyse TG-DTG (Figure VI-7) permet d'observer la présence des formes trihydrates mais aussi des traces de boehmite et pseudo-boehmite (8). Les rapports pondéraux entre les différents types d'hydrates (Trihydrate, Boehmite, pseudo-

Boehmite) restent presque constants pendant tous les lavages.
 La teneur en ZrO_2 n'influe pas sur ce rapport.

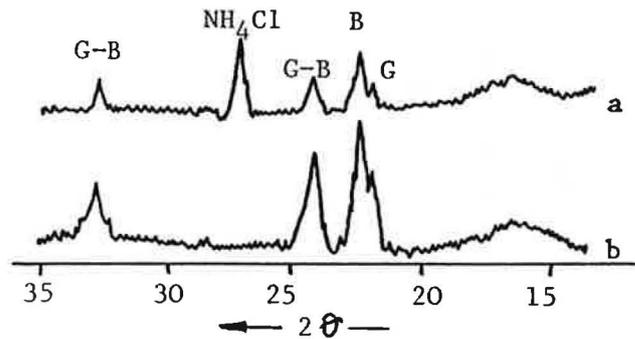


Figure VI-6 . Diagramme au Rayons X du gel (Al_2O_3 + 15 % en poids de ZrO_2) séché à 105 °C: a) après précipitation ; b) après 7 lavages (G=gibbsite; B=bayerite)

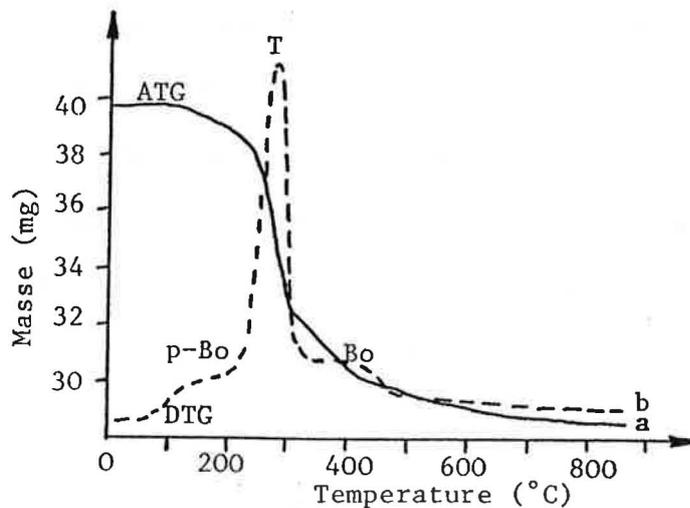


Figure VI-7 . Analyse TG (a) - DTG (b) du gel (Al_2O_3 + 15 % en poids de ZrO_2) après 7 lavages. (p-Bo = pseudo-Boehmite; T = Trihydrate; Bo = Boehmite)

VI.1.2 - Obtention et caractérisation des poudres d'alumine - zircon

Les trois gels, à teneur variable de ZrO_2 après les lavages (nombre de lavages utilisé :7), sont séchés par atomisation dans un appareil DORST type D1-3.

D'après les études antérieures (1), nous ajoutons au gel, obtenu par centrifugation, un volume d'eau distillée pour que la suspension (environ 40 % en poids de gel) ait une viscosité apparente de 7 cP, évaluée pour un gradient de vitesse $D = 1198 \text{ s}^{-1}$.

La suspension après atomisation donne une poudre formée par des agrégats sphériques (Figure VI-8), de taille moyenne de 15 μm ; 70% de la distribution dimensionnelle, mesurée par granulométrie laser, est inférieure à 30 μm (Figure VI-9).



Figure VI-8 . Micrographie MEB de la poudre d' Al_2O_3 + 20 % en poids de zircon obtenue par atomisation.

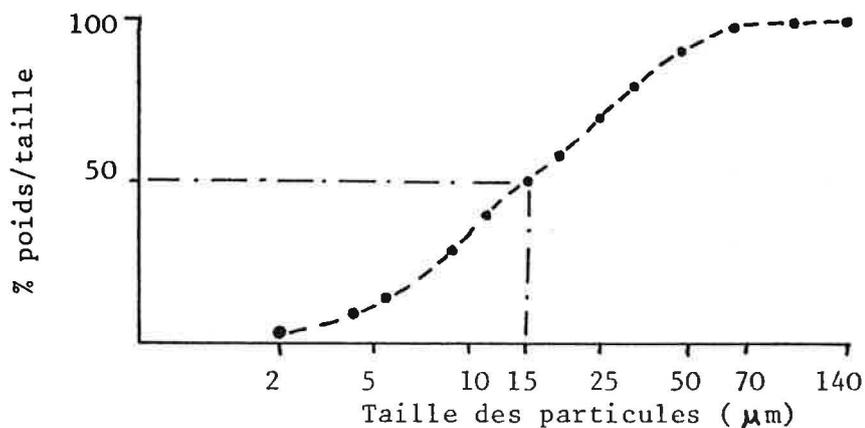


Figure VI-9 . Distribution dimensionnelle, obtenue par granulometrie laser, de la poudre d' Al_2O_3 + 15 % en poids de ZrO_2 obtenue par atomisation.

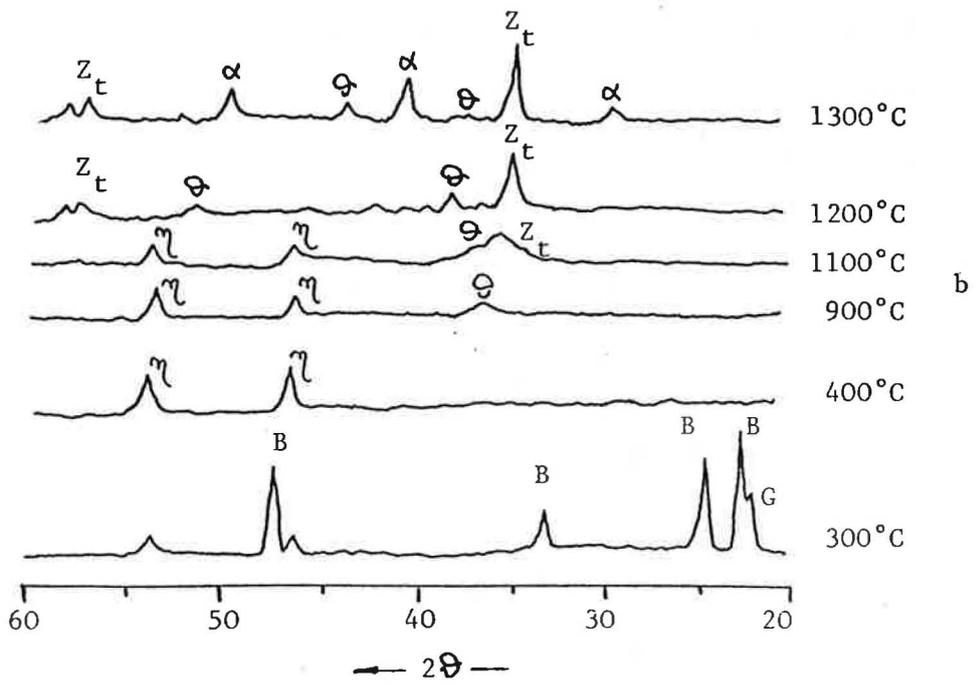
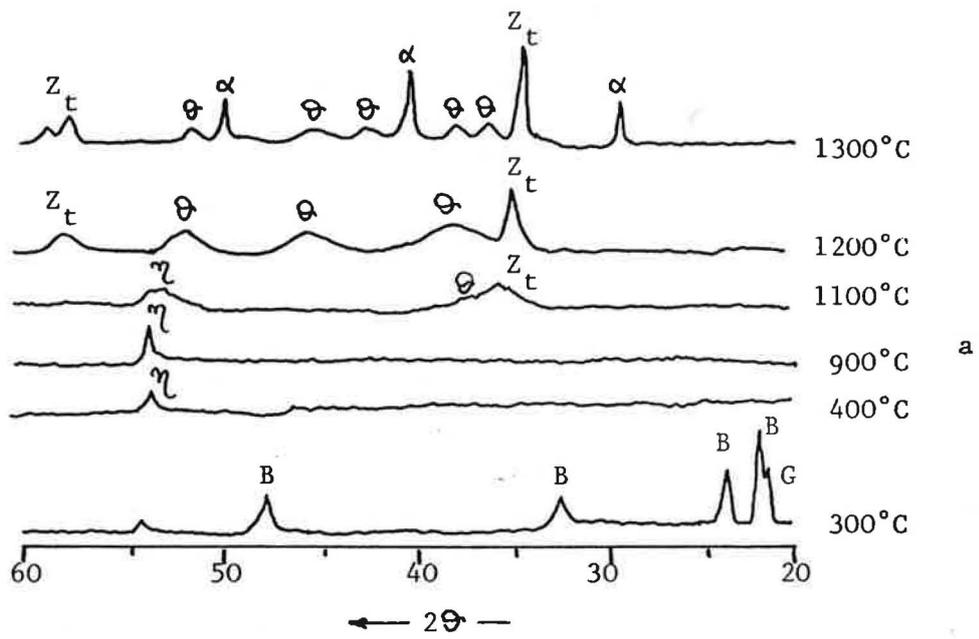
La surface spécifique des ces poudres, calculée par adsorption d'azote selon B.E.T., est d'environ $250 \text{ m}^2/\text{g}$ après atomisation et diminue jusqu'à $15-18 \text{ m}^2/\text{g}$ après traitement thermique (à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 minutes) auquel la poudre doit être soumise avant le pressage à chaud.

Après ce traitement, la poudre possède une réactivité optimale lors du frittage (6).

La diminution de la surface spécifique peut être justifiée par les modifications (quantité et nature de phases) des gels provoquées par les traitements thermiques et suivies par diffraction des Rayons X dans une chambre haute température.

Les allures des diffractogrammes X des trois gels, avec 10, 15 et 20 % en poids de zircone, en fonction de la température sont présentées dans la Figure VI-10.

Pour tous les mélanges nous observons la présence des alumines de transition à des températures très élevées et la formation



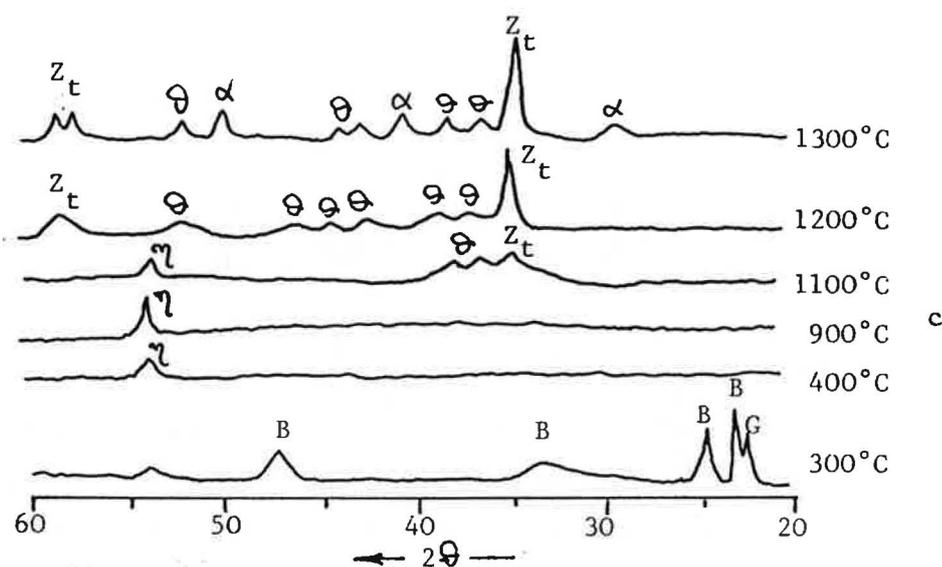


Figure VI-10 . Diffractogrammes X enregistrés à différentes températures: a) Al_2O_3 + 10 % en poids de ZrO_2
 b) Al_2O_3 + 15 % en poids de ZrO_2
 c) Al_2O_3 + 20 % en poids de ZrO_2

d'alumine α seulement à partir de 1300°C.

La stabilité des alumines de transition à haute température est responsable de la valeur encore élevée de la surface spécifique de ces poudres après traitement à 1200°C.

Nous observons encore que l'alumine α est d'autant mieux cristallisée que la teneur en ZrO_2 est faible.

VI.1.3 - Propriétés mécaniques des composites obtenus à partir des gels atomisés

Les poudres, traitées à 1200°C pendant 30 minutes, sont densifiées par frittage sous charge (35 MPa) à 1600°C, pendant 15 minutes, sous courant d' N_2 .

Après usinage et découpage à la scie diamantée, des barrettes (5x5x23 mm^3) sont élaborées afin de réaliser des essais de résistance à la flexion (trois points) et de ténacité (méthode

SENB).

Le Tableau VI - 1 rassemble les valeurs de σ_F et K_{Ic} des trois différents échantillons.

Tableau VI - 1
Propriétés mécaniques des trois composites

% en poids de ZrO ₂	taux densification (% théorique)	σ_F (MPa)	K_{Ic} (MPa \sqrt{m})
10	94	665±50	5.0±0.2
15	93	740±45	5.6±0.2
20	93	670±50	5.2±0.2

Si l'on reporte ces valeurs sur un graphe en fonction de la teneur de ZrO₂ (Figure VI-11) on trouve un maximum: la teneur en ZrO₂ qui présente les meilleures propriétés dans le composite est le 15 % en poids.

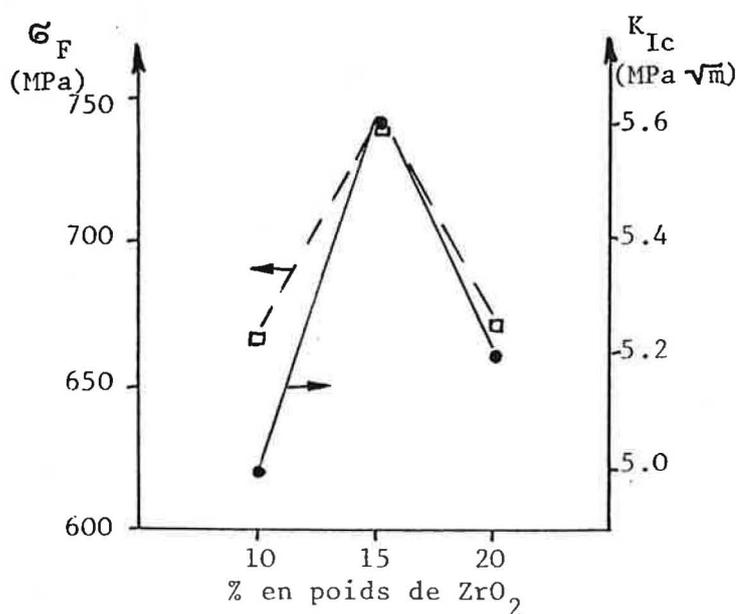


Figure VI . 11 - Variation de σ_F et K_{Ic} en fonction de la teneur en ZrO₂

VI.2 - Le nouveau procédé

Ce procédé est différent de celui précédemment décrit, surtout en ce qui concerne l'étape de séchage du gel.

Le procédé nouveau, mis au point pendant cette thèse, suit une véritable voie sol - gel puisque il prévoit la transformation du gel lavé en sol, par peptisation. De plus, le séchage du sol est obtenu par l'action déshydratante d'un alcool.

L'originalité de cette étude est surtout due au type de céramique étudiée, c'est-à-dire le dispersoïde alumine - zircon, qui n'était pas encore synthétisé par cette méthode.

En effet le procédé sol - gel utilisé trouve son origine dans une technique mise au point au Laboratoire National d'Oak Ridge (USA) dans les années soixante (9,10) pour la préparation de poudres sphériques d'oxyde d'uranium et thorium utilisées comme combustible nucléaire.

Le processus d'Oak Ridge prévoit trois étapes fondamentales (Figure VI-12): la préparation d'un sol aqueux; l'élimination de l'eau par contact avec un déshydratant et l'obtention en même temps de particules sphériques de taille contrôlée (variable selon les cas entre 50 et 1000 μm).

Le sol était produit par peptisation du gel bien lavé, c'est-à-dire par addition de quantités adéquates d'acides (par exemple, HNO_3 ou HCOOH).

Les liquides déshydratants les plus utilisés sont des alcools à chaîne longue (2-éthylexanol ou n-octanol) additionnés d'agent tensioactif pour favoriser la conservation de la forme sphériques des particules.

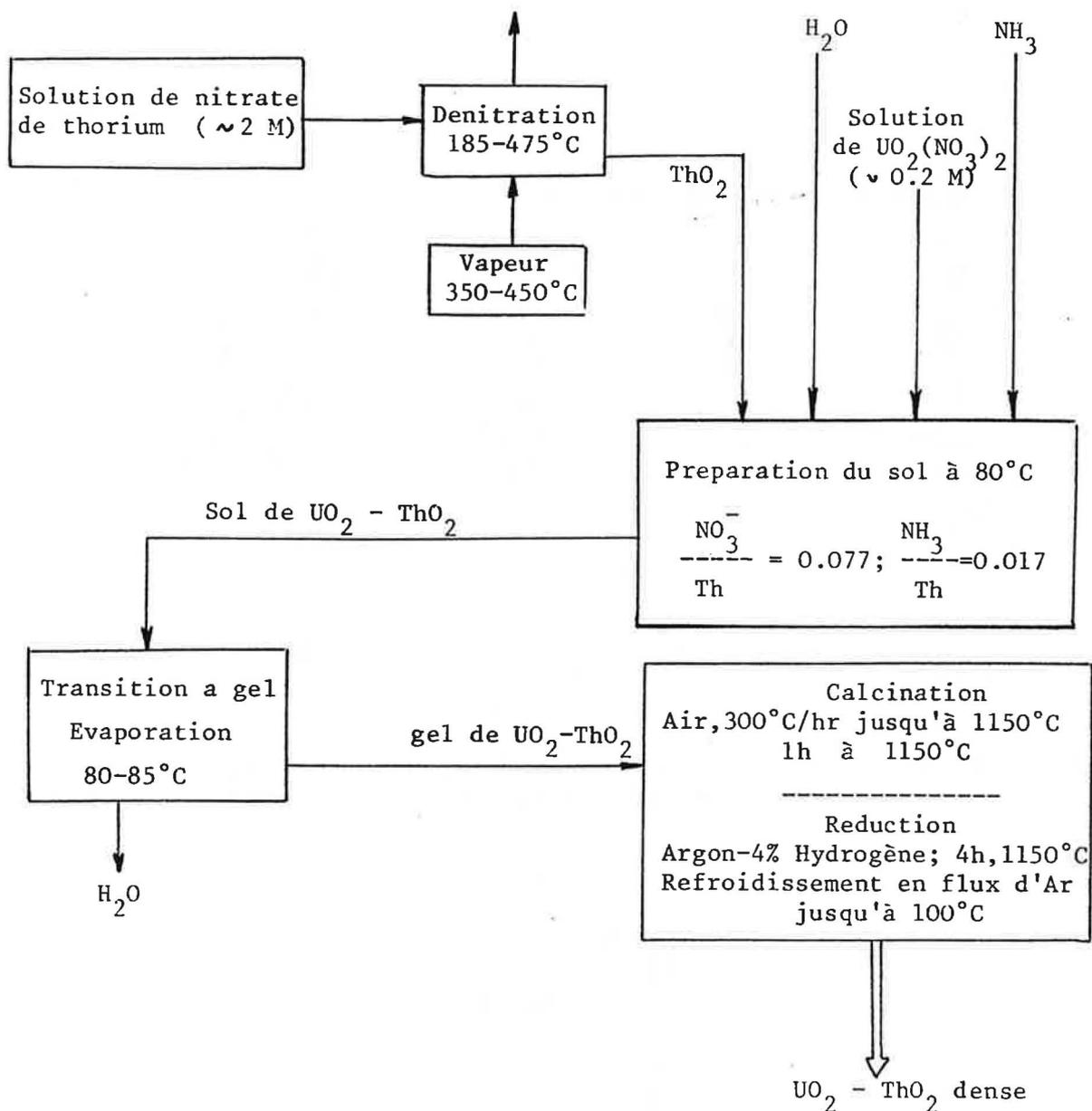
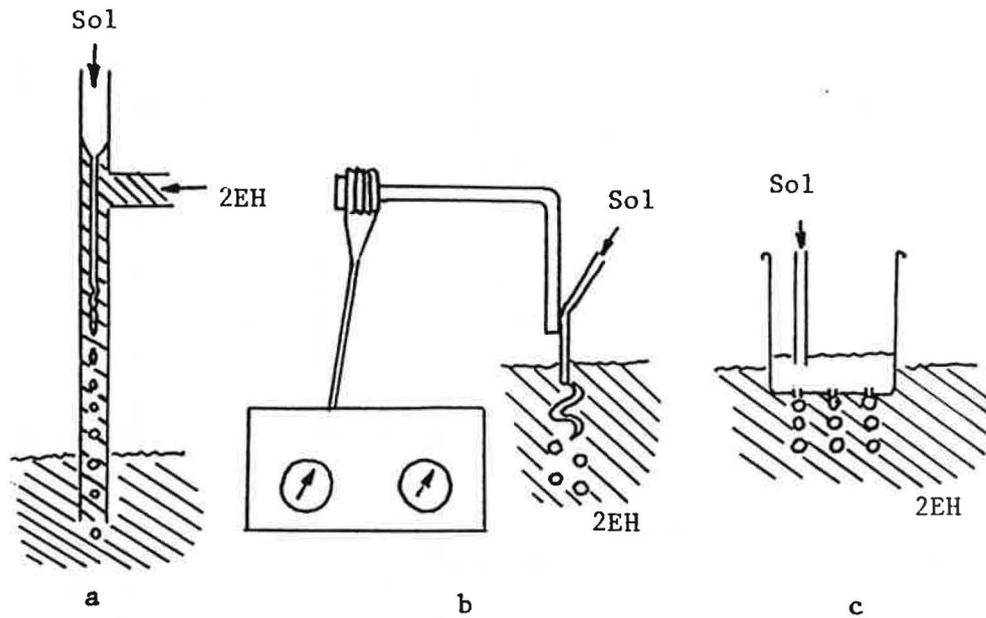


Figure VI-12. Schéma du procédé sol-gel d' Oak Ridge (9).

En ce qui concerne l'obtention des particules sphériques à partir du sol, différents dispositifs sont proposés par l'équipe d' Oak Ridge (11,12) (Figure VI-13).

D'après ces études, il semble que le meilleur dispositif pour obtenir de la poudre sphérique à partir d'un sol soit la

tuyère à deux flux (Figure VI-14).



a) tuyère à deux liquides

b) capillaire à vibration

c) système à chute libre

Figure VI-13 . Dispositifs pour la dispersion du sol sous forme de sphérules dans 2-ethylhexanol (2EH) (12)

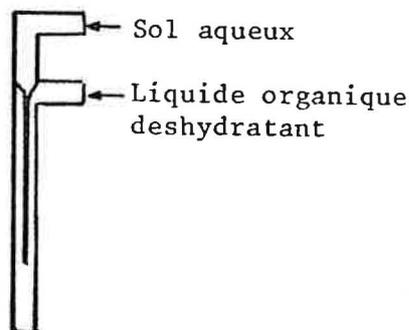


Figure VI - 14 . Schéma d'une tuyère à deux flux (9)

Le sol entre dans le capillaire central avec une certaine concentration et avec une certaine vitesse.

Le liquide organique déshydratant coule en dehors du capillaire et arrache le sol qui sort formant des

gouttelettes; chaque goutte est ensuite transformée en une particule sphérique et solide par déshydratation au contact avec l'alcool.

D'après Haas et Clinton (9) le diamètre des gouttes de sol (et, par conséquent, des particules de poudre) obtenues par la tuyère à deux flux dépend des paramètres suivants, liés par la relation:

$$d = k \sqrt{\frac{4 f}{\pi V_{\max}}}$$

où d = diamètre de la goutte du sol (cm)

f = vitesse du flux du sol (cc/min)

V_{\max} = vitesse maximale du liquide déshydratant qui arrache le sol formant les gouttes

k = constante avec une valeur comprise entre 2.0 et 2.5.

Cette relation ne fait pas intervenir de relation entre le diamètre du capillaire, la viscosité du sol et du liquide déshydratant, la taille des particules obtenues.

Plus récemment (13), l'influence de ces paramètres a été étudiée et quantifiée dans le cas d'obtention de particules sphériques de taille importante (diamètre > 900 μm) à partir de la relation suivante:

$$V_S = \frac{F \pi \gamma D_0}{\Delta g \quad g}$$

où V_S = volume de la particule sphérique obtenue

γ = tension superficielle entre sol et alcool

D_0 = diamètre du capillaire

$\Delta\rho$ = différence de densité entre les deux fluides

g = accélération de la pesanteur

F = constante liée aux paramètres du processus.

Dans le Tableau VI - 2 nous avons rassemblés les résultats obtenus par Matthews et Swanson (13) qui ont étudié l'influence de la dimension du capillaire sur la taille des sphères.

Tableau VI - 2

Influence de la dimension du capillaire
sur la taille des sphères (13)

Diamètre du capillaire (mm)	Diamètre des sphères obtenues (μm)
1.0	600 - 750
1.3	650 - 800
1.5	700 - 850
1.8	800 - 1000
1.9	> 1000

L'effet des différents paramètres (diamètre du capillaire, concentration de l'agent tensioactif, viscosité et densité du sol) sur la taille et la forme des particules de la poudre est décrit dans le Tableau VI - 3 (13).

La technique d'Oak Ridge a été utilisée, récemment (14), pour la préparation de poudres sphériques à base d'oxyde d'indium, pour l'élaboration de céramiques conductrices.

Tableau VI - 13

Effet de différents paramètres sur la taille et forme des particules obtenues (13)

Paramètre	Valeur élevée	Valeur faible
Diamètre du capillaire	Sphères déformées	Sphères petites
Concentrat.tensioactif	Sphères déformées	Coalescence
Densité du sol	Sphères déformées	Sphères petites
Viscosité du sol	Sphères déformées	Sphères peu denses

VI.2.1 - Obtention d'un sol d'alumine - zircon : peptisation
 D'après les expériences d' Oak Ridge et les essais préliminaires décrits dans le paragraphe VI.1, nous avons adopté la méthode sol-gel et le séchage par contact avec un liquide déshydratant pour le dispersoïde $Al_2O_3 + 15\%$ en poids de ZrO_2 , qui avait donné les meilleures propriétés mécaniques. Le gel est précipité et lavé, comme nous l'avons décrit dans le paragraphe VI.1.1, jusqu'à 7 lavages, c'est-à-dire jusqu'à une teneur en Cl^- et une taille des micelles constantes et à des valeurs de pH comprises entre 6.5 - 7 .

La diminution régulière de la taille des micelles pendant les lavages pouvait nous conduire à croire qu'il était possible de peptiser ces gels (c'est-à-dire de les transformer en sol) seulement par lavage et élimination des ions étrangers.

Mais la valeur presque constante de la taille obtenue après le cinquième lavage n'a pas confirmé cette hypothèse.

Par conséquent, la stabilisation du sol (peptisation) est obtenue par addition d'un électrolyte ayant un ion commun

avec les sels utilisés pour précipiter le gel. Nous avons utilisé les chlorures d'aluminium et de zirconium: par conséquent, nous avons choisi HCl.

Avec HCl, nous ajoutons au gel justement les ions chlorures que l'on cherchait à éliminer par lavage; cette incohérence est seulement apparente: pour obtenir la peptisation il est nécessaire d'arriver à un compromis entre la teneur en chlorures (ou en général en ions étrangers) résiduels et le pH du système.

Les essais préliminaires sont conduits, en essayant de peptiser le gel après chaque lavage et en utilisant, à chaque fois, un certain nombre de solutions d' HCl à concentration variable.

Dans cette étude préliminaire, nous avons pu vérifier que la condition indispensable pour obtenir la peptisation du gel d'alumine - zircone est que le pH du système soit inférieur à 7.

En effet, en ajoutant HCl, les gels à $\text{pH} > 7$ ne se modifient pas d'une manière significative ou se transforment en suspensions gélatineuses presque rigides ("jellies").

Au contraire, pour les gels à $\text{pH} < 7$, il est possible d'obtenir la conversion gel \rightarrow sol par des ajouts convenables d'HCl.

L'objectif de nos essais est aussi de préciser les conditions de peptisation qui nous permettent d'arrêter les lavages après un nombre le plus petit possible afin de réduire la perte du produit (due à la mauvaise séparation gel - eau qui se produit après 7 - 8 lavages) et de rendre le procédé le plus simple et le plus rapide possible.

En effet, le pH du système après 7 lavages prend des valeurs comprises entre 6.5 et 6.8. C'est sur ce gel, que nous avons concentré nos efforts afin de déterminer les modalités de peptisation.

A coté des études sur l'influence de la concentration en HCl sur la peptisation et sur les caractéristiques du gel, nous avons contrôlé l'effet du temps et de la température sur la cinétique de peptisation.

D'après Yoldas (15), sur la base des essais conduits à différentes températures (20-40-60-80°C), nous avons vérifié que la vitesse de peptisation décroît considérablement pour des températures au dessous de 80 °C.

A 20°C la durée nécessaire pour obtenir une peptisation complète est d'environ une semaine; au contraire, à 80 °C on peut stabiliser complètement un sol au bout de 48 heures.

Par conséquent, sur le gel à pH 6.5 - 6.8 (c'est-à-dire après le septième lavage) nous avons réalisé des essais de peptisation, à 80 °C pendant 48 heures: en ajoutant à un même poids de gel des volumes égaux d'HCl à différente concentration, nous avons préparé un ensemble de différents rapports molaires: $\text{Cl}^- \text{ totaux} / \text{Al}^{3+}$, parmi lesquels nous avons recherché la valeur optimale pour la peptisation du gel. Dans le Tableau VI - 4 les principaux rapports molaires considérés sont rassemblés.

Le terme "moles de Cl^- totales" représente la somme des moles de Cl^- résiduels dans le gel après le septième lavage et des moles ajoutées au gel par suite de l'addition d'un certain

volume d'HCl à concentration "X" molaire.

La transition gel ---> sol est suivie en contrôlant, par granulometrie et microgranulometrie laser, l' évolution de la taille des micelles du gel en fonction de l'addition d'HCl. Si la quantité d'agent de peptisation ajoutée est correcte, l'acide sépare les micelles du gel en les transformant en amas plus petits, de taille inférieure au micron.

Par granulometrie laser il est possible de suivre le procédé de manière qualitative en controlant le déplacement progressif de la distribution dimensionnelle jusqu'à l'obtention de particules inférieures à 2 μm (la valeur minimale détectable au granulometre laser) (Figure VI-15).

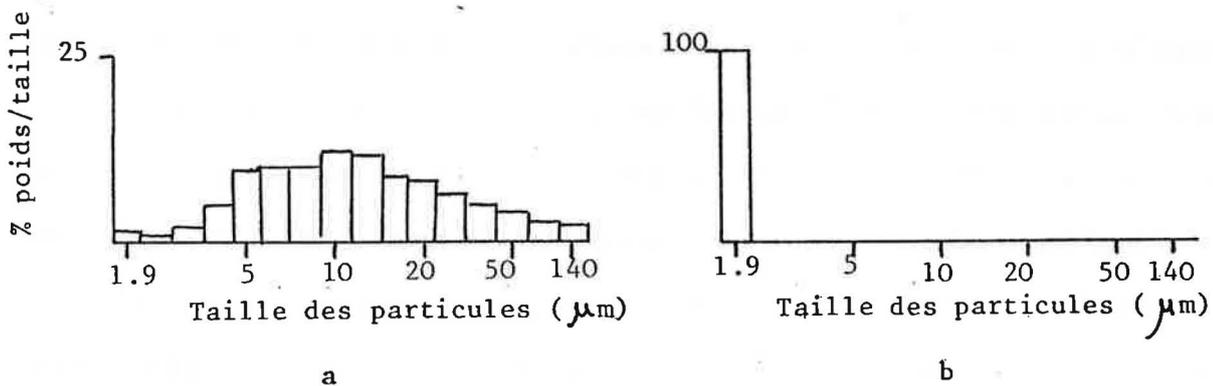


Figure VI - 15 . Distribution de la taille des micelles:
a) du gel avant la peptisation; b) du sol après peptisation

L'analyse par microgranulometrie laser permet de définir la taille moyenne des micelles du sol, qui est d'environ 0.5 μm .

La peptisation et le chauffage à 80 °C ne donnent pas une meilleure cristallisation: les quantités de Bayerite et Gibbsite évaluées par diffraction des Rayons X sur le sol

seché à 105 °C ne sont pas différentes de celles présentes dans le gel après lavages.

L'analyse TG - DTG ne présente pas aussi de différences remarquables.

Le sol est ensuite concentré au bain-marie à 80 °C sous agitation.

L'obtention d'un sol à concentration élevée avec des bonnes caractéristiques d'écoulement est une condition sine qua non pour la production de microsphères de forme régulière, denses et de distribution dimensionnelle étroite.

Tableau VI - 4

Essais de peptisation (analyse des suspensions après chauffage à 80°C pendant 48 heures)

Rapport molaire Cl totaux/Al ³⁺	M HCl ajouté	Etat du gel après chauffage (taille micelles)
0.355	0.01	Pas de peptisation (>1 µm)
0.36	0.1	Pas de peptisation (>1 µm)
0.37	0.15	Pas de peptisation (>1 µm)
0.38	0.175	Peptisation (<1 µm)
0.39	0.2	Peptisation (<1 µm)
0.40	0.25	Peptisation (<1 µm)
0.41	0.3	Peptisation (<1 µm)
0.43	0.4	Peptisation (<1 µm)

(entre parenthèses est donné le résultat de l'analyse au microgranulometre)

Dans ce qui suit nous discuterons en détail de la relation qui lie les caractéristiques et la morphologie de la poudre à la fluidité et la concentration du sol.

Plusieurs essais présentés dans le Tableau VI-5 ont été

effectués afin de vérifier quelle était la concentration maximale des ions Al^{3+} que l'on pouvait atteindre sans gélification.

En effet on peut concentrer les sols jusqu'à une certaine limite, qui est variable selon la concentration en Cl^- ajoutés; au delà de cette limite, les phénomènes d'agglomération provoquent la formation de micelles de taille supérieure au micron et, par conséquent, la gélification. La gélification peut être mise en évidence par granulométrie laser, puisque la taille moyenne des micelles augmente ou par la mesure de viscosité car il y a passage d'un comportement à l'écoulement newtonien, caractéristique des sols, à la tixotropie caractéristique des gels.

Dans le Tableau VI - 5 sont présentés les résultats des essais de concentration sur les sols obtenus par addition d'un même volume de HCl à différente concentration.

En comparant les $[\text{Al}^{3+}]$ obtenues par concentration des différents sols, on observe que la peptisation du gel avec HCl 0.25 M correspondant à un rapport molaire Cl^- totaux / Al^{3+} de 0.4 donne le sol le plus stable, qui peut être concentré jusqu'à $[\text{Al}^{3+}]$ très élevées (environ 5 M) sans gélification.

Les essais de concentration, conduits sur des sols obtenus en ajoutant au gel des solutions d' HCl à molarités différentes de 0.25 M mais en quantités telles que le rapport molaire Cl^- totaux / Al^{3+} soit toujours 0.4, nous ont permis de vérifier que c'est le rapport Cl^- / Al^{3+} et non pas la molarité de l'acide qui détermine la stabilité d'un sol.

Nous avons choisi de peptiser le gel avec HCl 0.25M. En effet

Tableau VI - 5

Essais de concentration des sols: valeurs de concentration molaires en Al^{3+} possibles avant la gélification

M HCl ajouté	Moles Cl^- totales/moles Al^{3+}	Concentr. molaire en Al^{3+} obtenue
0.175	0.38	2
0.20	0.39	3
0.25	0.40	5
0.30	0.41	3
0.40	0.43	2

cette concentration est un compromis: elle permet d'une part d'obtenir la peptisation sans addition de volumes importants de liquide qui exigeraient des coûts élevés pour leur concentration et d'autre part elle permet de disperser le gel dans le liquide d'une façon homogène ce qui favorise la cinétique de la peptisation.

L'étude du comportement à l'écoulement du sol est aussi très intéressant, soit comme méthode de suivi de l'évolution du système en fonction de la concentration, soit pour le contrôle de l'étape suivante du procédé: la production des microsphères, qui prévoit le passage du sol dans un capillaire.

A 25 °C, le sol après peptisation présente une viscosité apparente (évaluée par un gradient de vitesse $D = 455 \cdot s^{-1}$ [512 tours/min]), d'environ 8 cP et son comportement est newtonien (Figure VI-16, courbe a).

Après concentration jusqu'à $[Al^{3+}]$ d'environ 2 mole/l, la viscosité est 40 - 50 cP et l'allure de la courbe est caractéristique d'un fluide pseudoplastique (Figure VI-16, courbe b). Lorsque l'on arrive à proximité des concentrations auxquelles la transformation sol \rightarrow gel est possible ($[Al^{3+}]$ environ 5), le sol a une viscosité de 7 P et sa courbe présente une légère hystérésis, qui signale le passage à un comportement tixotropique des gels (Figure VI-16, courbe c).

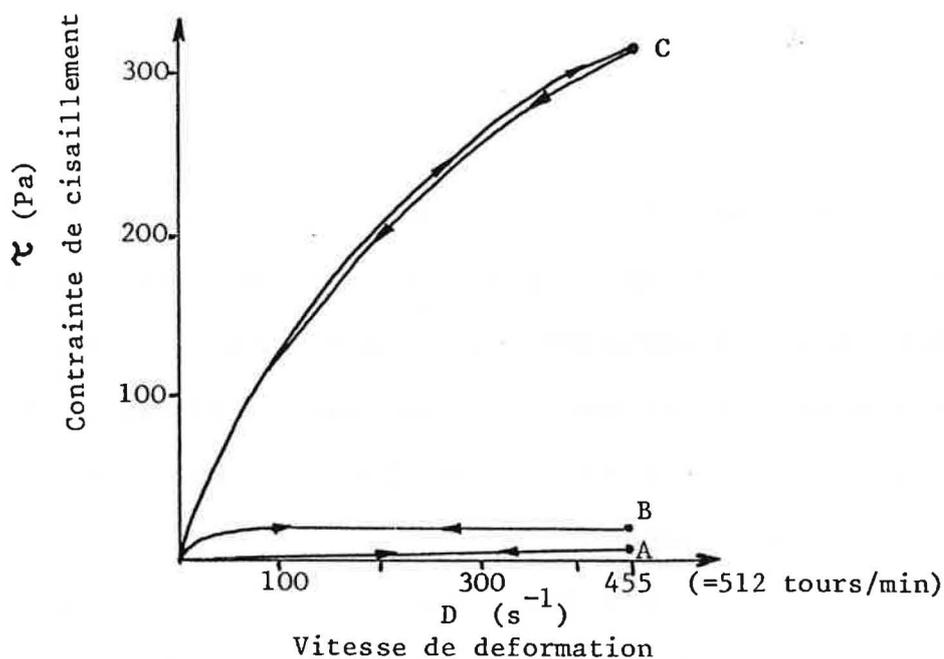


Figure VI-16 . Courbes τ vs. D de:
 a) sol après peptisation
 b) sol après concentration jusqu'à $[Al^{3+}] \approx 2M$
 c) sol après concentration jusqu'à $[Al^{3+}] \approx 5M$

Les données rhéologiques obtenues sont en accord avec les expériences de Sacks (16) sur des sols et des gels de SiO_2 . Les contrôles par granulométrie laser sont aussi en accord avec les mesures de viscosité. Les micelles présentent une augmentation de leur taille pendant la concentration mais leur

dimension est inférieure au micron jusqu'à une concentration molaire en Al^{3+} d'environ 5. Pour des concentrations supérieures, les phénomènes d'agglomération sont de plus en plus importants et la taille des micelles dépasse le micron, en accord avec l'apparition du comportement tixotropique.

La diffraction des Rayons X et l'analyse TG - DTG du sol après concentration n'ont pas permis de mettre en évidence des changements de la nature et de la quantité des phases présentes, par rapport au gel après les lavages et au sol après peptisation.

VI.2.2 - Production de microsphères

Le schéma de l'installation pilote utilisé pour obtenir une poudre d' $Al_2O_3-ZrO_2$ possédant des caractéristiques géométriques contrôlées (taille, forme, distribution dimensionnelle) à partir du sol concentré est présenté dans la Figure VI - 17. L'installation pilote est formée de deux parties en verre Pyrex superposées, une supérieure de forme cylindrique ($h = 1.2$ m, $d = 0.11$ m) et une inférieure tronconique ($h = 0.3$ m, $d_{max} = 0.11$ m, $d_{min} = 0.06$ m).

Le sol est injecté en continu, à travers une vis sans fin (A) qui peut avoir un flux variable compris entre 0.1 cc/min et 50 cc/min, dans un capillaire (B) de diamètre de 0.2 mm.

Le sol qui sort du capillaire est détaché et subdivisé en petites gouttes sphériques par action du courant du liquide déshydratant produit par une pompe péristaltique (C) (débit maximale = 5000 cc/min).

Les gouttelettes sont transportées dans le liquide

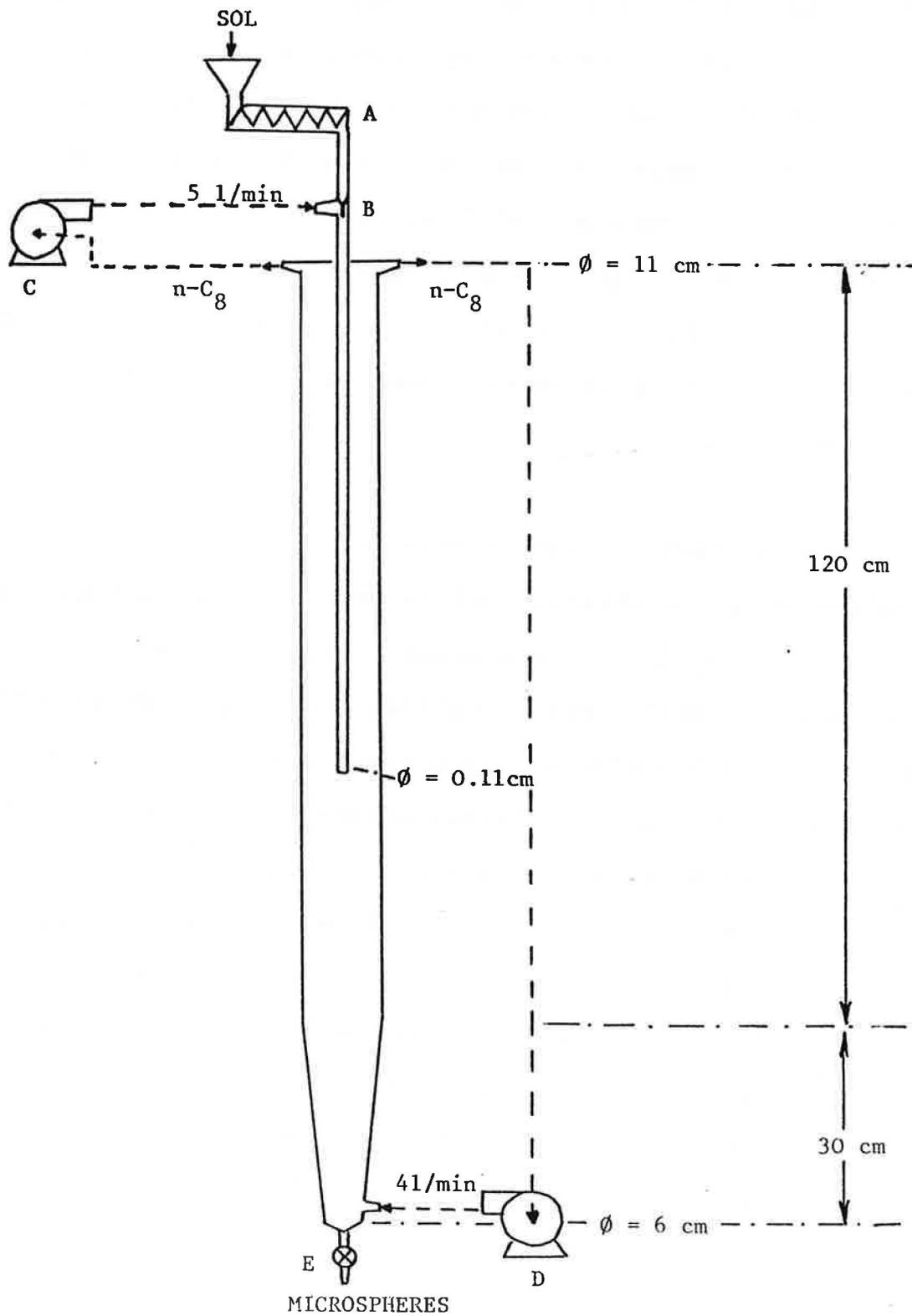


Figure VI - 17 . Schéma de l'installation pilote réalisé pour l'obtention de microsphères

déshydratant qui remplit le cylindre en verre; elles restent en suspension grâce au contrecourant du même liquide produit par une autre pompe péristaltique (D) (débit maximale = 4000 cc/min), pendant un temps suffisant pour permettre la gélification, c'est-à-dire leur conversion en microsphères solides.

Le temps moyen nécessaire pour transformer 100 cc de sol en microsphères est de 30 minutes.

Lorsque la gélification est terminée, on stoppe le contrecourant et les microsphères peuvent être recueillies, au fond de la partie tronconique, à travers le clapet (E).

Il est évident que dans cette installation il est indispensable de contrôler deux paramètres fondamentaux:

- la production des particules qui doivent être sphériques, de taille contrôlée et de distribution dimensionnelle étroite autour de la valeur moyenne;
- la déshydratation du sol et sa conversion en gel qui doit être régulière et lente afin d'éviter la microfissuration ou la fracture des microsphères.

L'action lente de déshydratation est produite par le contact entre les gouttes du sol et un liquide possédant de faible propriété déshydratante, le n-octanol (Fluka, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$; PM = 130.23; densité à 20 °C = 0.826 g/cm³ ; solubilité dans l'eau à 25 °C = 0.0038 mol/l = 0.49 g/l; solubilité de l'eau dans l'alcool = 4.2 % en poids). L'alcool est additionné d'un surfactant (1% en volume de Span 80 Fluka)(9-12): le surfactant évite la coalescence des gouttes du sol, soit entre

elles , soit avec les parois du reacteur.

Un ajout de surfactant trop important abaisse trop la tension superficielle entre l'alcool et le sol et, par conséquent, on ne conserve pas la forme sphérique des gouttes.

Afin de produire d'une manière reproductible des microsphères de taille proche du micron et de forme régulière, les paramètres plus importants à maîtriser sont:

- le diamètre du capillaire;
- le débit du sol;
- la viscosité du sol;
- le débit du liquide qui détache les gouttes;
- la concentration du surfactant.

L'optimisation des paramètres doit évidemment tenir compte des conséquences que les modifications d'un d'entre eux peuvent provoquées sur les autres.

Par exemple, on peut produire des microsphères de plus en plus petites en réduisant le diamètre du capillaire mais, en même temps, afin de maintenir un débit suffisant du sol il faut aussi modifier sa viscosité.

En ce qui concerne la viscosité du sol, il semble que la condition optimale est d'opérer avec un sol très fluide. Mais, puisque l'on cherche aussi l'obtention de microsphères compactes, sans fissurations et ni porosité, il est aussi important d'obtenir un sol concentré. En effet, une teneur élevée d'eau dans le sol, pendant la déshydratation, crée de la porosité et des fissures (13).

En plus, des sols trop fluides ne conservent pas la forme sphérique des gouttes, mais donnent lieu à des amas

irreguliers qui après deshydratation se transforment en une poudre de morphologie non contrôlée.

Plusieurs essais ont été conduits afin de maîtriser les différents paramètres.

Nous avons cherché surtout le meilleur compromis entre fluidité et concentration du sol. A cet effet nous avons réalisé de nombreuses expériences en utilisant des sols de différentes concentrations et donc de différentes viscosités et en maintenant constants les autres paramètres, c'est-à-dire le débit du liquide qui arrache et forme les gouttes, le diamètre du capillaire, la teneur en surfactant, le débit du sol dans le capillaire.

Chaque poudre est séchée à l'étuve à 105 °C, puis traitée thermiquement à 1200 °C pendant 30 minutes (montée en température de 5 °C/min; palier de température à 400 °C pendant 30 minutes).

Les différentes poudres sont comparées soit par l'observation au MEB soit par granulométrie laser.

A titre d'exemple, nous présentons les résultats relatifs à la poudre obtenue à partir d'un sol concentré jusqu'à $[Al^{3+}] = 2$ M et de viscosité 40 cP et à une poudre obtenue à partir d'un sol à $[Al^{3+}] = 4$ M et de viscosité de 400 cP.

La Figure VI - 18 donne les distributions dimensionnelles des deux poudres.

La poudre, qui provient du sol dont la viscosité est la plus élevée (a), est pour la plupart formée par des particules de taille comprise entre 50 et 200 μm (plus de 70% de la

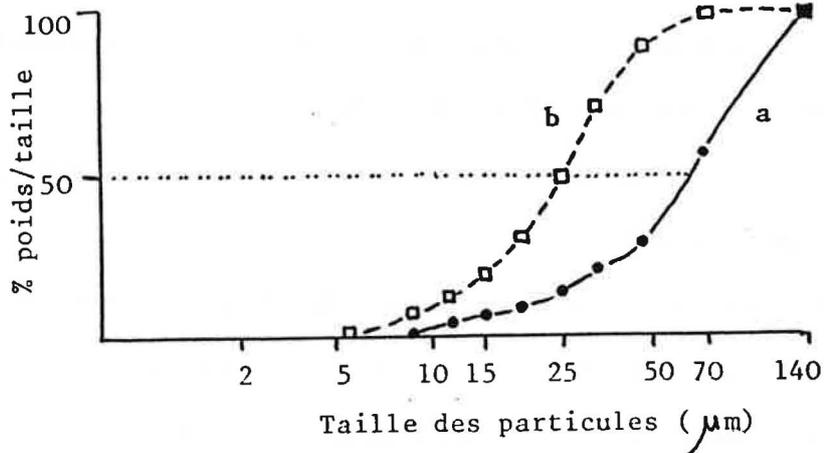


Figure VI - 18 . Distributions dimensionnelles des poudres: a) obtenue à partir d'un sol de viscosité de 400 cP; b) obtenue à partir d'un sol de viscosité de 40 cP

distribution) et seulement 10 % des particules ont un diamètre inférieur à 20 µm. La poudre obtenue à partir du sol plus fluide (b) a un diamètre moyen d'environ 25 µm et plus de 90% de la distribution est au dessous de 50 µm.

Les observations au MEB (Figure VI - 19) permettent de vérifier que dans les deux cas les particules sont sphériques et non fracturées et confirment aussi les données granulométriques.

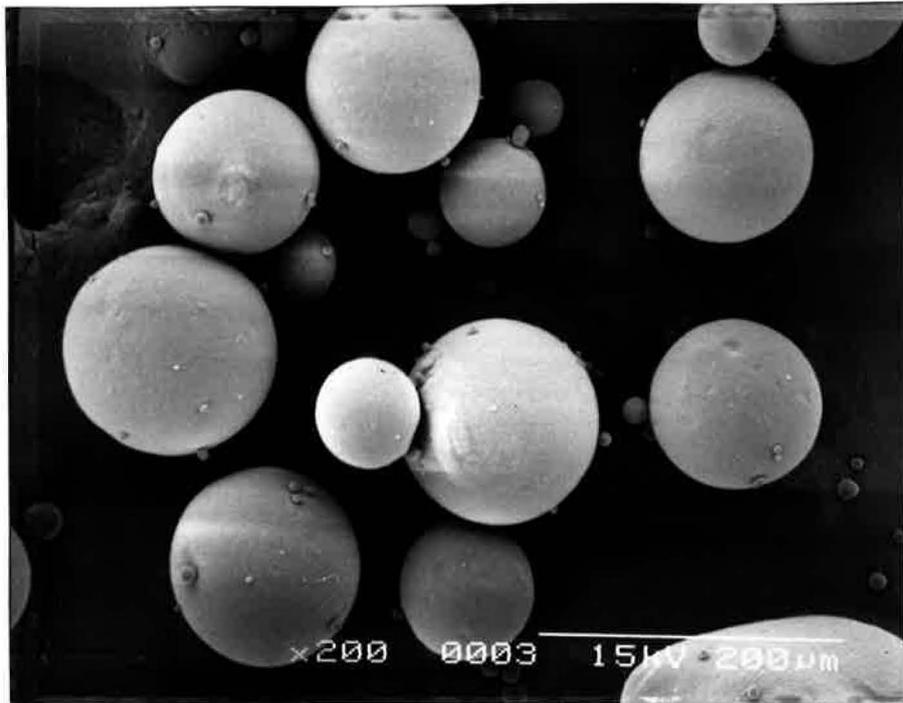
Pour la poudre (b) le diamètre moyen est de 20-30 µm et le diamètre maximal est environ 70 µm.

Par conséquent, en appliquant la relation de Barringer (17):

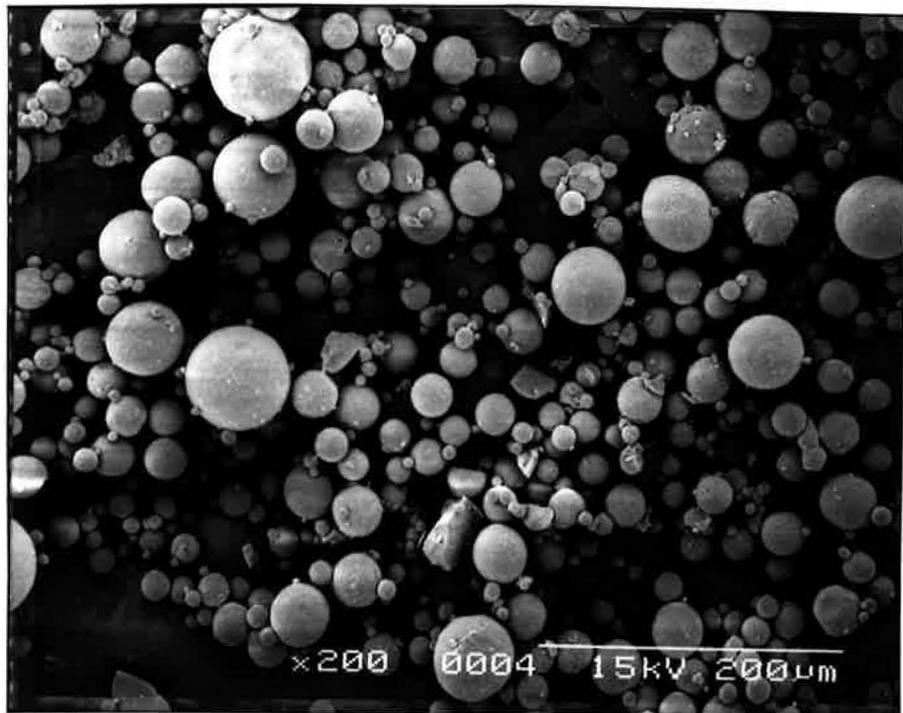
$$\frac{d_{\max}}{d_{\text{moyen}}} = \frac{70}{25} = 2.8$$

on vérifie que le rapport entre diamètre maximal et diamètre moyen est inférieur à 3 et caractérise ainsi cette poudre comme proche de l' "idéalité".

Il est aussi nécessaire de souligner que la pompe



a



b

Figure VI - 19 . Micrographies au MEB des poudres obtenues à partir de sols à différente viscosité
a) 400 cP; b) 40 cP

péristaltique utilisée dans l'installation pilote n'est pas en état de garantir de conditions opératoires optimales: en effet, ce type de pompe est caractérisé par un courant pulsatoire qui ne donne pas une force constante d'arrachement au fond du capillaire.

Ce phénomène provoque sûrement une certaine dispersion dans la distribution dimensionnelle des poudres.

En ce qui concerne l'écoulement des sols très concentrés et à viscosité élevée ($[Al^{3+}] > 4 M$; $\eta > 4 P$), la vis sans fin ne donne pas un débit suffisant à ces sols.

Par conséquent il a fallu le remplacer par un système à piston avec lequel on obtient des pressions croissantes avec la viscosité du sol.

La taille moyenne de sphères obtenues à partir de sol aussi concentré est de toute façon encore plus élevée.

Avec des suspensions (il n'est pas plus possible de parler à ce stade de sol parce que on est déjà en présence d'une destabilisation partielle et d'un comportement évidemment tixotropique) d'une viscosité d'environ 7 P, on ne peut plus obtenir de microsphères mais des fibres que le courant d'alcool découpe suivant des longueurs variables entre 1 et 2 cm. La micrographie MEB d'une fibre est donnée dans la Figure VI-20.

La possibilité d'obtenir, dans des conditions contrôlées, des fibres céramiques à partir de ces suspensions est confirmée par Sacks (16).

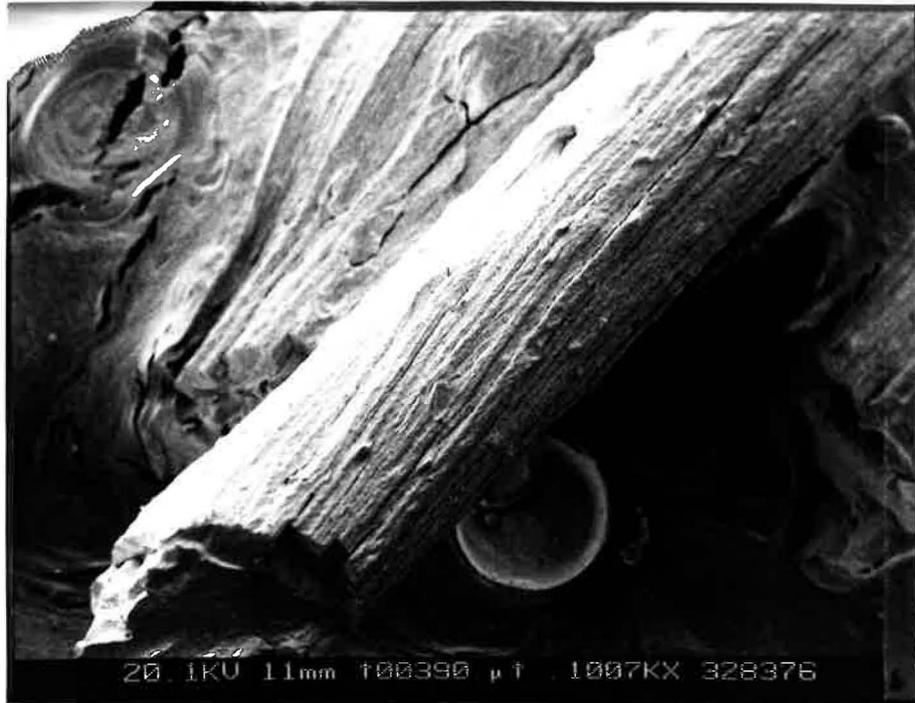


Figure VI - 20 . Micrographie d'une fibre obtenu à partir d'une suspension de viscosité de 7P, traité à 1200°C

VI.2.3 - Caracterisation de la poudre constituée par des microsphères

Pour l' obtention des pièces frittées et la mesure des propriétés mécaniques, afin de les comparer avec les résultats obtenus avec la poudre produite par atomisation, nous avons utilisé la poudre produite à partir du sol concentré jusqu'à $[Al^{3+}] = 2 M$ et ayant une viscosité de 40 cP.

La poudre est séchée à l'etuve à 105 °C, puis traitée à 1200°C pendant 30 minutes.

Cette poudre, qui présente une taille moyenne des microsphères d'environ 30 μm (Figure VI - 18), est constituée de particules de forme sphérique, intactes, non agglomérées, non fissurées (Figure VI-21).

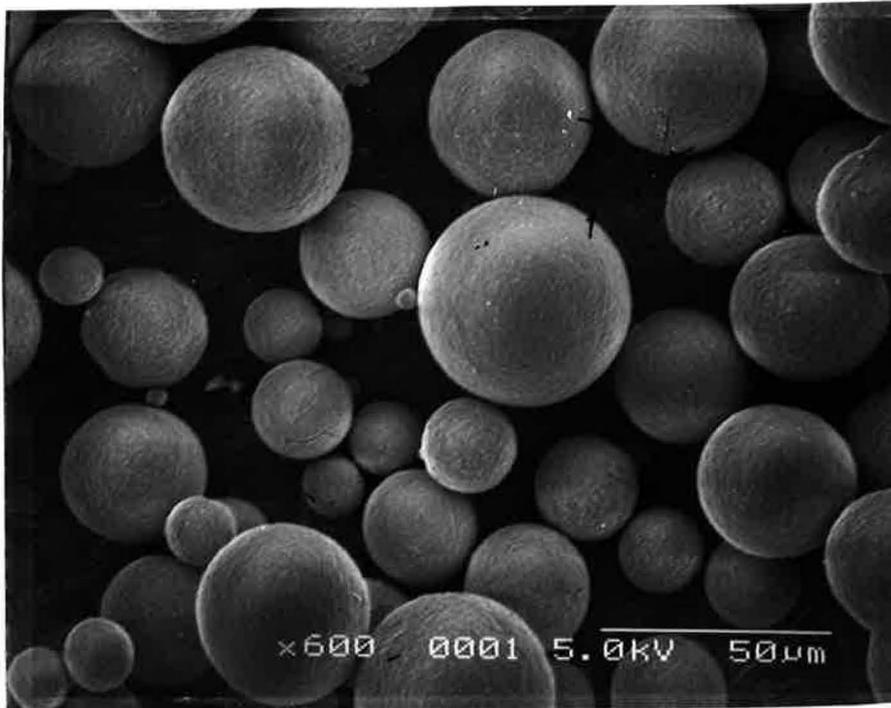


Figure VI - 21 . Micrographie au MEB de la poudre d' Al_2O_3 - ZrO_2 (15 % en poids) traité 30 minutes à 1200°C , utilisée pour le frittage

L'observation au MEB de surfaces de rupture nous a permis de confirmer que les microsphères ne sont pas creuses et que il n'y a pas de macroporosité à l'intérieur (Figure VI - 22).

L'évolution des phases pendant le traitement thermique est suivi par diffraction des Rayons X dans une chambre haute température, selon le schéma déjà utilisé pour l'analyse des poudres atomisées (Figure VI - 23).

Les résultats sont très semblables à ceux obtenus pour les poudres atomisées. De toute façon on peut remarquer une stabilité encore plus importante des alumines de transition: particulièrement l'alumine θ est encore présente en quantité notable à 1300°C .

On a aussi suivi la variation de la surface spécifique de la

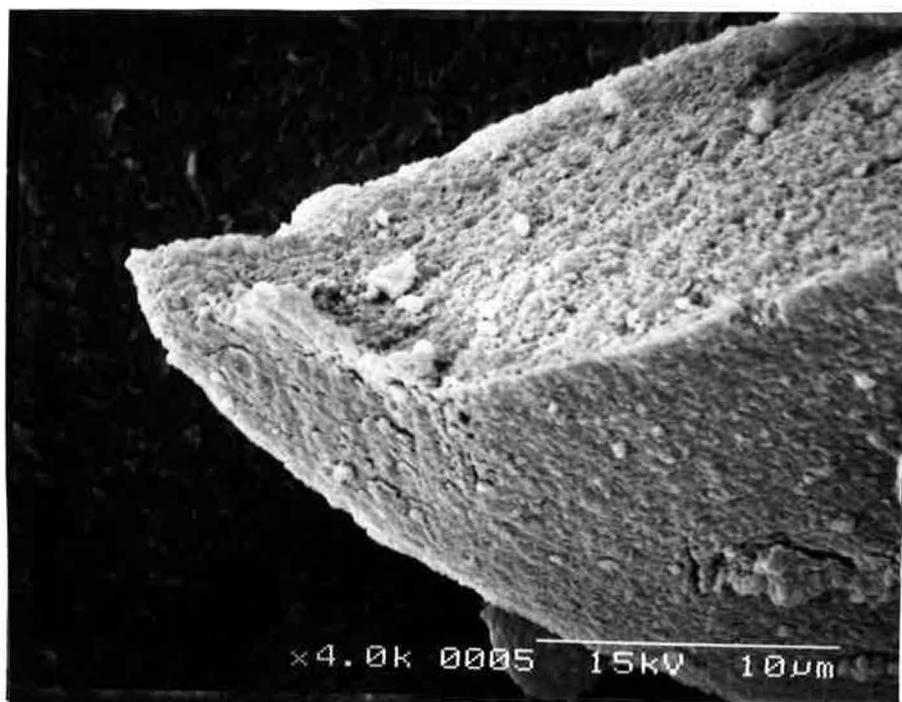


Figure VI - 22 . Micrographie au MEB de la surface de rupture d'une microsphère

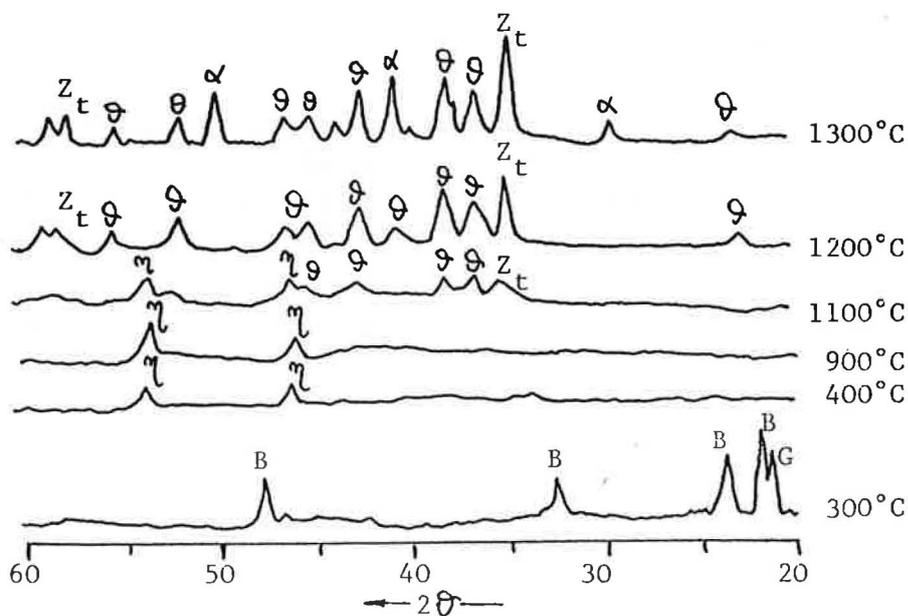


Figure VI - 23 . Evolution des phases dans les microsphères d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\%$ en poids de ZrO_2 pendant le traitement thermique, suivie par diffraction des Rayons X dans une chambre haute température

poudre en fonction de la température par adsorption d'azote selon la méthode B.E.T. (Figure VI - 24).

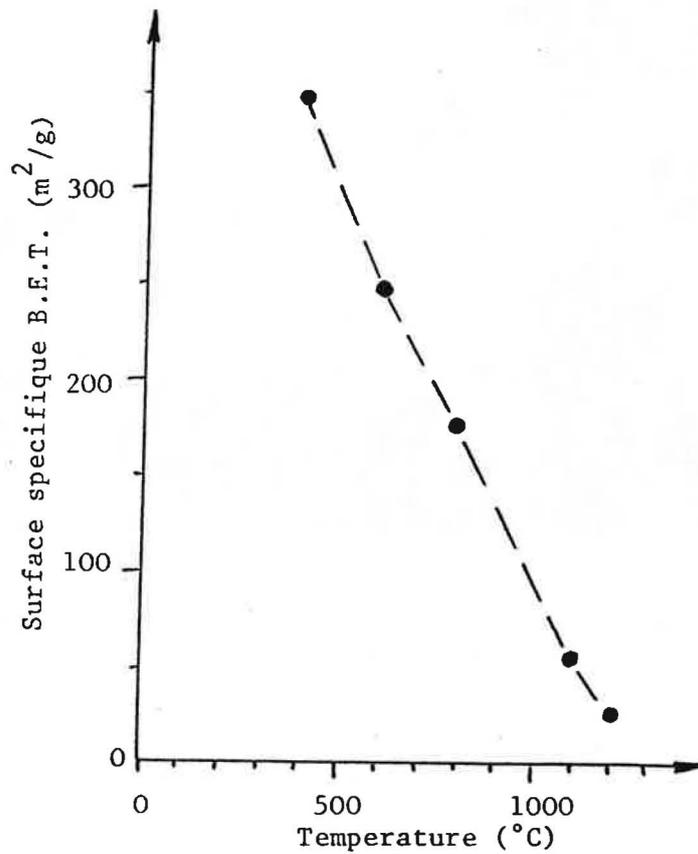


Figure VI - 24 . Evolution de la surface spécifique selon B.E.T. des microsphères d' Al_2O_3 - 15% en poids de ZrO_2 en fonction de la température de traitement thermique

La surface spécifique présente encore des valeurs remarquables (environ 20 m²/g) après traitement à 1200 °C, en raison de la présence de quantités encore importantes d'alumine de transition.

VI.2.4 - Propriétés mécaniques des composites obtenus à partir des microsphères

Les microsphères, traitées à 1200°C pendant 30 minutes, ont été densifiées par frittage sous charge (35MPa), à 1600°C,

pendant 15 minutes, sous courant d' N₂.

Après usinage et découpage à la scie diamantée, des barrettes (5x5x23 mm³) sont élaborées afin de réaliser des essais de résistance à la flexion (trois points) et de ténacité (méthode SENB).

Le Tableau VI - 6 rassemble les valeurs obtenues sur les pièces frittées.

Tableau VI - 6

Propriétés mécaniques du composite Al₂O₃ - 15% en poids de ZrO₂ obtenu par microsphères

Taux de densification	0.99
σ_F (MPa)	735±30
K_{Ic} (MPa√m)	10±0.5

Compte-tenu des bonnes propriétés mécaniques du composite au 15% en poids de zircone obtenu à partir de microsphères nous avons voulu vérifier si cette teneur en ZrO₂ était aussi la meilleure dans le cas de microsphères comme dans le cas de la poudre atomisée.

Par conséquent, des poudres à 10% et à 20% en poids de ZrO₂ ont été préparées suivant le même protocole opératoire que celui déjà décrit pour la poudre à 15% en poids de ZrO₂.

Les résultats des propriétés mécaniques pour les pièces frittées sont rassemblés dans le Tableau VI - 7.

Comme nous l'avons déjà observé pour les trois composites obtenus à partir de poudres atomisées, le mélange à 15 %

présente les meilleures propriétés mécaniques (Figure VI-25).

Tableau VI - 7

Résultats des essais mécaniques sur les composites au 10% et au 20% en poids de ZrO_2 obtenus à partir de microsphères

% en poids de zircon	taux de densification	σ_F (MPa)	K_{Ic} (MPa \sqrt{m})
10	0.99	600±30	4.5±0.2
20	0.99	503±20	6.9±0.2

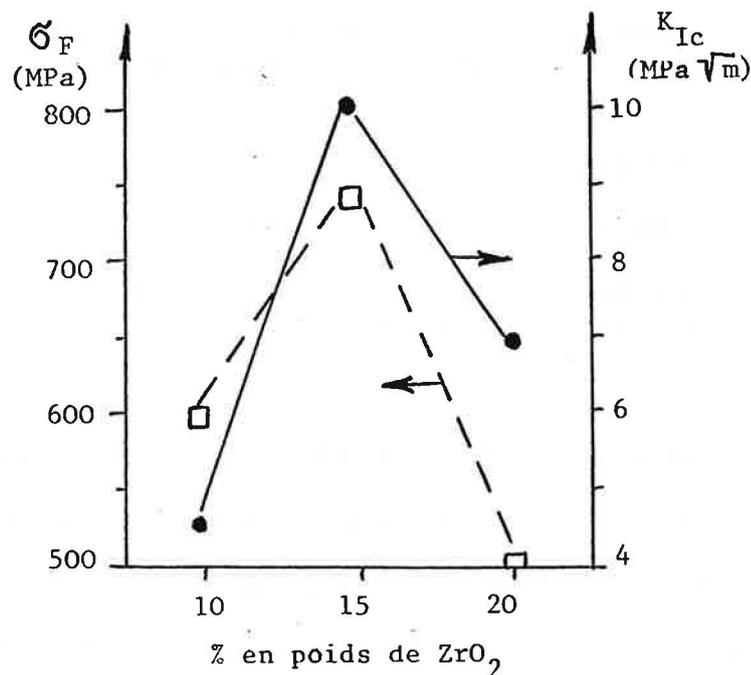


Figure VI - 25 . Variation de σ_F et K_{Ic} en fonction de la teneur en ZrO_2 dans les composites obtenus de microsphères

VI.2.5 - Discussion des propriétés mécaniques des composites

Dans le Tableau VI-8 nous comparons les résultats des essais mécaniques sur les six composites alumine-zircon.

On peut observer que:

Tableau VI - 8

Comparaison entre les propriétés mécaniques
des composites obtenus

Type de poudre	% en poids de ZrO ₂	taux de densification	σ_F (MPa)	K_{Ic} (MPa \sqrt{m})
Atomisée	10	0.94	665±50	5.0±0.2
	15	0.93	740±45	5.6±0.2
	20	0.93	670±50	5.2±0.2
Microsphères	10	0.99	600±30	4.5±0.2
	15	0.99	735±30	10±0.5
	20	0.99	503±20	6.9±0.2

- dans les deux séries de composites, les meilleures propriétés mécaniques correspondent au mélange à 15% en poids de zircone;

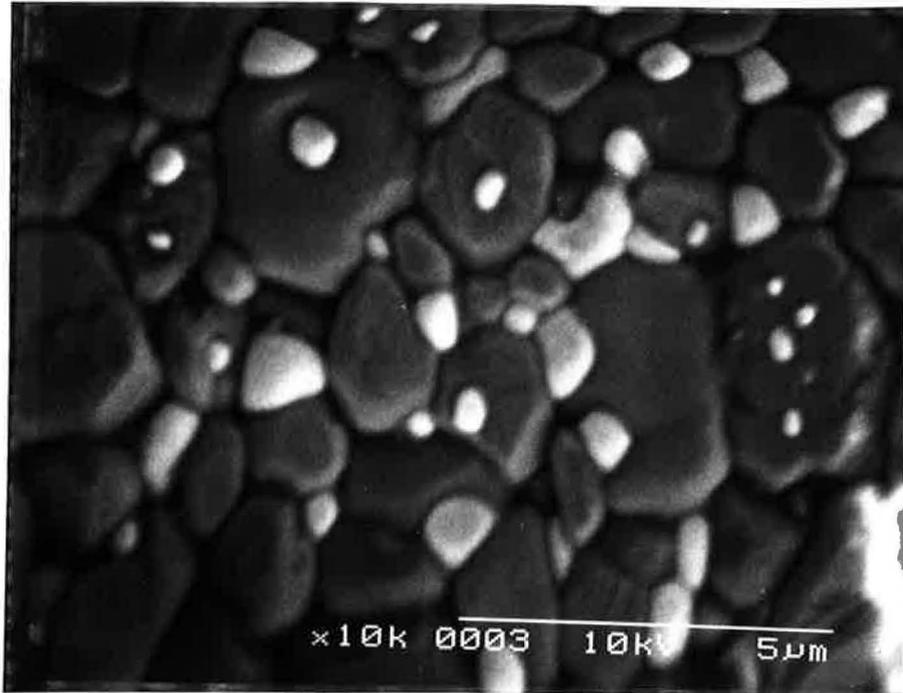
- les composites obtenus à partir de microsphères donnent une densité plus élevée et très proche à la valeur théorique; leurs valeurs de K_{Ic} sont plus importantes;

- les écarts des valeurs de σ_F sont plus importants dans le cas des composites obtenus à partir de la poudre atomisée;

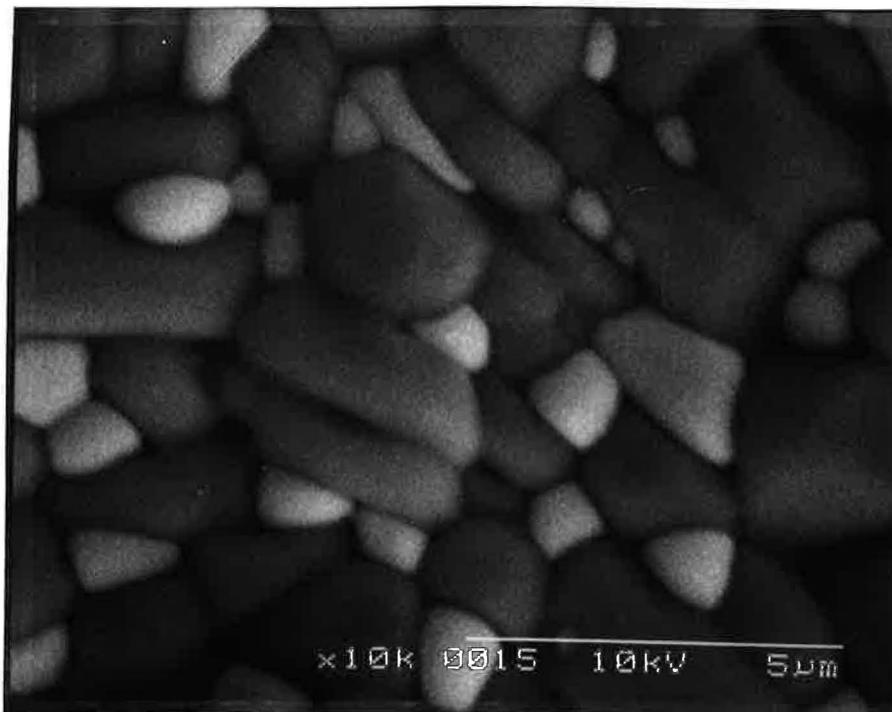
- les deux composites à 15% de zircone présentent presque la même résistance en flexion mais les pièces frittées obtenues à partir de microsphères ont une valeur plus élevée de K_{Ic} .

Afin de mieux comprendre les différents comportements des composites produits, nous les avons analysés au MEB, en utilisant l'image en électron rétrodiffusés (BSE - Back scattered electrons) (Figure VI - 26).

Cette analyse a été effectuée sur échantillons polis et dans lesquels les joints de grains ont été mis en évidence par



a



b

Figure VI -26 . Image au MEB en électrons retrodiffusés du composite alumine + 15% en poids de zirconie:
a) obtenu à partir de la poudre atomisée
b) obtenu à partir de microsphères

attaque thermique (15 minutes à 1500°C).

Dans tous les cas, on observe une bonne dispersion des grains de zircon dans la matrice d'alumine, ce qui confirme, par conséquent, que la préparation de ces composites par voie gel permet un contrôle efficace de l'homogénéité des produits.

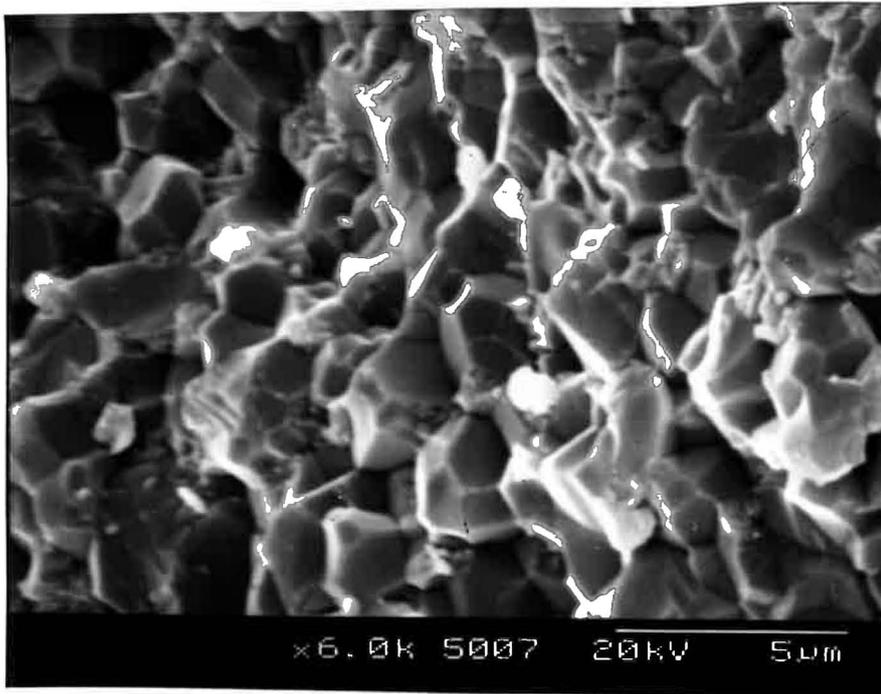
Toutefois les composites obtenus à partir de microsphères présentent une meilleure homogénéité microstructurale.

Dans les composites réalisés avec la poudre atomisée nous avons retrouvé de la zircon en position intragranulaire; au contraire dans les composites obtenus à partir de microsphères, presque tous les grains de zircon se trouvent en position intergranulaire.

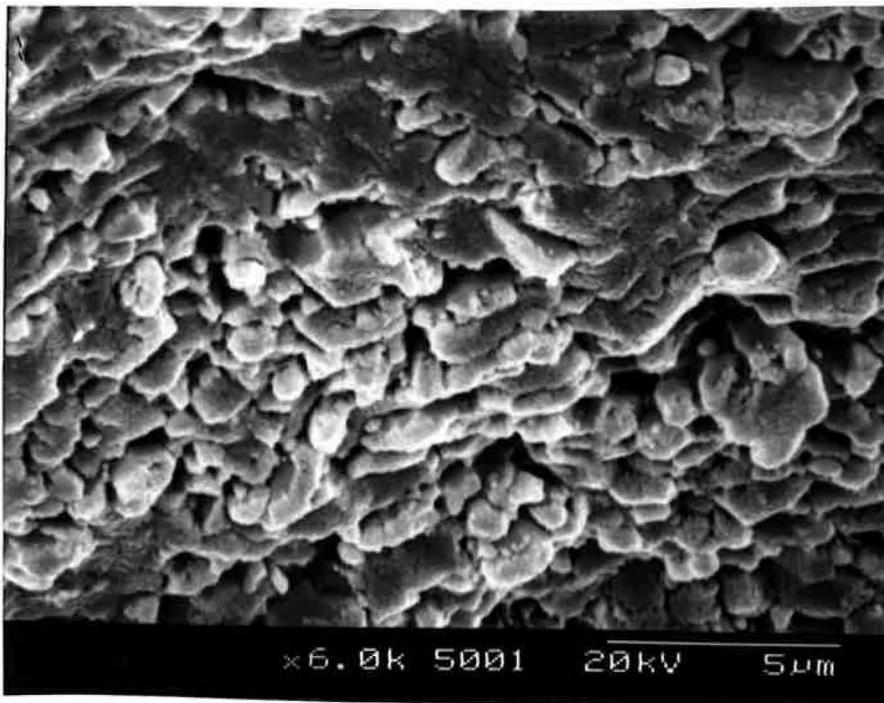
Afin de interpréter la valeur élevée de K_{IC} de l'échantillon à 15% en poids de ZrO_2 produit à partir de microsphères, nous avons observé au MEB les surfaces de rupture des barrettes, produites soit à partir de microsphères soit à partir de la poudre atomisée; ensuite, nous avons évalué la taille moyenne des grains des composites et nous avons effectué le dosage de la teneur de zircon monoclinique et tétragonale présente dans le deux types de composites, selon le protocole opératoire décrit dans la littérature (18,19).

L'observation au MEB de la surface de rupture a permis de mettre en évidence que l'échantillon provenant de microsphères présente toujours des zones ayant une rupture transgranulaire; au contraire, l'échantillon obtenu de la poudre atomisée présente une rupture intergranulaire (Figure VI -27).

Dans le composite obtenu de la poudre atomisée, la taille



a



b

Figure VI - 27 . Image au MEB de la surface de rupture de composite à 15 % en poids de zirconie:
a) obtenu à partir de la poudre atomisée
b) obtenu à partir de microsphères

moyenne des grains est environ 1.5 μm et pour la zircone est 0.5 μm ; dans le composite provenant de microsphères, le diamètre moyen des grains est toujours 1.5 μm et la taille de la zircone est environ 0.8 μm .

L'analyse par diffraction des Rayons X des composites a donné une teneur de 61% en zircone tétragonale dans l'échantillon obtenu à partir de microsphères contre 50% en ZrO_2 tétragonale pour le fritté issu de la poudre atomisée.

Des études récentes (20,21) ont mis en évidence que la ténacité augmente quand la rupture se produit d'une manière transgranulaire si la taille de grains est importante et qu'un bon compromis entre les teneurs de ZrO_2 tétragonale et monoclinique peut favoriser l'augmentation du K_{IC} .

Sur cette base on peut avancer l'hypothèse que la valeur de K_{IC} d'environ $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, obtenu sur l'échantillon à 15% de zircone produit à partir de microsphères, est une conséquence de sa microstructure (homogène, à rupture transgranulaire) et du rapport zircone tétragonale/monoclinique, qui évidemment dans ce cas atteint une valeur optimale.

BIBLIOGRAPHIE (Chapitre 6)

- (1) P. Orlans "Etude Physicochimique des oxydes de zirconium et du dispersoïde alumine-zircone" Thèse, E.N.S.M. St.Etienne (1987)
- (2) N. Claussen "Microstructural design of zirconia-toughened ceramics (ZTC)" Adv. in ceramics, vol.12, "Science and technology of zirconia II", p.325-351, The Amer.Ceram.Soc. Eds.(1984)
- (3) R. Stevens "Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics" Brit.Ceram. Soc.80, 81-85 (1981)
- (4) N. Claussen, J. Steeb, R.F. Pabst "Effect of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics", Ceram. Bull. 6, 559-562 (1977)
- (5) B. Yoldas, J. Amer.Ceram. Soc.65 (8), 387 (1982)
- (6) J.P. Bach "Elaboration et caracterisation de composites céramiques alumine-zircone préparés à partir de différents précurseurs", Thèse, E.N.S.M. St.Etienne (1988)
- (7) M.V. Mathieu "Contribution à l'étude des gels d'alumine désorganisée", Thèse Lyon (1956)
- (8) A.B. Carel, D.K. Cabbiness "Analysis of alumina by combined TG/X-ray diffraction", Ceram Bull 64 (5), 716 (1985)
- (9) P.A. Haas, S.D. Clinton "Preparation of thoria and mixed-oxide microspheres" I&EC Prod. Res. & Dev. 5 (3), 236-244 (1966)
- (10) P.A. Haas, S.D. Clinton, A.T. Kleinstenber "Preparation of urania and urania-zirconia microspheres by a sol-gel process" The Canadian Journal Chem. Engineering, 348 - 353 (Dec. 1966)
- (11) P.A. Haas, S.D. Clinton "Method for preparing oxide gel microspheres from sols" U.S. Patent 3,617,585 (1971)
- (12) P.A. Haas, F.G. Hitts, H. Beutler, Chem. Eng. Progr. Symp., vol.63, n° 80, p. 16-27 (1967)
- (13) R.B. Matthews, M.L. Swanson "Fabrication of large (Th,U)O₂ microspheres", Ceram. Bull. 58 (2), 223-227 (1979)
- (14) J.L. Woodhead, D.L. Segal "Sol-gel processes for the preparation of electrically conducting ceramic powders"

- Brit. Ceram. Proc. 36, 123-128 (1985)
- (15) B. E. Yoldas "Alumina sol preparation from alkoxides", Ceram. Bull. 54 (3), 289 (1975)
- (16) M.D. Sacks et al. in "Science of Ceramic Chemical Processing", p. 100, J. Wiley (1986)
- (17) E. Barringer, N. Jubb, B. Fegley, R.L. Pober, H.K. Bowen in "Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites", p.315, J. Wiley (1984)
- (18) R. Fillit, P. Homerin, J. Schafer, H. Bruyas, F. Thevenot "Quantitative XRD analysis of zirconia-toughened alumina ceramics" J. Mater. Sc. 22, 3566-3570 (1987)
- (19) M.I. Osendi, J. S. Moya, C.J. Serna, J. Soria "Metastability of tetragonal zirconia powders" J. Amer. Ceram. Soc. 68 (3), 135-139 (1985)
- (20) N. Claussen, R. Pabst, C.P. Lahmen "Influence of microstructure of Al₂O₃ and ZrO₂ on K_{IC}" Proc. Brit. Ceram. Soc. 25, 139 (1975)
- (21) M. Ruhle, N. Claussen, A.H. Heuer "Transformation and microcrack toughening as complementary processes in ZrO₂-toughened Al₂O₃" J. Amer. Ceram. Soc. 69 (3), 195 (1986)

CONCLUSIONS - CONCLUSIONI

Les expériences décrites dans ce mémoire confirment les avantages remarquables des méthodes d'élaboration de poudres céramiques à partir de gel, même pour des systèmes complexes tels que la zircone yttrée et le dispersoïde alumine-zircone. En effet il est possible d'obtenir une grande homogénéité des produits, de la composition chimique et parfois même de la morphologie des poudres.

Une meilleure homogénéité de la poudre permet d'obtenir des céramiques ayant des caractéristiques supérieures à celles préparées par les méthodes traditionnelles. En réduisant les fluctuations néfastes, caractéristiques des productions inhomogènes, on peut produire des céramiques possédant une fiabilité élevée. En ce qui concerne la zircone tétragonale polycristalline, les essais et les résultats présentés dans ce travail sont seulement la partie préliminaire d'une recherche plus étendue qui engagera des laboratoires européens dans les prochaines années. Nous avons montré que l'on peut réduire la teneur en Y_2O_3 nécessaire à stabiliser la zircone tétragonale, en utilisant deux procédés par voie gel.

La suite de la recherche qui prévoit la caractérisation mécanique des matériaux permettra de mettre en évidence les avantages de ces nouvelles techniques préparatives par rapport à la méthode traditionnelle de mélange des oxydes.

Pour l'alumine renforcée, la mise au point d'un nouveau procédé sol-gel et la réalisation d'une installation pilote

ont permis de contrôler la morphologie des poudres (forme, taille, distribution de taille) et par conséquent de préparer une poudre avec des caractéristiques très proches de l' "idéali-té".

Les bons résultats des essais mécaniques sur les pièces frittées laissent présager que le contrôle chimique et morphologique des poudres céramiques pourra apporter effectivement de remarquables améliorations dans la production des céramiques de haute technologie.

Néanmoins durant cette recherche certaines limites des méthodes par la voie gel ont été mises en évidence: il faut un contrôle strict du protocole opératoire pendant toutes les étapes du procédé afin d'obtenir des produits très reproductibles. Tout cela nécessitera une compétence et un soin remarquable lorsque l'on voudra transférer les essais de laboratoire au niveau de la production industrielle.

Toutefois, les avantages incontestables et le caractère pluridisciplinaire de ces techniques, qui concerne des domaines tels que la chimie, la science des céramique et le génie chimique, font de ces procédés un thème de recherche très intéressant et plein de promesses.

Le esperienze descritte hanno confermato i notevoli pregi delle tecniche via gel, quando queste siano applicate alla preparazione di polveri ceramiche, anche di sistemi compositi, quali $ZrO_2 - Y_2O_3$ e $Al_2O_3 - ZrO_2$: con queste metodiche é infatti possibile pervenire ad un ottimo controllo

dell'omogeneità dei prodotti, della composizione chimica e talora anche della geometria delle polveri.

La migliore omogeneità della polvere permette di ottenere prodotti di prestazioni in genere migliori rispetto a quelli ottenuti con tecniche di elaborazione più tradizionali e può portare ad una maggiore affidabilità del prodotto ceramico, riducendo la dannosissima varianza di prestazioni da punto a punto, tipica delle produzioni disomogenee.

Nel caso della zirconia tetragonale policristallina, sebbene il lavoro presentato non sia che una piccola parte esplorativa di una più ampia ricerca che impegnerà laboratori italiani e francesi per i prossimi anni, si è verificata la possibilità di ridurre il tenore comunemente utilizzato di Y_2O_3 , necessario alla stabilizzazione delle zirconia tetragonale, applicando due preparazioni via gel.

Il proseguimento della ricerca, che prevede la caratterizzazione meccanica di questi materiali, potrà meglio chiarire fino a che punto queste nuove tecniche preparative rappresentino un vantaggio rispetto al tradizionale miscelamento degli ossidi.

Nel caso dell'allumina tenacizzata, l'elaborazione di un nuovo procedimento sol-gel e la realizzazione di un impianto pilota hanno permesso di controllare anche la geometria delle polveri (forma, dimensione, distribuzione granulometrica) e di pervenire quindi ad una polvere di caratteristiche tendenti all'idealità.

I buoni risultati meccanici ottenuti sui sinterizzati

corrispondenti ci inducono a ritenere che il controllo chimico e morfologico delle polveri ceramiche potrà effettivamente apportare notevoli miglioramenti nel settore dei ceramici di alta tecnologia.

Ciò nonostante, il percorso di questa tesi ha messo in luce alcuni limiti delle metodologie via gel, che necessitano di un rigido controllo delle modalità operative, in ogni tappa del processo per il raggiungimento di prodotti altamente riproducibili.

Questo comporterà una notevole sensibilità ed attenzione al momento in cui si vorrà traslare l'esperienza laboratoriale in un'ottica di produzione industriale.

Tuttavia, gli innegabili pregi e la grande interdisciplinarietà di queste tecniche che coinvolgono aspetti chimici, ceramici ed ingegneristici, fanno dei processi via gel un settore di ricerca fortemente interessante e promettente.

