

! ! ! ! ! ! ! ! ! ! ! ! ! ! ! !

**THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE**

Discipline : SCIENCES DES MATERIAUX

présentée et soutenue publiquement

par

**Thibaut MICHALET**

**ELABORATION PAR FRITTAGE-REACTION DE CERAMIQUES  
EN ALUMINE ET EN MULLITE**

---

Directeur de thèse : Jacques CRAMPON

---

**JURY**

M. J. CRAMPON	
M. P. DESCAMPS	Rapporteur
M. R. DUCLOS	
M. G FANTOZZI	
M. J. LUYTEN	Rapporteur
M. M. PARIER	



SCD LILLE 1



D 030 183936 4

10/12/99

INTRODUCTION	1
--------------	---

## CHAPITRE I : Composites oxyde/oxyde, vers une matrice dense

<i>I.1. LES COMPOSITES OXYDE/OXYDE</i>	4
I.1.1. Introduction	4
I.1.2. Le renfort	4
I.1.3. La matrice	5
<i>I.2. LES PROCEDES CLASSIQUES D'ELABORATION</i>	9
I.2.1. Infiltration de poudres dans une préforme	9
I.2.1.1. Principe	9
I.2.1.2. Conclusion	10
I.2.2. La voie sol-gel	11
I.2.2.1. Principe	11
I.2.2.2. Application aux composites	12
I.2.2.3. Conclusion	13
I.2.3. L'infiltration chimique en phase vapeur	13
I.2.4. Le procédé DIMOX™	14
I.2.4.1. Principe général	14
I.2.4.2. Mécanismes d'oxydation de l'aluminium	15
I.2.4.3. Applications et limitations du procédé DIMOX™	17
I.2.4.4. Conclusion	18
<i>I.3. CONSTAT ET POSITION DU PROBLEME</i>	18
<i>I.4. VERS UNE MATRICE DENSE SANS RETRAIT</i>	19
I.4.1. Le frittage-réaction de poudres métalliques et céramiques	19
I.4.1.1. Principe général	19
I.4.1.2. Le potentiel : densification sans retrait	21
I.4.1.3. Les mécanismes d'oxydation de l'aluminium	23
I.4.1.4. Applications et conclusion	29
I.4.2. Les polymères chargés	33
I.4.2.1. Les polymères organométalliques	33
I.4.2.2. Les polymères chargés	36
I.4.2.3. Conclusion	42

## CHAPITRE II : Procédés d'élaboration et moyens de caractérisation

<i>II.1. ELABORATION DES MONOLITHES</i>	44
II.1.1. Alumine par frittage-réaction	44
II.1.1.1. Mélange des poudres	44
II.1.1.2. Mise en forme	44
II.1.2. Mullite par frittage-réaction	45

## Sommaire

II.1.3. Mullite par la voie des polymères chargés	45
II.1.3.1. Mélange des poudres	45
II.1.3.2. Mise en forme	46
II.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	46
II.2.1. Analyses thermiques	47
II.2.1.1. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle	47
II.2.1.2. Dilatométrie	47
II.2.2. Détermination des structures cristallines par diffraction des rayons X (RX)	48
II.2.3. Densité et porosité	48
II.2.3.1. Pycnométrie hélium	49
II.2.3.2. Porosimétrie à l'eau	49
II.2.3.3. Porosimétrie mercure	50
II.2.4. Granulométrie et surface spécifique	51
II.2.4.1. Granulométrie	51
II.2.4.2. Surface spécifique	51
II.2.5. Analyses microstructurales	52
II.2.5.1. Microscopie électronique à balayage	52
II.2.5.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	53
II.2.6. Analyses chimiques	53
II.2.7. Mesure de la résistance à la rupture en flexion	54

## CHAPITRE III : Frittage-réaction de l'alumine

III.1. INTRODUCTION : PARAMETRES DE L'ETUDE	55
III.2. CHOIX DES POUDRES	56
III.2.1. Poudre d'aluminium	57
III.2.2. Poudre d'alumine	58
III.3. ETUDE PRELIMINAIRE DU COMPORTEMENT A L'OXYDATION	60
III.3.1. Bases thermodynamiques de l'oxydation sous air	60
III.3.2. Oxydation de la poudre d'aluminium seule	62
III.3.3. Mélanges Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68
III.3.3.1. Mélange des poudres	69
III.3.3.2. Echantillons pressés à froid	74
III.4. DENSIFICATION	86
III.4.1. Introduction	86
III.4.2. Apport d'un activateur de frittage, MgO	86
III.4.2.1. Le rôle de la magnésie	86
III.4.2.2. Les étapes de la densification de RBAO	87
III.4.2.3. Influence de la température et de MgO	91
III.4.3. Comparaison du frittage de RBAO et de l'alumine seule (NRBAO)	94
III.4.3.1. Introduction	94

## Sommaire

---

III.4.3.2. Méthode expérimentale de comparaison des cinétiques de frittage	94
III.4.3.3. Résultats	100
III.4.3.4. Discussion	102
III.4.4. Conclusions et perspectives pour RBAO	108
CHAPITRE IV : Synthèse de la mullite par la voie des polymères chargés	
IV.1. LA MULLITE	111
IV.2. LE FRITTAGE-REACTION APPLIQUE A LA MULLITE (RBM)	113
IV.2.1. Choix des constituants	113
IV.2.1.1. Introduction	113
IV.2.1.2. La nuance étudiée	114
IV.2.2. Conversion en silice et réaction de mullitisation	115
IV.2.2.1. Nécessité d'un broyage	115
IV.2.2.2. Oxydation du silicium	116
IV.2.2.3. Apparition et évolution des phases cristallines en fonction de la température, pour un mélange Si/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> broyé	118
IV.2.3. Les étapes de la densification	121
IV.2.4. Conclusion	125
IV.3. LA MULLITE PAR LA VOIE DES POLYMERES CHARGES	126
IV.3.1. Introduction	126
IV.3.2. Sélection d'un polymère précurseur de silice	127
IV.3.2.1. Les critères du choix	127
IV.3.2.2. Dégradation thermique des polymères	128
IV.3.2.3. Conclusion	133
IV.3.3. Influence de la nature de la charge sur la mullitisation	133
IV.3.3.1. Les nuances étudiées	133
IV.3.3.2. Caractérisation thermique	135
IV.3.3.3. Evolution des phases cristallines : mullitisation	142
IV.3.3.4. Densification des échantillons et microstructure	148
IV.3.4. Conclusion	164
CONCLUSION	165
Références Bibliographiques	169

**INTRODUCTION**

Les céramiques dites " techniques " se retrouvent dans de nombreux domaines d'application en raison des diverses propriétés qu'elles présentent : électriques, magnétiques, optiques, thermiques et thermomécaniques. Leur utilisation dans le domaine aéronautique et spatial (pièces de moteurs d'aéronefs ou de fusées) découle d'un besoin de plus en plus marqué en matériaux légers et résistants aux hautes températures et aux conditions extrêmes (corrosion, oxydation...). Les superalliages à base de titane, nickel ou cobalt présentent de bonnes propriétés mécaniques mais leurs applications restent limitées à des températures de fonctionnement de l'ordre de 1050°C, car au-delà leur utilisation nécessite des systèmes de refroidissement et des protections thermiques. Par leur réfractarité, leur faible densité et leur inertie chimique, les céramiques ont donc tout naturellement trouvé leur place dans ce secteur de l'industrie.

Cependant, si des caractéristiques telles qu'une haute rigidité et une résistance au fluage élevée sont courantes pour les céramiques, celles-ci se distinguent en revanche par le caractère fragile et non prévisible de leur rupture, et une faible ténacité liés à la nature ionique et covalente de leurs liaisons. Afin de remédier à ces inconvénients, les composites à matrice céramique (CMC), fondés sur l'association d'un renfort fibreux et d'une matrice de même nature ou non, ont fait leur apparition dès le début des années 80 avec la commercialisation des premières fibres de carbure de silicium (SiC). Les études ont d'abord concerné essentiellement les composites pour des applications militaires ou spatiales. Elaborés principalement à partir de carbures ou de nitrures de silicium, ces composites résistent à des températures très élevées ( $T > 1400^{\circ}\text{C}$ ) mais sur de courtes durées (<100 heures), en raison de l'oxydation de l'interphase de carbone qu'il est nécessaire d'introduire entre les fibres et la matrice pour leur conférer leur caractère non-fragile.

La baisse des crédits militaires et l'atténuation de la compétition spatiale cette dernière décennie a conduit à une réorientation des recherches vers des applications civiles (turbines civiles, industrie de la production d'énergie...). Cela ne se conçoit qu'avec une augmentation de la durée de vie des matériaux, typiquement supérieure à 10000 heures. A cette contrainte économique s'ajoutent des normes de protection de l'environnement de plus en plus exigeantes, visant à diminuer les émissions polluantes

(CO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub>). L'application de ces réglementations conduit à un accroissement important des températures de fonctionnement des moteurs ce qui nécessite l'utilisation de matériaux résistants à haute température et en atmosphère oxydante et/ou corrosive. Ces facteurs économiques et environnementaux se traduisent actuellement par l'émergence d'une nouvelle classe de CMC : les composites oxyde/oxyde.

Dans le domaine des matrices oxydes, qui sont les plus adaptées pour résister à l'atmosphère corrosive des turbines aéronautiques en raison de leur excellente stabilité chimique, les précédents travaux de l'Onera [1,2] ont surtout été axés sur l'utilisation de précurseurs organométalliques (voie sol-gel), en association avec des poudres submicroniques, pour élaborer des matrices alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou mullite (2SiO<sub>2</sub>-3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Il a été ainsi possible d'améliorer la densification des architectures fibreuses tout en limitant le phénomène de retrait inhérent au frittage des poudres qui conduit naturellement à la fissuration des matrices. Toutefois, l'industrialisation de ces nouveaux matériaux est actuellement freinée par un coût global d'élaboration élevé. En effet, les procédés utilisés nécessitent plusieurs cycles de densification pour obtenir des propriétés mécaniques acceptables et le prix des précurseurs est élevé.

L'objectif principal de notre recherche, qui s'inscrit dans un cadre général de développement de composites « bas coûts », est donc d'étudier la faisabilité d'une matrice oxyde (alumine ou mullite) nécessitant peu d'étape d'élaboration, présentant peu ou pas de retrait de frittage, tout en essayant de limiter les températures de densification afin de respecter la thermostabilité des fibres oxydes.

Pour cela, nous nous sommes intéressés à un nouveau procédé fondé sur l'oxydation contrôlée de poudres métalliques associées à des poudres céramiques [3]. L'intérêt de cette technique de frittage-réaction réside dans la possibilité d'obtenir une matrice à moindre coût, avec un faible retrait du fait que l'on peut ajuster la proportion de poudres céramiques et métalliques pour que l'oxydation du métal compense le retrait de frittage du mélange. Une autre alternative consiste à utiliser des polymères organosiliciés chargés en poudres métalliques pour développer des matrices avec peu de retrait [4], l'avantage de cette méthode étant la possibilité de réaliser des pièces de formes complexes en utilisant des moyens de mise en forme propres aux composites à matrice organique (moulage, injection).

Dans le chapitre introductif, après un bref aperçu des avantages et inconvénients de différentes techniques d'élaboration des composites à matrice céramique, applicables aux oxydes, nous présentons une technique récente de synthèse d'alumine et de mullite par frittage-réaction (reaction-bonding). Nous abordons par ailleurs la voie des polymères chargés dont l'application à la mullite est l'objectif principal de cette étude.

Les techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours de l'étude sont explicitées dans le chapitre 2.

Dans la troisième partie, nous nous intéressons à la synthèse de monolithes d'alumine par oxydation de mélanges de poudres d'aluminium et d'alumine. Après avoir défini une composition adaptée à nos conditions d'élaboration, nous étudions l'influence d'un activateur de frittage sur les cinétiques de densification de nos échantillons, et nous les comparons à celles d'alumines classiques.

La dernière partie du manuscrit est consacrée à l'élaboration de monolithes de mullite présentant de faibles retraits de frittage. Dans un premier temps, nous considérons le frittage-réaction de mélanges silicium/alumine, puis nous utilisons les acquis sur l'alumine synthétisée précédemment pour élaborer de la mullite par la voie des polymères chargés. Nous étudions en détail l'influence de la nature de la charge sur la formation de la mullite et sur la densification.

Enfin, en conclusion, nous verrons quelles sont les perspectives envisagées pour les matériaux développés au cours de cette étude.

# CHAPITRE I

## COMPOSITES OXYDE/OXYDE, VERS UNE MATRICE DENSE

- I.1. LES COMPOSITES OXYDE/OXYDE
- I.2. LES PROCEDES CLASSIQUES D'ELABORATION
- I.3. CONSTAT ET POSITION DU PROBLEME
- I.4. VERS UNE MATRICE DENSE SANS RETRAIT

Dans ce chapitre introductif nous faisons le point, dans un premier temps, sur les procédés d'élaboration actuels des composites à matrice céramique. Dans un deuxième temps, après avoir montré les limites d'une transposition directe de ces méthodes à la réalisation de composites à matrice oxyde, en raison de la difficulté à densifier cette dernière sans dommages pour le renfort, nous présentons les deux nouvelles voies d'élaboration de matrices alumine et mullite qui semblent prometteuses pour la réalisation de composites.

### **I.1. LES COMPOSITES OXYDE/OXYDE**

#### **I.1.1. Introduction**

Le comportement fragile des céramiques monolithiques nécessite habituellement l'adjonction d'un renfort fibreux pour des applications thermosturales. Le renfort accroît les propriétés mécaniques tandis que la matrice assure la continuité du matériau tout en permettant, d'un point de vue mécanique, le transfert de charge d'une fibre à l'autre [5]. Dans des conditions d'utilisation sévères, à température supérieure à 1200°C en atmosphère oxydante et dans l'optique d'une utilisation de longue durée, les choix de la matrice et du renfort sont limités aux oxydes en raison principalement de leur stabilité chimique (i.e. résistance à l'oxydation). Les propriétés physico-chimiques des fibres et de la matrice, les interfaces fibre-matrice, et le choix d'un procédé d'élaboration sont les critères dont vont dépendre les caractéristiques mécaniques finales du composite. Les paragraphes qui suivent résument les contraintes liées à l'élaboration des composites oxyde/oxyde et notamment à l'incorporation de la matrice au sein des fibres.

#### **I.1.2. Le renfort**

Les composites à renfort de type « particule » ont rapidement été écartés des applications thermosturales en raison de leurs faibles valeurs de contrainte à rupture et de ténacité et ce, malgré une très bonne résistance aux chocs thermiques [6]. Les études se sont donc très rapidement orientées vers les céramiques renforcées par des fibres longues se présentant sous formes de tissages multidirectionnels (2D, 3D, nD). En effet les composites unidirectionnels, hormis comme « cas d'école », ne présentent pas un grand

intérêt comme matériaux de structure dans la mesure où leur comportement est fragile dans la direction perpendiculaire au renfort. Cependant à l'heure actuelle, en ce qui concerne les composites oxyde/oxyde, en l'absence de fibre polycristalline présentant une bonne stabilité chimique à 1300-1400°C ainsi qu'une bonne résistance au fluage, de nombreux travaux sont réalisés à partir de renforts unidirectionnels de fibres d'alumine monocristallines Saphikon afin de valider des concepts d'interphase carbone et zirconie [7].

Les critères de sélection habituels du renfort restent cependant valables et peuvent alors se résumer par [6,8]:

- fibres longues continues et de petit diamètre ( $\phi < 20 \mu\text{m}$ ) pour pouvoir être tissées,
- module d'élasticité (E) et contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) élevés,
- résistance au fluage à haute température ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ),
- stabilité chimique en atmosphère oxydante et/ou corrosive,
- coefficient de dilatation thermique proche de celui de la matrice.

Les fibres oxydes commerciales répondant à ces exigences ne sont pas nombreuses. Il s'agit en majorité de fibres d'alumine ou appartenant au système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Ces fibres, amorphes ou nanocristallines, qui dérivent pour la plupart de précurseurs organométalliques, sont très homogènes d'où leurs exceptionnelles propriétés mécaniques. Le tableau I.1-1 rassemble les caractéristiques de quelques fibres oxyde disponibles [9,10], celles soulignées étant susceptibles de convenir à des applications haute température ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ) pour de longues durées.

### **I.1.3. La matrice**

Le choix de la matrice ne se fait pas indépendamment de celui de la fibre. La matrice doit en effet répondre aux mêmes critères de sélection que ceux adoptés pour le renfort et qui sont fonction des températures de service visées. Entre autres critères énumérés précédemment, le coefficient de dilatation thermique doit être le plus proche possible de celui de la fibre. En effet, un écart trop important de cette caractéristique entre les deux constituants du composite peut induire un tel niveau de contraintes résiduelles après élaboration, que la matrice se fissure irrémédiablement. L'alumine et la mullite, qui possèdent toutes deux un coefficient de dilatation semblable à celui des fibres retenues

pour les applications visées, sont donc potentiellement les deux meilleures matrices envisageables. De plus la mullite présente de meilleures caractéristiques diélectriques que l'alumine [11,12] (tableau I.1-2) ainsi qu'une résistance aux chocs thermiques supérieure, ce qui en fait une matrice idéale pour des applications de type radôme.

Désignation	SiO <sub>2</sub>	Almax	FP (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α)	PRD166 (8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2 ZrO <sub>2</sub> )	Sumica (8.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1.5 SiO <sub>2</sub> )	Nextel 440 (70% (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,28%SiO <sub>2</sub> ,2%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %masse	Nextel 720 (85%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α, 15% SiO <sub>2</sub> ) %masse
Fabricant	Quartz et silice	Mitsui Mining	Dupont de Nemours		Sumitomo	3M	
Microstructure / composition	SiO <sub>2</sub> amorphe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α polycristalline	> 99% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α avec 15-20% vol ZrO <sub>2</sub> t	mullite amorphe + orthorhombique + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -γ	mullite + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -γ + SiO <sub>2</sub> amorphe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α + mullite
φ fibre, μm	---	10	18	18	17	10/12	12
α, 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>	5	8,5	8,3	9,0	8,8	5	6
densité, ρ	2,2	3,6	3,9	4,2	3,2	3,05	3,4
T <sub>fusion</sub> , °C	1720	~2000	~2000	~2000	1850	1850	---
Contrainte à rupture σ <sub>r</sub> à T° ambiante, MPa	600	1200	1400	2100	1800	2000	2100
Module d'Young E à T° ambiante, GPa	75	300-350	380	380	210-250	190-220	260
T° de service max sous air, °C	1200	1250	1300	1400	1250	1200-1400	1200-1400

Tableau I.1-1 :Caractéristiques de fibres oxydes commerciales d'après [9,10]

	$\rho$	$\alpha$ $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	E GPa	$\sigma_r$ (traction) MPa	$T_f$ $^\circ\text{C}$	Caractéristiques diélectriques		Conductivité thermique $\text{W m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Réf.
						$\epsilon'$	$\epsilon''$		
Alumine	3,98	7,6	400	350	~2050	9,8-10	#10 <sup>-3</sup>	20	[11]
Mullite	3,17	5,6	220	270	~1850	7-7,8	<10 <sup>-3</sup>	4,9	[12]

Tableau I.1-2 : Caractéristiques de l'alumine et de la mullite

Remarque : ces données ( $\sigma_r$ , E) peuvent être variables selon les auteurs et dépendent essentiellement de facteurs tels que la taille des grains, l'historique de la poudre, le moyen d'élaboration etc.. Les valeurs indiquées sont celles les plus couramment citées.

A partir de ces fibres et matrices, l'objectif sera donc de réaliser un composite présentant une porosité résiduelle minimale dans la mesure ou celle-ci influence de façon importante les performances mécaniques. Cette élaboration devra aussi dans la mesure du possible respecter la thermostabilité des fibres afin d'éviter une dégradation importante des propriétés mécaniques.

L'introduction de la matrice dans la préforme fibreuse ainsi que sa densification reste donc des étapes primordiales qui ont fait l'objet de nombreux travaux. Des procédés variés ont été développés ces vingt dernières années mais tous ne sont pas adaptables aux composites « tout oxyde ».

Du choix de l'architecture du renfort dépendent les propriétés mécaniques du composite [13] mais aussi les moyens d'élaboration. Ce sont en effet ces architectures complexes (2D, 3D, nD) qui posent un certain nombre de difficultés lors de la fabrication du composite. Dans la plupart des cas la matrice est mise en place après le renfort ce qui nécessite le recourt à des techniques adaptées à chaque type de renfort. Le tableau I.1-3 rassemble quelques solutions envisageables dans le cas des oxyde/oxyde et actuellement utilisées pour d'autres systèmes céramiques [14].

Procédé d'élaboration	Type de renfort	Porosité résiduelle	Type de matrice envisageable
Frittage sous charge	1D, 2D	<2%	SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Infiltration de poudre puis frittage naturel	1D, 2D 3D, nD	30%	oxydes, SiC
Infiltration de poudre et densification via une phase visqueuse	2D	<2%	verres, vitrocéramiques
CVI	2D, 3D, nD	15-30%	carbures, borures, nitrures et oxydes
Réaction gaz-métal (DIMOX)	2D, 3D, nD	<5%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN, TiN ZrN
Injection puis pyrolyse de polymères précurseurs de céramiques	2D, 3D, nD	15-30%	Si <sub>x</sub> C <sub>y</sub> , Si <sub>x</sub> C <sub>y</sub> N <sub>z</sub> , Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> , Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> C <sub>z</sub>
Sol-Gel classique	1D, 2D, 3D, nD	20-30%	oxydes

Tableau I.1-3 : Procédé de mise en oeuvre selon la matrice et l'architecture du renfort d'après [14]

## 1.2. LES PROCEDES CLASSIQUES D'ELABORATION

### 1.2.1. Infiltration de poudres dans une préforme

#### 1.2.1.1.Principe

La méthode la plus classique d'incorporation de la matrice au sein d'un renfort à architecture complexe (3D et nD) est directement inspirée du coulage en barbotine de céramiques monolithiques. Il s'agit d'infiltrer la poudre d'oxyde, initialement en suspension dans un liquide, à travers le substrat fibreux. La barbotine est introduite sur la face supérieure du renfort placé dans un moule (figure 1.2.1). En appliquant une pression sur la barbotine et en réalisant un pompage au niveau de la face inférieure du substrat, on crée un différentiel de pression qui accélère l'écoulement. Cette méthode a été appliquée avec succès à des composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15] et reste d'actualité pour bon nombre de composites à matrice céramique [16-18].

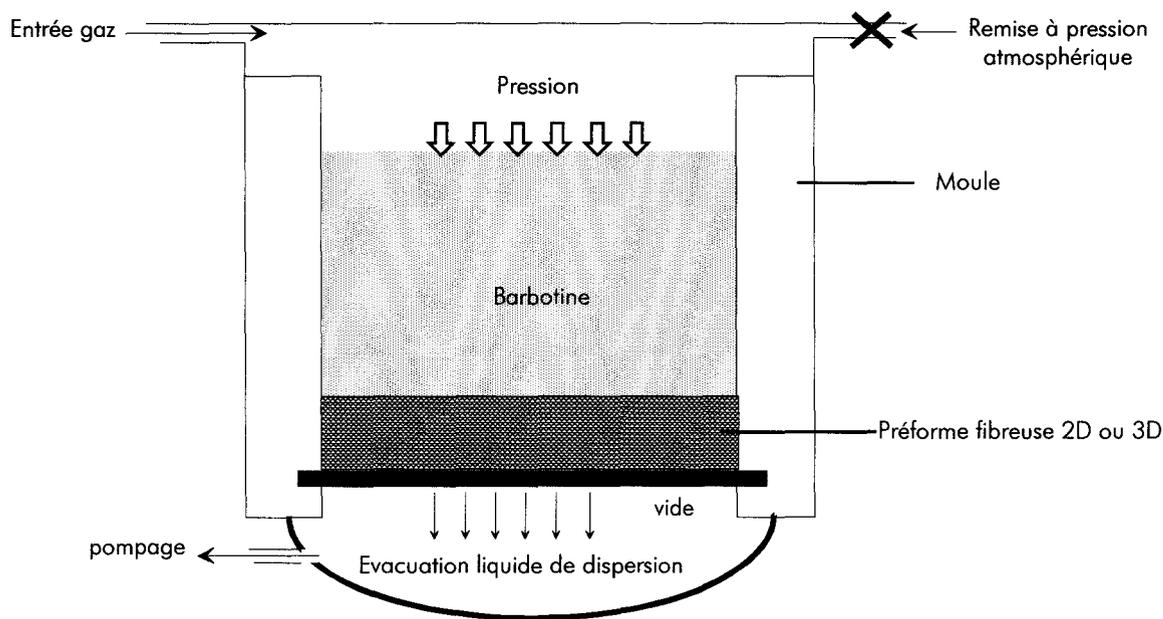


Figure I.2.1 : Schéma du principe de l'infiltration d'une barbotine dans une préforme

Ce procédé, très simple dans son principe, nécessite cependant que la granulométrie de la poudre à infiltrer soit compatible avec le réseau fibreux ce qui implique typiquement une poudre de diamètre  $\leq 1 \mu\text{m}$ . La viscosité, la concentration de poudre dans la barbotine ainsi que la stabilité de la suspension sont aussi des paramètres majeurs dont dépend le succès de l'infiltration [15,19].

Dans tous les cas de figure rencontrés cette méthode ne permet pas d'obtenir des composites présentant moins de 45-50% de porosité après infiltration (i.e. densité à vert de la matrice  $\sim 50\%$  de sa densité théorique).

Une fois infiltrée, la poudre est frittée afin de consolider et densifier la matrice. Ce processus de densification par frittage est réalisé à une température de l'ordre de 70% de la température de fusion du composé, ce qui nécessite pour les oxydes habituels (alumine, mullite, magnésie...) des températures supérieures à  $1400^\circ\text{C}$ . D'autre part le frittage s'accompagne d'un retrait important de la matrice ce qui peut provoquer sa fissuration.

### 1.2.1.2. Conclusion

L'intérêt de cette méthode réside dans sa facilité de mise en œuvre et son adaptabilité à de nombreux systèmes composites. Cependant, le risque de fissuration de la matrice, lié au retrait de densification, nécessite d'apporter quelques modifications au

procédé. Nous allons voir par la suite quelles méthodes sont actuellement utilisées ou envisagées pour limiter le retrait tout en densifiant la matrice.

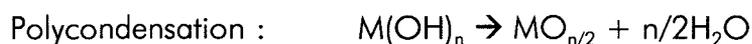
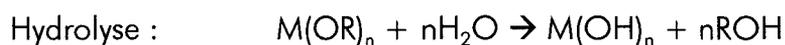
### 1.2.2. La voie sol-gel

La diversité des produits obtenus par les techniques sol-gel (poudres, fibres, revêtements, membranes etc.) explique l'engouement pour ce procédé au cours de ces quinze dernières années. Dans le cas des poudres obtenues par la voie sol-gel, leur grande homogénéité alliée à une taille de particule  $<0,1 \mu\text{m}$  (alumine, surface spécifique :  $100\text{-}300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) permet d'abaisser la température de frittage de quelques centaines de degrés ce qui les rend très attractives pour des applications composites.

#### 1.2.2.1.Principe

La voie sol-gel fait intervenir une étape comprenant un sol, qui est une suspension stable de particules colloïdales ( $\phi=2 \text{ nm}$  à  $0,2 \mu\text{m}$ ) et une étape avec un gel, qui est un milieu biphasé, composé d'un réseau solide interconnecté expansé au travers d'un liquide. On peut distinguer deux types de gel selon la nature du réseau. Le gel est « colloïdal » s'il est constitué de particules colloïdales (naturelles ou issues d'une synthèse) ou « polymérique » s'il est constitué de macromolécules créées par polymérisation in-situ (figure 1.2.2).

Dans le cas des oxydes, c'est la voie polymérique qui intervient à travers un processus d'hydrolyse-polycondensation d'alcoolates métalliques. La formule chimique de ces derniers peut s'écrire de façon générale  $M(\text{OR})_n$  où M est un élément métallique et R un groupement organique saturé ou non. La gélification, qui correspond au passage du sol au gel par augmentation de la viscosité, est le résultat de deux étapes, une hydrolyse suivie d'une polycondensation schématisées comme suit :



Cette réaction est en fait incomplète et conduit à un gel de formule voisine de  $\text{MO}_{n/2-x}(\text{OH})_x\text{mH}_2\text{O}$  [20]. Le séchage du gel par élimination des solvants, puis un traitement thermique sous atmosphère contrôlée conduit à l'oxyde recherché à des températures très inférieures à celles rencontrées lors de synthèses par voie solide (cas de la mullite).

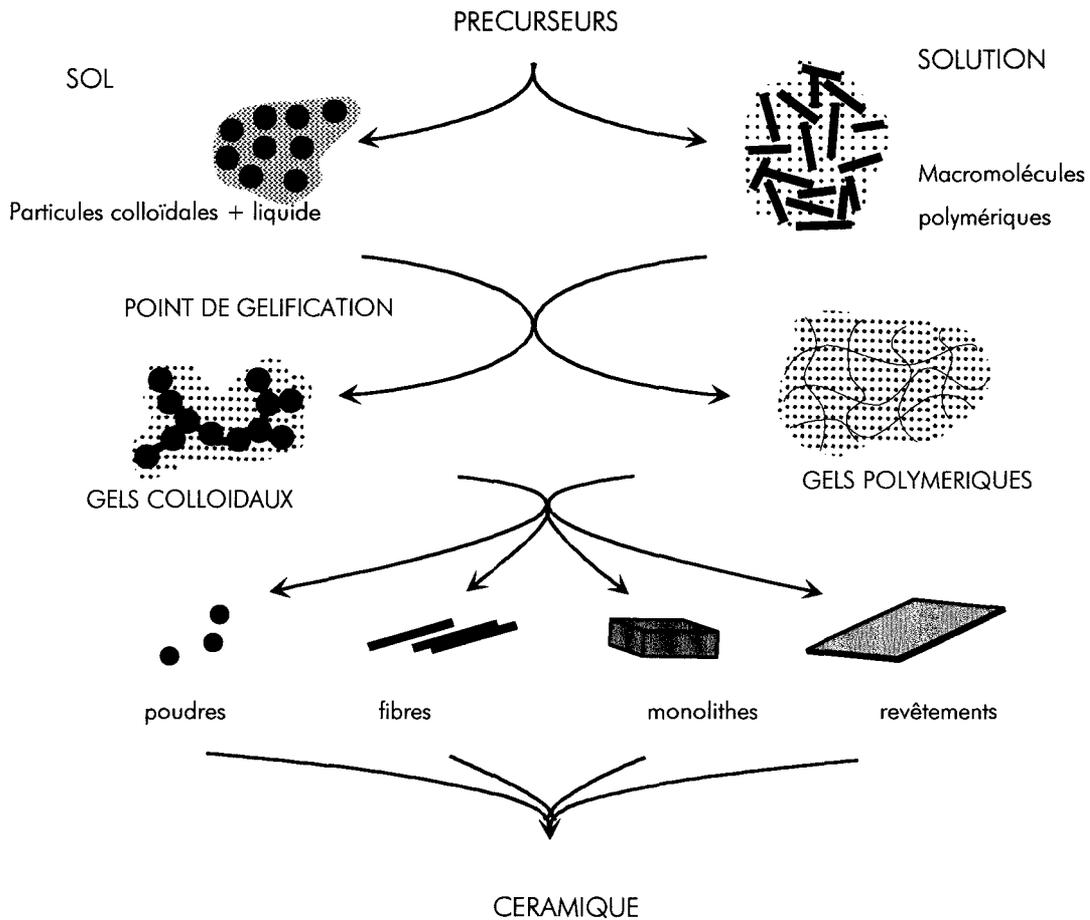


Figure 1.2.2 : Schéma simplifié de la voie sol-gel et ses applications [21]

### 1.2.2.2. Application aux composites

Si la voie sol-gel permet d'obtenir facilement les matrices souhaitées (alumine, mullite...) en partant d'alcoolates métalliques liquides facilement injectables dans une préforme fibreuse, en revanche, elle présente un inconvénient majeur qui l'empêche d'être utilisée seule pour constituer une matrice au sein du renfort, à savoir : un fort retrait au frittage qui peut être de 30 à 50% en volume, accompagné d'un rendement massique de conversion en céramique faible.

Afin d'éviter de trop nombreux cycles d'injection, gélification, pyrolyse du précurseur organométallique, l'Onera a développé de nouveaux procédés d'élaboration par voie sol-gel.

Le premier de ces procédés [16], appliqué aux composites C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est dérivé de la méthode décrite dans le paragraphe 2.1. Il s'agit d'infiltrer dans un premier temps la préforme 3D (NOVOLTEX®) avec une poudre d'alumine-α puis de traiter thermiquement l'ensemble à une température permettant simplement la consolidation de la matrice

(frittage sans retrait). Ensuite le butylate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ), précurseur d'alumine est infiltré sous forme liquide, gélifié *in-situ* puis pyrolysé. En répétant 6 à 8 fois cette post-infiltration le taux de porosité est ramené à 20% environ.

Le deuxième procédé [8] fait appel au frittage sous charge, très utilisé pour les vitrocéramiques. La première étape consiste à infiltrer le renfort d'un précurseur organométallique (alcoolate métallique) qui est ensuite gélifié *in-situ* par hydrolyse lente. Dans une seconde étape une poudre oxyde, préparée par hydrolyse-polycondensation rapide d'alcoolate, est infiltrée à son tour dans l'architecture fibreuse. La densification de l'ensemble est réalisée par frittage sous charge. Le premier alcoolate sélectionné est choisi de manière à former un oxyde à bas point de fusion afin de faciliter la densification par écoulement visqueux lors du pressage. Ce procédé a été notamment appliqué à des composites SiC/Mullite 2D.

### 1.2.2.3. Conclusion

La voie sol-gel permet d'obtenir des composites à matrice oxyde à des températures inférieures à la limite de stabilité de la plupart des fibres cependant elle reste encore freinée dans son développement par le prix très élevé des précurseurs et le faible rendement de conversion en céramique.

D'autre part, les précurseurs utilisés peuvent parfois être très facilement hydrolysables et rendre leur utilisation plus délicate (manipulation en boîte à gants).

### 1.2.3. L'infiltration chimique en phase vapeur

L'infiltration chimique en phase vapeur ou CVI (Chemical Vapor Infiltration) est directement issue des techniques de dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) et doit son essor au développement important des composites à matrice SiC. La CVD est un processus où la matrice (dépôt) se forme par réaction chimique entre un substrat et une phase gazeuse. Les conditions de dépôt de la CVI (pression faible) permettent, à l'inverse de la CVD, d'infiltrer des textures fibreuses et donc de combler le réseau poreux de façon homogène [14]. Une CVI à gradient de pression et/ou gradient de température (figure 1.2.3) a été développée par le laboratoire national de Oak Ridge [22] et a permis de diminuer considérablement les temps d'infiltration. La CVI basse pression reste actuellement la plus utilisée industriellement, notamment à la SEP (Société Européenne de Propulsion) avec les composites C/C, C/SiC, SiC/SiC [23].

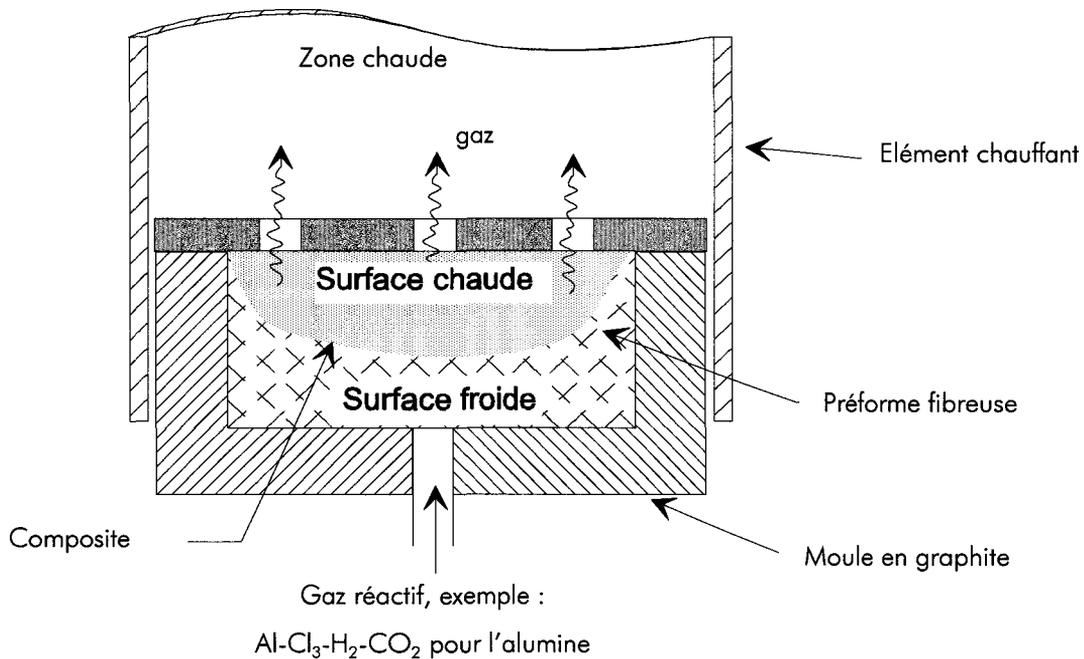


Figure I.2.3 : Infiltration chimique en phase vapeur (cas de la CVI forcée) [14]

Cette méthode est utilisée pour des matrices oxydes, alumine ou zircone, à partir des gaz réactifs respectifs  $\text{Al-Cl}_3\text{-H}_2\text{-CO}_2$  et  $\text{ZrCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ .

S'il est possible d'élaborer des composites à renforts multidirectionnels à des températures comprises entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ , le taux de porosité demeure encore très important (15 à 30%) [14] et les temps d'élaboration très longs (1 à 2 semaines) en font un procédé coûteux.

#### 1.2.4. Le procédé DIMOX™

Parallèlement à ces deux dernières techniques de matriçage faisant appel à la synthèse chimique, une méthode d'élaboration d'oxydes et de nitrures, connue sous le nom de « procédé DIMOX™ (direct melt oxidation) », s'est très rapidement développée à la fin des années 80. Elle est fondée sur la réaction entre une phase gazeuse (oxydante ou nitrurante) et un métal en fusion [24]. Dans le cas de l'alumine, un alliage d'aluminium liquide est directement oxydé par l'oxygène de l'air [25-37].

##### 1.2.4.1. Principe général

Sous certaines conditions de température, de composition et de pression d'oxygène une réaction rapide a lieu entre l'alliage fondu et l'oxygène pour former de

l'alumine- $\alpha$  qui se développe très rapidement à partir de la surface du métal (figure 4) [24,33]. Le produit de la réaction peut croître librement ou être contraint à se former à travers une préforme (fibres longues, whiskers ou particules) [31,38-40]. La réaction est entretenue par la montée d'aluminium liquide dans des microcanaux traversant le produit de la réaction (figure 1.2.4). Ce sont les forces capillaires qui permettent d'entretenir l'arrivée continue du métal au niveau de l'interface gaz-céramique formé. Les températures d'élaboration de matrice d'alumine par cette méthode sont comprises entre 900 et 1300°C selon les microstructures souhaitées [28], cependant une caractéristique majeure de ce procédé est la présence systématique d'aluminium résiduel [34].

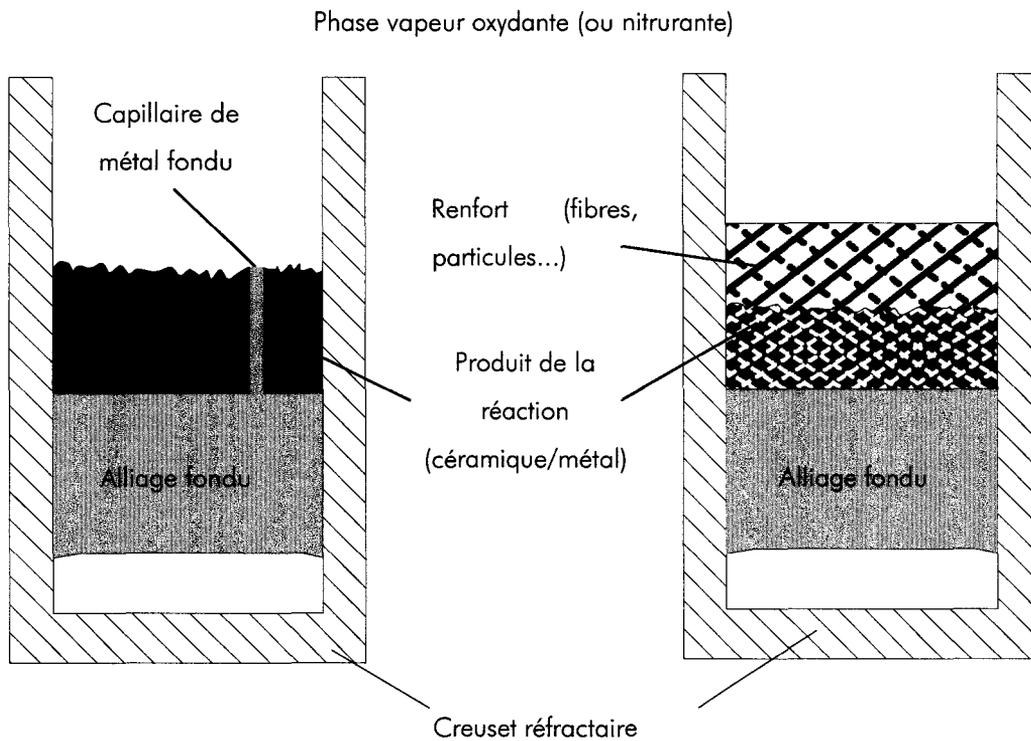


Figure 1.2.4 : Schéma simplifié du procédé DIMOX, (a) monolithe (b) avec renfort [37]

#### 1.2.4.2. Mécanismes d'oxydation de l'aluminium

Il est connu que l'oxydation de l'aluminium pur est ralentie par la formation d'une couche protectrice d'alumine ce qui nécessite, dans le cas de ce procédé, l'utilisation de certains dopants empêchant la formation de cette couche et améliorant la mouillabilité de l'alumine formée vis à vis de l'aluminium. La plupart des alliages utilisés sont des alliages Al-Mg-Si avec 0,5 à 3% en masse de magnésium et de silicium [25-27,41].

L'alliage est d'abord chauffé sous argon à une température supérieure à son point de fusion, puis il est mis au contact de l'oxygène de l'air. La réaction d'oxydation consécutive peut être divisée en trois étapes (figure I.2.5) [42].

La prise de masse rapide du premier stade correspond à la formation de  $MgO$ , par oxydation de la vapeur de  $Mg$ , à la surface de l'alliage liquide [35]. C'est cette pellicule de  $MgO$  qui empêche la formation d'une couche d'alumine passivante. Tout de suite après une couche dense de spinelle  $MgAl_2O_4$  se forme sous la magnésie. Cette étape correspond au début du plateau d'incubation (figure I.2.5). La formation d'alumine (stade 3) commence lorsque la surface de l'alliage est considérablement appauvrie en  $Mg$  et atteint une concentration telle que  $Al_2O_3$  est plus stable que le spinelle  $MgAl_2O_4$  [28]. L'oxydation de l'aluminium est alors continue.

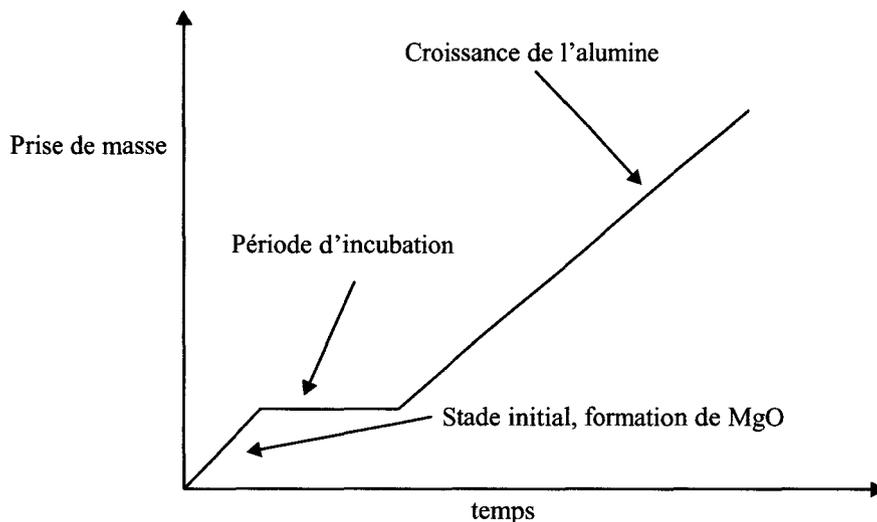


Figure I.2.5 : Représentation schématisée des 3 étapes de l'oxydation d'un alliage Al-Mg [33]

De nombreux travaux ont été réalisés pour comprendre les mécanismes d'oxydation durant cette dernière étape [27-30,33-35,42]. Il semble que dès le début de l'oxydation de l'aluminium, une fine couche d'alliage s'insère entre la bande de magnésie et l'alumine formée (figure I.2.6) [27,28,30]. A l'interface  $MgO$ /alliage,  $MgO$  se dissocie et l'oxygène dissous diffuse alors vers l'interface alliage/ $Al_2O_3$  où la matrice se forme par épitaxie. Les ions  $Mg^{2+}$  formés diffusent quant à eux à travers la couche de  $MgO$  et s'oxydent à nouveau à l'interface  $MgO$ /air. La neutralité électronique est maintenue par le transport de défauts électroniques (figure I.2.6) lors de la diffusion des ions  $Mg^{2+}$  à travers la couche d'oxyde  $MgO$  [30].

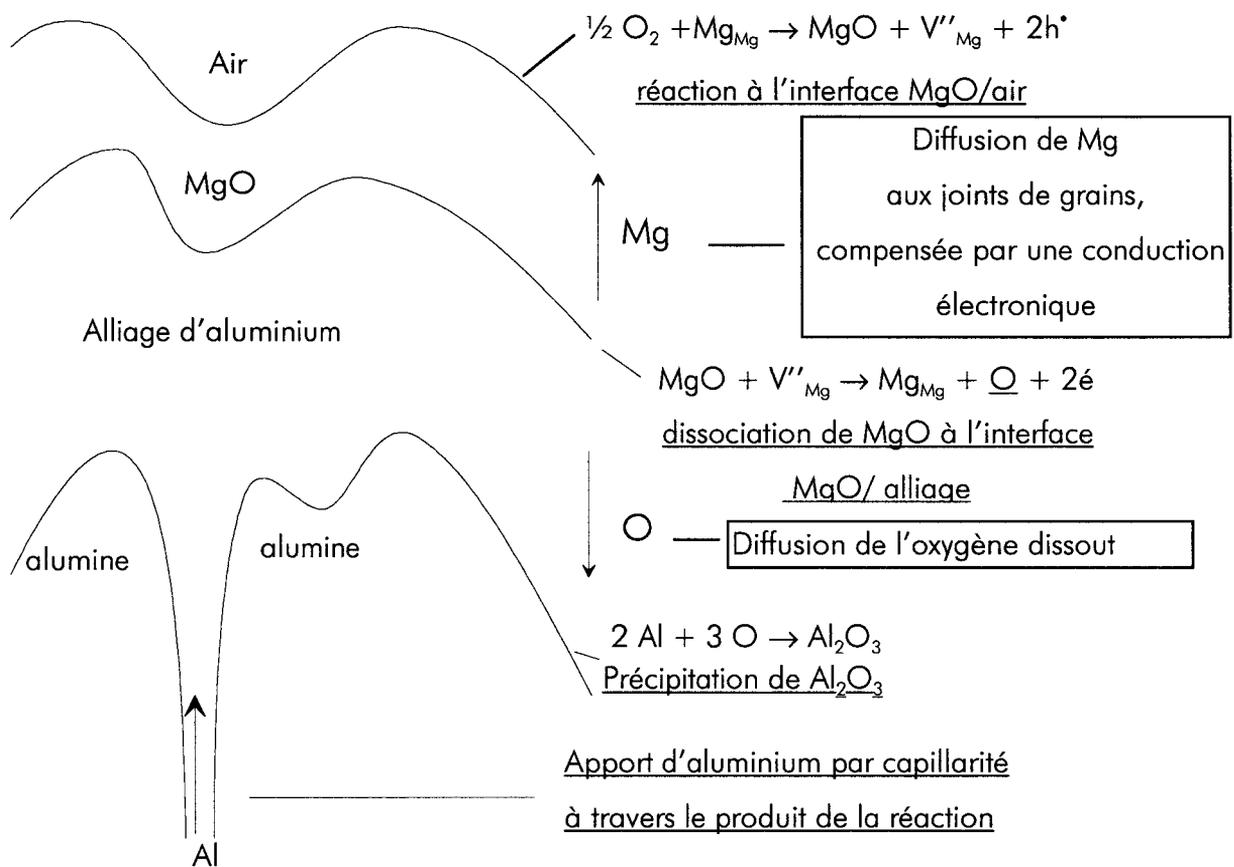


Figure I.2.6 : Mécanisme d'oxydation d'un l'alliage Al-Mg [27]

#### 1.2.4.3.Applications et limitations du procédé DIMOX™

Le procédé DIMOX permet la réalisation de composites à matrice oxyde sans qu'il y ait de changement dimensionnel au cours de l'élaboration, dans la mesure où la matrice se développe directement de façon dense dans le renfort, au fur et à mesure de l'oxydation. Les opérations d'usinage pour la mise aux côtes étant alors limitées et le prix des alliages métalliques modeste, le coût global des composites réalisés par ce procédé devient très attractif et il ne dépend plus que de celui des fibres.

Fareed *et al* [39,43] ont réalisé des composites SiC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( fibres Nicalon TM) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  (fibres Nextel 610) via ce procédé et les ont testés en température. Les propriétés mécaniques de ces matériaux semblent intéressantes jusqu'à 1000°C mais diminuent très rapidement au-delà : 400MPa à l'ambiante, 150 MPa à 1000°C pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La ténacité est notamment un point fort puisqu'elle est de 17 MPam<sup>1/2</sup> à la température ambiante pour un composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 9 MPam<sup>1/2</sup> à 1000°C pour ce même composite [39]. Cette forte ténacité s'explique par la présence d'un réseau

d'aluminium résiduel au sein de la matrice. Cependant ce réseau est aussi à l'origine de la forte baisse des propriétés mécaniques à température élevée  $>1100^{\circ}\text{C}$ , du fait de la dégradation de la tenue mécanique de la matrice liée à la fusion de l'aluminium [44].

### 1.2.4.4. Conclusion

Le procédé DIMOX<sup>TM</sup>, qui apparaît comme un procédé économiquement rentable du fait du faible coût des alliages métalliques utilisés et de l'absence d'opération de remise aux côtes (densification sans retrait) n'est cependant pas envisageable pour les applications visées.

## I.3. CONSTAT ET POSITION DU PROBLEME

De l'étude de ces principales techniques d'élaboration adaptées aux oxyde/oxyde il ressort que toutes présentent des avantages mais que ceux-ci sont souvent masqués par des inconvénients qui freinent leur développement. Aucune méthode actuelle ne permet d'obtenir un composite parfaitement dense quelle que soit l'architecture et présentant toutes les caractéristiques d'élaboration souhaitées, à savoir : faible coût global (temps et matière première), températures d'élaboration basses, faible retrait de densification...

En effet, outre le coût en temps et en matière première de certaines techniques (CVI et sol-gel), certaines d'entre elles ne permettent pas la réalisation de composites à renfort 3D (sol-gel associé au frittage sous charge), d'autres nécessitent des températures d'élaboration élevées (frittage naturel) ou présentent un taux de porosité final important (CVI, frittage naturel, sol-gel). Enfin, lorsque la méthode semble applicable à toute sorte de renfort (wiskers, particules et fibres) et économique, elle présente un obstacle rédhibitoire vis à vis de l'application visée (DIMOX<sup>TM</sup>).

On cherche à élaborer des composites denses, il faut donc d'abord s'intéresser à l'étude d'une matrice répondant aux critères énumérés précédemment. C'est dans cette optique que nos travaux se sont orientés, dans un premier temps, vers l'étude de matrices d'alumine et de mullite par la voie du frittage-réaction, puis dans un second temps, vers l'élaboration d'une matrice mullite via la pyrolyse de polymères chargés. Les paragraphes qui suivent font le point sur ces deux méthodes originales.

## I.4. VERS UNE MATRICE DENSE SANS RETRAIT

### I.4.1. Le frittage-réaction de poudres métalliques et céramiques

Les deux derniers procédés abordés (CVI et DIMOX) font partie des procédés de « formation par réaction » impliquant une réaction chimique à partir d'une phase gazeuse et/ou d'une phase liquide [45,46]. Dans cette « famille » il existe un autre type de procédé faisant intervenir une réaction chimique entre une phase gazeuse et une phase condensée : la liaison réactionnelle ou frittage-réaction. Le frittage-réaction a connu un fort développement avec l'élaboration du nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  à partir de la réaction entre la phase gazeuse  $\text{N}_2$  et un monolithe de silicium simplement compacté [47]. Dans ce procédé la phase gazeuse diffuse à travers la porosité du cru et le produit de la réaction ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) se développe entre les particules de Si initiales, réduisant au fur et à mesure le volume poreux. Cette transformation se fait sans changement dimensionnel. D'abord uniquement utilisé pour l'obtention de céramiques non-oxydes, ce procédé a été appliqué avec succès à certains oxydes, dès que les problèmes de passivation des surfaces métalliques ont été résolus [3].

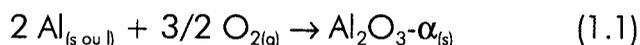
#### *1.4.1.1.Principe général*

Si le principe est en théorie applicable à toutes sortes de poudres métalliques, la plupart des travaux ont été réalisés avec l'alumine (Reaction-Bonded Aluminum Oxide, RBAO) et la mullite (Reaction-Bonded Mullite, RBM). On peut cependant trouver quelques écrits sur la synthèse de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par frittage-réaction [48].

Le principe général du frittage-réaction est schématisé sur la figure I.4.1 en prenant comme exemple la synthèse d'un monolithe d'alumine.

Dans un premier temps, une poudre d'aluminium (30-60% volume) et une poudre d'alumine sont intimement mélangées et broyées jusqu'à réduire la taille des particules d'aluminium (20-200  $\mu\text{m}$ ) à 1  $\mu\text{m}$  environ. Dans un deuxième temps, après évaporation des fluides de broyage, la poudre est tamisée et mise en forme par les moyens conventionnels de la métallurgie des poudres (pressage uniaxial, pressage isostatique à froid...). La plasticité des particules d'aluminium permet d'obtenir des monolithes dont la tenue à cru est suffisante pour un éventuel usinage avant traitement thermique. La dernière étape est le traitement thermique d'oxydation réalisé généralement

sous air. Au cours de ce traitement thermique on peut noter deux étapes bien distinctes, spécifiques de la méthode : l'oxydation de l'aluminium suivant la réaction (1.1)



qui s'accompagne d'un fort gonflement (augmentation de volume de 28%) et la densification par frittage, dont le retrait est compensé, tout ou partie, par la dilatation précédente [3,49-55].

Les mécanismes d'oxydation sont expliqués dans le paragraphe I.4.1.3.

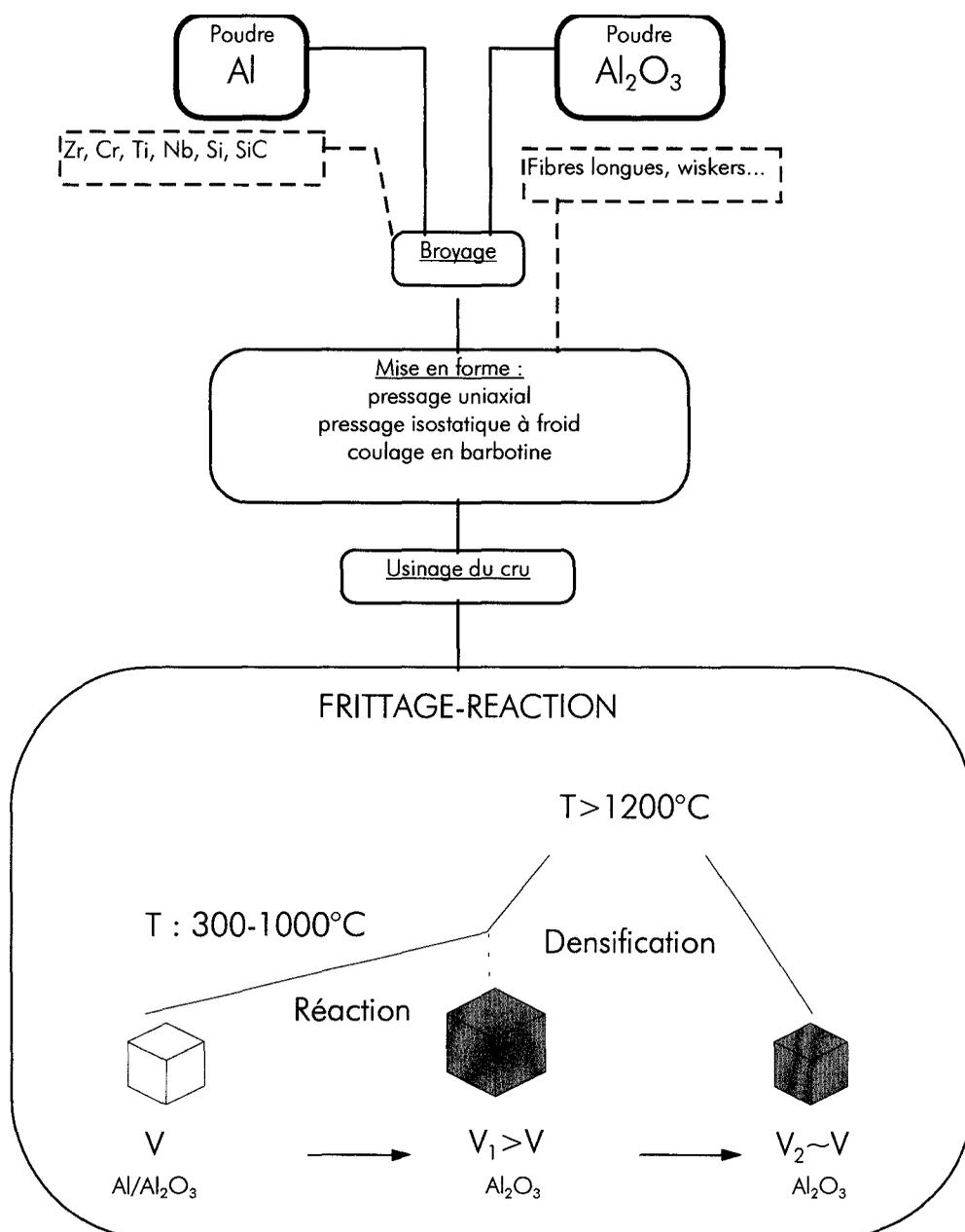


Figure I.4.1 : Principe général du frittage-réaction [56]

1.4.1.2. Le potentiel : densification sans retrait

On voit nettement l'intérêt de cette méthode dans le cas de poudres métalliques dont l'oxydation s'accompagne d'une forte variation volumique. Plus cette variation est importante plus il est envisageable d'obtenir une céramique dense sans retrait. Le tableau 1.4.1 rassemble les variations de volume relatives de quelques métaux courants lors de leur transformation en céramique.

Métal → Céramique	T <sub>fusion</sub> métal, °C	T <sub>fusion</sub> céramique, °C	Expansion volumique, %
Mg → MgO	649	2850	-19
La → La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	921	2310	11
Al → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	660	2070	28
Zr → ZrO <sub>2</sub>	1850	2700	49
Ti → TiO <sub>2</sub>	1660	1840	78
Cr → Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1860	2270	102
Si → SiO <sub>2</sub>	1400	1750	113.5
Mn → MnO <sub>2</sub>	1240	535	130
Nb → Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2470	1490	174

Tableau 1.4-1 : Expansion volumique relative de quelques métaux lors de l'oxydation [48]

Il est possible de prévoir et de représenter les variations dimensionnelles d'un échantillon après traitement thermique, si l'on connaît sa composition initiale, en fonction de sa densité à vert  $\rho_0$  et de sa densité finale  $\rho$  [48]. En effet, dans le cas d'un mélange binaire métal/céramique, si un monolithe à une densité relative à vert  $\rho_0^*$  telle que  $\rho_0^* = \rho_0/\rho_{\text{mélange}}$ , et une densité finale  $\rho^*$  telle que  $\rho^* = \rho/\rho_{\text{théorique finale}}$ , la variation relative de volume après frittage  $\Delta V_1$  peut s'écrire :

$$\frac{\Delta V_1}{V_0} = \frac{\rho_0^*}{\rho^*} - 1 \quad (1.2)$$

où  $V_0$  représente le volume initial de l'échantillon.

Si une fraction volumique  $V_i$  du monolithe peut s'oxyder avec une variation relative de volume  $X_i$ , il y a alors une augmentation de volume nette  $\Delta V_2$  pour le monolithe, qui peut s'écrire :

$$\frac{\Delta V_2}{V_0} = V_i X_i \frac{\rho_0^*}{\rho^*} \quad (1.3)$$

En sommant (1.2) et (1.3) on obtient la variation de volume relative  $\Delta V/V_0$  :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta V_1}{V_0} + \frac{\Delta V_2}{V_0} = (1 + V_i X_i) \frac{\rho_0^*}{\rho^*} - 1 \quad (1.4)$$

A partir de cette relation il est possible de déterminer quelles vont être les quantités de métal à introduire dans le mélange réactionnel, la nature du métal et la densité du cru dans le but d'obtenir un monolithe dense et sans retrait apparent.

La plupart des auteurs [50,52,55,57,58] travaillant sur le frittage-réaction d'oxydes partent de mélanges de poudres grossières (20 à 200  $\mu\text{m}$ ) qu'ils sont obligés de broyer afin de réduire les particules métalliques à une taille critique de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ , qui est indispensable pour éviter la passivation de la surface lors de l'oxydation. Ce broyage, réalisé en milieu liquide, se solde par l'oxydation ou l'hydroxylation d'une partie de la poudre métallique avant le traitement thermique, limitant ainsi l'intérêt du procédé. Pour connaître quelles variations dimensionnelles on peut attendre d'un système donné (composition, densité...) il faut introduire dans l'équation (1.4), un facteur de pré-oxxydation  $f$  [55]. Ce facteur, qui correspond à la fraction volumique de métal oxydé durant le broyage, est facilement déterminable par une analyse thermogravimétrique (ATG) du mélange, avant et après broyage. L'équation (1.4) peut alors s'écrire :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \left( \frac{1 + \sum_i X_i V_i}{1 + \sum_i X_i f_i V_i} \right) \frac{\rho_0^*}{\rho^*} - 1 \quad (1.5)$$

A partir de cette équation il est aisé de se fixer des conditions de retrait nul pour un matériau donné. Sur la figure 1.4.2 on a représenté graphiquement les conditions pour lesquelles  $\Delta V/V_0=0$  et  $\rho_{\text{finale}}=100\%$  DT, en fonction de la fraction volumique  $V_i$  de métal  $i$  dans le mélange et de la densité du cru. On voit que plus l'expansion volumique est importante, plus la condition de retrait nul sera facile à atteindre. Si l'on considère un mélange aluminium/alumine, il apparaît clairement que le retrait ne peut être nul que dans le cas de densités à cru et pour une teneur en aluminium élevées. Si il est difficile d'obtenir une alumine dense sans retrait, en revanche, comparativement à une alumine classique où le retrait peut atteindre 20 à 30%, il est possible de réaliser des monolithes denses à plus de 90% avec un retrait volumique proche de zéro [49].

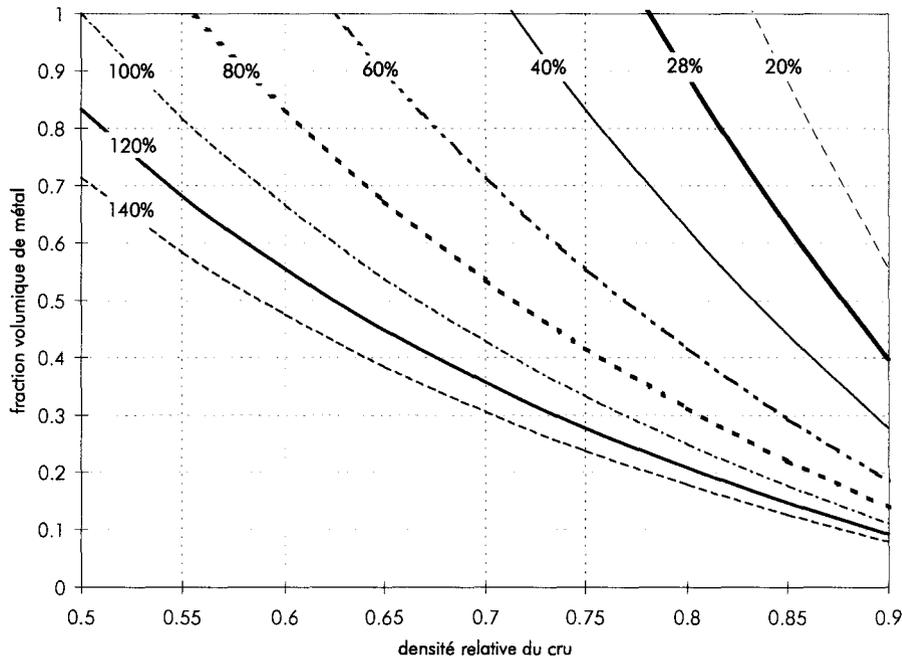


Figure I.4.2 : Fraction volumique de poudre métallique nécessaire à un retrait nul, pour une densité de cru donnée. Représentation en fonction de l'expansion volumique relative lors de l'oxydation (hypothèse  $f=0$ )

Depuis quelques années de nombreux travaux ont été réalisés sur le « RBAO », car, outre la possibilité de limiter le retrait, ce procédé permet de densifier à plus basse température et confère aux céramiques ainsi obtenues de meilleures propriétés mécaniques que l'alumine frittée naturellement.

Aussi, avant d'aborder les applications dérivées du frittage-réaction de l'alumine (paragraphe I.4.1.4.), il convient de comprendre pourquoi et comment le mélange Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet d'obtenir une alumine de façon simple.

#### 1.4.1.3. Les mécanismes d'oxydation de l'aluminium

##### 1.4.1.3.1. Aspect microscopique

Contrairement au procédé DIMOX<sup>TM</sup>, l'oxydation a lieu d'abord en phase solide par réaction avec l'oxygène de l'air, puis en phase liquide, après fusion de l'aluminium. De plus, le fait que des dopants tels que le silicium ou le magnésium ne soient pas nécessaires à l'amorçage et à l'entretien de la réaction d'oxydation [50] et l'absence de période d'incubation en phase liquide, laissent supposer un mécanisme d'oxydation différent.

Dans le système aluminium-oxygène, la pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'alumine est très faible et bien plus basse que ce qui peut être atteint dans les systèmes sous vide ou en atmosphère protectrice. En effet, la pression partielle d'oxygène requise pour obtenir de l'alumine est de l'ordre de  $10^{-145}$  atm à  $100^{\circ}\text{C}$  et  $10^{-39}$  atm à  $900^{\circ}\text{C}$ , aussi l'aluminium se trouve toujours recouvert d'une couche d'oxyde amorphe pouvant atteindre 2nm [59]. Afin de déterminer la nature des phases formées, de nombreuses études ont été réalisées sur l'oxydation de feuilles d'aluminium exemptes de défauts de surface, d'impuretés ou de contraintes mécaniques [60-63].

Ainsi, Shinohara *et al* [61] ont montré que l'oxydation de feuilles d'aluminium, entre  $350^{\circ}\text{C}$  et  $660^{\circ}\text{C}$  sous une pression partielle d'oxygène de  $1.3310^{-3}$  Pa, débute par la formation d'une couche d'oxyde amorphe qui cristallise ensuite en alumine- $\gamma$  à l'interface oxyde amorphe/Al. De leur côté, Beck *et al* [63] ont montré que, entre  $450^{\circ}\text{C}$  et  $575^{\circ}\text{C}$  à  $10^{-4}$  Pa de pression partielle d'oxygène, une alumine- $\gamma$  amorphe et une alumine- $\gamma$  cristalline coexistent dans la couche d'oxyde adjacente à l'aluminium. L'alumine- $\gamma$  cristalline qui apparaît dans cette fourchette de température n'est pas uniquement liée à la cristallisation de la couche d'oxyde amorphe initiale mais dépend aussi de la présence d'oxygène dans le système. L'apport d'oxygène à l'interface Al/oxyde favorise la formation d'alumine-gamma. La couche d'alumine formée est extrêmement protectrice et empêche l'oxydation totale de l'aluminium même après sa fusion.

Sur la base de ces travaux, Claussen *et al* [51,54,56] ont proposé un schéma réactionnel adapté aux systèmes Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, expliquant l'oxydation totale dans le cas du frittage-réaction.

Sur la figure I.4.3 on a représenté la courbe caractéristique d'une analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sur un mélange Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en fonction de la température. La figure I.4.4 schématise les mécanismes d'oxydation proposés par Claussen. A chaque numéro noté sur la figure I.4.3 correspond un mécanisme particulier.

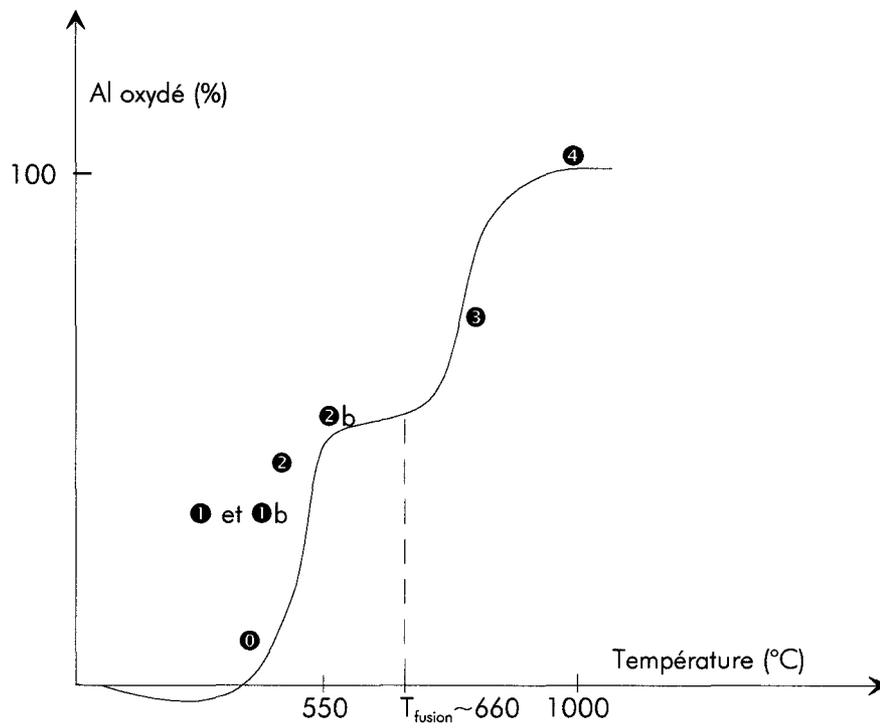


Figure I.4.3 : Représentation schématique d'une ATG de Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

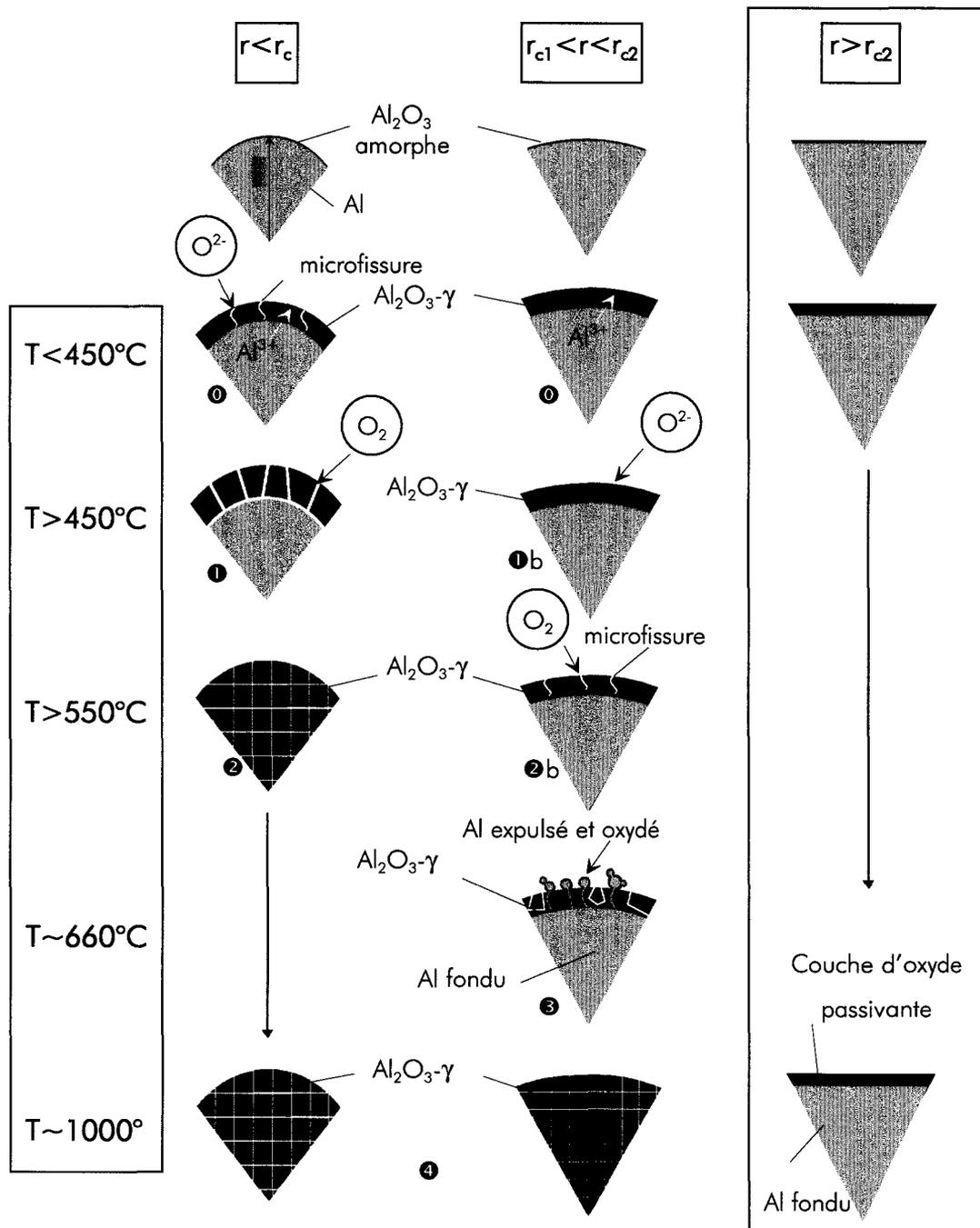


Figure I.4.4 : Représentation des mécanismes d'oxydation du RBAO [53,54,56]

Entre la température ambiante et  $350-400^\circ\text{C}$ , la perte de masse est liée au départ d'espèces volatiles ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{C}_x\text{H}_y$ ) résidus des milieux de broyages ou de la décomposition d'hydroxydes formés durant le broyage.

En dessous de  $450^\circ\text{C}$ , la faible prise de masse visible sur la figure 9 correspond à l'oxydation de la poudre d'aluminium suivant le mécanisme proposé par Beck et al [63] et Von Thiele [64] à savoir : croissance de la couche d'oxyde amorphe, formée durant le broyage, par diffusion cationique de  $\text{Al}^{3+}$  à travers la couche et réaction avec l'oxygène à

l'interface oxyde/air (point ① figure I.4.4). Entre 450°C et 660°C, l'aluminium s'oxyde directement en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$  cristalline et la couche initialement amorphe, cristallise elle aussi en alumine-gamma. Dans cette gamme de température, c'est la diffusion de l'oxygène aux joints de grains, à travers la couche d'oxyde, et la réaction avec l'aluminium à l'interface métal/oxyde qui contrôle la cinétique d'oxydation. La diffusion de l'oxygène est favorisée par la petite taille des grains formés et par l'apparition de fissures dans la couche d'oxyde formée. En effet, l'oxydation de Al en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$  s'accompagne d'une augmentation de volume de 39% qui se traduit par des contraintes (tension et/ou compression) d'autant plus fortes que le rayon de courbure de la surface oxydée est petit [65-67]. A ces contraintes d'origine géométrique s'ajoute une contrainte d'origine thermique en raison de la grande différence de coefficient de dilatation entre l'alumine ( $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et l'aluminium ( $23,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Il faut en fait considérer un mécanisme d'oxydation suivant la taille de la particule, comme cela est représenté sur la figure I.4.4.

En dessous d'une taille critique  $r_{c1}$ , estimée à  $0,5 \mu\text{m}$  par Claussen *et al* [56], l'oxydation se fait dans un premier temps par diffusion de l'oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) à travers les joints de grains, puis très rapidement par diffusion de  $\text{O}_2$  via les microfissures formées dans la couche d'oxyde (① figure I.4.4). Cette oxydation est très rapide (figure I.4.3), et vers 550°C les petites particules d'aluminium sont entièrement oxydées en alumine- $\gamma$  (②). Pour les particules comprises entre  $r_{c1}$  et  $r_{c2}$ , estimée à  $500 \mu\text{m}$ , l'oxydation se fait essentiellement par diffusion de  $\text{O}^{2-}$  (①b), ce qui explique le ralentissement de la prise de masse observée sur la figure I.4.3 avant la fusion de l'aluminium (660°C). Durant cette période des microfissures se forment dans la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$  (②b).

Au dessus de 660°C l'oxydation de l'aluminium s'accélère comme le montre l'importante prise de masse de la figure I.4.3. Lors de la fusion de l'aluminium, le passage solide-liquide s'accompagne d'une augmentation de volume de l'ordre de 11%, conduisant à une forte élévation de la pression interne sous la couche d'oxyde. L'aluminium fondu est alors expulsé sous forme de fines gouttelettes, via les microfissures, dans les porosités avoisinantes (③). En raison de la mauvaise mouillabilité de l'alumine par l'aluminium [68,69], ces gouttelettes sont rapidement recouvertes d'une couche d'oxyde, et le phénomène d'expulsion/oxydation se répète jusqu'à la complète transformation de l'aluminium vers 1000°C (④).

#### 1.4.1.3.2. Aspect macroscopique

Après mise en forme, les comprimés se présentent comme un ensemble de particules d'Al et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imbriquées les unes dans les autres (stade ①, figure 1.4.5). La grande plasticité des particules d'aluminium permet d'obtenir des comprimés de forte densité à cru (>60% densité du mélange) avec un taux de porosité qui reste suffisant pour permettre l'arrivée de l'oxygène au cœur du comprimé. Au cours des stades ② et ③ (fig. 1.4.5), l'alumine- $\gamma$  se développe d'abord par réaction solide/gaz pour les plus petites particules d'aluminium présentes dans le mélange, puis par réaction liquide/gaz pour les autres au-dessus de 660°C comme on l'a précisé plus haut. Le produit de la réaction, qui a pour effet apparent une dilatation du comprimé initial, croît autour des anciens grains d'alumine- $\alpha$ , créant ainsi un réseau dense de petits grains (20 à 100 nm [49]) d'alumine (stade ③).

Au-dessus de 1000°C l'alumine- $\gamma$  se transforme en alumine- $\alpha$ , et en raison de la petite taille des grains formés (<0,5  $\mu$ m) le frittage commence dès 1200°C, permettant alors au comprimé de reprendre ses dimensions initiales (stade ④).

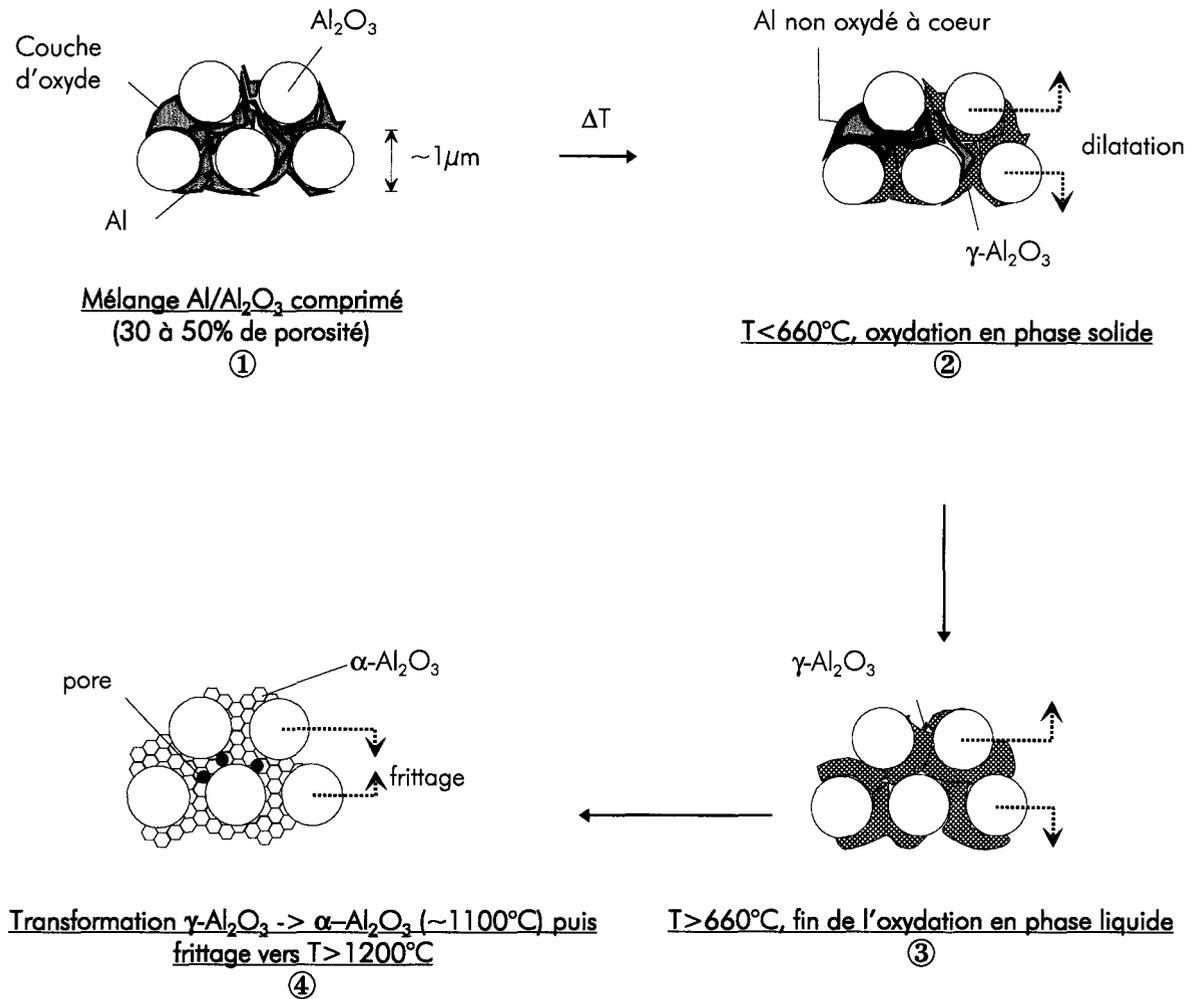


Figure I.4.5 : Aspect macroscopique du frittage-réaction [49]

#### 1.4.1.4. Applications et conclusion

Cette méthode d'élaboration a connu un développement très rapide ces cinq dernières années car l'ensemble de ses caractéristiques répond à une attente de la part des céramistes, à savoir :

- possibilité de réaliser des pièces sans changement dimensionnel apparent (Near-Net-Shape) après densification,
- application évidente à la réalisation de composites variés, par simple changement des composés de départ (ajout de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}..$ ),
- propriétés mécaniques supérieures aux matériaux élaborés par frittage classique (à isodensité),

- coût réduit par l'utilisation de matières premières peu onéreuses (poudres classiques), des temps d'élaboration réduits et des moyens de mise en forme traditionnels.

Initialement appliqué à l'alumine renforcée ou non par des particules ( $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ , TiN, TiN/TiC..) [53,55,70-77], le procédé a très rapidement permis d'obtenir de la mullite par simple ajout de SiC dans le mélange réactionnel [78-82] ou par l'utilisation d'un alliage métallique Al:Si [83-85]. Les céramiques ainsi obtenues présentent de meilleures propriétés mécaniques que les mêmes matériaux obtenus classiquement. Ainsi, Luyten *et al* [73,74] font état, pour une alumine RBAO, d'une résistance mécanique trois fois supérieure à de l'alumine obtenue par simple frittage et ce malgré une forte porosité (figure 1.4.6). Ce comportement particulier est attribué d'une part à la nature du « pontage » réalisé lors de la réaction d'oxydation entre les « anciens » et les « nouveaux » grains d'alumine, et d'autre part à la taille micrométrique de ces nouveaux grains. La possibilité de réaliser des monolithes moins épais avec de meilleures propriétés mécaniques a ainsi été mise à profit pour réaliser des supports de membranes céramiques plus performants, dans le domaine des réacteurs à séparation gazeuse et à membrane catalytique [86-88]. Holz *et al* [71] trouvent une résistance à la rupture (flexion 4 points) allant de 375 MPa pour une alumine RBAO pure à plus de 775 MPa pour une alumine RBAO avec 30% en volume de  $ZrO_2$ . Ces auteurs montrent par ailleurs que pour des températures de traitement thermique inférieures, les propriétés restent toujours supérieures à celles d'alumines obtenues classiquement et ce quel que soit le taux de porosité résiduel. La figure 1.4.7 compare les résultats mécaniques obtenus pour une alumine RBAO avec 20% en volume de zircon et une alumine « classique », en fonction du traitement thermique appliqué et de la densité finale.

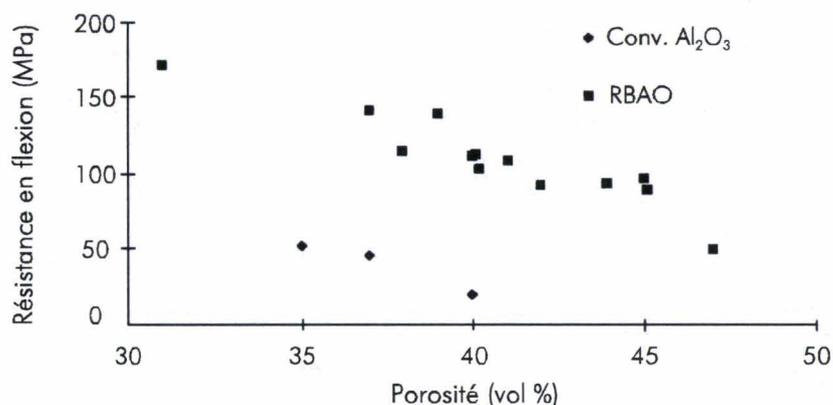


Figure I.4.6 : Comparaison des propriétés mécaniques en flexion 4 points, de monolithes d'alumine densifiés par frittage-réaction (RBAO) et conventionnellement (conv. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [73]

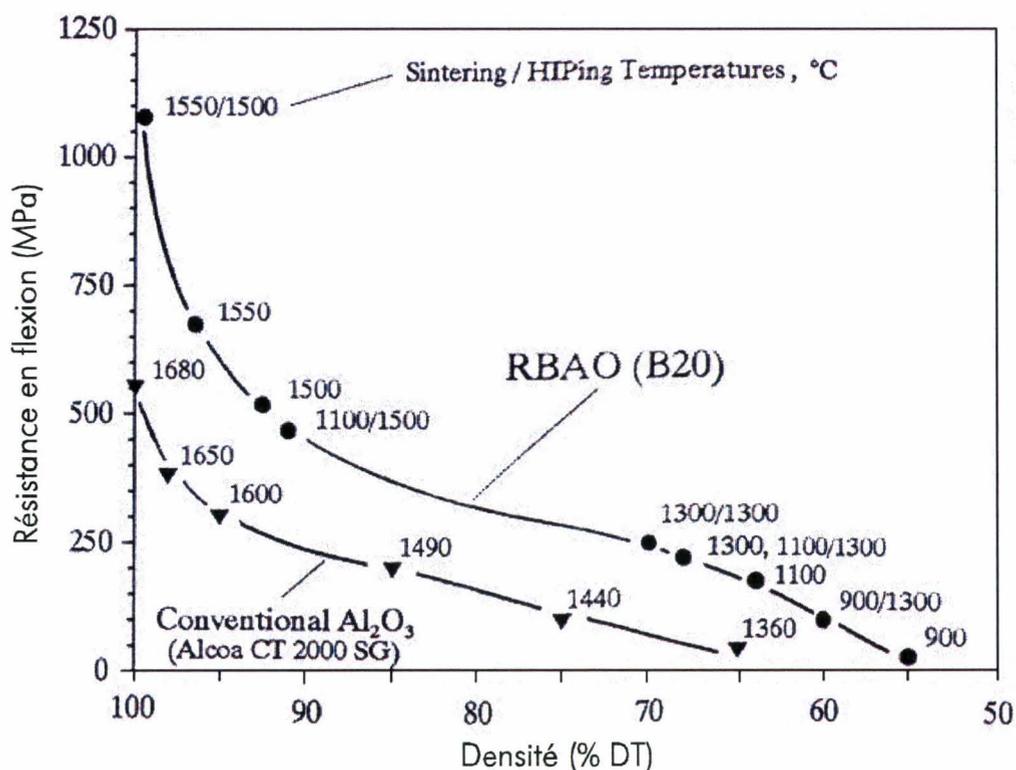


Figure I.4.7 : Influence du traitement thermique et de la densité sur les propriétés mécaniques d'une alumine RBAO (20% vol ZrO<sub>2</sub>) et d'une alumine classique [71]

L'application la plus directe du frittage-réaction est sans aucun doute la réalisation de mullite dense sans retrait à des températures inférieures à celles couramment rencontrées pour la densification de la mullite (>1550°C). En effet, l'oxydation contrôlée de Si ou SiC s'accompagne respectivement de dilatation volumique de 113,5% et 108%, ce qui permet de compenser facilement le retrait lors du frittage. A partir de l'équation (1.5) il est possible de fixer la densité à cru et les fractions volumiques

de poudres métalliques (Al, Si..) nécessaires à l'obtention de céramiques denses. En jouant sur les proportions des différents constituants et les traitements thermiques [79] il est possible d'obtenir de la mullite 3:2 [82] ou bien des composites SiC/mullite [78-81,85] présentant des propriétés mécaniques comprises entre 300 et 450 MPa, comparables à celles observées dans la littérature pour des procédés différents [89].

Appliqué dans des domaines aussi divers que les filtres céramiques [73] ou les prothèses dentaires [90], le frittage-réaction reste très attractif pour la réalisation de composites renforcés par des fibres longues. Cependant, malgré la simplicité de mise en œuvre et la possibilité de faire varier la composition de la matrice, les travaux sur les composites à matrice RBAO ou RBM restent encore à l'état embryonnaire.

Kristofferson *et al* [91] font état de la réalisation de composites alumine/alumine par infiltration d'un mélange Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans une préforme 2D (tissu satin 0/90, Almax, Mitsui Mining, Japan). Janssen [92] et Wendorff [93] rendent compte eux aussi d'essais menés sur des composites unidirectionnels Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des fibres monocristallines Sapphire (Saphicon Inc.). Enfin, Brandt [94] et Saruhan [95] ont élaboré des composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mullite à partir d'alliages Al:Si oxydés et densifiés entre 1400 et 1500°C. Malgré des températures d'élaboration élevées et une porosité importante de la matrice (~35%), la résistance à la rupture est d'environ 120 MPa et le module d'Young de 90 GPa [94]. La rupture n'est pas de type fragile et l'on peut même observer un transfert de charge partiel figure I.4.8.

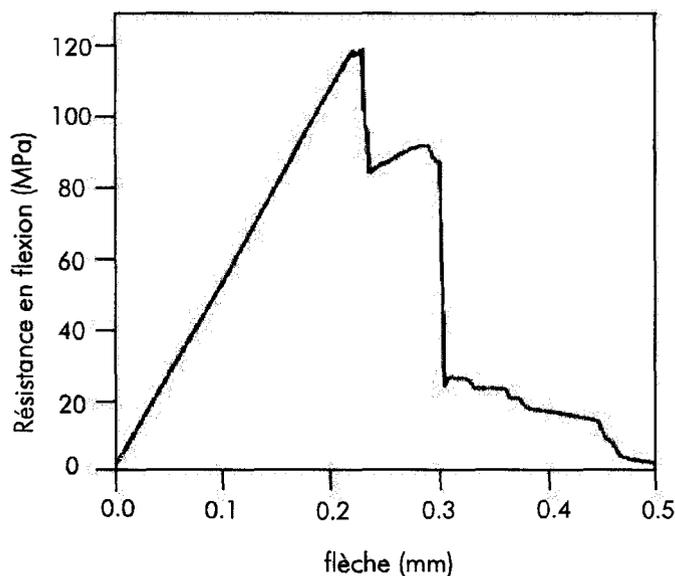


Figure I.4.8 : Comportement mécanique d'un composite alumine/mullite élaboré par frittage-réaction [94]

L'apparition de nouvelles fibres polycristallines (nextel 720), conservant de bonnes propriétés mécaniques à 1300°C (1630 MPa [96]), laisse entrevoir de réelles possibilités d'élaboration via le frittage-réaction. Pour cela il faut avant tout étudier et optimiser le comportement de la matrice seule, ce qui fait l'objet des chapitres 3 et 4.

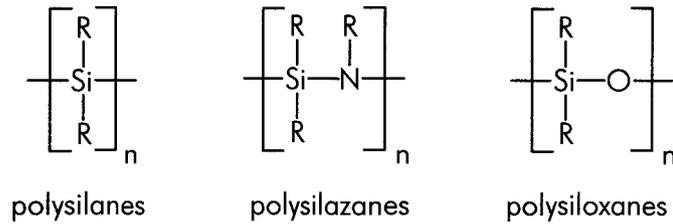
#### **1.4.2. Les polymères chargés**

Les polymères organiques tels que l'alcool polyvinylique (PVA) ou le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ont joué traditionnellement un rôle très important dans la formulation des liants pour l'industrie céramique. L'utilisation de tels matériaux comme liant conduit souvent à une amélioration de la résistance de l'aggloméré ou de la masse volumique comprimée, mais elle peut par ailleurs générer des inconvénients. En effet, lors de la cuisson de la céramique, la combustion du liant peut poser des problèmes majeurs car, si la zone de température de décomposition est étroite, la libération simultanée de la plus grande partie des produits volatils formés par la pyrolyse peut provoquer la fissuration du matériau. Cette dégradation thermique du liant peut par ailleurs être à l'origine de pores qui vont amorcer la rupture fragile de la céramique lors d'une sollicitation mécanique.

L'émergence dans les années 70-80 de polymères organométalliques précurseurs de céramiques a été à l'origine de nombreuses modifications et améliorations des procédés d'élaboration.

##### *1.4.2.1. Les polymères organométalliques*

Les polymères organométalliques sont des systèmes macromoléculaires dans lesquels la chaîne polymère principale contient des éléments autres que le carbone, l'oxygène et l'azote, que l'on trouve habituellement dans les polymères organiques. Bien que de nombreux métaux peuvent être incorporés dans ces systèmes polymères, les plus connus et les plus utilisés actuellement sont les polymères contenant du silicium tels que les polysilanes, les polysilazanes ou les polysiloxanes [97-100] qui sont des précurseurs de carbure de silicium (SiC), de nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ou de silice (SiO<sub>2</sub>) suivant l'atmosphère de pyrolyse utilisée (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>...).

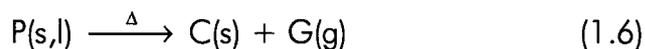


R: H, groupement alkyle, groupement aryle...

On peut aussi citer les borazines [99,101], précurseurs de nitrure de bore (BN) dont la principale application actuelle est le dépôt sur fibre.

L'utilisation des polymères organométalliques comme précurseurs de céramiques a historiquement débuté avec les travaux de Yajima sur la réalisation de fibres SiC à partir de polymères organosiliciés [102], cette réalisation restant longtemps la seule application industrielle. Cependant, en raison des nombreux atouts de ces polymères, (i) possibilité de mise en forme par les procédés classiques utilisés pour les polymères organiques (moulage par injection, RTM, extrusion...), (ii) multiplicité des matériaux envisageables selon les conditions d'élaboration (atmosphère de pyrolyse, polymère utilisé...), (iii) bonne homogénéité des produits obtenus et températures de densification  $< 1000^\circ\text{C}$  [103], de nombreux travaux ont été réalisés depuis 25 ans visant essentiellement à améliorer le rendement en céramique de ces polymères [104]. En effet, à l'instar des procédés sol-gel, la pyrolyse des polymères organosiliciés s'accompagne d'un fort retrait volumique qui peut atteindre 80%. Ce retrait, lié à la grande différence de masse volumique entre les précurseurs ( $\rho \sim 1-1,5$ ) et les céramiques issues de la pyrolyse ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$   $\rho \sim 3$ ,  $\text{SiO}_2$   $\rho \sim 2,2$ ) conduit inexorablement à la fissuration de la céramique finale.

En fait, la dégradation pyrolytique d'un polymère « précéramique » résulte d'une série complexe de processus thermiquement activés, tels que des réarrangements et des ruptures de liaisons carbone-hydrogène, qui peut se résumer par l'équation suivante :



où P représente le polymère, C la céramique issue de la pyrolyse et G les résidus volatiles.

Durant la pyrolyse la masse de produit est réduite par la perte de masse liée au départ des espèces volatiles et l'on peut donc écrire

$$\Delta m = m_p - m_G \quad (1.7)$$

ce qui nous permet de définir un rendement en céramique

$$\alpha = \frac{\Delta m}{m_p} \quad (1.8)$$

De même, en raison de la différence de densité entre la céramique ( $\rho_C$ ) et le polymère ( $\rho_P$ ), on peut définir un rapport de densité  $\beta$ , tel que

$$\beta = \frac{\rho_P}{\rho_C} \quad (1.9)$$

A partir de (1.8) et (1.9) il est possible d'écrire le changement volumique maximum  $\psi$  attendu pour la conversion polymère  $\rightarrow$  céramique,

$$\psi = \alpha\beta - 1 \quad (1.10)$$

En considérant un changement dimensionnel isotrope, on peut écrire le retrait linéaire total  $(\Delta l/l_0)^P$  accompagnant la pyrolyse du polymère en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$  [105],

$$(\Delta l/l_0)^P = 1 - \left( \frac{\alpha\beta}{1 - V_{\text{pore}}} \right)^{1/3} \quad (1.11)$$

où  $V_{\text{pore}}$  représente la fraction volumique de pores dans la céramique après pyrolyse. La figure 1.4.9 qui représente l'évolution de  $\epsilon^P$  en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$  montre bien que pour un taux de porosité final nul, les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  doivent être élevées ( $\alpha > 0,7$  et  $\beta > 0,7$ ) pour que le retrait linéaire soit comparable à celui observé lors d'un frittage classique ( $\Delta l/l_0 \sim 15-20\%$ ).

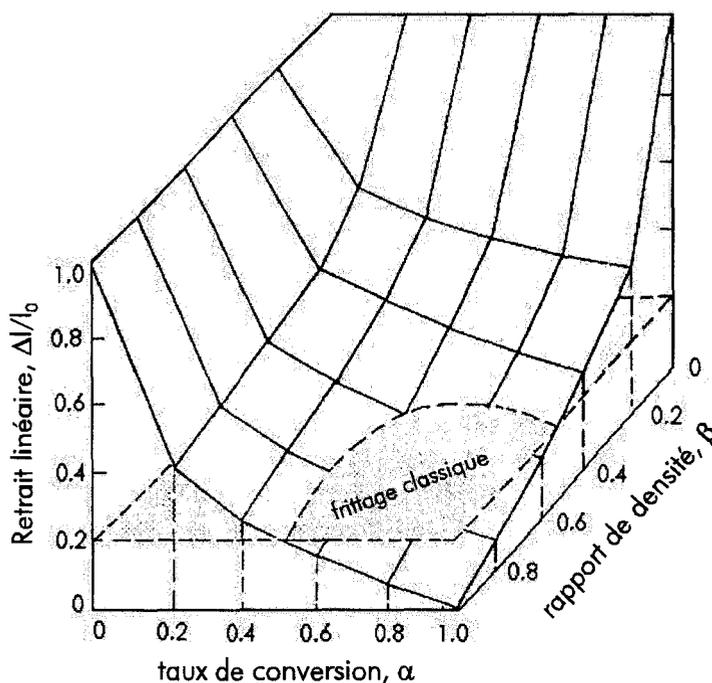


Figure 1.4.9 : Retrait linéaire maximum en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$  ( $V_{\text{pore}}=0$ ) [105]

Dans la pratique les polymères actuels (tableau I.4-2) ne présentent que rarement un taux de conversion  $\alpha > 0,9$  et un rapport de densité  $\beta > 0,5$  ce qui montre qu'il n'est pas possible d'obtenir par la simple pyrolyse d'un polymère « précéramique » une céramique dense sans retrait apparent.

Polymère	Céramique	Température de pyrolyse, °C /atmosphère	$\alpha$	$\beta$
Hydridopolysilazane	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1200/N <sub>2</sub>	0,74	0,44
Vinylphenylpolysilazane	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1000/N <sub>2</sub>	0,85	---
Polyborasilazane	BN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1000/Ar	0,9	0,55
Cyclomethylpolysilazane	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC	1000/Ar	0,88	---
Methylvinylpolysilane	SiC	1000/-	0,83	---
Methylpolysiloxane	SiO <sub>2</sub> /SiC	1000/He	0,85	0,46
Diphenylpolyborosiloxane	SiC/B <sub>4</sub> C	950/Ar	0,45	0,58
Aminoborazine	BN	1000/Ar	0,55	---

Tableau I.4-2 : Propriétés de pyrolyse de quelques polymères organométalliques utilisés comme précurseurs de céramiques [105]

#### 1.4.2.2. Les polymères chargés

##### 1.4.2.2.1. Charge inerte

Comme nous l'avons précisé plus haut, les polymères servent généralement de liant entre les grains de poudres céramiques lors de la mise en forme. C'est dans ce rôle que les polymères organométalliques ont prouvé leur intérêt. En effet ces polymères, en se transformant en céramique de même nature ou non que la céramique avec laquelle ils sont mélangés, limitent la création de pores ou cavités et augmentent ainsi la densité finale du produit. C'est ainsi que de nouveaux procédés d'élaboration de composites SiC/SiC (entre autres) ont vu le jour. Il s'agit de mélanger par exemple un polysilane avec une poudre de carbure de silicium [106] et d'infiltrer cette barbotine au sein d'une préforme comme cela a été expliqué au paragraphe 1.2.1. Cette méthode est couramment utilisée à l'Onera pour la réalisation de composites 3D ou nD SiC/SiC [17,18] avec cependant une variante puisque la poudre céramique est infiltrée avant le polymère. Il est nécessaire de renouveler plusieurs fois le cycle d'infiltration-pyrolyse afin de diminuer au maximum le taux de porosité final. Une méthode d'élaboration originale (figure I.4.10),

connue sous le nom de procédé Dornier [107], consiste à imprégner directement les fibres en les faisant passer dans une barbotine constituée d'un polymère organosilicié dissous et d'une poudre céramique inerte (d'où le terme « polymère chargé »), puis à les enrouler autour d'un mandrin. On obtient alors des « préimprégnés » qui peuvent être découpés et empilés pour former des structures complexes. L'intérêt du polymère, outre son rôle de liant vis à vis de la poudre céramique, est de permettre la réalisation de pièces denses, avant le traitement thermique de pyrolyse, et de formes complexes. Le point de fusion relativement bas de ces polymères permet en effet de les densifier facilement par écoulement visqueux avant la pyrolyse et autorise l'utilisation de moyens de mise en forme habituellement réservés aux composites à matrice organique [108,109].

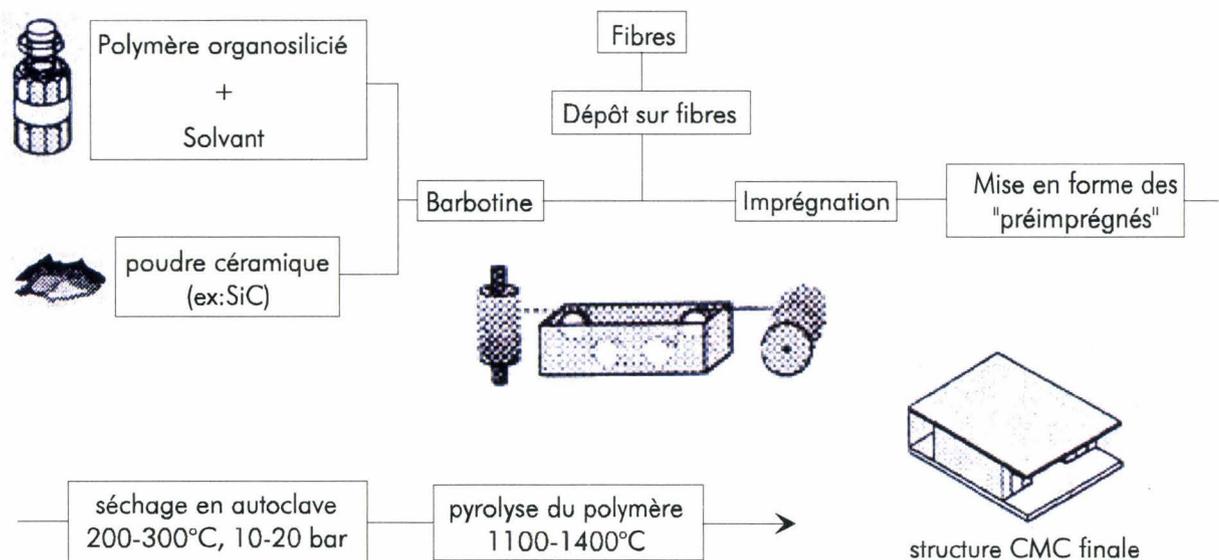


Figure I.4.10 : Procédé Dornier [108]

Le terme « charge inerte » vient de ce qu'à aucun moment la poudre associée au polymère n'intervient dans le processus de pyrolyse. Après traitement de pyrolyse, les composites présentent une porosité de l'ordre de 20 à 25% qui peut être réduite à 10-15% en réalisant des infiltrations du polymère seul.

Hurwitz *et al* [110] ont de leur côté réalisé par le même procédé, des composites à matrice d'oxycarbure de silicium (Si-C-O) à partir d'un polysilsesquioxane  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  avec un renfort de fibres SiC Nicalon<sup>®</sup>. Les résultats mécaniques de rupture en traction sont de l'ordre de 120 MPa en raison, en partie, d'un fort taux de porosité final, comme l'avaient constaté Haug *et al* [108]. Ces auteurs en arrivaient à la même conclusion pour

améliorer les propriétés mécaniques : diminuer le volume poreux en réalisant des post-infiltrations de polymères.

Dans le cas d'un système polymère/charge inerte ( $V_{fi}$ ), Schwartz et Rowcliffe [111] et Greil et Seibold [105] ont montré que le retrait linéaire lors de la densification peut s'écrire en fonction de la fraction volumique de charge introduite  $V_{fi}$  et de la densité d'empilement maximum de cette charge  $V_{fi}^{max}$ . Pour un système de particules assimilables à des sphères de tailles identiques,  $V_{fi}^{max}$  est égale à 0,74 (cfc ou hc) et peut très rapidement atteindre des valeurs inférieures à 0,5 pour des systèmes dont la taille des particules est fortement dispersée [112]. Le retrait linéaire s'écrit alors :

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^{pfi} = \left(\frac{V_{fi}^{max} - V_{fi}}{V_{fi}^{max}}\right) \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^p \quad (1.12)$$

Si l'on considère une fraction critique de charge  $V_{fi}^*$  pour laquelle les particules (charge inerte) forment un réseau rigide après la pyrolyse du polymère, il est possible de représenter graphiquement [105] le retrait linéaire et la porosité résiduelle en fonction de la fraction volumique de charge dans le système polymère/charge inerte. Sur la figure I.4.11 on peut voir que dans le cas d'une fraction volumique de charge faible ( $V_{fi} < V_{fi}^*$ ) il est possible d'obtenir un matériau parfaitement dense ( $V_{pore}=0$ ) mais avec un retrait linéaire important. Le cas extrême où  $V_{fi} > V_{fi}^{max}$  montre qu'un retrait nul ne peut s'obtenir qu'au détriment du taux de porosité. Le cas intermédiaire, qui représente la configuration la plus courante, nous permet de constater que la densification du matériau s'accompagnera à la fois d'un retrait significatif et d'une porosité résiduelle non négligeable.

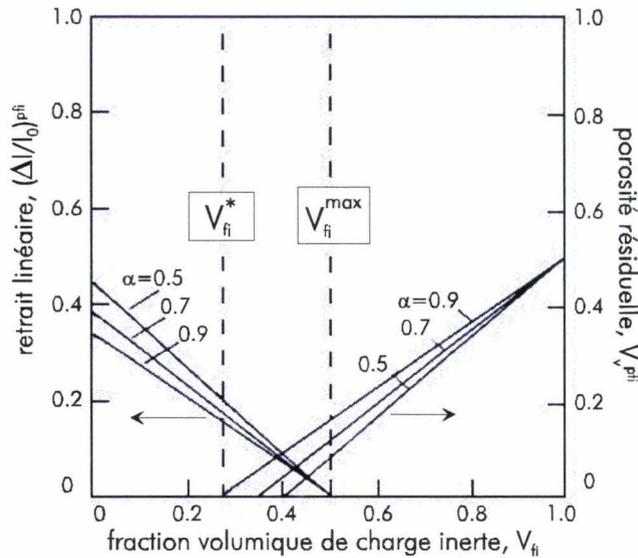


Figure 1.4.11 : Retrait linéaire et porosité résiduelle d'un système polymère/charge inerte en fonction de la fraction volumique de charge,  $V_{\text{pore}}=0$ ,  $V_{\text{fi}}^{\text{max}}=0,5$  et  $\beta=0,5$  [105]

Ainsi, si l'association d'un polymère précurseur de céramique et d'une poudre céramique inerte facilite la réalisation de composites ou de monolithes de formes complexes, en limitant le retrait et donc le risque de fissuration lors de la pyrolyse, en revanche, après densification le matériau reste très poreux ce qui nécessite des opérations de post-infiltration.

#### 1.4.2.2.2. Charge active

Afin de diminuer la contraction due à la dégradation thermique du polymère, Greil *et al* [4,113-115] ont modifié le procédé en remplaçant totalement ou partiellement la charge inerte par une charge active (fa), d'où le nom donné à cette nouvelle méthode de synthèse de céramique : AFCOP (Active Filler Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers). Cette charge est susceptible de réagir chimiquement avec l'atmosphère de pyrolyse ( $N_2$ ,  $O_2$ , etc.) et/ou les produits de la pyrolyse (volatiles ou non). Selon la nature de la charge sélectionnée et les conditions de pyrolyse, la réaction peut s'accompagner d'une augmentation volumique plus ou moins forte, conséquence de la formation de carbures, nitrures ou oxydes. La dilatation peut ainsi compenser le retrait lié à la pyrolyse du polymère et limiter la porosité résiduelle comme cela est schématisé sur la figure 1.4.12.

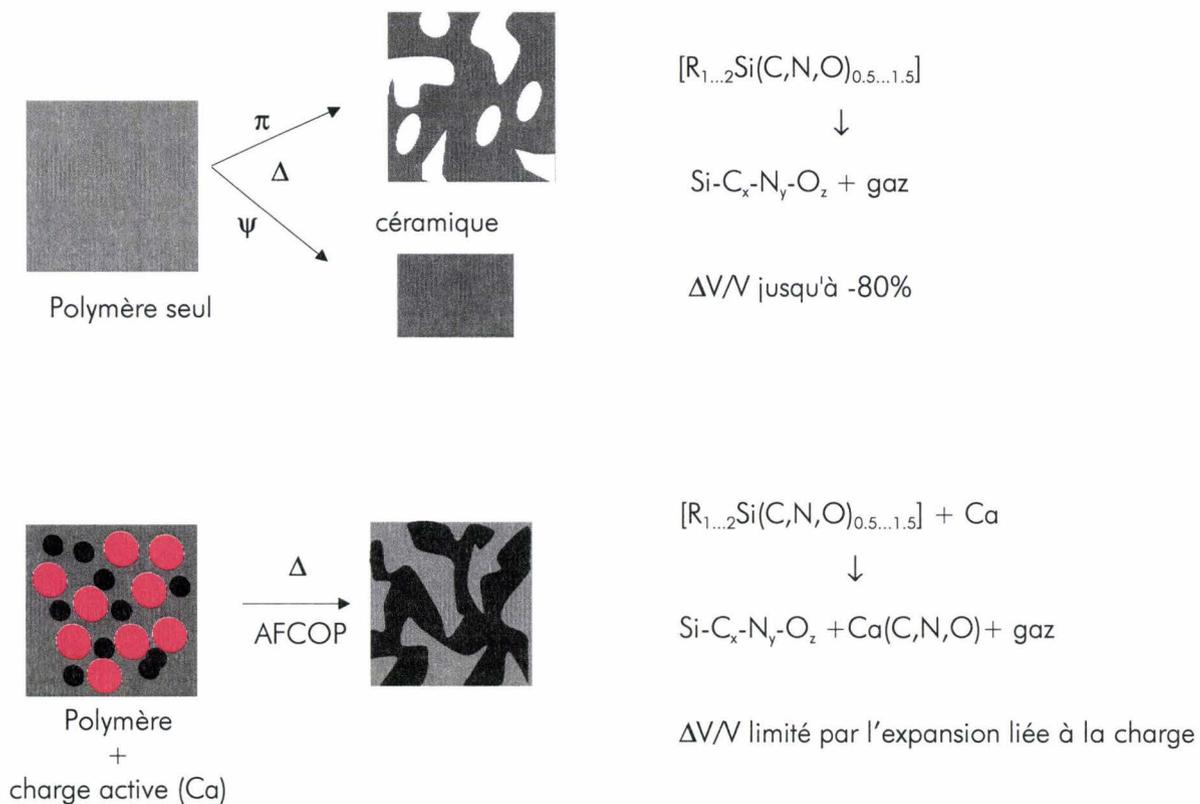
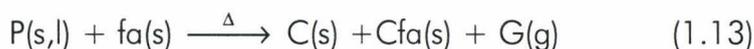


Figure I.4.12 : Procédé AFCOP (Active filler controlled polymer pyrolysis) [4]

Ainsi, en considérant la réaction suivante, similaire à la réaction (1.6),



où P représente le polymère, C la céramique issue de la pyrolyse, fa la charge active, Cfa la céramique issue de la réaction de la charge (carbure, nitrure ou oxyde) et G les résidus volatiles, Greil et al [4,105,115] ont montré que le retrait volumique maximum peut s'écrire :

$$\Psi = (1 - V_{fa} / V_{fa}^*)(\alpha\beta - 1) + V_{fa}(\alpha^{fa}\beta^{fa} - 1) \quad (1.14)$$

avec  $V_{fa}$  fraction volumique de charge active initiale,  $V_{fa}^*$  fraction critique de charge active définie comme  $V_{fi}^*$  dans le paragraphe précédent,  $\alpha^{fa} = m_{Cfa} / m_{fa}$  et  $\beta^{fa} = \rho_{fa} / \rho_{Cfa}$ . Le produit  $\alpha^{fa}\beta^{fa}$  correspond en fait au rapport des volumes finaux et initiaux de la charge introduite.

Il est possible d'exprimer le taux de porosité final maximum  $\pi$  d'un monolithe en considérant un retrait volumique nul [116]:

$$\pi = 1 - (\alpha\beta V_p + \sum_{fa} \alpha^{fa}\beta^{fa} V_{fa}) \quad (1.15)$$

Les équations (1.18) et (1.19) montrent clairement que le retrait final et la porosité résiduelle seront fortement influencés par la nature (tableau I.4-3) et la fraction volumique de la charge associée au précurseur de céramique. Le choix d'une charge entraînant une forte variation volumique, dans des proportions suffisantes, tendra à minimiser le changement dimensionnel apparent.

Il devient envisageable, par ce procédé AFCOP, de réaliser en une seule étape, c'est à dire sans avoir à post-infiltrer la céramique avec le polymère, des matrices présentant un volume poreux acceptable. La limitation du nombre d'opération devient alors un facteur d'économie non négligeable. Cette méthode d'élaboration qui reprend le concept de frittage-réaction abordé au paragraphe I.4.1. apporte de plus, deux aspects nouveaux:

- (i) la possibilité de réaliser des formes complexes en réglant les paramètres de viscosité ( $\eta$ ,  $T$ ,  $t$ ) du système polymère/charge, comme l'on montré Walter *et al* [117] avec la réalisation de vis céramiques par moulage injection et pyrolyse de mélange polysiloxane/MoSi<sub>2</sub>,
- (ii) la possibilité d'élaborer des céramiques de compositions et de microstructures très variées, difficilement réalisables par les méthodes d'élaboration classiques, en changeant la nature des dispersoïdes et les conditions de traitement thermique [118].

La plupart des travaux effectués à ce jour, via la pyrolyse des polymères chargés, ont porté sur l'élaboration de céramiques dans le système Si-C-N-O. Ainsi, Greil, Erny et Seibold [115,119,120] ont pu synthétiser des composites SiOC/TiC, SiOC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, SiC à partir de mélanges polysiloxane/Ti ou polysiloxane/CrSi<sub>2</sub>. Les variations volumiques associées aux charges utilisées [(Ti→TiC (+14%), CrSi<sub>2</sub>→Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, SiC (+54%))] limitant le retrait, ces auteurs ne font état que de retraits linéaires inférieurs à 10%.

Ces mêmes auteurs [113,121] rapportent des travaux réalisés sur des composites renforcés par des fibres de carbone avec une matrice obtenue à partir d'un mélange polysiloxane/Bore et mis en forme selon le procédé Dornier. La formation de nitrure de bore lors du traitement sous N<sub>2</sub> s'accompagne d'une augmentation de volume de 142% qui compense en partie la perte due à la pyrolyse. Le retrait de la matrice dans ce cas présent n'est que de 3% linéaire. Le composite, dont la matrice finale est un mélange de

BN/SiC/B<sub>4</sub>C répartie au sein d'une phase vitreuse d'oxycarbure de silicium (SiOC) est dense et ne nécessite pas de réinfiltration.

Finalement, le tableau I.4-3 rassemble les variations volumiques associées à quelques charges couramment utilisées, pour trois atmosphères de pyrolyse.

Charge	gaz réactif		
	He, Ar (g)	N <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)
Ti	+14%	+8%	+78%
Zr	+9%	+3%	+40%
Mo	+22%	---	---
Al	+53%	+26%	+28%
B	+20%	+142%	---
Si	+7%	+13%	+113%
MoSi <sub>2</sub>	+48%	---	---
CrSi <sub>2</sub>	+54%	+23%	+69%
TiSi <sub>2</sub>	+47%	+53%	+171%

Tableau I.4-3 : Changement volumique spécifique de quelques charges suivant l'atmosphère de pyrolyse [122]

### 1.4.2.3. Conclusion

Ces études sur les polymères chargés de «poudres réactives» n'en sont qu'à leurs débuts et sont principalement axées sur les vitrocéramiques du système Si-O-C-N, cependant elles permettent d'entrevoir de réelles possibilités pour des oxydes plus « classiques » tels que la mullite. En effet, si les polysiloxanes utilisés favorisent l'apparition des compositions Si-O-C et Si-O-C-N lorsqu'ils sont pyrolysés respectivement sous argon et sous azote, leur dégradation sous air aboutit en revanche à la formation de silice (SiO<sub>2</sub>) [123]. Comptes tenus des travaux réalisés sur la synthèse de la mullite par réaction entre la silice et l'alumine [124], sur lesquels nous reviendrons dans le chapitre 4, il est possible d'envisager une nouvelle voie de synthèse combinant les atouts du polymère (homogénéité, T° de transformation faible, mise en forme) et les avantages liés au frittage-réaction de l'alumine tels qu'ils ont été décrits précédemment. Des travaux publiés très récemment par Suttor *et al* [125,126] sur ce type de réalisation montrent que cette

nouvelle voie de synthèse est actuellement une des plus prometteuses pour la mullite, ce qui explique les travaux engagés dans certains laboratoires aux Etats-Unis [127].

Les résultats des études que nous avons menées sur des monolithes obtenus par ce procédé sont exposés dans le chapitre 4.

**CHAPITRE II**  
**PROCEDES D'ELABORATION ET MOYENS DE**  
**CARACTERISATION**

- II.1. ELABORATION DES MONOLITHES**
- II.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

Ce chapitre a pour objectif de présenter les moyens expérimentaux mis en œuvre pour la réalisation des matrices étudiées lors de cette thèse. Nous y incluons par ailleurs une description des moyens de caractérisation utilisés ainsi que les modes opératoires propres à chaque manipulation.

## **II.1. ELABORATION DES MONOLITHES**

Dans ce paragraphe nous décrivons les procédures suivies pour la réalisation des monolithes destinés à l'étude de l'oxydation et de la densification des nuances de matrices envisagées.

### **II.1.1. Alumine par frittage-réaction**

#### *II.1.1.1. Mélange des poudres*

Les poudres sélectionnées sont mélangées en petites quantités (~50 g), en milieu organique (propanol-2), dans des flacons en polyéthylène remplis de billes de zircon de 5 mm de diamètre, à l'aide d'un mélangeur à rouleaux. La durée du mélange est de 5 heures environ. Les billes favorisent l'homogénéisation du mélange mais ne sont pas là dans le but de broyer les poudres. Les vitesses de rotation faibles (<100 tr/min) évitent d'autre part une pollution du mélange par d'éventuels débris de billes de zircon. La seule pollution envisageable provient éventuellement de la dégradation des flacons sous les chocs répétés des billes. Cette pollution n'est cependant pas pénalisante dans la mesure où les traitements thermiques réalisés ensuite, sous air, dégradent totalement les produits de nature organique.

Les poudres sont ensuite séchées en étuve à 50°C durant 10 heures, puis tamisées jusqu'à 100 µm.

#### *II.1.1.2. Mise en forme*

Pour densifier faiblement nos poudres (~50% de porosité) nous disposons de deux moyens classiques de mise en forme, le pressage à froid (uniaxial ou isostatique), et le coulage en barbotine. Cette dernière méthode qui était retenue pour la réalisation des composites a été écartée dans le cas des monolithes pour des raisons de quantités de

matières disponibles au début de l'étude. D'autre part, nous ne savions pas au départ si le frittage-réaction de l'alumine allait réellement pouvoir être adapté à l'élaboration de composites, et réaliser des monolithes par coulage en barbotine nécessitait une étude de la stabilité des suspensions de poudres qui pouvait paraître prématurée vis à vis de l'étude de la densification. Enfin, dans le cas des monolithes, le coulage en barbotine ne permet pas de contrôler la densité du cru, laquelle est systématiquement supérieure à celle de la même poudre infiltrée dans une préforme, l'absence de fibre permettant une meilleure densification. C'est pourquoi nous nous sommes reportés sur le premier moyen de mise en forme.

La pastilleuse utilisée en pressage uniaxial est de type « matrice fixe », seul le poinçon supérieur est mobile. Le diamètre de la pastilleuse est de 13 mm et la presse utilisée permet d'appliquer des pressions jusqu'à 525 MPa.

Pour le pressage isostatique nous avons utilisé des tubes en latex de diamètre 7 mm et d'épaisseur 4/10 mm. La longueur des échantillons après pressage est d'environ 40 mm et le diamètre qui n'est pas régulier sur toute la longueur est sensiblement de 6 mm. La presse isostatique utilisée permet de monter jusqu'à 200 MPa de pression.

### **II.1.2. Mullite par frittage-réaction**

Dans le cas de la mullite réalisée à partir du mélange de poudres de silicium et d'alumine les conditions opératoires sont légèrement modifiées puisqu'à la place du propanol-2 nous utilisons l'eau permutée comme solvant de mélange. De plus, la granulométrie de la poudre de silicium est supérieure au micron (cf. chapitre 4) ce qui peut à la fois restreindre l'infiltration dans une préforme et freiner l'oxydation de la poudre. La taille des particules est réduite par broyage avec un attriteur (UNION PROCESS INC.). Les billes de broyages utilisées sont choisies en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\phi=2\text{mm}$ ) afin de minimiser les effets d'une contamination éventuelle, à raison de 10% en masse de poudre et 90% en masse de billes.

### **II.1.3. Mullite par la voie des polymères chargés**

#### *II.1.3.1. Mélange des poudres*

L'utilisation d'un polymère modifie quelque peu la procédure. Le polymère est dissout dans un premier temps dans un mélange propanol-2/acétone (75/25 % volume).

Les différentes charges (aluminium et/ou alumine) sont ensuite ajoutées et le mélange est réalisé par agitation magnétique durant 2 heures. L'utilisation de la sonde à ultrasons, deux ou trois fois par période de deux fois quatre minutes, en alternance avec l'agitation magnétique permet de casser d'éventuels agrégats.

Le mélange obtenu est ensuite versé dans des barquettes réalisées en toile Téflon afin de pouvoir être démoulé plus facilement après séchage. Le séchage est réalisé en étuve à 50°C. Le produit obtenu après évaporation des solvants est très dur et doit être broyé au mortier. Le résidu de broyage est alors tamisé jusqu'à 100 µm.

Remarque : L'utilisation de l'agitation magnétique à la place du mélangeur à rouleaux est liée à l'impossibilité de récupérer les billes de zircone en raison de la trop grande dureté du produit final après évaporation.

### *II.1.3.2. Mise en forme*

Dans le cas des monolithes la mise en forme est limitée au pressage uniaxial. La diminution de la viscosité du polymère avec la température permet la mise en forme à chaud, le pressage est donc réalisé à 130°C, sous une pression de 15 MPa. Le moule est rectangulaire de dimensions 90 mm x 16 mm. Le chauffage est réalisé à l'aide d'une résistance chauffante enroulée autour du moule. La poudre est introduite dans le moule lorsque la température désirée est stabilisée, puis après 10 minutes de maintien en température le pressage est effectué. Afin d'éviter l'adhésion de la poudre sur les parois du moule, celui-ci est totalement recouvert d'un agent de démoulage (Warlon spray 122). Le démoulage n'est réalisé que lorsque la température du moule est entièrement redescendue à l'ambiante.

## **II.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

Les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail sont des techniques très courantes dans l'étude des matériaux céramiques. Ce paragraphe présente succinctement le matériel et les conditions d'opération générales. Dans la suite de ce manuscrit, les conditions d'utilisation particulières seront signalées ponctuellement.

## II.2.1. Analyses thermiques

### II.2.1.1. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle

La thermobalance utilisée (TG-DTA 92, SETARAM) permet l'enregistrement simultané des variations de masse (analyse thermogravimétrique, ATG) et de température (analyse thermique différentielle, ATD). Les courbes dérivées du signal ATG sont obtenues par calcul à partir des données brutes des mesures de variation de masse.

Les échantillons sont placés dans un creuset cylindrique ( $\phi = 4$  mm,  $l = 8$  mm) en alumine et pour les mesures ATD la référence est un creuset vide identique, positionné sur la même nacelle. Dans le cas d'échantillons massifs la variation de masse est enregistrée en suspendant l'échantillon dans une nacelle en fils de platine, dans le but de limiter les effets que pourraient avoir les parois du creuset sur la diffusion des gaz (atmosphère de traitement thermique, produits de dégradation, etc.). Ce dispositif ne permet de mesurer que le signal ATG. La masse des échantillons « massifs » analysés est d'environ 500 mg alors que dans le cas des poudres (creuset) elle n'est que de 20 à 40 mg.

Les essais sont réalisés sous balayage d'air comprimé, jusqu'à 1600°C avec des vitesses de montée en température de 0,5 à 15 °C/min. Pour certains échantillon nous avons effectué quelques mesures sous balayage d'argon.

### II.2.1.2. Dilatométrie

Les phénomènes de dilatation ou de retrait accompagnant les réactions de pyrolyse, d'oxydation ou de frittage sont mesurés à l'aide d'un dilatomètre horizontal DI-24, ADAMEL LHOMARGY. La mesure des variations dimensionnelles se fait par l'intermédiaire d'une tige poussoir en alumine reliée à un capteur de déplacement inductif (LVDT). Afin de maintenir les échantillons en position horizontale durant toute la durée du traitement nous appliquons une précharge de 300  $\mu$ m ce qui représente une contrainte de 30 Pa.

Cet appareil, muni d'un four à résistance en carbure de silicium permet de chauffer, en théorie, jusqu'à 1600°C. En pratique la température est limitée à 1550°C en raison d'une usure rapide de la résistance chauffante lors de paliers isothermes prolongés.

Les essais ont été réalisés sous air statique sur des échantillons de longueur  $L_0$  comprise entre 80 et 120 mm, avec des vitesses de montée en température de 1 à 5°C/min et des paliers isothermes de 1 à 40 heures entre 1200 et 1550°C.

## II.2.2. Détermination des structures cristallines par diffraction des rayons X (RX)

L'analyse par diffraction des rayons X permet l'identification des phases cristallines des matériaux étudiés.

Afin de limiter les effets de tailles de grains et d'orientations préférentielles qui ont une influence sur la largeur et l'intensité des pics, les analyses ont été faites sur des échantillons broyés dans un mortier en agate, de préférence aux échantillons massifs.

L'ensemble de diffractométrie Philips comporte un générateur PW1730 sur lequel est monté un tube à rayons X à anticathode de cuivre et un goniomètre horizontal  $\Omega$  Philips PW1380. Le détecteur utilisé est un détecteur à scintillation. L'utilisation d'un monochromateur arrière à lame de graphite permet d'éliminer la raie  $K\beta$  ainsi que la fluorescence éventuelle, ce qui améliore le rapport signal/bruit. Le rayonnement de la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) a donc été utilisé au cours de ces mesures.

Le diagramme est enregistré en pas à pas dans le domaine angulaire de  $10^\circ$  à  $90^\circ$ , avec un temps de comptage de 3 secondes et un enregistrement de l'intensité pour chaque pas de  $0,06^\circ$  en  $2\theta$ .

Au cours de l'étude, l'identification des phases cristallines a été faite à partir des fiches ASTM dont les numéros sont rassemblés dans le tableau suivant :

Phase cristalline	Numéro de fiche ASTM	Phase cristalline	Numéro de fiche ASTM
Aluminium	4-787	Mullite	15-776
Alumine- $\alpha$	42-1468	Sillimanite	38-471
Alumine- $\gamma$	10-425	SiC	29-1129
Alumine- $\theta$	35-121	Silicium	27-1402
Alumine- $\delta$	46-1131	Cristobalite	39-1425
Alumine- $\eta$	4-875		

Tableau II.2-1 : Fiches ASTM

## II.2.3. Densité et porosité

Pour l'ensemble du travail réalisé, nous mesurons expérimentalement des densités à cru  $\rho_0$  que nous exprimons systématiquement sous forme de densité relative  $\rho_0^*$  (%), prise par rapport à la densité du mélange considéré, obtenue par pycnométrie hélium.

### II.2.3.1. Pycnométrie hélium

La pycnométrie He (MICROMERETICS, Accupyc 1330) est une méthode qui permet de déterminer les densités et les volumes réels d'échantillons de formes régulières ou irrégulières, par mesure d'une variation de pression d'hélium dans un volume calibré. Elle est réalisée sur les mélanges de poudres après tamisage, et sur les échantillons massifs après mise en forme.

### II.2.3.2. Porosimétrie à l'eau

La mesure de la densité des agglomérés et des matériaux densifiés a été réalisée chaque fois par la méthode d'imprégnation dans l'eau. Cette méthode courante consiste à infiltrer de l'eau, sous un vide partiel ( $10^{-1}$  Torr), dans un échantillon préalablement pesé (masse sèche :  $m_1$ ). L'échantillon infiltré est ensuite pesé dans un premier temps dans l'eau (poussée d'Archimède), on en déduit sa masse immergée  $m_2$ , puis hors de l'eau ce qui nous donne la masse imprégnée à l'air libre  $m_3$ . On en déduit alors la densité apparente  $\rho_{app} = m_1 / (m_3 - m_2)$  et la porosité ouverte  $\pi_o = (m_3 - m_1) / (m_3 - m_2)$ .

Dans le cas des systèmes Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (chapitre 3), nous avons mis en évidence un comportement hydrophobe de la poudre d'aluminium du mélange. Ce comportement qui est à l'inverse de ce que l'on peut attendre d'une poudre d'aluminium, logiquement oxydée en surface, est indépendant du pH de la solution. Un tel phénomène peut résulter d'un problème de mouillage ce qui laisse supposer que la poudre possède une faible tension de surface. Pour réaliser la porosimétrie à l'eau il est possible de remédier au problème en abaissant la tension de surface de l'eau par l'apport d'un tensio-actif. Des essais réalisés avec quelques tensio-actifs classiques dont le KDI (fabriqué par Hypermer) n'ont rien donné de plus satisfaisant. Il nous a semblé plus facile d'utiliser un solvant de faible tension de surface. Quelques solvants très classiques présentant cette caractéristique et non toxiques peuvent être retenus, ils sont rassemblés dans le tableau II.2-2.

	Ethanol	Propanol-2	Acétone
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
Densité à 20°C	0,789	0,785	0,789
Viscosité à 25°C, mPa.s	1,082	2,038	0,306
Constante diélectrique à 25°C	24,3	18,3	20,7
Tension de surface à 25°C, mN.m <sup>-1</sup>	21,97	20,93	23,46
Température d'ébullition, °C	78,5	83,4	56,5

Tableau II.2-2 : Caractéristiques physico-chimiques de solvants classiques

Si ces trois solvants ont une tension de surface très proche et mouillent facilement les comprimés Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en revanche le propanol-2 possède une température d'ébullition plus élevée ce qui limite sensiblement l'évaporation à température ambiante. C'est donc ce solvant que nous avons retenu pour la mesure de la densité des corps en cru.

### II.2.3.3. Porosimétrie mercure

L'utilisation de la porosimétrie mercure (MICROMERETICS, Poresizer 9310) nous permet de compléter les informations concernant la taille et la répartition de la porosité. Le principe est de faire pénétrer un liquide non mouillant, en l'occurrence le mercure, dans un corps poreux en appliquant une pression P sur ce liquide. Selon l'équation de Washburn et Jurin cette pression (N.cm<sup>-2</sup>) s'exprime en fonction de l'angle  $\theta$  de mouillage du liquide avec le matériau, de la tension superficielle  $\gamma$  (N.cm<sup>-1</sup>) du liquide et du rayon r (cm) des pores :

$$P = -2\gamma \cos\theta / r \quad (2.1)$$

La valeur de l'angle de contact retenue est de 130° (cas des oxydes) et la tension superficielle la plus largement utilisée dans la littérature est 480 10<sup>-5</sup> N.cm<sup>-1</sup>.

L'angle de mouillage dépend de la nature du matériau mais également de sa propreté et de son état de dégazage avant mesure. Avant chaque manipulation les échantillons ont ainsi été dégazés.

Les fortes pressions atteintes dans le cas des structures à porosités très fines peuvent entraîner la rupture de certaines parois de pores et permettre une pénétration supplémentaire du mercure dans l'échantillon, ce qui modifie le résultat de la mesure du volume réel et donc de la densité réelle de l'échantillon. Dans certains cas extrêmes (crus) ces phénomènes s'accompagnent d'une densification artificielle de l'échantillon ce qui

conduit à la mesure d'une densité réelle supérieure à celle obtenue par pycnométrie hélium sur les mêmes échantillons. Pour ôter le doute sur la validité des mesures de densité (réelle et apparente) obtenues par porosimétrie Hg, nous avons donc comparé systématiquement dans le cas des crus, les résultats obtenus à ceux réalisés par immersion (densité apparente) et pycnométrie hélium (densité réelle). Si la densité réelle mesurée par porosimétrie Hg est supérieure à celle obtenue par pycnométrie He la mesure est considérée fausse.

## **II.2.4. Granulométrie et surface spécifique**

### *II.2.4.1. Granulométrie*

Pour caractériser les poudres utilisées avant et après mélange nous avons réalisé quelques mesures de granulométrie (granulomètre HORIBA CAPA-700). Le principe du granulomètre employé repose sur la sédimentation en phase liquide. La mesure utilise la méthode de la transmission optique ; dans cette méthode, on combine l'équation de Stokes relative à la sédimentation avec la relation de proportionnalité existant entre l'absorption et la concentration des particules. Les poudres dispersées dans un liquide approprié sont en fait séparées par centrifugation afin d'accélérer le processus de sédimentation et l'absorption optique du faisceau lumineux est mesurée en continu. La limite inférieure de détection est de  $0,1 \mu\text{m}$ .

Pour les nuances contenant de l'aluminium nous utilisons systématiquement le propanol-2 comme milieu de dispersion. Dans les autres cas le milieu de dispersion est l'eau avec un pH variable suivant la poudre étudiée, pH=3 ajusté à l'acide nitrique pour l'alumine et pH=9 pour la mullite ajusté à la soude.

Avant la mesure les suspensions sont agitées durant une période de 12 minutes à la sonde à ultrasons.

### *II.2.4.2. Surface spécifique*

Afin de compléter les renseignements sur les poudres utilisées et certains échantillons élaborés, nous avons réalisées des mesures de surfaces spécifiques (MICROMERITICS, Asap 2000) par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), fondée sur l'adsorption physique de gaz à basse température. Le principe de cette méthode résulte du fait qu'en mettant un gaz au contact d'un solide soumis préalablement au vide,

celui-ci peut fixer une certaine proportion de gaz en surface. La méthode de mesure de surface spécifique est fondée sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire de gaz adsorbé à la surface du corps à examiner. La connaissance de l'aire superficielle occupée par chaque molécule adsorbée nous permet de déduire l'aire recouverte et ainsi la surface spécifique exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Dans notre cas le gaz adsorbé est l'azote, de surface  $16,2 \text{ \AA}^2$ .

### **II.2.5. Analyses microstructurales**

La nature micronique de la structure des échantillons rencontrés lors de l'étude, ainsi que la forte porosité a nécessité essentiellement l'usage de la microscopie électronique.

#### *II.2.5.1. Microscopie électronique à balayage*

Du fait de la porosité élevée et de la dureté des constituants, les échantillons destinés aux observations sont enrobés sous vide dans une résine époxy avant d'être polis. Le polissage est réalisé jusqu'au quart de micromètre à la pâte diamantée. Dans le cas d'échantillons densifiés, la révélation de la microstructure est faite par attaque thermique pendant 1 à 2 heures,  $150^\circ\text{C}$  en dessous de la température maximum de traitement. Les fractographies sont observées telles quelles.

Les observations sont effectuées en électrons secondaires avec une tension accélératrice faible, comprise entre 1 et 5 kV. Le microscope électronique à balayage (MEB) LEO DSM 982 Gemini est équipé d'un canon à émission de champ ce qui augmente la résolution et permet l'observation d'échantillons faiblement voire non conducteurs, sans avoir à réaliser de dépôt de carbone. D'autre part ce microscope est équipé d'une diode, adaptée à la détection des éléments légers, permettant une analyse par dispersion d'énergie du rayonnement X émis (EDS). Cette méthode est utilisée dans le cas de la mullite synthétisée pour obtenir une analyse chimique locale qualitative et quantitative.

*II.2.5.2. Microscopie électronique en transmission (MET)*

*II.2.5.2.1. Préparation des échantillons*

Les lames transparentes aux électrons sont obtenues par amincissement mécanique suivi d'un bombardement ionique. Une lame de 2,5 mm x 2,5 mm de côtés et de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est prélevée à l'aide d'une scie dans les échantillons densifiés. Un amincissement mécanique à l'aide de poudre de SiC de grade 1200, en suspension dans l'eau, est utilisé pour abaisser l'épaisseur de la lame à 30  $\mu\text{m}$ .

La lame est ensuite amincie par bombardement d'argon ionisé sous une tension de 5 kV, avec un faisceau ionique d'intensité 0,5 mA par canon sous un angle d'incidence de 15°.

Une fois percée, la lame est revêtue d'un dépôt de carbone afin de faciliter l'écoulement des charges sous le faisceau d'électrons.

*II.2.5.2.2. Observations et analyses au MET*

Les observations ont été effectuées au moyen de deux microscopes électroniques en transmission, Jeol 200CX et Philips CM 30, sous des tensions d'accélération respectives de 200 et 300 kV. Le microscope Philips CM 30 a été utilisé plus spécialement pour réaliser des images en haute résolution (METHR) sur la mullite. Néanmoins, il faut noter un endommagement rapide de la mullite durant les observations en haute résolution.

Le microscope Philips CM 30 est équipé de plus d'un spectromètre de rayonnement X à dispersion d'énergie, Noran Voyager. En mode STEM la taille de sonde peut être réduite à quelques nanomètres, ce qui permet une analyse quantitative de la composition chimique des poches vitreuses aux noeuds triples.

**II.2.6. Analyses chimiques**

Les analyses chimiques ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison).

Le dosage du silicium, du fer, du magnésium, du sodium et du calcium dans l'alumine a été fait par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer) après fusion du produit avec du tétraborate de Lithium à 1100°C.

Dans le cas de la résine silicone le dosage du chlore a été réalisé par chromatographie ionique après combustion de la résine au chalumeau oxyhydrique. Pour le sodium, le potassium et le calcium le dosage a été effectué par ICP-AES après calcination à 1100°C et reprise du résidu avec un mélange de HF-HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>.

### II.2.7. Mesure de la résistance à la rupture en flexion

Les dimensions des éprouvettes sont 35mm x 4,5mm x 2mm. La résistance à la rupture a été mesurée par la méthode de flexion trois-points. Les points d'appui inférieurs de l'équipage de flexion sont distants de 30 mm et la vitesse de montée en charge a été fixée à 0,3 mm/min. La résistance à rupture  $\sigma_f$  est calculée à partir de la formule suivante:

$$\sigma_f = \frac{3Pl}{2bw^2} \quad (2.2)$$

où P représente la charge à rupture (N), l la distance entre les points d'appui, b et w correspondent à la largeur et à l'épaisseur de l'éprouvette.

## **CHAPITRE III**

### **FRITTAGE-REACTION DE L'ALUMINE**

**III.1. INTRODUCTION : PARAMETRES DE L'ETUDE**

**III.2. CHOIX DES POUDRES**

**III.3. ETUDE PRELIMINAIRE DU COMPORTEMENT A L'OXYDATION**

**III.4. DENSIFICATION**

Dans le chapitre introductif nous avons évoqué la possibilité de réaliser des céramiques monolithiques denses, présentant un faible retrait de frittage, en utilisant la voie du frittage-réaction. Dans ce troisième chapitre, nous présentons l'apport de cette méthode à la réalisation d'une matrice alumine. Ces résultats sont utilisés par la suite lors de la synthèse de mullite par la voie organométallique (chapitre 4).

Tout d'abord, l'étude de l'oxydation de mélanges Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nous permet d'appréhender les difficultés inhérentes au procédé et de définir une nuance et un traitement thermique adaptés à nos objectifs. Enfin, l'étude du frittage de cette alumine synthétisée et la comparaison avec une alumine classique nous permet de juger de son apport réel pour l'élaboration de composites.

### III.1. INTRODUCTION : PARAMETRES DE L'ETUDE

De l'analyse de la littérature [57] portant sur le frittage-réaction de l'alumine, il ressort que les résultats de l'oxydation et de la densification sont fortement dépendants des paramètres tels que i) le traitement thermique ii) le taux d'aluminium dans le mélange iii) la densité du cru, liée à la pression de mise en forme iiiii) la taille des particules d'aluminium et d'alumine. Ces paramètres sont interdépendants, c'est à dire qu'un changement de l'un par rapport aux autres peut modifier de manière importante le comportement du matériau au cours de son élaboration.

Dans un premier temps, pour apprécier l'influence relative de ces paramètres sur l'oxydation de l'aluminium, nous avons fait varier les trois premiers en imposant la taille des particules (aluminium et alumine), ces essais devant nous permettre de déterminer une nuance (taux d'Al) optimale et un traitement thermique adapté.

La taille des particules d'aluminium influe essentiellement sur la possibilité d'oxyder totalement le mélange sous air, en phase solide ou liquide, sans que la couche d'alumine naissante n'ait un comportement passivant. L'équipe de Claussen [52,54] a montré que la taille moyenne des particules d'aluminium doit se situer autour de 1 $\mu$ m. Pour cela, la préparation de leurs mélanges Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comporte systématiquement une étape de broyage préalablement à la mise en forme. Ce broyage se fait à partir de poudres d'alumine d'un diamètre de 15 à 50  $\mu$ m et de poudres d'aluminium d'une dizaine de micromètres. La durée du broyage devient alors un critère essentiel sur le taux

de réduction des particules, la taille souhaitée ne pouvant être atteinte que pour des temps de broyage proches de 8 heures. Cependant, une durée excessive du broyage conduit naturellement, et ce quel que soit le milieu de broyage, à une oxydation importante de la poudre métallique pouvant aller jusqu'à plus de 60% de la quantité initiale [52]. Bien que l'utilisation de poudres grossières rende le procédé plus économique en raison d'un prix d'achat inférieur, nous avons opté pour l'utilisation de poudres dont la taille est proche de  $1\ \mu\text{m}$  afin d'éviter une étape de broyage qui aurait été néfaste lors de l'étude de la matrice seule.

La densité à cru des agglomérés est aussi un critère essentiel dans la mesure ou l'oxydation, le retrait final et le taux de porosité résiduel en dépendent. Ainsi plus la densité du cru sera importante plus le retrait total lié au frittage sera proche de zéro pour une densité maximale, comme l'exprime l'équation (1.5). Le mode d'élaboration envisagé pour d'éventuels composites est l'infiltration de poudres par voie liquide tel que cela a été décrit au chapitre 1. Ce procédé est bien connu à l'Onera et les divers travaux réalisés sur des composites C/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [16] et SiC/SiC [17,18] entre autres ont montré que la densité en cru de la matrice au sein de la préforme n'excédait jamais 55% de sa densité théorique, en raison de la difficulté à infiltrer les poudres dans des architectures complexes telles que celles utilisées (2,5D-3D). C'est pourquoi, dans un deuxième temps, pour étudier au mieux le comportement au frittage de la matrice seule, nous nous sommes intéressés à des monolithes Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec un taux d'aluminium déterminé par les essais d'oxydation réalisés préalablement, présentant un taux de porosité ouverte initial compris entre 45 et 50% en volume.

Cette démarche, qui est sensée simuler le comportement au frittage d'une matrice fortement poreuse ne doit pas nous faire oublier qu'un tel choix ne prend pas en compte les interactions possibles avec le renfort et que la densification d'un système comportant des inclusions peut être sensiblement différent [128,129].

Le but final de l'étude est donc de déterminer si le frittage-réaction est susceptible d'apporter un plus en terme de retrait de densification, de température d'élaboration et de propriétés mécaniques de la matrice, dans l'élaboration des composites oxyde/oxyde.

## III.2. CHOIX DES POUDRES

### III.2.1. Poudre d'aluminium

Nos principaux critères de sélection étant la taille et la pureté de la poudre d'aluminium, nous avons choisi une poudre commercialisée par la société CERAC, référencée A-1183. La taille moyenne des particules donnée par le fabricant est de  $0,72 \mu\text{m}$ . Nous avons réalisé des essais de granulométrie sur cette même poudre et nous avons trouvé  $1,58 \pm 0,35 \mu\text{m}$  en moyenne (figure III.2.1). La surface spécifique obtenue en BET est de  $6,98 \text{ m}^2/\text{g}$ .

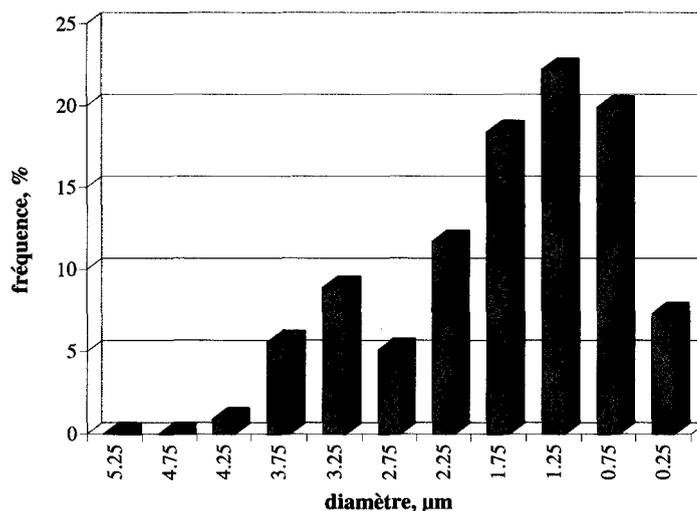


Figure III.2.1 : Répartition granulométrique de la poudre d'aluminium

Cette différence peut s'expliquer par la forme des particules d'aluminium qui se présentent plus ou moins en feuillets comme le montrent les photographies MEB de la figure III.2.2. Cette architecture peut être attribuée à la grande plasticité de l'aluminium.

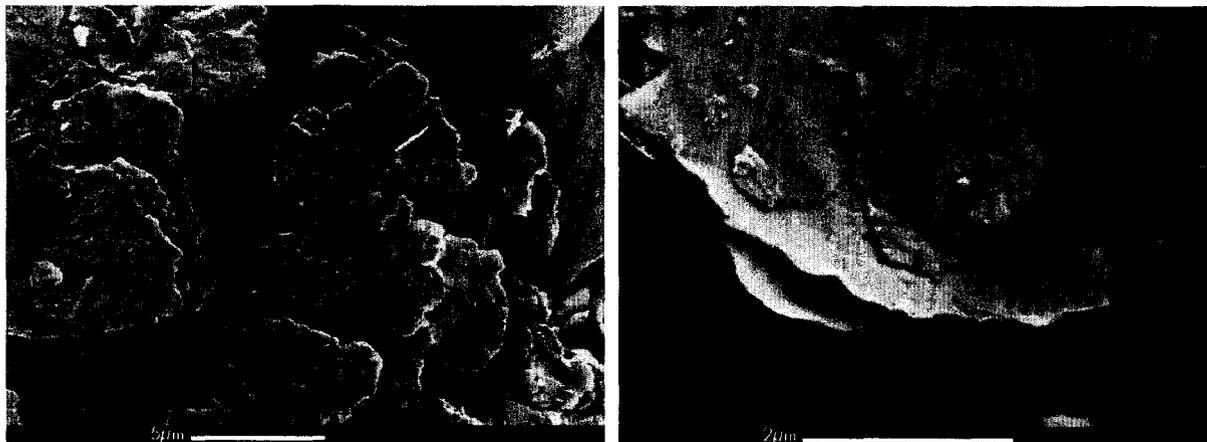


Figure III.2.2 : Aspect microscopique de la poudre Al (CERAC)

La pureté de la poudre est de 99,5% et l'analyse chimique révèle la présence essentiellement de silicium et de fer (tableau III.2-1, données fabricant).

Analyse chimique, % masse								
Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	V
<0,01	<0,01	<0,01	0,2	<0,01	<0,01	0,1	<0,01	<0,01

Tableau III.2-1 : Impuretés de la poudre Al (CERAC)

### III.2.2.Poudre d'alumine

Là aussi, le choix de la poudre est lié au mode d'élaboration potentiel des composites. L'infiltration de poudres par voie liquide nécessite l'utilisation de poudres submicroniques capables de pénétrer au cœur de mèches formées de fibres ayant un diamètre de 10-12  $\mu\text{m}$ . Nous avons sélectionné une poudre d'alumine-alpha de la société BAIKOWSKI CHIMIE, référencée CR1. C'est une poudre de forme cuboctaédrique (figure III.2.3) dont le diamètre médian est de 1,1  $\mu\text{m}$  (donnée fabricant).

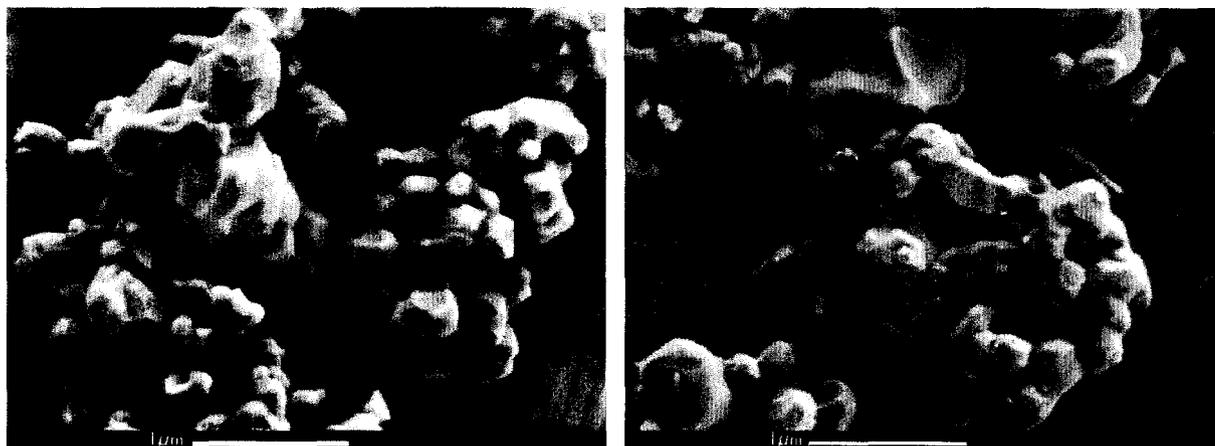


Figure III.2.3 : Aspect microscopique de la poudre d'alumine (BAIKOWSKI)

L'analyse granulométrique que nous avons réalisée fait essentiellement apparaître un pic à  $0,75 \mu\text{m}$  et donne un diamètre médian de  $0,90 \pm 0,03 \mu\text{m}$  (figure III.2.4).

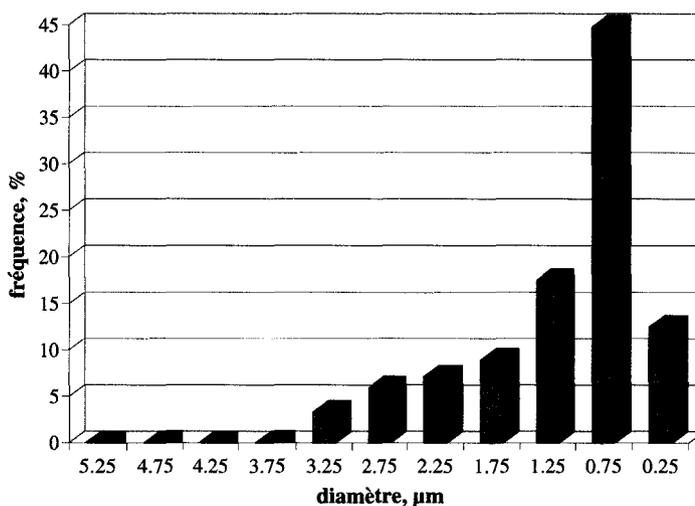


Figure III.2.4 : Répartition granulométrique de la poudre d'alumine

La surface spécifique mesurée par BET est de  $5,52 \text{ m}^2/\text{g}$  ce qui correspond, dans le cas d'une approximation de particules sphériques, à un diamètre de  $0,27 \mu\text{m}$  soit le tiers de ce que l'on mesure en granulométrie. On voit en fait sur la figure III.2.3 que les particules d'alumine ont une taille bien inférieure au micromètre mais qu'elles ont tendance à former des agrégats.

Enfin, l'analyse chimique ne fait état que de quelques traces d'alcalins et d'alcalino-terreux, de Fe et de Si (tableau III.2-2, données fabricant).

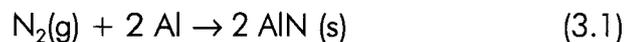
Analyse chimique, ppm masse				
Na	K	Ca	Fe	Si
6	19	<1	6	31

Tableau III.2-2 : Impuretés de la poudre  $Al_2O_3-\alpha$  (BAIKOWSKI)

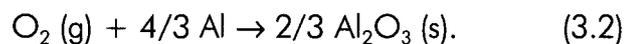
### III.3. ETUDE PRELIMINAIRE DU COMPORTEMENT A L'OXYDATION

#### III.3.1. Bases thermodynamiques de l'oxydation sous air

Les traitements thermiques sont effectués sous air à pression atmosphérique, or pour un système donné constitué d'un solide et d'une atmosphère, plusieurs réactions sont parfois possibles. C'est le cas de l'aluminium qui peut réagir avec l'azote ou l'oxygène pour donner la phase nitrurée AlN ou la phase oxydée  $Al_2O_3$ . La réaction ayant réellement lieu peut se prédire en déterminant l'énergie libre de Gibbs des deux réactions différentes à une température donnée. La réaction qui donne lieu à un état stable est celle dont l'énergie libre est la plus basse. Dans le cas de l'aluminium, nous devons nous intéresser aux réactions suivantes :



et



L'énergie libre de Gibbs totale de la réaction est calculée à partir de l'équation :

$$\Delta G_{\text{réaction}} = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (3.3)$$

où  $\Delta G^0$  est l'énergie libre standard de formation (1 atm et 298K), R la constante des gaz et  $K = P_{\text{tot}} P_{N_2}^{-1}$  pour la réaction (3.1) et  $K = P_{\text{tot}} P_{O_2}^{-1}$  pour la réaction (3.2). La détermination de  $\Delta G^0$  se fait à partir des diagrammes d'Ellingham représentés sur la figure III.3.1 pour les oxydes et la figure III.3.2 pour les nitrures.

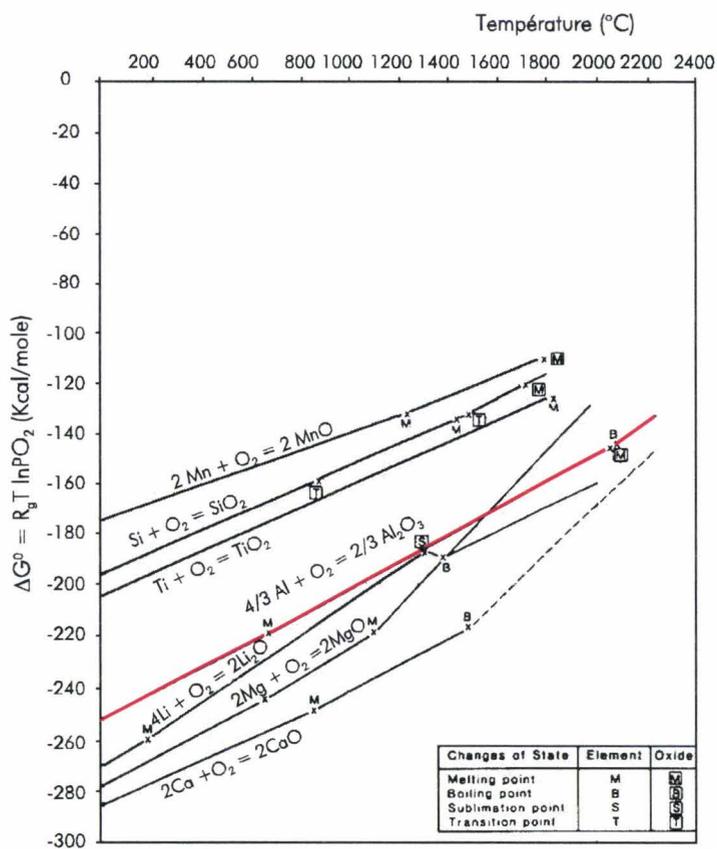


Figure III.3.1 : Energie libre standard de formation de quelques oxydes, diagramme simplifié [130]

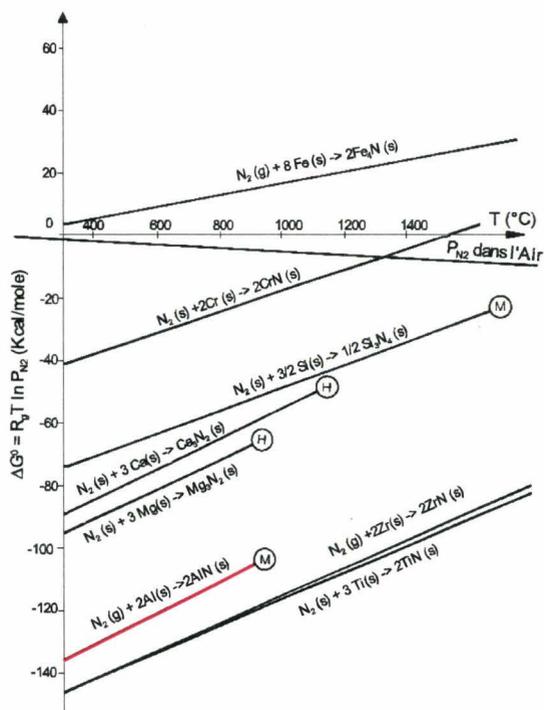


Figure III.3.2 : Energie libre standard de formation de quelques nitrures, diagramme simplifié [130]

A titre d'exemple il est possible de calculer l'énergie libre totale pour les deux réactions à 800°C.

Pour la réaction d'oxydation, on détermine sur la figure III.3.1 un  $\Delta G^0 = -212$  kcal/mole. Le terme  $(RT \ln K)$  vaut quant à lui 3,4 kcal/mole, en posant  $P_{O_2} = 0,21$  atm. Le  $\Delta G_{\text{réaction}}$  est donc égal à -208,6 kcal/mole d'O<sub>2</sub> ce qui correspond à l'oxydation de 4/3 de moles d'Al. L'énergie libre de Gibbs pour l'oxydation d'une mole d'aluminium est donc de -156,4 kcal/mole (-654 kJ/mole).

Pour la réaction de nitruration, on détermine de même à partir de la figure III.3.2, un  $\Delta G^0 = -112$  kcal/mole. On trouve finalement un  $\Delta G_{\text{réaction}}$  de -111,5 kcal/mole de N<sub>2</sub>, soit une énergie libre de Gibbs par mole d'aluminium égale à -55,75 kcal/mole (-233 kJ/mole) pour la nitruration.

A cette température, en considérant les deux réactions, l'alumine est le produit formé car la réaction d'oxydation correspond à l'énergie de formation la plus faible. Il est possible de montrer que sur toute la gamme de température qui nous intéresse, dans les conditions de traitement thermique choisies, l'alumine sera toujours le seul produit formé.

### III.3.2. Oxydation de la poudre d'aluminium seule

Nous avons réalisé sur la poudre d'aluminium brute, une série d'analyses thermiques à des vitesses de montées en température entre 1°C/minute et 10°C/minute. On retrouve sur la figure III.3.3a le résultat d'une oxydation réalisée à 1°C/minute. La dérivée de la courbe ATG (dATG) permet de mettre en évidence les deux régimes d'oxydation signalés dans le chapitre 1.

Le premier régime dont le maximum se situe à 550°C est caractéristique d'une oxydation en phase solide, le deuxième pic correspond quant à lui à l'oxydation en phase liquide. Ces deux variations de masse rapides se traduisent en ATD par deux signaux exothermiques fortement marqués, notamment en phase solide (figure III.3.3b) respectivement à 555°C et 790°C. Sur cette même figure, bien que fortement masqué par les deux signaux exothermiques précédents, on peut observer le pic endothermique caractéristique de la fusion de l'aluminium à 660°C.

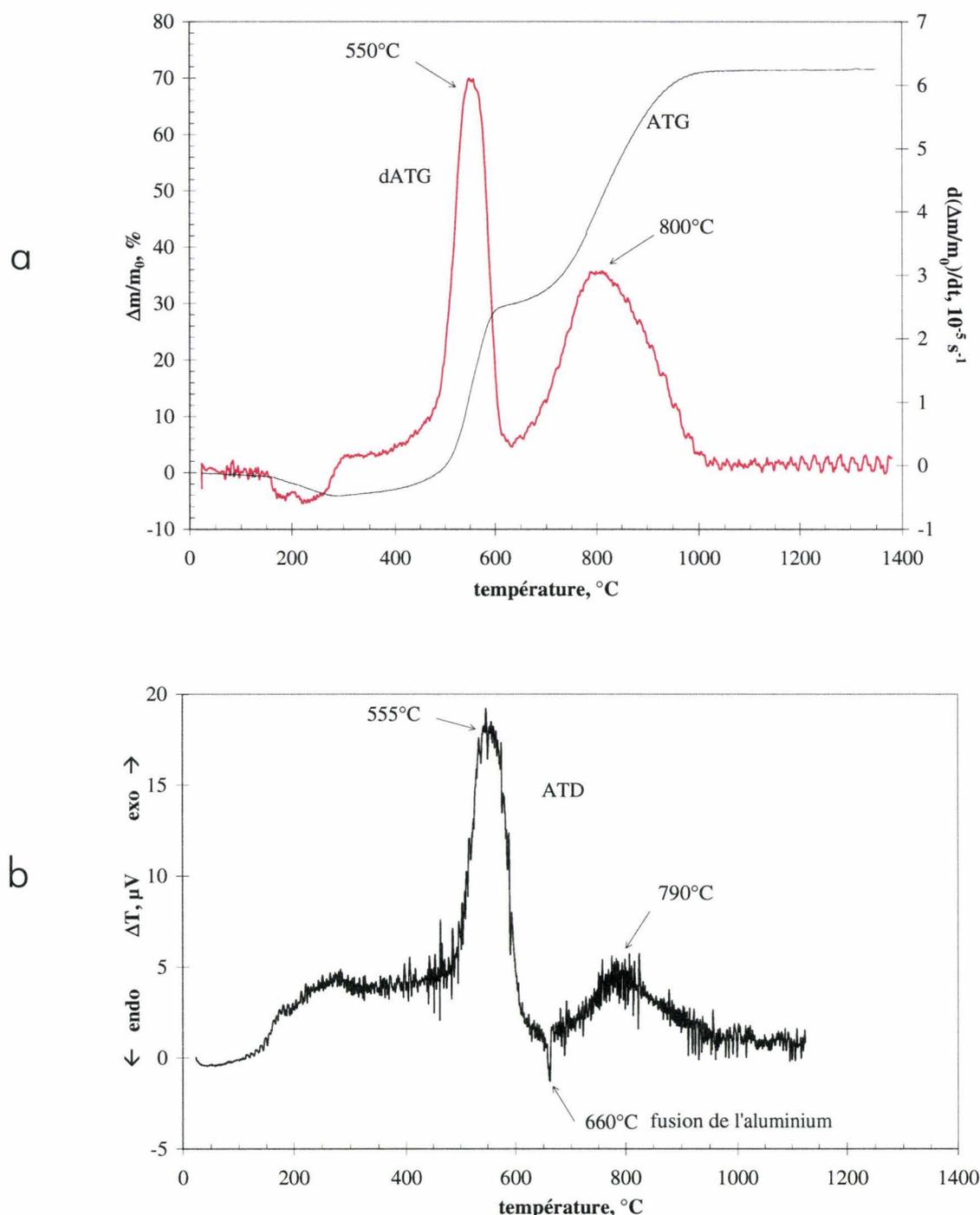


Figure III.3.3 : a) ATG et dATG de la poudre Al traitée à 1°C/minute  
b) ATD à 1°C/minute

La perte de masse de 4% que l'on peut observer entre 160°C et 320°C ne peut pas être attribuée à un départ d'hydrocarbures provenant de solvants dans la mesure où aucune mise en solution ou mélange n'a été réalisé avant l'analyse thermique. Il faut supposer comme le suggèrent les travaux de Kowalski *et al* [59] que cette perte de masse correspond en réalité à la désorption de molécules d'eau physiquement adsorbées en surface de l'aluminium ou à la décomposition d'hydroxydes d'aluminium. En fait, dans

cette gamme de température ( $T < 330^\circ\text{C}$ ) l'oxydation de l'aluminium a bien lieu mais reste très limitée en raison du mécanisme mis en jeu. En dessous de  $450^\circ\text{C}$ , comme on l'a vu au chapitre 1, la croissance de la couche d'oxyde est liée à la diffusion de l'aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ), mécanisme extrêmement lent comme le montrent les coefficients de diffusion présentés dans le tableau III.3-1.

Température, °C	$D_{\text{Al}}$ (calculé), $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$D_{\text{Al}}^{\text{surface}}$ , $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
20	$1,13 \times 10^{-32}$	$4,11 \times 10^{-45}$
100	$2,17 \times 10^{-28}$	$7,69 \times 10^{-37}$
200	$6,07 \times 10^{-25}$	$3,17 \times 10^{-30}$
300	$1,10 \times 10^{-22}$	$6,4 \times 10^{-26}$
400	$4,35 \times 10^{-21}$	$6,8 \times 10^{-23}$
500	$6,77 \times 10^{-20}$	$1,19 \times 10^{-20}$

Tableau III.3-1 : Coefficients de diffusion de l'aluminium à travers la couche d'oxyde (calculé) et en surface,  $p_{\text{O}_2} = 1,33 \times 10^{-7} \text{ atm}$  [59]

La couche d'oxyde qui résulte de ce mécanisme ne correspond, à  $330^\circ\text{C}$ , qu'à une épaisseur supplémentaire de 1,5 à 3 nm par rapport à la couche initiale (température ambiante) [59], ce qui ne représente qu'un gain de poids minime par rapport à la totalité de la réaction. Une analyse thermogravimétrique réalisée sous balayage d'argon présente une variation de masse entre  $20^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$  identique à celle obtenue sous air (-4%). Dans la mesure où sous argon on peut considérer que la réaction d'oxydation est négligeable, le fait de trouver une variation de masse comparable semble indiquer que dans le cas du traitement sous air il n'y a pas d'oxydation simultanée dans cette gamme de température. Il est donc possible de dire que la réaction d'oxydation ne devient apparente qu'à partir de  $320^\circ\text{C}$  -  $350^\circ\text{C}$ .

Si l'on considère la figure III.3.3a on voit que le gain de masse mesuré est maximum dès  $1100^\circ\text{C}$ , avec un rapport  $\Delta m/m_0$  de 0,72. En considérant que seul l'oxygène réagissant avec l'aluminium suivant la réaction (3.2) est à l'origine du gain de poids, on calcule facilement le  $\Delta m/m_0$  théorique maximum. Celui-ci devrait être de 0,89. Si l'on corrige le résultat obtenu précédemment (0,72) de la perte de masse avant  $320^\circ\text{C}$ , on trouve un  $\Delta m/m_0$  corrigé de 0,79, soit un écart de 11,2% par rapport à la valeur théorique, correspondant à une oxydation préalable de l'aluminium avant même le

traitement thermique. Si ces quelques mesures ne permettent pas de conclure sur la nature de l'hydroxyde présent au départ ou la quantité d'eau adsorbée, en revanche leur présence est confirmée par une mesure de densité de la poudre d'Al par pycnométrie Hélium. La densité mesurée est de 2,54 soit un écart de 6% par rapport à la densité théorique 2,699. Une mesure semblable sur une poudre de même pureté (AS-6, ECKART-POUDMET) mais de granulométrie supérieure ( $\sim 6 \mu\text{m}$ ) et de surface spécifique très inférieure ( $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) donne une densité de 2,70 ce qui semble indiquer que la grande surface spécifique de l'aluminium CERAC est à l'origine de sa grande sensibilité à l'air et donc de son oxydation avant traitement thermique.

Dans le cas d'un traitement thermique lent ( $1^\circ\text{C}/\text{minute}$ ) la totalité de l'aluminium est oxydée à  $1400^\circ\text{C}$  comme le laisse supposer le plateau entre  $1100^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$  de la figure III.3.3a. Le diagramme de diffraction X (figure III.3.4) réalisé sur la poudre traitée à  $1400^\circ\text{C}$  confirme la seule présence d'alumine- $\alpha$ .

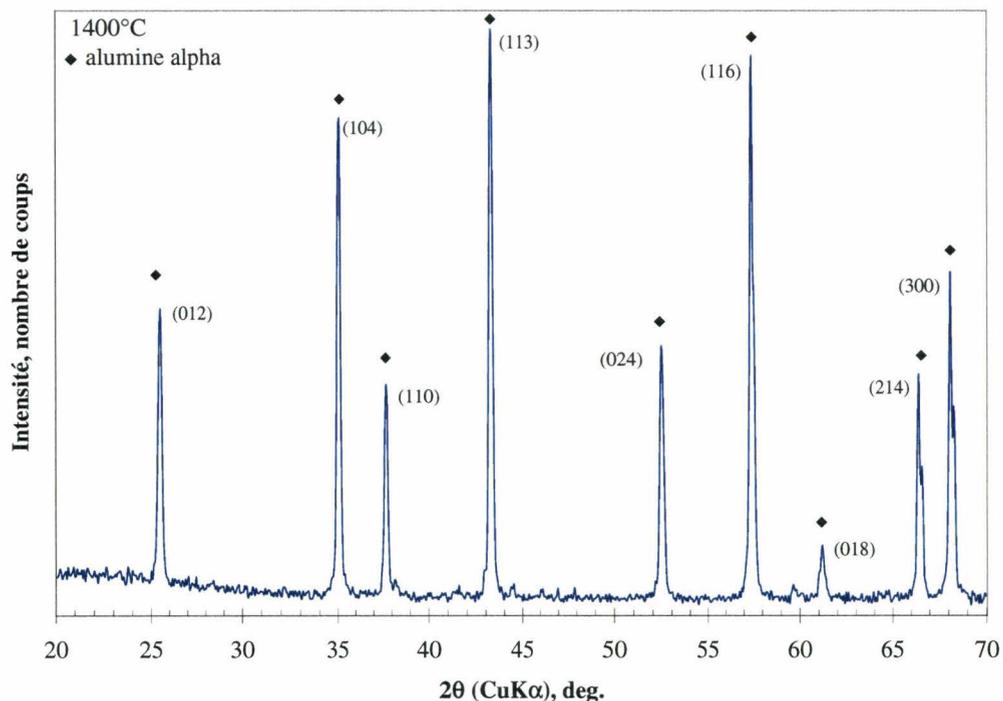


Figure III.3.4 : Diagramme de diffraction des RX de la poudre d'aluminium traitée à  $1400^\circ\text{C}$

Pour la suite de l'étude, compte tenu des résultats précédents, nous considérerons le rapport  $\Delta m/m_0 = 0,72$  comme la référence d'une oxydation totale.

Dans le but de limiter la durée des traitements thermiques nous avons cherché à déterminer l'influence de la vitesse de montée en température sur l'oxydation de

l'aluminium. Pour cela, nous avons réalisé des essais à des vitesses comprises entre 1°C/minute et 10°C/minute. Sur la figure III.3.5a on a exprimé le taux d'aluminium oxydé en fonction de la température, en prenant pour référence le maximum obtenu précédemment à 1°C/minute.

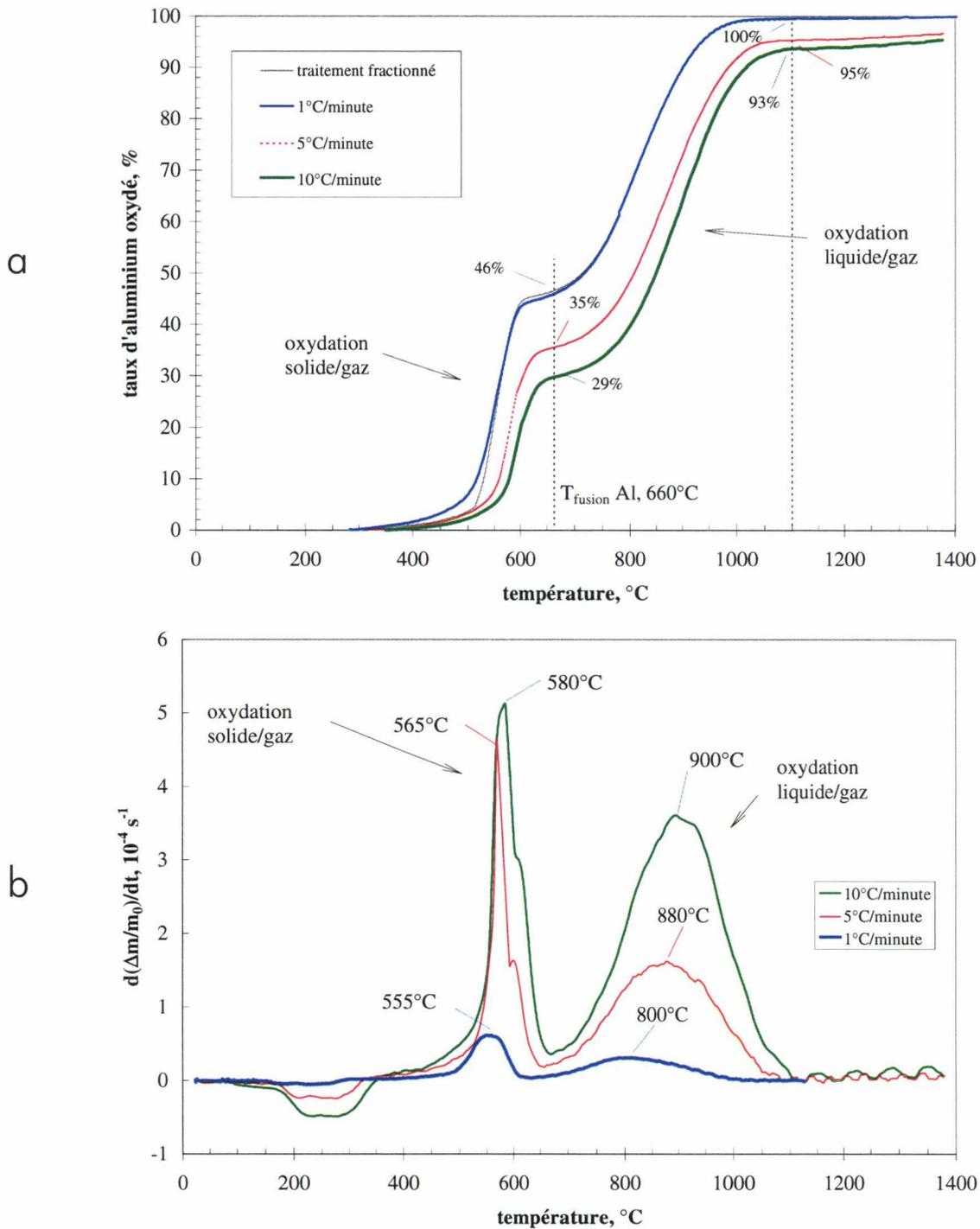


Figure III.3.5 : a) Influence de la vitesse de montée en température sur l'oxydation de Al brut  
b) Dérivée du signal ATG

Jusqu'à 400°C, on ne note pas de différence sensible du taux d'oxydation avec la vitesse de traitement. A partir de 500°C on peut voir un point d'inflexion marqué sur la figure III.3.5a dans le cas d'une montée à 1°C/minute. A cette température l'oxydation reste inférieure à 6% du total car elle ne fait intervenir que la diffusion des espèces ioniques  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$  [50] ce qui limite fortement la quantité de matière mise en jeu. Au delà de cette température l'oxydation est accélérée car, si l'on considère le mécanisme de Claussen *et al* [50,52], la majeure partie des petites particules d'aluminium voit sa couche d'oxyde se fissurer et créer ainsi un chemin d'accès supplémentaire pour l'oxygène. Le taux d'oxydation passe alors de 6% à 33% sur une plage de température de 60°C. Dans le cas de vitesses trop rapides, et en raison d'une cinétique de diffusion lente, la couche d'oxyde limite favorisant la fissuration n'est atteinte qu'à plus haute température, comme le montrent les pics d'oxydation situés à 565°C et 580°C respectivement pour des vitesses de 5°C/minute et 10°C/minute (figure III.3.5b). Les taux d'oxydation atteints avant la température de fusion de l'aluminium montrent par ailleurs que la quantité de particules d'aluminium ayant développé une couche d'oxyde suffisante pour provoquer la fissuration est fortement limitée à haute vitesse. Ainsi, avant 660°C seul 29% de l'aluminium est oxydé à 10°C/minute contre 46% à 1°C/minute. En phase liquide, l'oxydation est totale à 1100°C pour une vitesse lente, en revanche elle semble fortement ralentie dans les deux autres cas où l'on ne dépasse pas 95% de l'oxydation attendue à 1400°C. En fait, il est probable qu'en réalisant un palier isotherme à cette température l'oxydation finisse par être totale, cependant en raison des risques de fissuration (dans le cas d'échantillons densifiés) liés à l'augmentation de volume et de pression lors de la fusion, il est plus prudent d'envisager pour la suite des traitements avec des vitesses de montée en température limitées. Comme le montre la figure III.3.5a, le choix d'un traitement thermique fractionné (figure III.3.6) en fonction des différentes étapes, permet d'obtenir le même résultat que pour une vitesse lente unique.

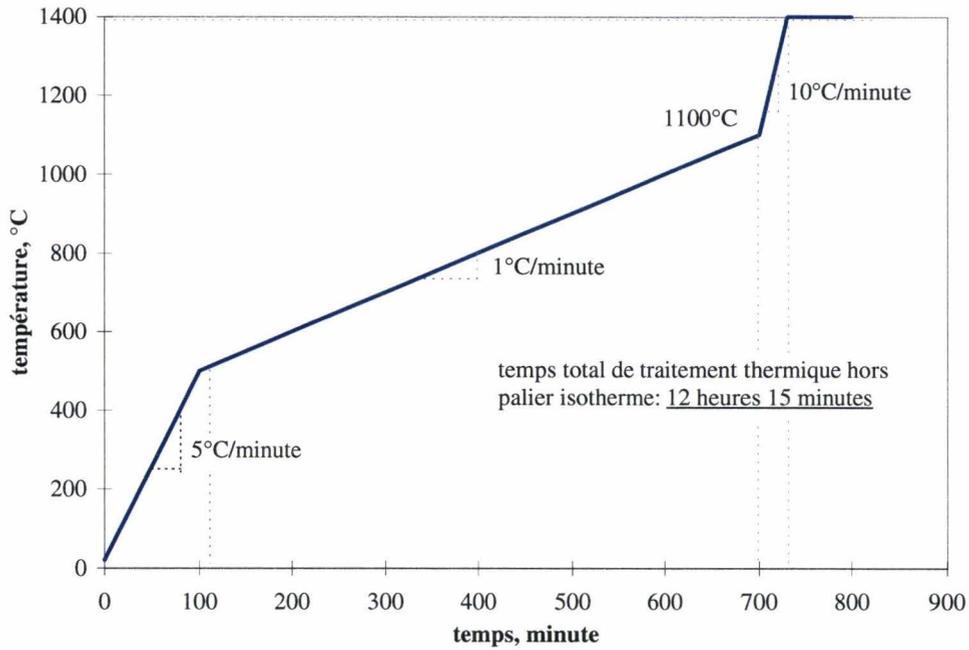


Figure III.3.6 : Traitement thermique retenu pour une oxydation totale

### III.3.3.Mélanges Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'équation (3.4) déduite de l'équation (1.5) nous permet d'exprimer le retrait linéaire global après frittage en fonction de la densité à cru, du taux volumique d'aluminium et de la fraction d'aluminium préoxydée.

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \left[ \left( \frac{1 + \sum_i X_i V_i}{1 + \sum_i X_i f_i V_i} \right) \frac{\rho_0^*}{\rho^*} \right]^{1/3} - 1 \quad (3.4)$$

Sur la figure III.3.7 nous avons représenté graphiquement cette expression pour des taux d'aluminium de 50 et 100% et des densités de crus de 50 et 60% de la densité réelle du mélange ( $DR_m$ ). Sur cette même figure on a fait apparaître le cas d'une alumine seule, densifiée à 50 et 60% de sa densité théorique.

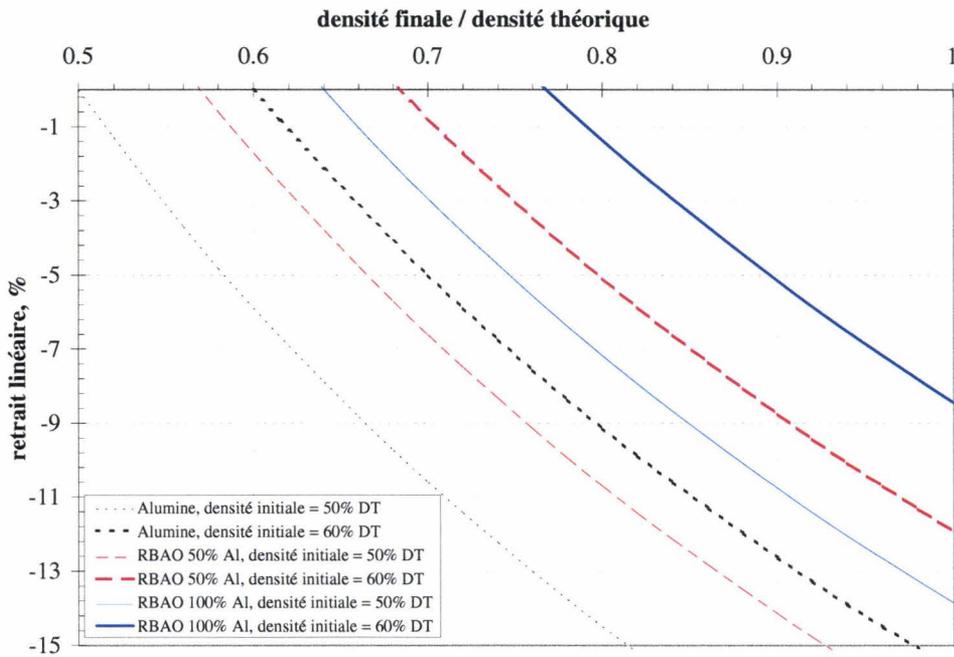


Figure III.3.7 : Représentation théorique du retrait linéaire en fonction de la densité du cru, alumine seule et alumine RBAO

Même s'il n'est pas envisageable d'éliminer complètement le retrait dans le cas du frittage-réaction de l'alumine, on voit cependant qu'il est fortement réduit avec un pourcentage élevé d'aluminium. Si l'oxydation de la poudre d'aluminium seule non agglomérée semble possible, en revanche, dès lors que l'on se place dans le cas d'échantillons densifiés, le réseau de porosité ouverte devient un paramètre essentiel vis à vis de la diffusion de l'oxygène au cœur des échantillons. L'expérience [52,54] montre qu'il devient difficile de réaliser des monolithes intacts avec un taux d'aluminium dépassant 50% en volume. La raison essentielle de ce comportement est que plus le taux d'aluminium est important plus la quantité de métal non oxydé par réaction solide/gaz est grande, ce qui augmente ainsi les risques de fissuration lors de la fusion.

Nous nous sommes donc limités à des taux d'aluminium dans nos mélanges de 30, 40 et 50% en volume.

### III.3.3.1. Mélange des poudres

La répartition intime des constituants est une étape importante du procédé car elle conditionne la qualité finale de la céramique obtenue [56,57], une accumulation locale d'aluminium pouvant engendrer un gradient de dilatation lors de l'oxydation et/ou de la fusion, suffisant pour fissurer le matériau. Le choix d'un moyen d'homogénéisation

performant a été imposé naturellement par la nécessité de limiter l'oxydation préalable de la poudre d'aluminium.

A titre comparatif nous avons étudié trois méthodes d'homogénéisation sur un mélange à 40% en volume d'aluminium (nuance 40/60) : l'attrition, le mélangeur à rouleaux et l'agitation magnétique. Les conditions de traitement, (durée du mélange, séchage, tamisage) sont identiques pour ces trois méthodes et sont données dans le paragraphe II.1.1.1 du chapitre 2. Les résultats de l'oxydation (ATG-ATD sur poudres) de ces trois mélanges, selon le traitement thermique proposé précédemment, sont rassemblés dans le tableau III.3-2. Nous faisons aussi apparaître dans ce tableau, la taille des particules après homogénéisation.

Les répartitions granulométriques de la nuance 40/60 obtenues pour les trois modes précités sont représentées sur la figure III.3.8.

	Attrition	Mélangeur à rouleaux	Agitation magnétique
Aluminium (% volume)	40	40	40
Aluminium (% masse)	31,10	31,10	31,10
$\phi$ particule mélange ( $\mu\text{m}$ )	$0,87 \pm 0,06$	$1,25 \pm 0,06$	$1,33 \pm 0,27$
$\Delta m/m_0$ théorique	0,277	0,277	0,277
$\Delta m/m_0$ corrigé	0,246	0,246	0,246
$\Delta m/m_0$ expérimental	0,170	0,229	0,235
Ecart exp/corrigé (%)	30,90	6,91	4,47
Ecart exp/théorique (%)	38,60	17,33	15,16

Tableau III.3-2 : Taille des particules du mélange et oxydation de l'aluminium selon le mode d'homogénéisation

Remarque : la variation de masse relative  $\Delta m/m_0$  corrigé prend en compte l'oxydation intrinsèque de l'aluminium utilisé ( $\sim 11,2\%$ ).

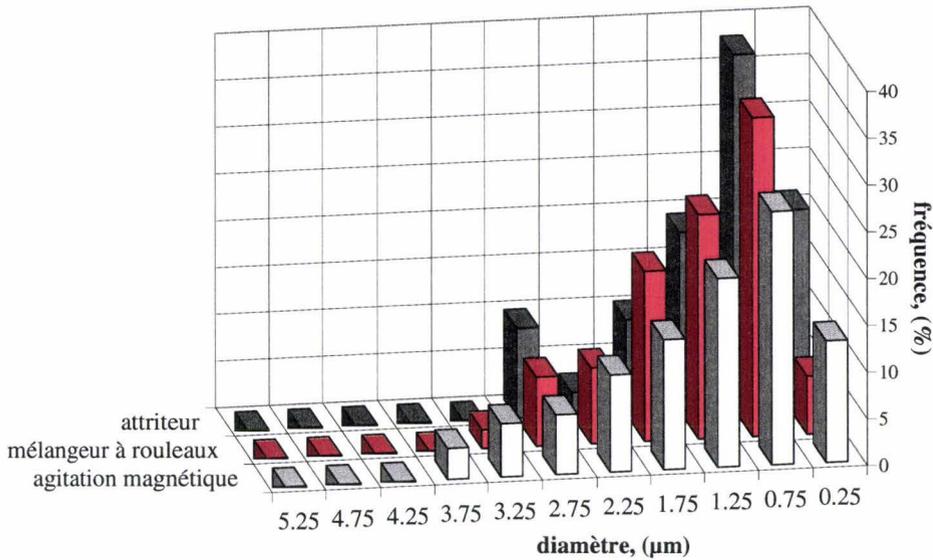


Figure III.3.8 : Répartition granulométrique suivant le mode d'homogénéisation

Le broyage par attrition permet de réduire fortement la taille des particules et semble être un bon moyen de mélanger intimement les deux catégories de poudres comme le montre l'écart type réduit ( $0,06 \mu\text{m}$ ), obtenu sur la mesure du diamètre médian (tableau III.3-2). En revanche, le cisaillement des particules d'aluminium, à l'origine de la diminution de taille, et qui est provoqué par les chocs répétés des particules d'alumine et des billes de zircone, expose continuellement de nouvelles fractions d'aluminium à l'oxydation. Le taux de poudre transformée par cette méthode s'élève à 30% ce qui la rend inadaptée à notre volonté de limiter l'oxydation avant traitement thermique. L'utilisation d'un mélangeur à rouleaux apparaît en revanche comme un moyen simple et efficace pour réaliser cette opération. La granulométrie, bien que plus élevée que dans le cas précédent reste cependant très resserrée et présente un écart type identique, ce qui traduit une bonne homogénéisation du mélange. Il faut noter que le diamètre médian ( $1,25 \mu\text{m}$ ) ne traduit pas forcément la taille des particules prises individuellement mais plutôt la taille des agrégats d'aluminium et d'alumine. Comparée à une simple agitation magnétique, pour laquelle la dispersion des résultats est étendue (écart type= $0,27$ ), la masse de poudre oxydée n'apparaît pas significativement plus importante. Par ailleurs, si l'on compare les valeurs de tailles de particules, obtenues pour chaque méthode, à la valeur calculée à partir de la loi des mélanges ( $1,17 \mu\text{m}$ ), on s'aperçoit que le mélangeur à rouleau donne le résultat le plus proche. Cette méthode semble moins agréger les

poudres que l'agitation, c'est pourquoi notre choix s'est porté sur elle pour l'ensemble de nos études concernant les monolithes de RBAO.

Remarque : Nous avons sélectionné comme solvant pour les mélanges celui retenu pour les mesures de densité, à savoir le propanol-2. La solubilité de l'eau dans ce type de solvant est infinie ce qui favorise d'autant plus l'oxydation des poudres métalliques. Watson *et al* [58] ont montré récemment que l'utilisation de résidus de distillation du pétrole, mélange de chaînes aliphatiques de 6 à 9 unités présentant une très faible solubilité à l'eau (20 à 200 ppm), pouvait réduire jusqu'à 5% l'oxydation des poudres au cours des étapes de broyage. Toutefois, nous n'avons pas sélectionné ce type de solvant car il présente l'inconvénient d'avoir une constante diélectrique faible ce qui, dans le cadre de la théorie DLVO [131,132] sur la dispersion des particules en solution, va à l'encontre d'une bonne stabilisation de la suspension et donc de l'objectif recherché pour l'infiltration des poudres dans une préforme.

Pour les autres mélanges à 30 et 50% en volume d'aluminium, nous avons déterminé de la même manière mais uniquement pour le mélangeur à rouleaux, l'ampleur de l'oxydation. Le tableau III.3-3 rassemble les valeurs attendues et les résultats expérimentaux obtenus pour les trois nuances.

Nuance	Aluminium		$\Delta m/m_0$			Ecart, %	
	% volume	% masse	théorique	corrigé	expérimental	exp/corrigé	exp/théorique
30/70	30	22,50	0,200	0,178	0,172	3,37	14,00
40/60	40	31,10	0,277	0,246	0,229	6,91	17,33
50/50	50	40,40	0,360	0,319	0,296	7,21	17,77

Tableau III.3-3 : Résultats d'oxydation des mélanges Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pour chaque mélange cette étape se traduit par la conversion d'une petite partie de l'aluminium, qui semble s'accroître conjointement à l'accroissement de la quantité de métal présent au départ. Cependant l'oxydation totale ne dépasse pas dans tous les cas 18%, ce qui reste très inférieur à ce qui est obtenu dans la littérature lors de broyages de courte durée (1 à 5 heures), n'aboutissant qu'à des tailles de particules supérieures aux nôtres [52,58].

L'analyse par diffraction des rayons X (figure III.3.9), réalisée sur ces mélanges entre 450°C et 1100°C, montre que pour l'ensemble des mélanges la transformation en alumine- $\alpha$  n'est pas directe.

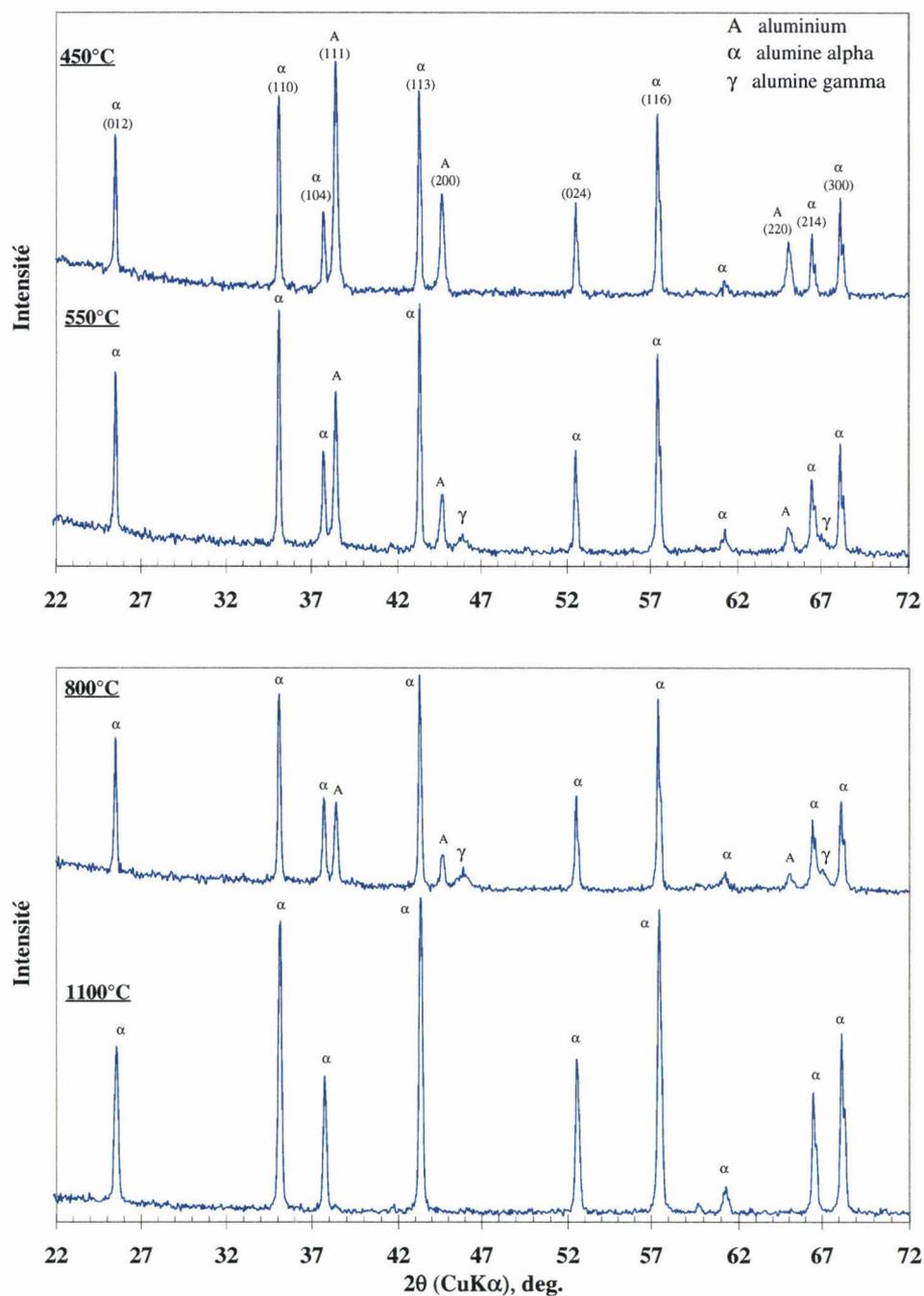


Figure III.3.9 : Evolution des phases cristallines du système Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température

Jusqu'à 450°C, et bien qu'à cette température l'oxydation liée au traitement thermique ait déjà commencé, le produit de la réaction est amorphe et l'on ne détecte sur le diagramme que les pics correspondants à l'alumine- $\alpha$  de départ et à l'aluminium.

L'oxydation associée à la mise en solution des poudres ne se traduit pas non plus par la détection de phases cristallisées. Conformément à ce qui a été décrit dans la littérature, l'alumine issue de l'oxydation apparaît seulement sous la forme d'une alumine de transition (alumine- $\gamma$ ) cristalline à partir de 550°C comme on peut le voir sur la figure III.3.9. Cette phase est détectable par un faible pic élargi, centré à 45,90° en  $2\theta$  et qui correspond à la raie (400) d'intensité 100 de l'alumine- $\gamma$ . Un épaulement situé à 67,095° en  $2\theta$  confirme la présence de ce type d'alumine (raie (440) d'intensité 100). L'étalement du pic vers 46° en  $2\theta$  peut correspondre à une cristallisation incomplète de l'alumine- $\gamma$  formée, ce qui expliquerait pourquoi la diminution d'intensité relative des pics d'aluminium ((111), (200) et (220)) en raison de sa transformation, ne s'accompagne pas d'une augmentation parallèle des pics de l'alumine- $\gamma$ . On ne peut cependant pas exclure la présence possible d'une autre alumine de transition de type delta, dont les pics d'intensité relative 90 et 100 se situent respectivement à 67,046° et 67,309° en  $2\theta$ , c'est à dire très proches de l'épaulement cité précédemment.

A 1100°C par contre la transformation alumine- $\gamma$   $\rightarrow$  alumine- $\alpha$  est totale et l'on retrouve alors un diagramme de diffraction X semblable à celui obtenu à 1400°C pour l'oxydation de l'aluminium seul.

Ces résultats nous permettent donc de prendre les valeurs de  $\Delta m/m_0$  expérimental du tableau III.3-3 comme référence d'une oxydation totale pour des matériaux densifiés.

### III.3.3.2. Echantillons pressés à froid

L'étude systématique des mélanges de poudres nous permet de faire le point sur la cinétique d'oxydation, mais la notion de porosité et donc de diffusion de l'oxygène à travers le réseau poreux intervient de façon moins importante que pour les matériaux agglomérés, aussi nous avons voulu vérifier le bien-fondé de notre traitement thermique sur des échantillons pressés à froid.

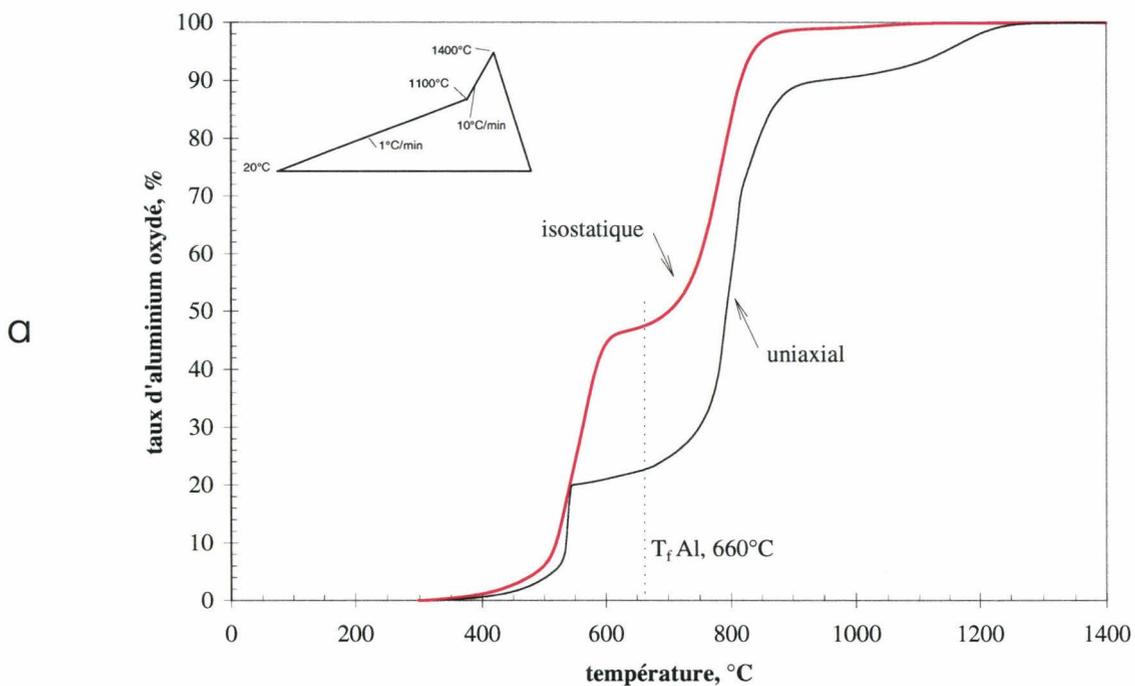
#### III.3.3.2.1. Influence du procédé de mise en forme sur l'oxydation

L'utilisation de la méthode de pressage (uniaxial ou isostatique) permet de contrôler plus facilement la densité du cru en intervenant au niveau de la pression de compactage. La présence d'aluminium, matériau plastique, dans le mélange nous permet d'obtenir des crus de faible densité possédant une tenue mécanique suffisante pour être

facilement manipulés, cela évite aussi d'avoir à introduire un liant ce qui limite ainsi les problèmes liés à son élimination.

Bien que le pressage uniaxial (simple poinçon) soit plus facile à mettre en œuvre que le pressage isostatique à froid, nous avons tout de même réalisé des échantillons avec les deux moyens. Les premiers essais d'oxydation sur échantillons densifiés nous ont permis de mettre en évidence un comportement à l'oxydation très différent selon la méthode de compactage. Sur la figure III.3.10 nous avons représenté l'évolution du taux d'oxydation de l'aluminium en fonction de la température (a) et les dérivées des courbes ATG (b), d'échantillons 40/60. La densité initiale de l'échantillon pressé uniaxialement est de 1,80 et celui de l'échantillon pressé isostatiquement est de 1,82, soit respectivement 51,9% et 52,6% de la densité réelle du mélange (pycnométrie Hélium).

Remarque : la mesure est réalisée sur une portion correspondant au quart de l'échantillon environ, en raison de l'appareillage utilisé qui ne permet pas les essais sur des pièces de taille importante.



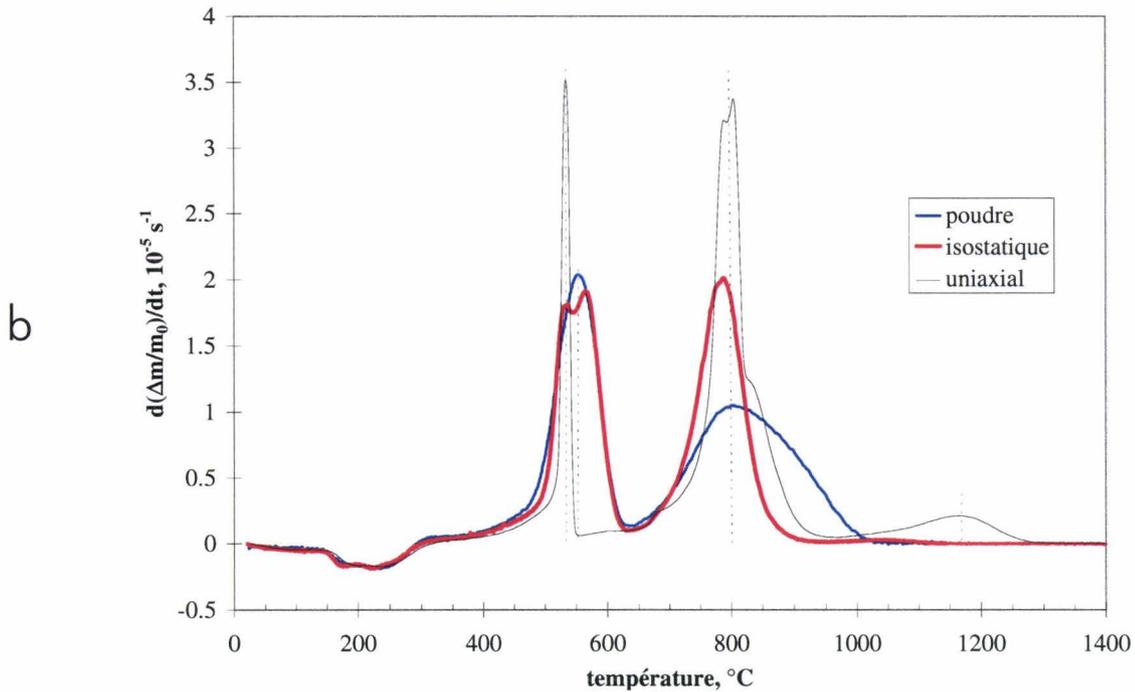


Figure III.3.10 : Influence du mode d'élaboration sur l'oxydation d'une nuance 40/60  
 a) Taux d'aluminium oxydé b) Dérivée du signal ATG

Sur la courbe de la figure III.3.10-a, on voit très nettement que l'échantillon pressé isostatiquement présente les mêmes étapes caractéristiques que celles obtenues avec la poudre, avec un taux d'oxydation très proche puisque en phase solide il se situe à 48%, dans le cas présent, contre 46% pour la poudre de nuance 40/60. En revanche l'échantillon pressé de façon uniaxiale se comporte très différemment à partir de 520°C. Jusqu'à cette température, le profil d'oxydation semble similaire à l'échantillon pressé isostatiquement. Entre 535°C et 545°C, la prise de masse est très importante (15% d'oxydation) puis s'arrête quasiment jusqu'à la fusion de l'aluminium avant de reprendre avec une pente aussi forte entre 760°C et 820°C. A 1100°C, contrairement aux échantillons pressés isostatiquement, l'oxydation n'est pas complète et il faut attendre 1300°C pour atteindre la totalité de la transformation.

Les courbes dérivées du signal ATG, présentées en (b), montrent clairement que les phénomènes rencontrés apparaissent plus séparés dans le cas du pressage uniaxial. La finesse et la hauteur du pic situé à 530°C traduisent le caractère rapide de la réaction dans cette plage de température. La réaction en phase liquide est également rapide puisque l'on trouve un pic d'intensité comparable. De plus, la surface plus importante de ce pic traduit l'oxydation en phase liquide d'une quantité de matière plus importante. Enfin, on peut distinguer sur la fin du traitement thermique un dernier régime d'oxydation

qui n'est que la conséquence d'une oxydation incomplète à plus basse température. Dans le cas du pressage isostatique, les cinétiques sont plus régulières ; on trouve deux pics d'intensité identique et de surface proche qui mettent en évidence une répartition équilibrée de l'oxydation en phase solide et liquide. Sur la figure III.3.10 b nous avons également superposé la courbe dérivée du signal ATG du mélange des poudres à celle des deux échantillons pressés. En phase solide, celle-ci est comparable à ce que l'on obtient pour un échantillon densifié sous presse isostatique ce qui montre que la porosité présente dans ce cas est suffisante pour permettre une bonne diffusion de l'oxygène. En revanche, on peut remarquer que si l'intensité des pics en phase solide et liquide est comparable pour les deux types d'échantillons densifiés, ce n'est pas le cas de la poudre, pour laquelle le pic en phase liquide est deux fois moins intense mais par contre étalé sur une plus grande plage de température.

On peut trouver une justification possible de cette différence de comportement dans la taille et la répartition des porosités des deux échantillons. Sur la figure III.3.11 on a tracé la distribution du diamètre des pores, obtenue par porosimétrie mercure, pour deux échantillons de densités similaires aux précédents.

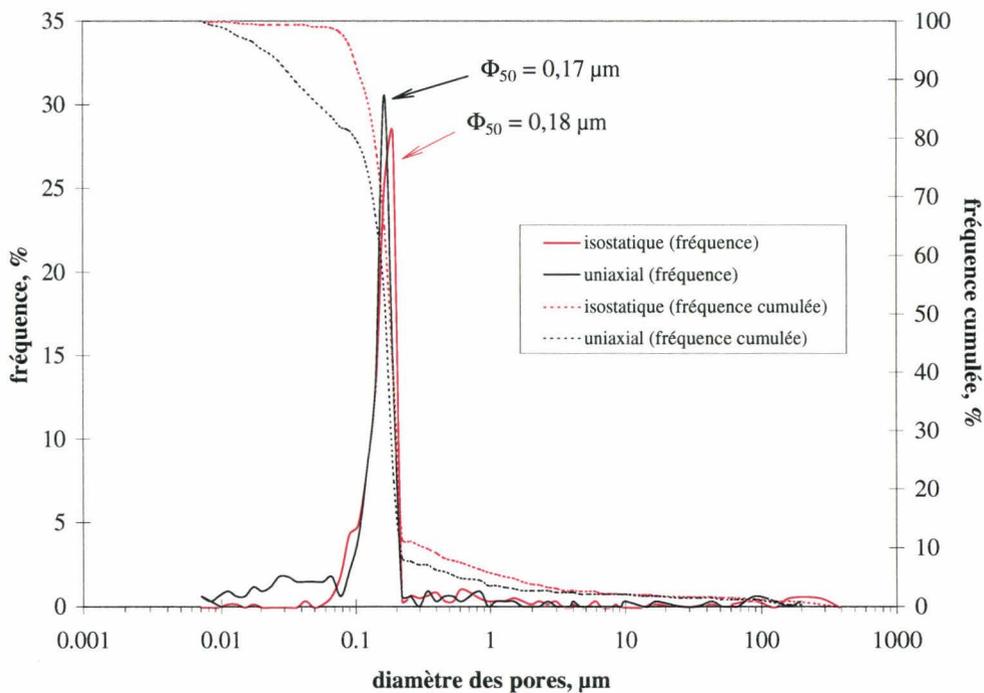


Figure III.3.11 : Distribution de la taille des pores pour le pressage uniaxial et isostatique, nuance 40/60 à environ 47-48% de porosité

A l'échelle de la pastille, on ne remarque qu'une seule famille de pore de diamètre médian  $\Phi_{50} = 0,18 \mu\text{m}$  et  $\Phi_{50} = 0,17 \mu\text{m}$  respectivement pour le pressage isostatique et uniaxial. La différence apparaît donc assez faible pour justifier un comportement aussi dissemblable. Cependant, si l'on compare la distribution cumulée de la porosité pour les deux pastilles (courbes en pointillés), on observe une nette différence pour les porosités de diamètre inférieur à  $0,1 \mu\text{m}$ . Dans le cas du pressage isostatique moins de 10% de la porosité a une taille comprise entre  $0,1$  et  $0,01 \mu\text{m}$ , alors que pour le pressage uniaxial cette proportion passe à 20%.

Outre la présence d'une quantité plus importante de pores de très petit diamètre, les pastilles pressées de façon uniaxiale présentent systématiquement un phénomène de délaminage. Sur la figure III.3.12-a on a schématisé l'aspect d'une pastille de nuance 40/60 traitée jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  après pressage uniaxial. Les figures III.3.12-b et III.3.12-c sont des micrographies optiques correspondant aux deux parties délimitées par les pointillés sur la III.3.12-a.

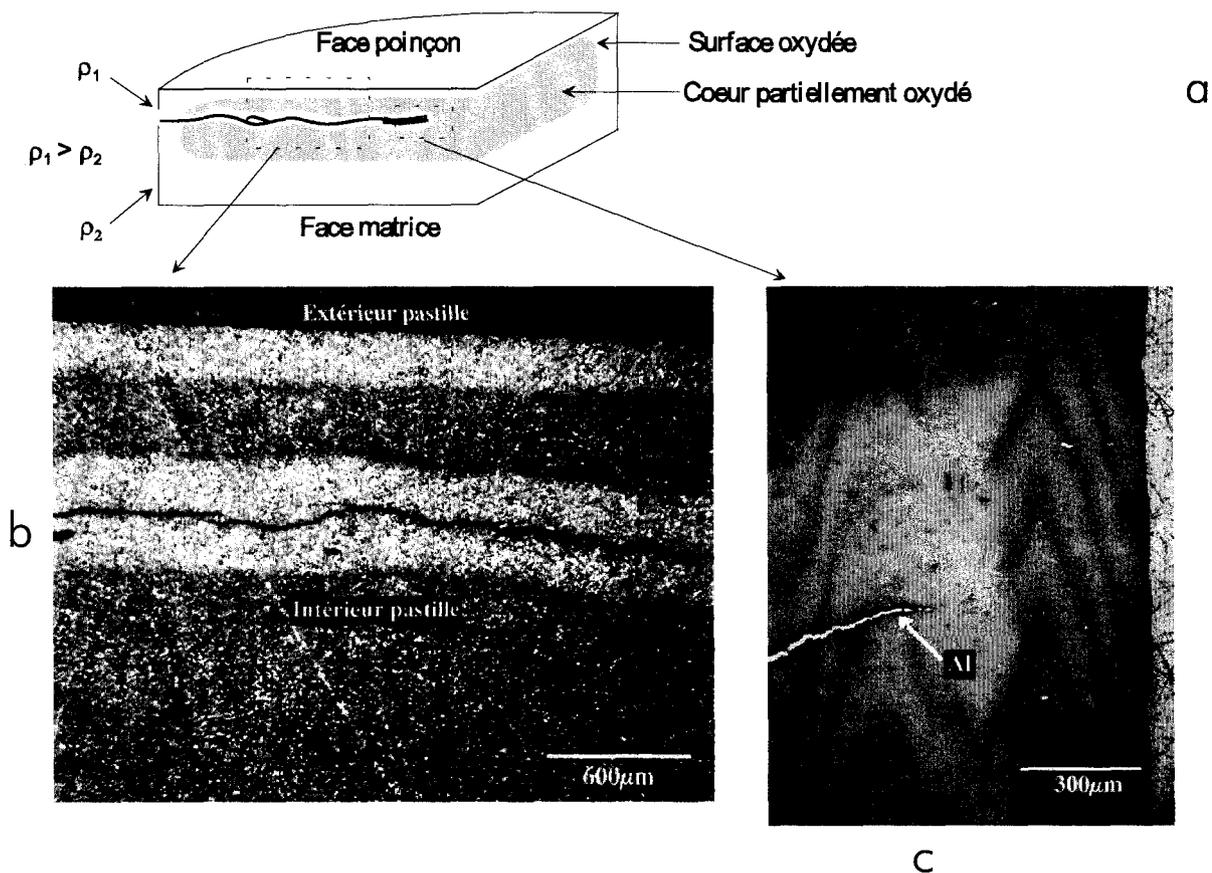


Figure III.3.12 : Schématisation d'une coupe polie d'un échantillon obtenu par compactage uniaxial et traité jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$

- a) zones de diffusion en surface de la pastille et autour d'une fissure
- b) zoom sur un fond de fissure comblée par de l'aluminium

Sur ces figures on distingue parfaitement deux zones : une zone blanche qui débute en surface de la pastille et une zone grisée interne. Ces zones, qui correspondent à un front d'oxydation, montrent que celle-ci ne s'est faite ni régulièrement ni complètement. La présence d'aluminium dans le creuset après traitement thermique confirme cette observation.

Sans entrer dans le domaine de la mécanique de la mise en forme par pressage uniaxial, il est connu [130,133] qu'en raison des forces de friction s'exerçant sur les parois de la matrice de pressage, la densité au sein d'un matériau aggloméré par cette méthode n'est pas uniforme. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas d'une matrice avec un seul poinçon mobile où, comme on l'a représenté sur la figure III.3.13, la densité est plus importante dans la partie supérieure de l'aggloméré. C'est dans cette zone dense que l'on a relevé à chaque fois la présence d'une fissure entraînant le délaminage.

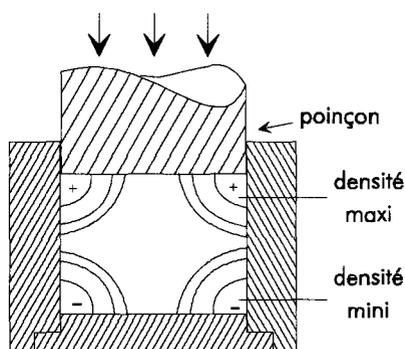


Figure III.3.13 : Représentation schématique de la dispersion de densité au sein d'un aggloméré, cas d'une matrice simple poinçon [133]

Dans la partie la plus poreuse des pastilles, l'oxygène diffuse assez facilement et l'oxydation en phase solide est importante. Dans la partie la plus dense, et sans doute la plus anisotrope du fait de la morphologie en plaquette de l'aluminium, l'oxydation en phase liquide sera sans doute prépondérante. C'est donc certainement la présence de ces deux zones de densification qui conduit à une séparation plus nette des deux mécanismes d'oxydation dans le cas des pastilles pressées de façon uniaxiale.

Le phénomène décrit précédemment est plus ou moins accentué selon la taille des échantillons. En effet, l'analyse thermogravimétrique montre que l'oxydation des pastilles pressées uniaxialement peut être complète en élevant la température jusqu'à 1400°C. Néanmoins ce résultat doit être nuancé car en traitant au-delà de la température de fusion de l'aluminium des échantillons plus massifs que ceux étudiés en ATG, on a

observé une expulsion de nombreuses gouttelettes d'aluminium pouvant atteindre quelques dizaines de micromètres de diamètre (figure III.3.14). Gauss *et al* [134-137] ont montré que l'on peut diminuer cet effet de taille en pratiquant un traitement thermique extrêmement lent avant la température d'oxydation en phase solide (500°C). Luyten *et al* [57], dans le cas d'un mélange obtenu par broyage, attribuent quant à eux l'expulsion de l'aluminium à une mauvaise répartition de la poudre métallique dans le mélange, ce qui peut se résoudre avec une optimisation du temps de broyage. Dans notre cas, dans des conditions de mélange et de traitement thermique similaires, les échantillons pressés isostatiquement sont totalement oxydés dès 1100°C et ne présentent pas d'aluminium expulsé. Cela nous conduit à écarter le traitement thermique et l'homogénéisation du mélange comme origines de la différence de comportement.

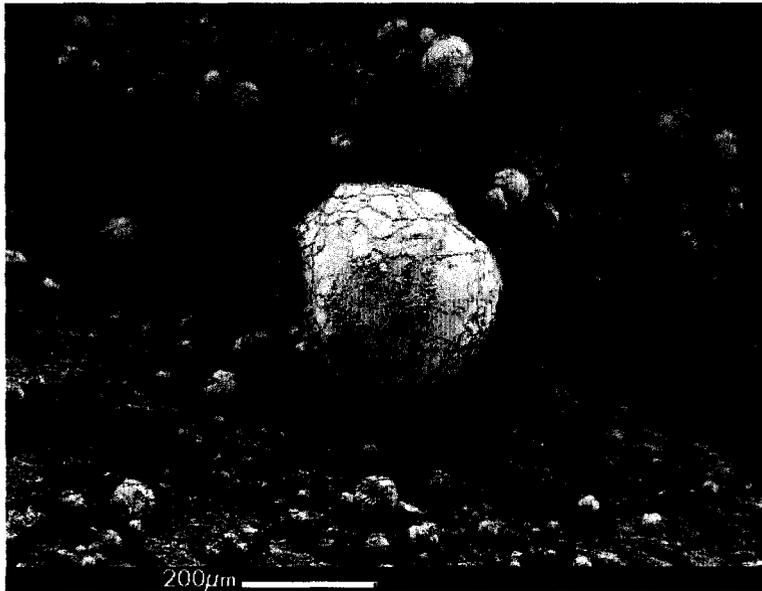


Figure III.3.14 : Fractographie d'une pastille pressée de façon uniaxiale (30/70) traitée à 1400°C

Dans la suite de l'étude nous avons opté pour le pressage isostatique, car les résultats nous paraissaient plus reproductibles et surtout l'oxydation mieux contrôlée.

#### III.3.3.2.2. Influences relatives de la densité et du rapport $Al/Al_2O_3$ sur l'oxydation

Nous avons mentionné précédemment que la densité à vert d'une matrice infiltrée ne pouvait dépasser, dans le meilleur des cas, 50 à 55% de sa densité théorique. Cette valeur est prise à l'échelle du composite et englobe en fait de légères variations de densités selon la zone étudiée. En effet, les préformes fibreuses couramment utilisées sont

constituées de torons de fibres tissés qui laissent de larges zones inter-torons ( $>500 \mu\text{m}$ ) facilement accessibles par infiltration et d'autres, intra-torons, plus difficiles à infiltrer en raison d'un espace très réduit entre les fibres. Cette mauvaise répartition de la poudre au sein de l'architecture fibreuse peut se traduire par la formation de zones plus ou moins denses [16] au sein du composite avant traitement thermique. Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'évolution de la cinétique d'oxydation de nos monolithes en faisant légèrement varier la densité des crus. Pour des pressions de mise en forme allant de 50 à 100 MPa (figure III.3.15) nous arrivons à des densités comprises entre 53% et 61% de la densité réelle du mélange.

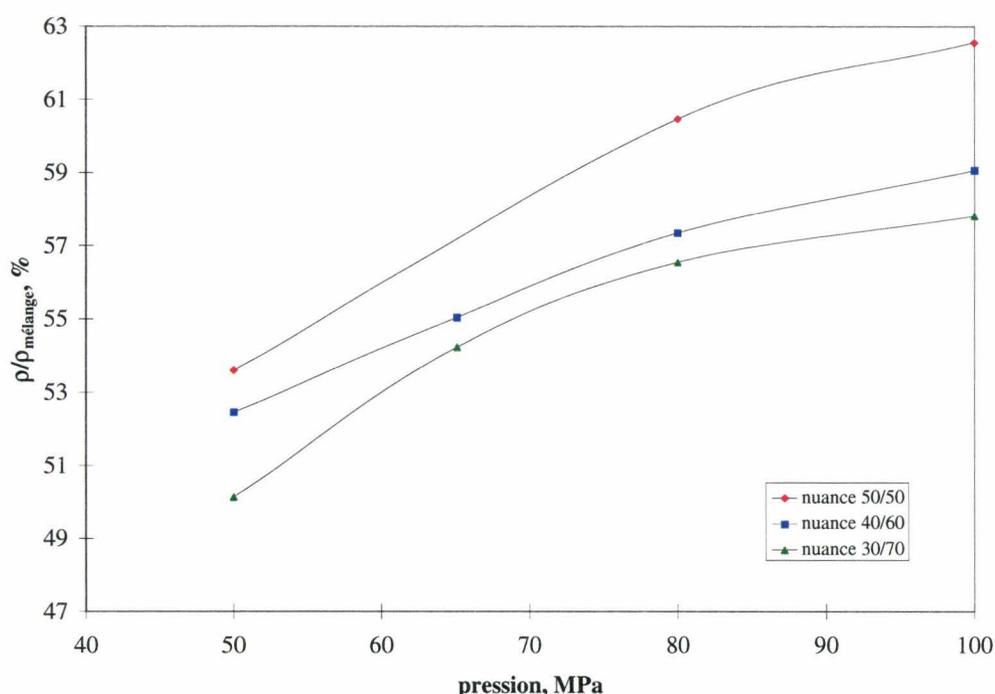


Figure III.3.15 : Evolution de la densité en fonction de la pression appliquée (presse isostatique à froid)

On constate que l'augmentation du taux d'aluminium favorise considérablement la densification, par déformation plastique des particules, puisqu'à même pression il est possible de diminuer de plus de 4% le volume poreux entre les nuances 30/70 et 50/50. Ainsi, pour obtenir un taux de porosité identique à cru pour chaque nuance, il faut augmenter la pression de compactage lorsque le taux d'aluminium diminue.

Nous avons mesuré, par porosimétrie mercure, l'influence d'une faible augmentation de densité sur la taille des pores qui reste un paramètre essentiel de la

diffusion des espèces gazeuses. La donnée accessible par cette méthode est le diamètre médian  $\Phi_{50}$ , les résultats sont rassemblés dans le tableau III.3-4.

La taille des pores mesurée pour chacune des nuances est très proche de celle obtenue, lors d'études antérieures réalisées à l'Onera [16,17], sur des monolithes et des composites élaborés par infiltration de barbotines sous pression ; elle se situait alors vers 200 nm environ. Le comportement de nos échantillons à l'oxydation mais aussi au frittage peut donc être considéré comme une bonne représentation de la réalité.

Nuance	Densité	Porosité		Diamètre
	$\rho/\rho_{\text{mélange}}$ %	porosité fermée, %	porosité ouverte, %	$\Phi_{50}$ , $\mu\text{m}$
50/50	54,2	0,9	44,9	0,17
	56,3	1,6	42,1	0,14
	61,2	1,2	37,6	0,12
40/60	53,2	1,4	45,4	0,18
	55,7	0,5	43,8	0,17
	58,2	0,2	41,6	0,16
30/70	57,2	1,4	41,4	0,17

Tableau III.3-4 : Evolution de la porosité en fonction de la densité pour les trois nuances

Ces données nous permettent de constater que l'augmentation de la densité se traduit par une réduction du diamètre médian des pores qui peut atteindre 15 à 20% selon la nuance. Par ailleurs, on peut remarquer que la quantité d'aluminium semble aussi avoir une influence sur la taille des pores. En effet, si l'on compare les nuances à taux de porosité similaire, on s'aperçoit que plus la proportion d'aluminium est importante dans le mélange de départ plus le diamètre médian des pores est réduit. Or, si l'on considère des pores de forme cylindrique la conductivité (C) de l'oxygène dans ces pores peut s'écrire [54] :

$$C = \frac{v}{4} \pi r^2 \left( 1 + \frac{3}{8} \cdot \frac{l}{r} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

avec v la vitesse moyenne (en température) des molécules de gaz, l la longueur et r le rayon des pores cylindriques. Cette relation montre bien l'importance de la taille des pores dans le procédé étudié ; c'est elle qui contrôle le flux d'oxygène dans le système poreux.

L'augmentation de la densité des crus et du taux d'aluminium est donc susceptible de modifier les cinétiques d'oxydation.

Les résultats de mesures thermogravimétriques réalisées sur les nuances 40/60, dont le taux de porosité varie de 41 à 46%, et 50/50 à 46% de porosité sont présentées sur la figure III.3.16. Ce choix nous permet de comparer simultanément l'influence i) d'une augmentation de la densité pour une même nuance ii) du taux d'aluminium pour une même densité de cru.

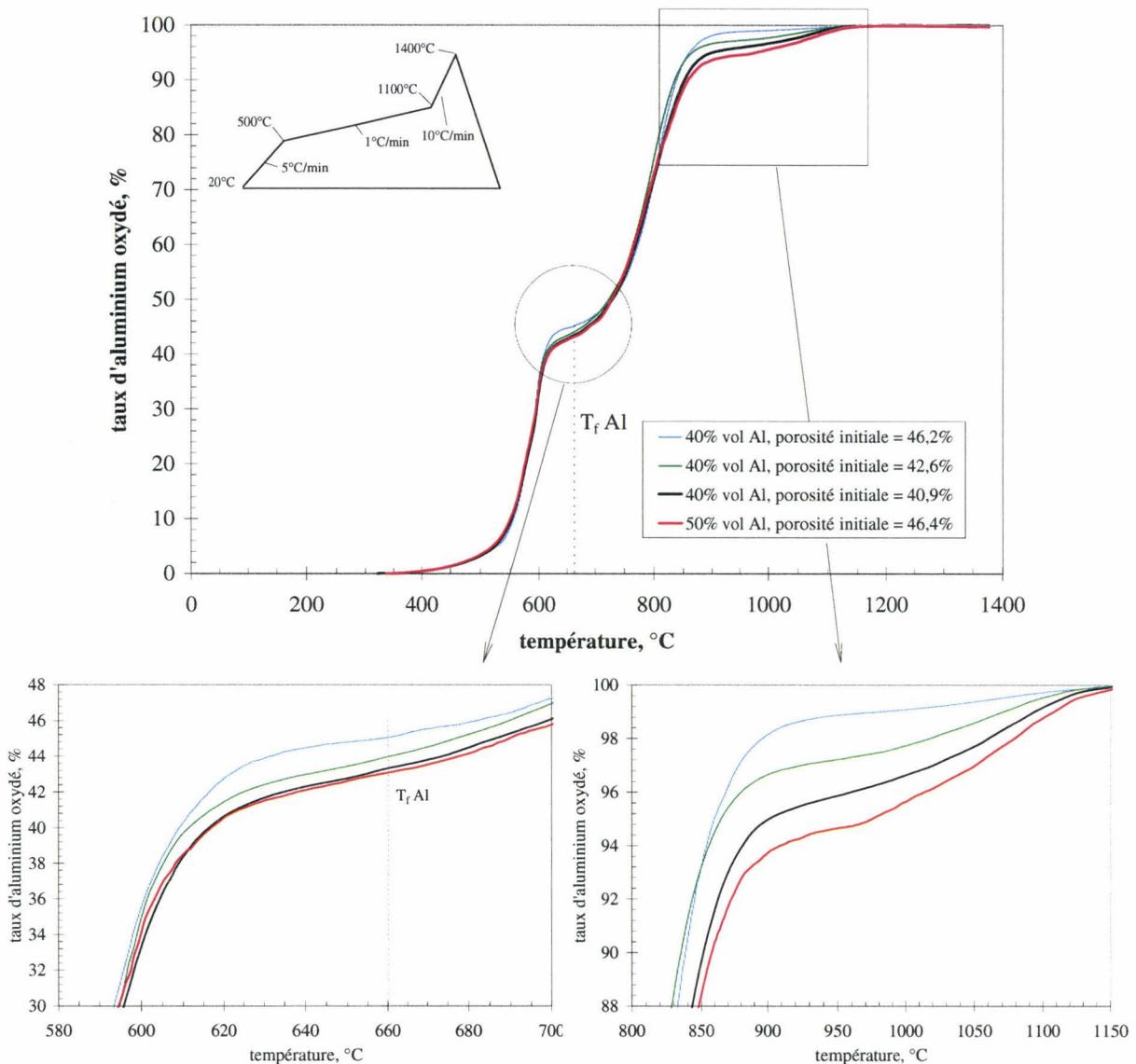


Figure III.3.16 : ATG des nuances 40/60 et 50/50 en fonction du taux de porosité

Remarque : les densités des échantillons étudiés en ATG et en porosimétrie Hg sont légèrement différentes car ils ne sont pas issus des mêmes barrettes, il faut donc en fait raisonner sur trois familles de densités proches de 53,5%, 56,5% et 58,5% de  $DR_m$ .

L'allure générale des courbes est la même pour les différents systèmes sur l'ensemble du traitement thermique, il est donc légitime de considérer que les mécanismes sur les deux régimes d'oxydation, solide/gaz et liquide/gaz, sont identiques pour toutes les nuances. Cependant, on peut distinguer deux zones (zooms) où apparaissent quelques écarts qui montrent que la variation de densité et/ou le taux d'aluminium modifient sensiblement la cinétique de la réaction. Jusqu'à 580°C environ les courbes se superposent parfaitement, preuve d'une cinétique comparable. Entre 580°C et la température de fusion, le retard de prise de masse s'accroît avec l'augmentation de la densité des crus. Au delà de la température de fusion la différence s'intensifie encore et l'on note que la nuance 50/50 (54,2% DR<sub>m</sub>) dont le comportement était très similaire à celui de la nuance 40/60 (58,2% DT), voit sa cinétique diminuer sensiblement. Avant 580°C, dans nos cas de figure où la porosité est importante, le procédé semble en fait contrôlé par la réaction d'oxydation plus que par la vitesse de diffusion de l'oxygène, puisqu'à taille de pore inférieure (tableau III.3-4) le taux de transformation en alumine est identique quels que soient la densité et le taux d'aluminium initial. Par contre après 580°C lorsqu'il ne reste plus que les grosses particules d'aluminium à oxyder (d'après les mécanismes proposés par Claussen *et al* [50,52,54]), la taille de pore (i.e. la vitesse de diffusion) apparaît comme le paramètre contrôlant le procédé. En effet, le plus fort taux d'oxydation, pour une température donnée, correspond à la nuance dont la porosité est la plus importante. Nous avons mesuré par porosimétrie Hg, la taille des pores à 600°C et 1200°C, les résultats sont présentés dans le tableau III.3-5.

Nuance	Densité du cru % DR <sub>m</sub>	Φ <sub>50</sub> , μm		
		20°C	600°C	1200°C
40/60	53,2	0,18	0,21	0,23
	55,7	0,17	0,20	0,24
	58,2	0,16	0,19	0,22
50/50	54,2	0,17	0,20	0,24

Tableau III.3-5 : Evolution de la taille des pores en fonction de la température

L'augmentation de la température a pour effet un accroissement de 30 à 45% de la taille des pores selon la nuance et la densité du cru, il est donc compréhensible que la

nuance 40/60 - 53,2% DR<sub>m</sub> dont la taille de pore est la plus grande avant 1200°C, s'oxyde plus rapidement. En revanche, la nuance 50/50 - 54,2% DR<sub>m</sub> dont le diamètre médian des pores pour T>600°C est identique à celui de la nuance 40/60 - 55,7% DR<sub>m</sub> s'oxyde plus lentement dès que la température de fusion est atteinte. Il s'agit ici d'un effet direct de la quantité d'aluminium. Dans cette gamme de température l'oxydation se fait par un mécanisme répétitif d'éjection/oxydation de l'aluminium, c'est à dire que le métal est directement mis en contact avec l'oxygène présent dans le réseau poreux, la cinétique globale est alors dépendante à la fois de la vitesse de réaction et de la diffusion de l'oxygène. D'après nos résultats, il semble que plus la quantité d'aluminium restant à oxyder est importante (50/50), plus la vitesse de réaction devient prépondérante vis à vis du contrôle du procédé, ce qui expliquerait le comportement spécifique de la nuance 50/50. L'allure finale de la courbe ATG de cette nuance ressemble à ce que l'on a obtenu pour les pastilles pressées uniaxialement et, bien qu'on ne l'ait pas observé pour la densité étudiée plus haut, on peut penser qu'il existe un risque d'expulsion de l'aluminium.

#### III.3.3.2.3. Conclusion

Ces quelques essais sur l'oxydation de nos mélanges Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nous ont permis de mettre en évidence les difficultés à adapter un traitement thermique universel pour ce type de procédé. La densité, le mode de mise en forme et le taux d'aluminium entre autres sont des paramètres qui interviennent directement sur la détermination du traitement optimum. Pour diminuer les risques de fissuration et/ou d'expulsion d'aluminium, il faut limiter la réaction en phase liquide et donc adopter un traitement thermique lent avant la fusion de l'aluminium. Il est possible d'augmenter le taux d'oxydation en phase solide en réalisant des paliers isothermes entre 500°C et 600°C [136,137] et donc par conséquent d'atténuer les risques de dégradation des échantillons. Cependant, afin de minimiser la durée du traitement thermique, nous avons préféré sélectionner la nuance 40/60 pour laquelle le traitement thermique déterminé précédemment semble adapté à la densité visée.

## III.4. DENSIFICATION

### III.4.1. Introduction

Nous avons vu qu'il n'est pas nécessaire de doper nos mélanges pour arriver à oxyder complètement l'aluminium, contrairement au procédé DIMOX™ qui requiert la présence de 0,5 à 3% en masse de magnésium et de silicium (Cf. I.2.4). En revanche, le dopage de l'alumine avec quelques ppm de magnésie est connu de longue date pour favoriser la densification, nous avons donc tenu à étudier l'influence de cet ajout sur le frittage-réaction de l'alumine. Pour comparer convenablement nos échantillons dopés et non dopés, nous avons utilisé dans nos mélanges Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> une poudre d'alumine dopée à 500 ppm MgO, identique à la CR1 d'un point de vue morphologique et granulométrique et référencée CR1-AS1 chez le fabricant Baikowski.

### III.4.2. Apport d'un activateur de frittage, MgO

#### III.4.2.1. Le rôle de la magnésie

Depuis les premiers travaux de Coble [138] faisant état de l'influence de la magnésie sur la densification de l'alumine, de nombreuses publications ont eu pour objet la compréhension des mécanismes à l'origine des différents modes d'action de la magnésie. Les effets combinés de cet additif sont d'augmenter le rapport vitesse de densification/vitesse de croissance de grain et d'empêcher la croissance anormale. La plupart des théories émises sur le rôle de la magnésie restent encore très controversées car cet ajout semble intervenir sur l'ensemble des paramètres contrôlant le frittage. Les travaux analysés dans un article de revue par Bennisson et Harmer [139] montre que la magnésie a pour effet une augmentation des coefficients de diffusion en surface et en volume, ce qui favorise une meilleure densification, et une diminution de la mobilité des joints de grains par un mécanisme d'ancrage. Suivant la thèse la plus répandue à l'heure actuelle, ce dernier mécanisme, en limitant la séparation pore - joint de grain, empêche la croissance anormale. Si le contrôle global de la microstructure (taille de grain, homogénéité) dépend du niveau d'impureté présent, certains auteurs [140] ont mis en évidence que de petites quantités (<300 ppm), inférieures à la limite de solubilité, suffisaient à améliorer de façon significative la densification. Le niveau de dopage en

magnésie de notre poudre d'alumine paraît donc suffisant, pour avoir un effet sur la densification.

#### III.4.2.2. Les étapes de la densification de RBAO

Contrairement à une alumine classique dont la densification se traduit uniquement par un retrait volumique, le frittage-réaction se caractérise par une densification en plusieurs stades où chaque étape s'accompagne d'une variation dimensionnelle particulière. La dilatométrie ne nous fournit que les variations dimensionnelles linéaires de nos éprouvettes mais ne nous renseigne pas sur l'évolution réelle de la densité en fonction de la température. Pour accéder à cette donnée nous avons combiné des résultats obtenus en dilatométrie et en ATG dans les mêmes conditions de traitement thermique. En posant comme hypothèse que la variation dimensionnelle est isotrope, et en prenant en compte le fait que la masse varie au cours du traitement, il est possible d'exprimer la densité  $\rho$  à l'instant  $t$  comme suit :

$$\rho = \rho_0 \frac{(1 + \Delta m/m_0)}{(1 + \Delta/l_0)^3} \quad (3.6)$$

ce qui peut s'écrire si l'on considère de faibles déformations ( $\Delta/l_0 \ll 1$ ) :

$$\rho = \rho_0 \left( \frac{1 + \Delta m/m_0}{1 + 3 \Delta/l_0} \right) \quad (3.7)$$

où  $\rho_0$  est la densité du cru.

Dans la partie haute de la figure suivante nous avons représenté la courbe de dilatométrie et l'analyse thermogravimétrique correspondante. La densité à cru de l'échantillon était de 1,85 soit 53,4% de la densité réelle du mélange. La partie basse de la figure correspond au résultat de l'application de l'équation (3.7).

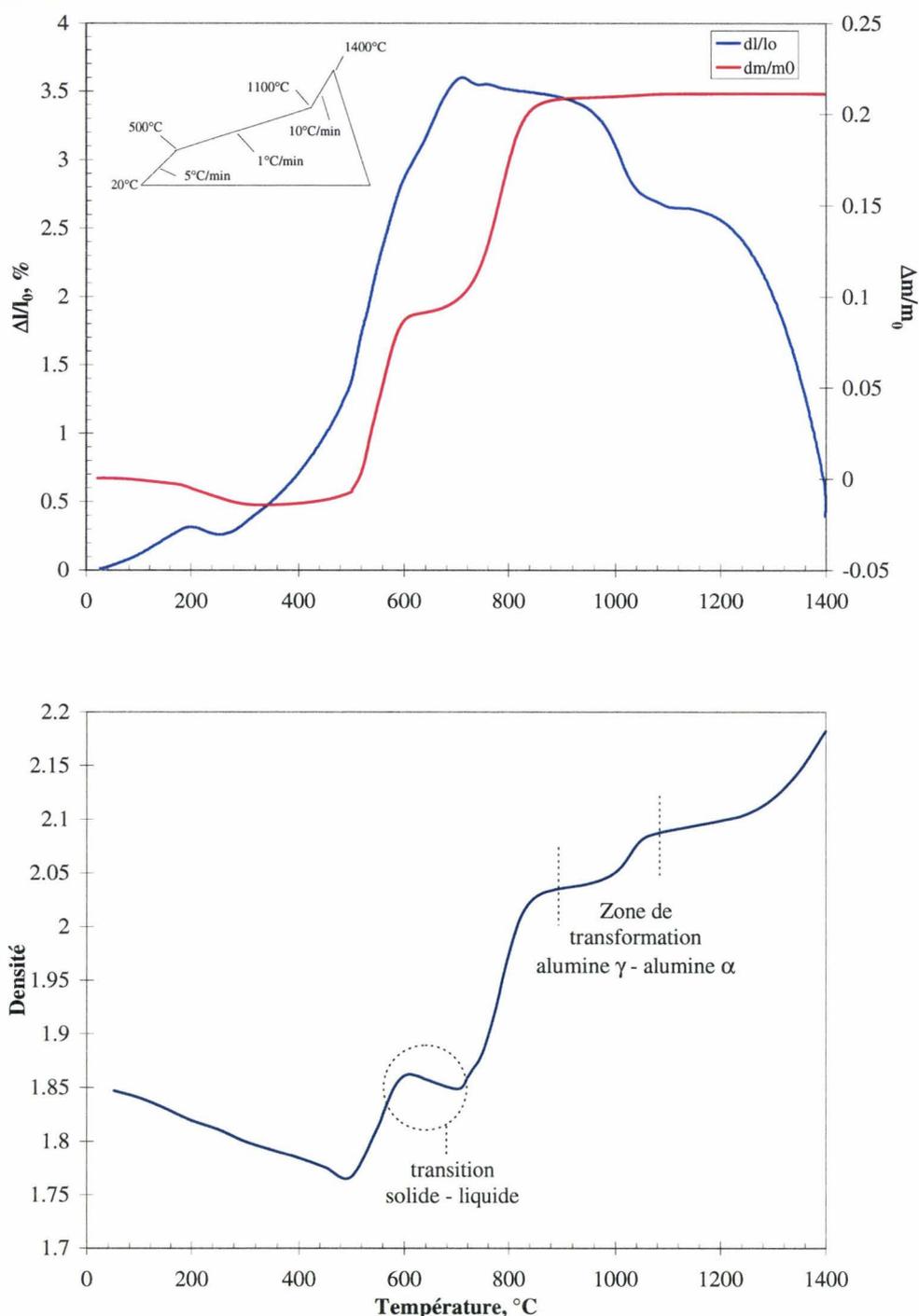


Figure III.4.1 : Représentation de la densité d'un échantillon 40/60 en fonction de la température, calcul à partir des résultats de dilatométrie et d'ATG

Dans un premier temps, l'action conjointe de la perte de masse liée au départ des molécules d'eau adsorbées et la dilatation que cela occasionne (0,5%), conduit à la dédensification du matériau. Entre 480°C et 600°C, la densité réaugmente régulièrement jusqu'au ralentissement de l'oxydation. La prise de masse contribue essentiellement à la densification dans cette gamme de température. Dans la zone de transition de l'oxydation

en phase solide puis liquide, entre 600°C et 700°C, la densité diminue à nouveau car la prise de masse reste limitée par rapport à la dilatation (0,8%). Ce comportement particulier est attribuable au fait que le changement d'état solide - liquide s'accompagne d'une variation volumique de +8% dans le cas de l'aluminium, ce qui a pour effet d'augmenter artificiellement la dilatation. Entre 700°C et 900°C l'augmentation de la densité représente environ 60% de la totalité alors que le retrait dimensionnel est inférieur à 0,2%. Dans le même temps l'oxydation en phase liquide représente plus de 50% de la prise de masse totale ce qui permet de dire que là aussi la densification est essentiellement due à la prise de masse et non au frittage.

A partir de 900°C, la densification n'est pratiquement plus liée à la prise de masse, puisque celle-ci est quasiment terminée. En revanche, à partir de cette température le retrait s'accroît fortement et présente une vitesse de densification maximale vers 1020°C (déterminée par dérivation). Cette température correspond à la transformation polymorphique de l'alumine qui passe de la phase  $\gamma$  (cubique) de densité 3,67 à la phase  $\alpha$  (hexagonale) de densité 3,98. On peut remarquer que la température de cette transformation de phase est plus faible que la température classiquement rencontrée dans la littérature, qui se situe plutôt entre 1100 et 1200°C [54,141,142]. Bowen *et al* [143,144] ont récemment montré que cette température de transition pouvait être abaissée par un ensemencement en alumine- $\alpha$ , c'est à dire en augmentant les sites de nucléation. En ajoutant 6% d'alumine- $\alpha$  ils obtiennent ainsi une température de vitesse de densification maximale due à la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  de 1058°C, pour une montée en température identique à la notre (1°C/min). Dans notre cas le pourcentage d'alumine- $\alpha$  est bien supérieur puisqu'il représente 60% du volume du mélange de départ, soit 54% de l'alumine- $\alpha$  finale, ce qui favorise d'autant plus la transformation à basse température.

En considérant la courbe de dilatométrie, on peut se demander si le retrait constaté dans cette zone correspond bien à cette transformation allotropique. En effet, si l'on considère les données théoriques, le retrait volumique accompagnant la transition de phase devrait être de 4,1% en prenant en compte la quantité d'alumine- $\gamma$  formée, soit 1,38% linéaire. Or il n'est réellement que de 0,81% (figure du haut) et la mesure sur une vingtaine d'échantillon nous donne un retrait de  $0,77 \pm 0,03\%$ . Nous avons vu précédemment qu'à 1100°C (figure III.3.9) la totalité de l'alumine- $\gamma$  est transformée en alumine- $\alpha$ , la différence ne peut donc pas provenir d'une conversion incomplète. En fait, si l'on regarde les fractographies (figure III.4.2) réalisées entre 600°C et 1100°C on

s'aperçoit que les particules d'alumine- $\alpha$  forment un réseau dans lequel les ex-plaquettes d'aluminium viennent s'imbriquer. Par ailleurs, des essais de frittage réalisés sur la poudre d'alumine CR1 (avec ou sans MgO) montrent qu'elle ne commence à densifier avec retrait qu'à partir de 1050°C. Avant 1200°C ce retrait est inférieur à 0,1%. On peut en déduire que le réseau d'alumine- $\alpha$ , qui ne densifie presque pas, masque le retrait lié à la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ , comme cela est schématisé sur la figure III.4.2.

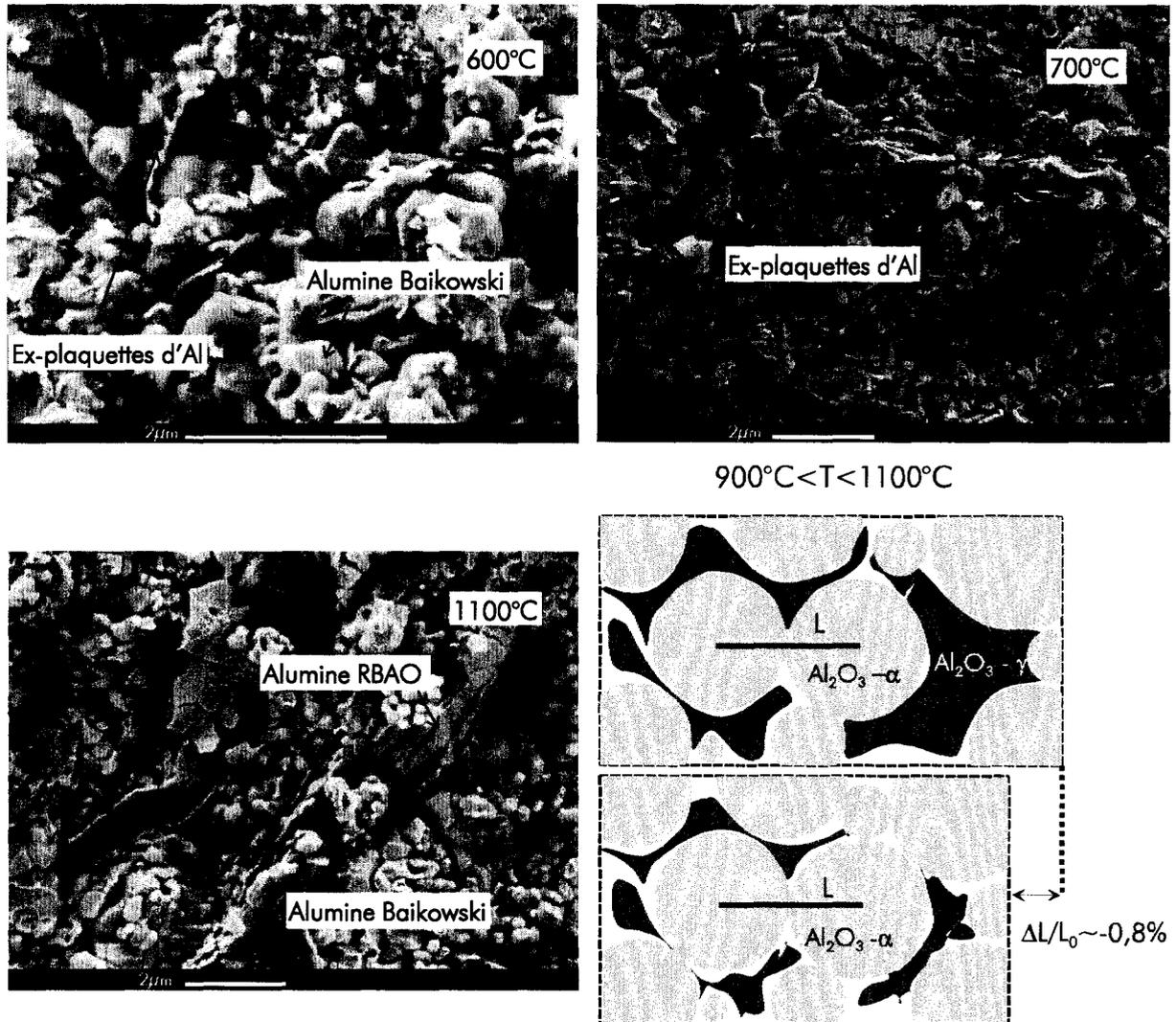


Figure III.4.2 : Evolution de la microstructure en fonction de la température, et schématisation du retrait lors de la transformation de phase

Enfin, en ce qui concerne le traitement thermique, on a vu que l'oxydation se termine entre 1000°C et 1100°C, ce qui correspond à l'intervalle de température de la transition  $\gamma \rightarrow \alpha$  ( $\sim 1020^\circ\text{C}$ ). Malgré les diagrammes de diffraction X confirmant l'absence d'alumine- $\gamma$  à 1100°C, la coexistence des deux phénomènes nous a incité à ajouter un

palier isotherme de deux heures à 1100°C, afin de s'assurer de la conversion complète de l'aluminium en alumine- $\alpha$ .

### III.4.2.3. Influence de la température et de MgO

Les courbes de densité et de dilatométrie (figure III.4.1) mettent en évidence un frittage très modéré avant 1150°C, nous avons donc réalisé nos essais de densification en palier isotherme entre 1200°C et 1400°C, avec des paliers de 0 à 40 heures. Pour les fibres oxydes actuelles ces températures restent élevées, leurs propriétés mécaniques ( $\sigma_r$  et E) chutant rapidement avec la température au-delà de 1200°C [96]. Cependant, comme l'objectif dans un premier temps n'est pas de réaliser des composites à fortes propriétés mécaniques mais uniquement d'étudier la faisabilité d'un nouveau procédé, nous avons considéré ces températures acceptables.

Les essais de frittage considérés ont tous été réalisés sur des échantillons de densités à cru comprises entre 52,7 et 53,6% de la densité réelle du mélange 40/60, ce qui conduit à des densités finales de 53,6 et 54,5% de la densité théorique de l'alumine si l'on considère un retrait nul. Pour exploiter plus facilement les résultats dilatométriques nous avons représenté l'évolution de la densité au cours du palier isotherme (figure III.4.3), en partant des données expérimentales  $\Delta l/l_0=f(t)$ . En effet, en considérant qu'au delà de 1100°C il n'y a plus de variation de masse, il est possible d'écrire:

$$m_t = m_{fin} \quad (3.5)$$

soit :

$$\frac{\rho_t}{\rho_{fin}} = \frac{V_{fin}}{V_t} \quad (3.6)$$

où  $m_t$ ,  $m_{fin}$ ,  $V_t$ ,  $V_{fin}$ ,  $\rho_t$  et  $\rho_{fin}$  sont les masses, volumes et densités respectivement à l'instant t du palier et en fin de palier isotherme.

Si l'on considère que le frittage est isotrope on peut alors écrire :

$$\frac{dV}{V} = 3 \frac{dl}{l} \quad (3.7)$$

soit :

$$\int_{V_t}^{V_{fin}} \frac{dV}{V} = \int_{l_t}^{l_{fin}} 3 \frac{dl}{l} \quad (3.8)$$

ce qui équivaut à écrire :

$$\frac{V_{fin}}{V_t} = \left( \frac{L_{fin}}{L_t} \right)^3 = \frac{\rho_t}{\rho_{fin}} \quad (3.9)$$

avec  $L_t$  et  $L_{fin}$  la longueur de l'échantillon à l'instant  $t$  et en fin de palier.

En écrivant  $L_t = L_o + \Delta L_t$  et  $L_{fin} = L_o + \Delta L_{fin}$  où  $L_o$  est la longueur de l'échantillon à cru et  $\Delta L_t$  et  $\Delta L_{fin}$  les accroissements de longueur à l'instant  $t$  et en fin de palier accessibles par les essais de dilatométrie, l'équation (3.9) devient :

$$\rho_t = \rho_{fin} \left( \frac{1 + \frac{\Delta L_{fin}}{L_o}}{1 + \frac{\Delta L_t}{L_o}} \right)^3 \quad (3.10)$$

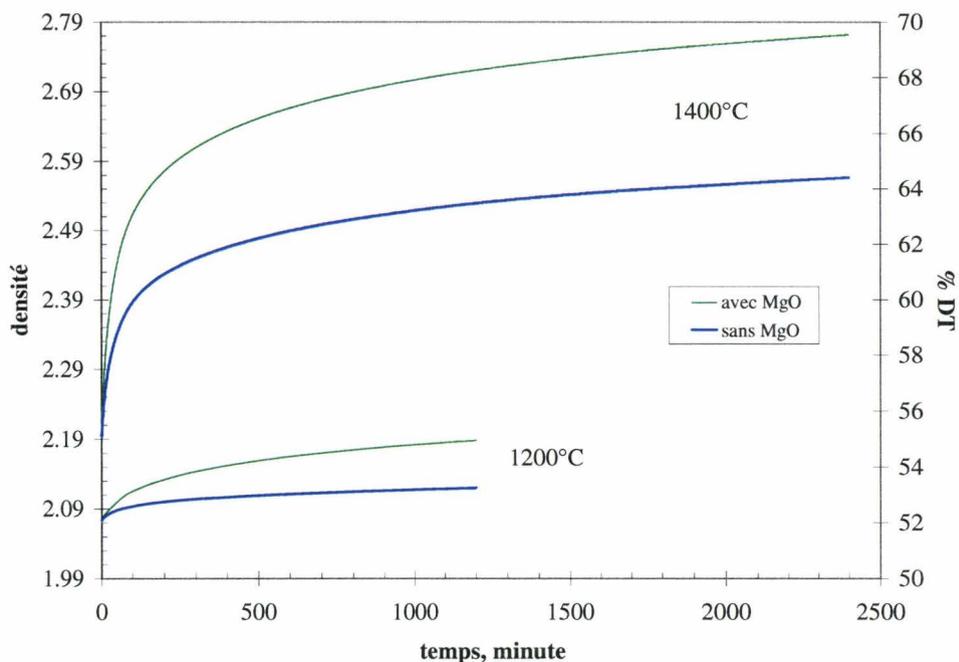


Figure III.4.3 : Influence du dopant et de la température sur la densification, calcul à partir d'essais de dilatométrie présentant une densité en début de palier identique

Remarque : sur cette figure nous avons sélectionné des échantillons présentant des densités comparables en début de palier isotherme afin de simplifier la comparaison et de mieux se rendre compte du rôle de la magnésie. En effet, il faut garder à l'esprit que la densité en début de palier est différente lorsque l'on part réellement avec des densités à cru identiques.

L'influence de la magnésie est perceptible dès 1200°C puisque l'on augmente la densité de 5,8% après 20 heures pour la nuance dopée contre seulement 2,4% dans

l'autre cas. A cette température la densification reste tout de même très faible et il est donc nécessaire d'avoir recourt à des températures plus élevées pour obtenir un frittage réellement significatif. L'augmentation de la température de palier permet d'autre part de limiter considérablement la durée des isothermes et donc le temps d'exposition à de hautes températures d'élaboration. Ainsi, en montant simplement à 1300°C avec un palier de 2 heures ou à 1400°C sans réaliser de palier isotherme il est possible de densifier de façon comparable à ce que l'on obtient après 20 heures à 1200°C (tableau III.4-1). Enfin, l'effet de la magnésie est nettement plus conséquent à 1400°C puisqu'après seulement deux heures de palier, la différence de densité est déjà supérieure à 8% alors qu'elle n'est que de 0,9% et 2,8% respectivement à 1200°C et 1300°C.

Les résultats de retraits linéaires, obtenus lors de divers traitements, doivent nous permettre de déterminer le couple « durée de palier/température » et la densité finale, pour un retrait nul.

	RBAO sans MgO			RBAO avec MgO		
	densité (% DT)	$\Delta l/l_0$ final, %	$\Phi_{50}$ pore, $\mu\text{m}$	densité (% DT)	$\Delta l/l_0$ final, %	$\Phi_{50}$ pore, $\mu\text{m}$
1200°C 2h	2,10 (52,8)	+2,5	0,23	2,12 (53,3)	+2,6	0,20
1200°C 20 h	2,12 (53,3)	+1,3	0,22	2,20 (55,3)	+1,5	0,21
1300°C 2 h	2,19 (55,0)	+1,3	0,22	2,24 (56,3)	+0,3	0,21
1400°C	2,19 (55,0)	+0,7	0,25	2,22 (55,8)	+0,4	0,22
1400°C 2 h	2,35 (59,0)	-0,5	0,27	2,56 (64,3)	-2,9	0,23
1400°C 10 h	2,53 (63,6)	-3,3	0,29	2,70 (67,8)	-5,3	0,29
1400°C 40 h	2,57 (64,6)	-4,5	0,33	2,80 (70,4)	-6,5	0,31

Tableau III.4-1 : Résultats comparatifs obtenus pour RBAO avec ou sans MgO pour différents paliers isothermes

Indépendamment de la présence ou non de magnésie dans le mélange de départ, il est possible d'indiquer la variation linéaire obtenue pour une gamme de densité donnée. Ainsi, pour des densités finales comprises entre 55,5% et 56,5% de la densité théorique, la variation linéaire est de 0,35% en moyenne alors qu'elle est de -0,5% pour des densités de 58,5% à 59,5% de la densité théorique. Le retrait linéaire est donc proche de zéro pour des densités comprises entre 56,5% et 58,5% de la densité théorique. Pour

une alumine classique, le retrait linéaire attendu dans les mêmes conditions se situe entre -2,3% et -3,4%.

Dans le cas de la nuance avec MgO, un traitement thermique de 2 heures à 1300°C permet d'obtenir une variation dimensionnelle proche de zéro. La diminution de porosité par rapport au cru est alors de 3,5% en volume.

Compte tenu des résultats précédents il apparaît évident que la densification de RBAO ne pourra être conséquente qu'à des températures supérieures à 1200°C ou bien pour des durées de paliers isothermes très longues. Cette difficulté à densifier ne réside pas uniquement dans la l'importance de la porosité initiale. Des essais de frittage, réalisés sur des agglomérés d'alumine Baikowski sans magnésie (poudre utilisée dans nos mélanges RBAO) nous ont en effet montré que, pour un taux de porosité identique, l'alumine non issue du RBAO (nRBAO) densifie mieux que l'alumine RBAO (tableau III.4-2).

	Alumine Baikowski sans MgO (nRBAO)	RBAO sans MgO
Densité :		
cru	2,10 (52,8% DT)	1,74 (53,2% densité mélange)
finale (% DT)	3,22 (80,9)	2,53 (63,6)
Retrait linéaire, %	-13,0	-3,3

Tableau III.4-2 : Résultats de frittage d'alumines nRBAO et RBAO sans magnésie, palier 1400°C 10 heures

Dans la mesure où l'alumine RBAO est sensée remplacer une alumine classique en tant que matrice, il nous a paru nécessaire de déterminer les origines de cette différence de comportement.

### III.4.3. Comparaison du frittage de RBAO et de l'alumine seule (NRBAO)

#### III.4.3.1. Introduction

Dans cette optique nous avons étudié les cinétiques de frittage des quatre systèmes suivant : alumine RBAO 40/60 avec magnésie (RBAO-MgO), alumine RBAO 40/60 sans magnésie (RBAO), alumine CR1-AS1 Baikowski avec magnésie (nRBAO-MgO) et alumine CR1 Baikowski sans magnésie (nRBAO).

III.4.3.2. Méthode expérimentale de comparaison des cinétiques de frittage

Les mécanismes mis en jeu au cours du processus de frittage sont essentiellement des mécanismes de diffusion en surface, en volume ou intergranulaire ce qui sous entend un effet de la température sur la vitesse de frittage et, comme pour tous les processus thermiquement activés, l'existence d'une barrière énergétique caractéristique d'un état donné. La connaissance de l'énergie d'activation apparente de frittage permet de comparer qualitativement et quantitativement les capacités de frittage de différents agglomérés. Pour déterminer cette énergie d'activation de frittage il convient d'abord de suivre l'évolution d'une variable physique en fonction du temps à température constante [145]. Il est expérimentalement possible par exemple, à partir de courbes de retrait réalisées en paliers isothermes, d'établir l'évolution de la densité d'un échantillon au cours du temps et d'accéder ainsi à la cinétique de frittage puis d'en déduire l'énergie d'activation correspondante. Il est en effet généralement admis [146-148] que la vitesse de frittage peut être analysée au moyen d'une loi phénoménologique de type Arrhénius (équation 3.11) :

$$\dot{\rho} = A \frac{e^{-E/RT}}{RT} \frac{f(\rho)}{d^p} \quad (3.11)$$

où le terme préexponentiel A est un paramètre du matériau indépendant de  $\rho$ , T et d.

Dans cette équation  $\dot{\rho} = \frac{d\rho}{dt}$  représente la vitesse de frittage instantanée, d est la taille de grain, p caractérise l'influence de la taille de grain, R est la constante des gaz, T (K) est la température absolue, E est l'énergie d'activation de frittage et f( $\rho$ ) est une fonction de la densité.

Pour obtenir les vitesses de frittage de chaque échantillon, nous partons des courbes de dilatométrie qui nous donnent le retrait linéaire en fonction du temps de palier isotherme et donc les courbes  $\rho(t)$  telles que présentées sur la figure III.4.3. L'expérience montre que la vitesse de densification décroît continûment au cours du frittage. Cela résulte d'une diminution de la force motrice (augmentation du rayon des cous) et d'une augmentation des parcours de diffusion (augmentation de la taille des grains). L'équation 3.11 rend bien compte de ces phénomènes. En particulier, la croissance de grain au cours du frittage suit une loi générale du type :

$$d^n - d_0^n = K(T)t$$

où l'exposant de taille de grain prend la valeur 3 ou 4 selon la distribution de la porosité.

L'équation 3.11 montre que la détermination de l'énergie d'activation du mécanisme qui contrôle le frittage nécessite donc de connaître la vitesse de densification à des températures différentes pour une même densité et une même taille de grain. Cela peut se faire au moyen d'essais différentiels (sauts de température) qui fournissent une énergie d'activation dite isostructurale (même taille de grain et même densité, à  $T_1$  et  $T_2$ , juste avant et juste après le saut). Lorsque l'équipement dilatométrique ne permet pas de faire varier brusquement la température, ce qui est notre cas, il faut effectuer des essais conventionnels isothermes. Nous avons donc réalisé trois essais isothermes de 5 heures à 1350, 1400 et 1450°C. Ces températures ont été choisies au delà de 1200°C en raison de la difficulté à densifier de façon notable l'alumine RBAO.

A partir des réseaux de courbes  $\rho(t, T)$  (figure III.4.4) on peut déterminer une énergie d'activation de façon isodense ou de façon isochrone, la densité initiale  $\rho_0$  pour chaque température étant toujours identique.

La détermination isodense permet de s'affranchir des variations de densité et donc d'un éventuel changement de mécanisme de frittage. En revanche, la détermination isochrone ne permet pas de s'affranchir totalement de la variation de taille de grain qui dépend également de la température.

En représentant  $\dot{\rho}/\rho$  en fonction de  $\rho$  (figure III.4.5) on obtient un faisceau de courbes qui permet de déterminer la vitesse de densification pour une densité donnée, aux trois températures de palier (figure III.4.4). Finalement, pour une densité donnée la

représentation de  $\ln \frac{\dot{\rho}}{\rho}$  en fonction de  $1/T$  (figure III.4.6), à partir des résultats précédents, permet au moyen de la pente de la droite, de déterminer une énergie d'activation apparente de frittage.

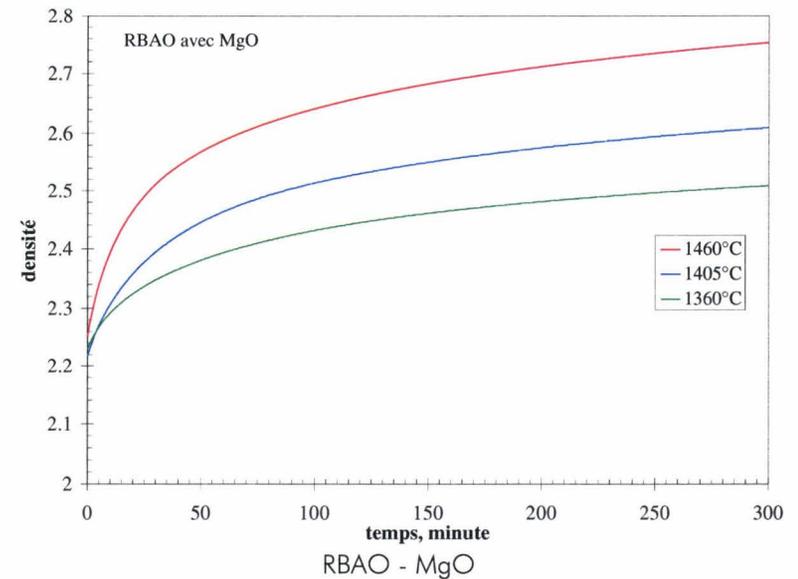
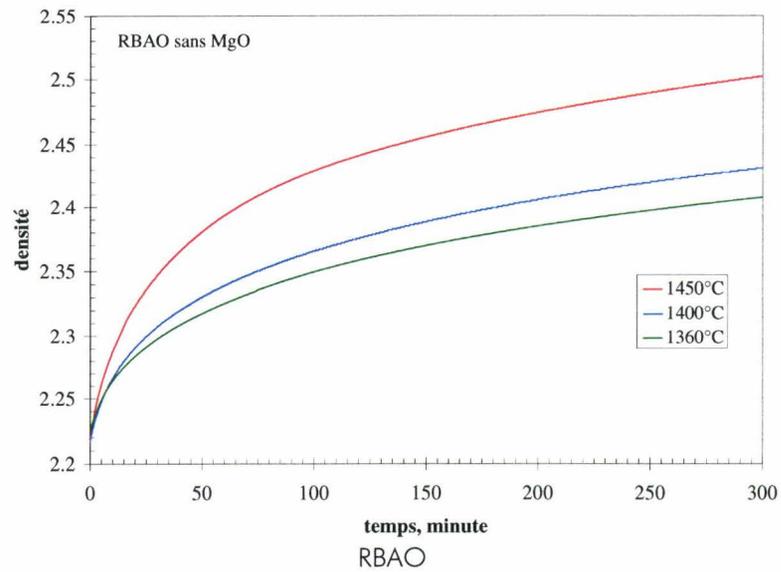
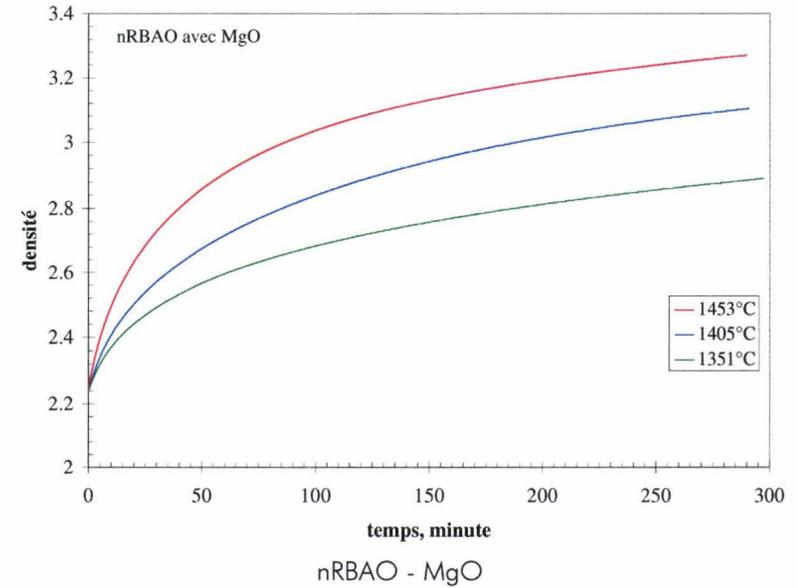
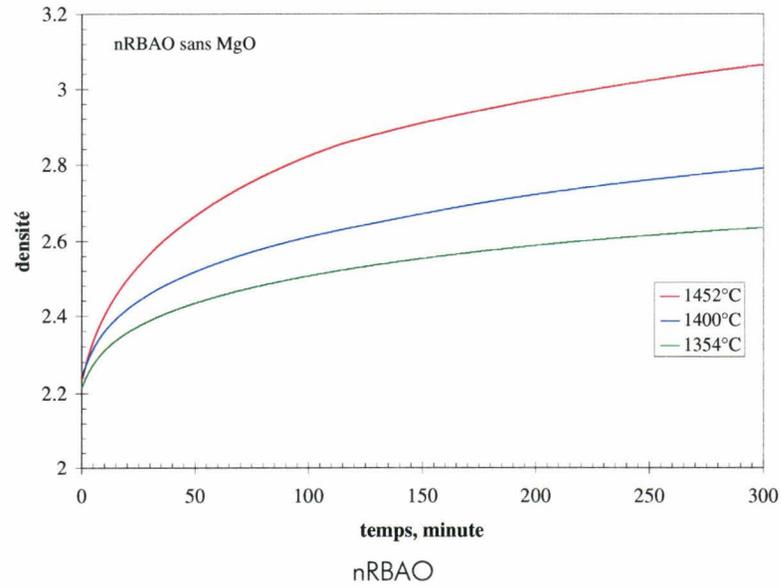


Figure III.4.4 : Courbes  $\rho(t, T)$  des nuances nRBAO et RBAO, avec ou sans MgO

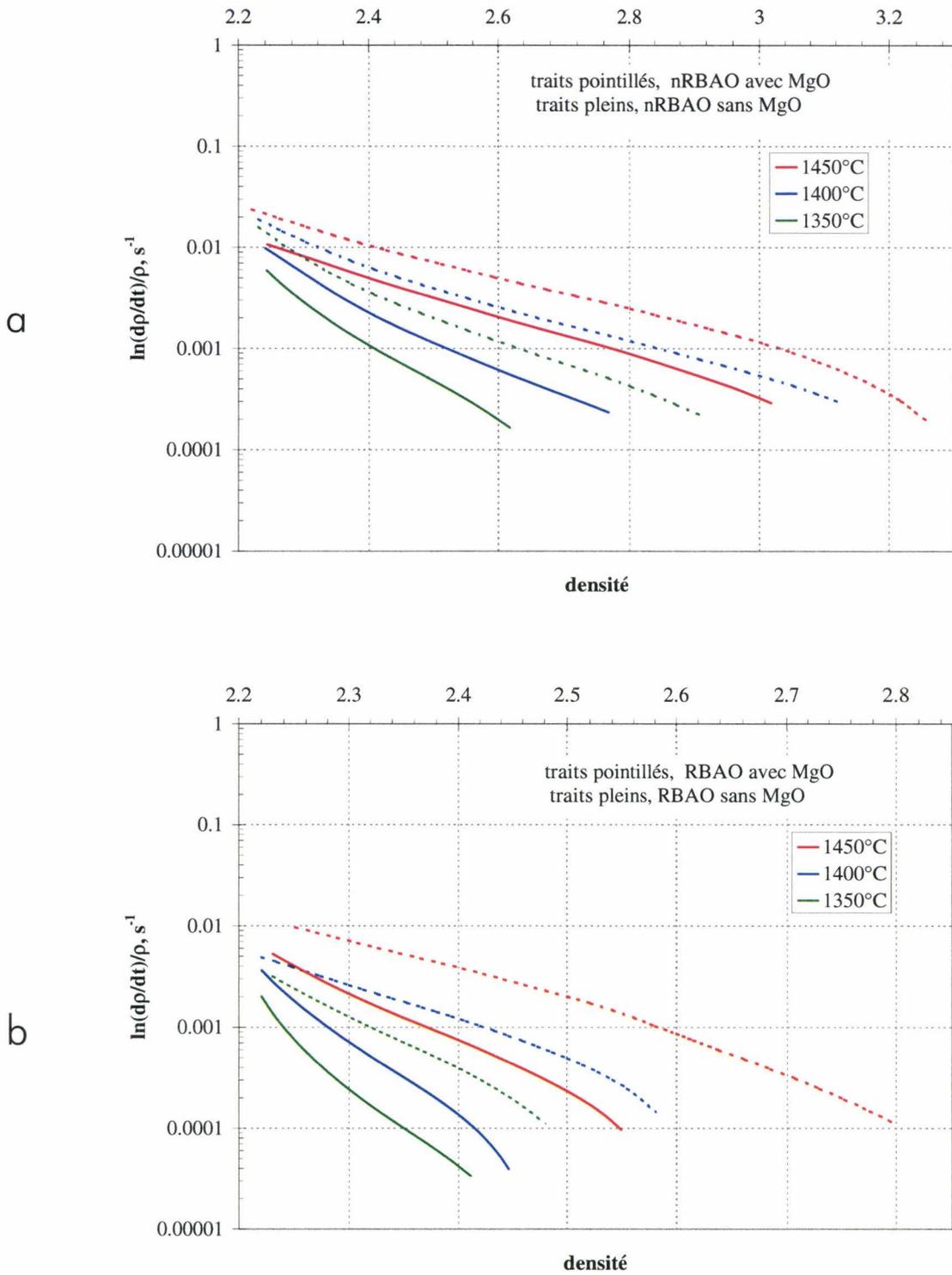


Figure III.4.5 : Vitesses de densification des nuances nRBAO (a) et RBAO (b), avec et sans MgO

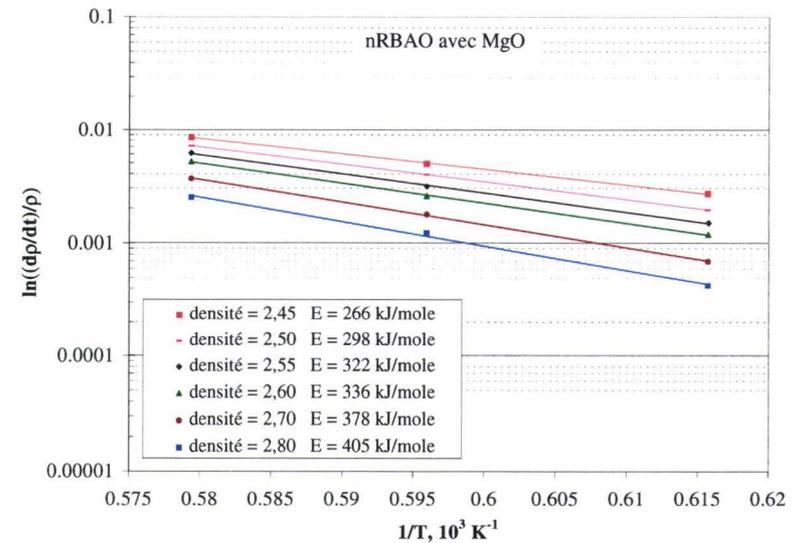
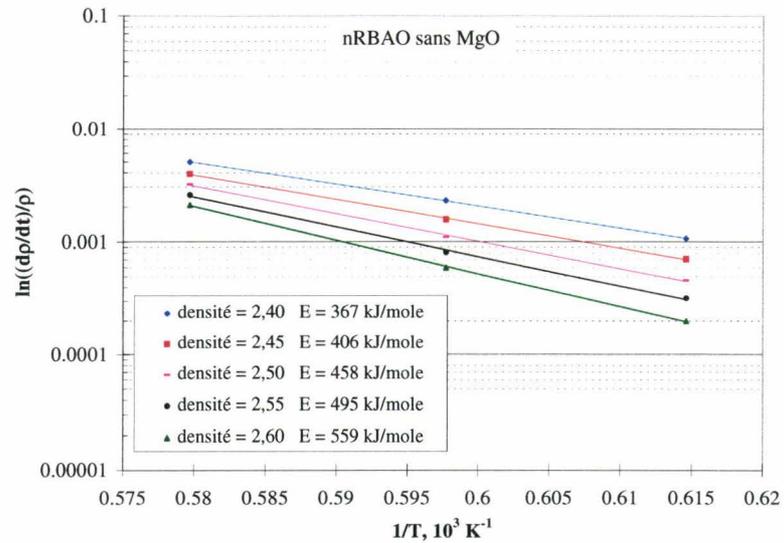
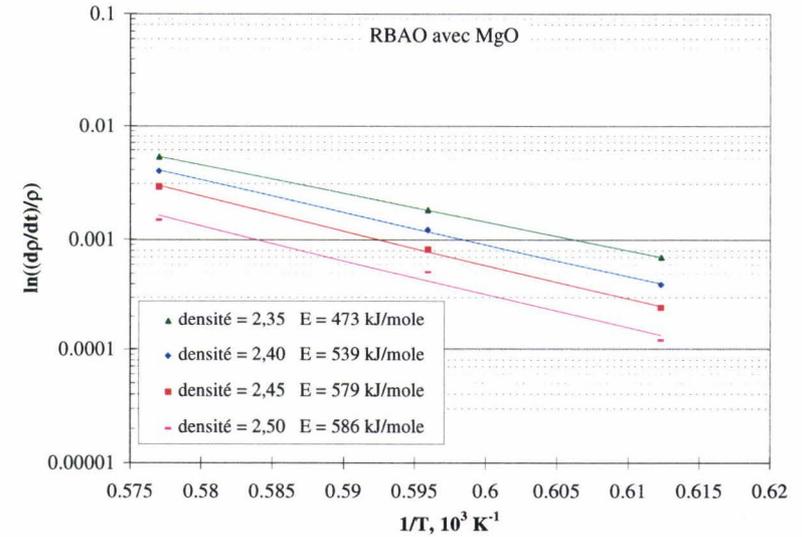
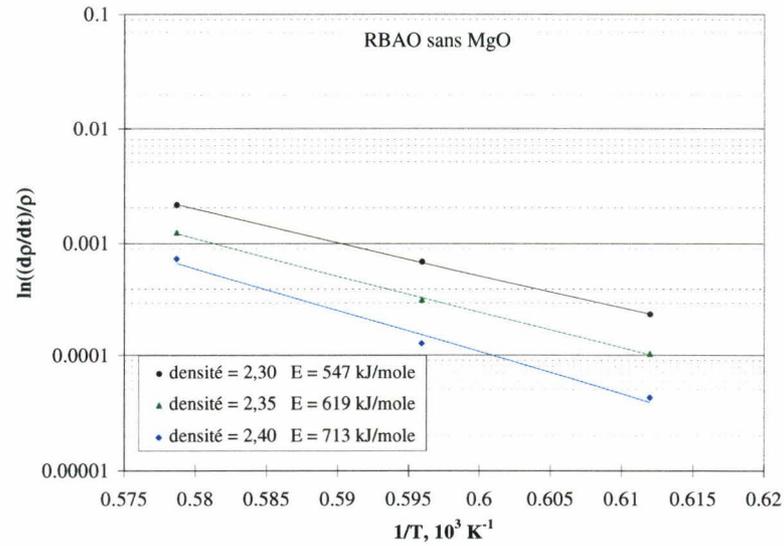


Figure III.4.6 : Mesure de l'énergie d'activation apparente de frittage (E)

### III.4.3.3. Résultats

La difficulté expérimentale réside dans la nécessité de commencer le palier isotherme avec une densité identique pour tous les échantillons et pour toutes les températures. Pour connaître exactement la densité de début de palier nous sommes obligés dans chaque cas de réaliser l'ensemble du frittage puis de remonter par le calcul, à partir de l'équation 3.10, à la valeur réelle de la densité en début de palier. Cette méthode empirique nous a donc obligé à ajuster, en fonction des échantillons et de la température de palier, la vitesse de montée en température ou la densité du cru. Ainsi, pour les échantillons non RBAO il a fallu adopter une vitesse de montée en température rapide, comprise entre 8 et 10°C/min afin d'éviter de trop densifier les échantillons avant le palier isotherme. Dans le cas de RBAO le traitement thermique n'a pas été modifié jusqu'à 1100°C puisque l'étape d'oxydation doit obligatoirement être terminée pour être sûr d'être à masse constante et entièrement transformé en alumine- $\alpha$ . Nous avons donc seulement ajusté la vitesse de montée en température sur la dernière partie du traitement thermique. Pour la densité  $\rho_0$ , nous nous sommes fixé 2,2 à 2,25 car c'est une densité aisément accessible par frittage-réaction dans la gamme de température étudiée et pour la densité à vert considérée.

Dans le tableau III.4-3 nous avons rassemblé pour chaque nuance les densités des échantillons en début et fin de palier ainsi que le retrait linéaire final. Le tableau III.4-4 quant à lui, regroupe les valeurs d'énergie d'activation apparente de frittage obtenues pour les quatre systèmes en fonction de la densité.

	Température palier	Densité initiale	(% DT)	Densité finale	(% DT)	Retrait linéaire, %
RBAO - MgO	1360°C	2,23	56	2,50	62,8	-3,3
	1405°C	2,22	55,8	2,61	65,6	-4,8
	1460°C	2,25	56,5	2,82	70,8	-7,5
nRBAO - MgO	1351°C	2,23	56	2,92	73,4	-11,5
	1405°C	2,23	56	3,16	79,4	-13,6
	1453°C	2,25	56,5	3,30	82,9	-18,4
RBAO	1360°C	2,23	56	2,42	60,8	-1,1
	1400°C	2,22	55,8	2,46	61,8	-2,6
	1450°C	2,23	56	2,56	64,3	-4,6
nRBAO	1354°C	2,21	55,5	2,64	66,3	-8,3
	1400°C	2,24	56,3	2,80	70,3	-10,7
	1452°C	2,23	56	3,06	76,9	-15,1

Tableau III.4-3 : Densité de début et fin de palier isotherme (5 heures) et retrait linéaire total.

Densité, (% DT)	Energie d'activation apparente de frittage, kJ/mole			
	nRBAO - MgO	nRBAO	RBAO - MgO	RBAO
2,30 (57,8)	---	---	386	547
2,35 (59,0)	---	---	473	619
2,40 (60,3)	---	367	539	713
2,45 (61,6)	266	406	579	---
2,50 (62,8)	298	458	586	---
2,55 (64,0)	322	495	---	---
2,60 (65,3)	336	559	---	---
2,70 (67,8)	378	---	---	---
2,80 (70,3)	405	---	---	---

Tableau III.4-4 : Valeurs expérimentales de l'énergie d'activation de frittage apparente

L'influence de la magnésie sur le frittage de l'alumine est directement liée à la quantité présente dans les échantillons [149], nous avons donc réalisé des analyses chimiques afin de déterminer les teneurs en Mg de chaque nuance. Le silicium, le fer ainsi que le sodium et le calcium ont aussi été dosés. Les résultats apparaissent dans le tableau III.4-5.

	Données fabricant, ppm masse		Analyse chimique, ppm masse		
	Poudre Al	nRBAO - MgO	nRBAO	RBAO - MgO	RBAO
Si	1000	200	200	500	500
Fe	<2000	63	200	2300	2300
Mg	<100	400	100	200	100
Na	---	200	1200	280	900
Ca	<100	100	100	200	200

Tableau III.4-5 : Analyses chimiques des 4 systèmes étudiés et données fabricant de la poudre d'aluminium

Ces résultats d'analyses nécessitent quelques explications. Dans le cas de l'alumine nRBAO les taux de Si et de Ca sont identiques, que le matériau soit dopé ou non. Dans le cas de l'alumine RBAO il en est de même des taux de Si, Fe et Ca. La différence essentielle entre l'alumine nRBAO et l'alumine RBAO provient du taux élevé de Fe dans le cas RBAO, dû à la poudre d'aluminium du mélange de départ. Finalement, le taux de Na dans les échantillons non dopés apparaît supérieur à celui des échantillons dopés (alumine nRBAO ou RBAO).

Remarque : Les échantillons analysés ont servi au préalable aux mesures de densité par porosimétrie à l'eau permutée dans une vaisselle lavée avec un savon classique. Ce dernier est donc susceptible d'avoir introduit certaines impuretés dont Na.

#### III.4.3.4. Discussion

##### III.4.3.4.1. Interprétation de l'énergie d'activation apparente

En première approche et en faisant abstraction des éléments autres que la magnésie, la comparaison des vitesses de frittage de l'ensemble des nuances (figures III.4.5 a et b) nous permet de mettre en évidence deux comportements distincts en fonction de i) la teneur en MgO ii) l'origine de l'alumine (RBAO ou non).

Sur les figures III.4.5, on voit que l'ajout de MgO augmente de façon significative la vitesse de frittage, pour une température de palier isotherme donnée. Il est en particulier possible d'obtenir, pour les nuances dopées à la magnésie des cinétiques

proches de celles des échantillons non dopés, en diminuant la température de palier de 50 à 75°C.

Si la magnésie a un effet perceptible sur la densification de nos alumines, la méthode d'élaboration est aussi à l'origine d'une importante différence de vitesse de densification. En effet, celles-ci sont systématiquement plus rapides dans le cas de l'alumine commerciale que dans celui de l'alumine que nous avons synthétisée.

Dans le tableau III.4-4 on peut voir que  $E$  augmente avec la densité. Dans le stade intermédiaire du frittage, qui s'étend de 0,60 à 0,85 de la densité théorique, où un seul mécanisme diffusionnel doit en contrôler la cinétique, l'énergie d'activation de ce mécanisme ne devrait pas évoluer en fonction de paramètres tels que la taille de grain ( $d$ ) ou la densité ( $\rho$ ). Néanmoins, la détermination d'une énergie d'activation apparente à partir de l'équation 3.11 est sensible à ces paramètres. Se placer à isodensité, comme nous l'avons fait, permet de s'affranchir des variations de  $\rho$ , mais en revanche il est difficile d'espérer obtenir simultanément une même taille de grain aux différentes températures.

Les microscopies suivantes (figures III.4.7 à III.4.9) présentent les tailles de grains finales à 1350°C et 1450°C, obtenues pour les échantillons RBAO-MgO, nRBAO-MgO et nRBAO. Il est possible de déterminer une taille de grain pour les deux nuances nRBAO en moyennant les mesures faites sur 40 grains (tableau III.4-6) mais il est par contre plus difficile de réaliser la même opération pour les échantillons RBAO.

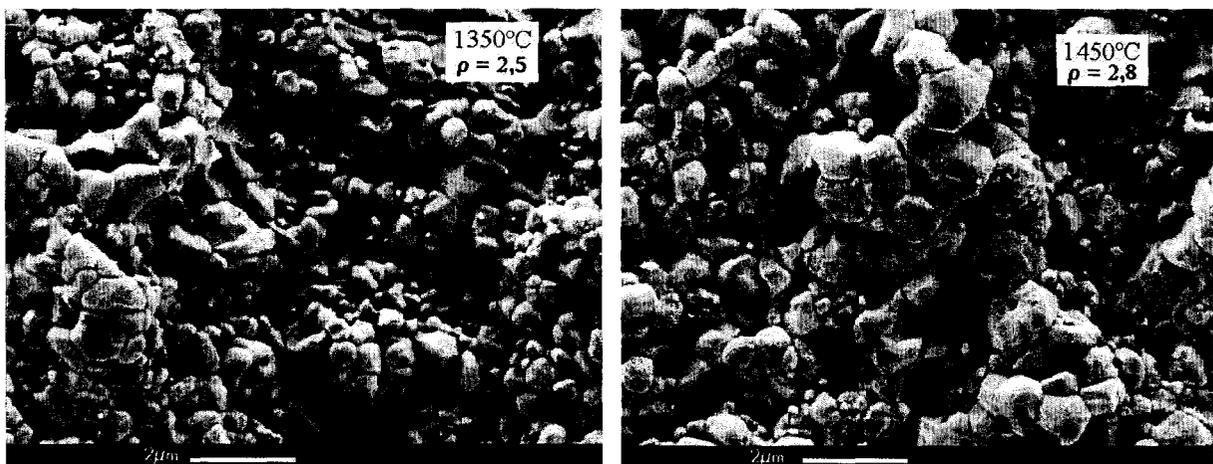


Figure III.4.7 : RBAO - MgO après 5 heures de palier à 1350°C et 1450°C

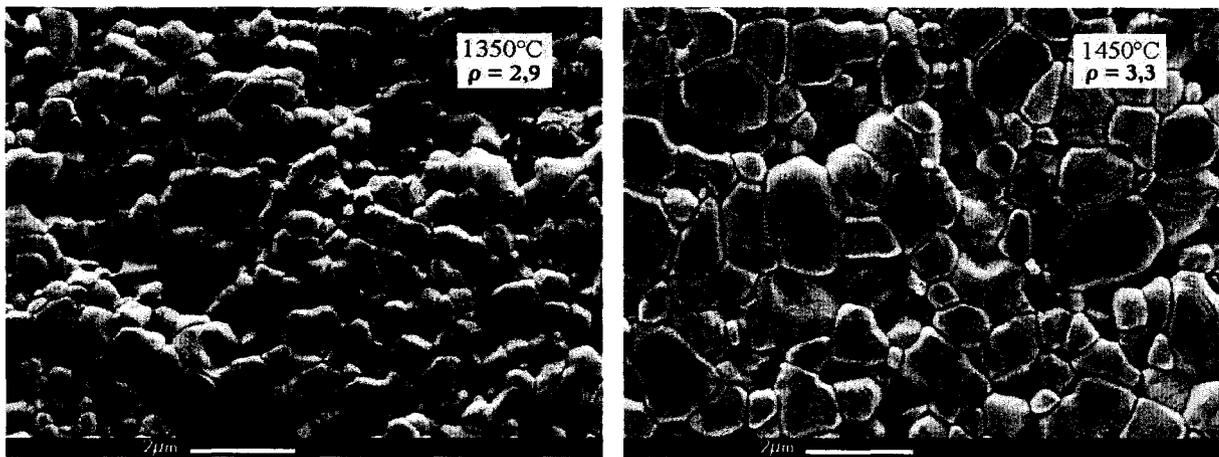


Figure III.4.8 : nRBAO - MgO après 5 heures de palier à 1350°C et 1450°C, MEB



Figure III.4.9 : nRBAO après 5 heures de palier à 1350°C et 1450°C

	nRBAO -MgO		nRBAO	
	1350°C ( $\rho = 2,9$ )	1450°C ( $\rho = 3,3$ )	1350°C ( $\rho = 2,6$ )	1450°C ( $\rho = 3,0$ )
Taille de grain, $\mu\text{m}$	$0,95 \pm 0,12$	$1,28 \pm 0,09$	$1,05 \pm 0,15$	$1,35 \pm 0,12$

Tableau III.4-6 : Taille de grain des nuances nRBAO

L'augmentation de la taille de grain, au cours du temps et pour des températures croissantes, contribue sans doute à la variation de l'énergie d'activation apparente. En effet, la croissance de grain a pour conséquence une diminution de la vitesse de frittage, cet effet ayant tendance à être accentué par une élévation de la température de traitement. La conséquence directe de ce phénomène est sans doute une sous-estimation expérimentale de l'énergie d'activation. En analysant les résultats de frittage et de fluage

disponibles dans la littérature [146,148,150] on remarque que pour de l'alumine pure ou légèrement dopée (par exemple dopage à la magnésie en dessous de la limite de solubilité) l'énergie d'activation mesurée est comprise entre 400 et 500 kJ/mole environ. Par contre pour de l'alumine fortement dopée ou codopée, ou encore dopée ou codopée avec des cations de valence variable, l'énergie d'activation est plus élevée et se situe de 580 à 750 kJ/mole environ.

Les énergies d'activation les plus élevées des alumines RBAO (586-713 kJ/mole) sont nettement supérieures à celles des alumines nRBAO (405-559 kJ/mole). Nos résultats d'analyse chimique montrent que globalement les alumines RBAO sont à la fois beaucoup plus dopées que les alumines nRBAO et qu'elles sont essentiellement dopées avec une impureté cationique de valence variable  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . De ce point de vue, le couplage RBAO/ fort dopage/ énergie d'activation élevée, et nRBAO/ léger dopage/ énergie d'activation faible, semble conforme à la littérature.

#### III.4.3.4.2. Interprétation sur la différence de comportement au frittage entre l'alumine RBAO et nRBAO

Nous avons vu qu'à l'échelle atomistique le dopage de l'alumine, en particulier par la magnésie, a pour effet d'en limiter la croissance de grain anormale et donc d'en favoriser la densification. Néanmoins l'alumine RBAO-MgO densifie moins facilement que l'alumine nRBAO. Il faut en rechercher maintenant la cause à une autre échelle : celle de la microstructure.

Les surfaces spécifiques des différents mélanges de poudres ne sont pas à mettre en cause puisqu'après un traitement à 1250°C, elles sont très comparables (tableau III.4-7) pour les deux types de mélanges : dopés avec MgO ou non dopés.

	nRBAO - MgO	RBAO - MgO	nRBAO	RBAO
Surface spécifique, $m^2g^{-1}$	2,9	3,2	3,7	4,3

Tableau III.4-7 : Surface spécifique mesurée sur les poudres traitées à 1250°C

La différence majeure entre les alumines RBAO et nRBAO se trouve dans la provenance d'une partie de l'alumine- $\alpha$  qui résulte de la réaction d'oxydation de l'aluminium. Nous avons vu que la conversion de l'aluminium en alumine- $\alpha$  se fait par le

biais de transformations successives d'alumines de transition métastables mettant en jeu initialement l'alumine- $\gamma$  ( $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ ) [151]. Compte tenu de la quantité d'aluminium introduite dans le mélange 40/60, la proportion d'alumine issue de ces transformations correspond à 46% du volume total, au début du frittage, du produit RBAO. Cela représente une proportion suffisante pour modifier l'aptitude à la densification des échantillons RBAO.

La métastabilité des poudres oxydes nanocristallines a une très grande influence sur leur comportement au frittage. Cela est particulièrement vrai pour les poudres d'alumines de transition dont la transformation en alumine- $\alpha$  stable s'accompagne souvent d'une microstructure de type vermiculaire constituée d'un réseau poreux qui se développe au cours de la transformation et se met en place durant le stade initial du frittage [141,142]. Les stades ultérieurs (intermédiaire et final) nécessitent alors de très hautes températures ( $T > 1600^\circ\text{C}$  [142]) pour obtenir des densités importantes.

C'est ce type de microstructure que l'on retrouve dans les échantillons RBAO, comme l'illustrent les fractographies de la figure III.4.10.

Au bout de deux heures à  $1100^\circ\text{C}$  (figure III.4.10 a), c'est à dire après la transformation complète  $\gamma \rightarrow \alpha$  de l'alumine, on distingue deux familles de grains ; des grains plus ou moins équiaxes qui correspondent à l'alumine- $\alpha$  d'origine Baikowski et des grains en forme de feuillets fortement poreux, issus des particules d'aluminium. Après trois heures à  $1400^\circ\text{C}$ , on distingue des zones très microporeuses et quelques zones plus denses où les grains ont des formes plus ou moins cuboctaédriques.

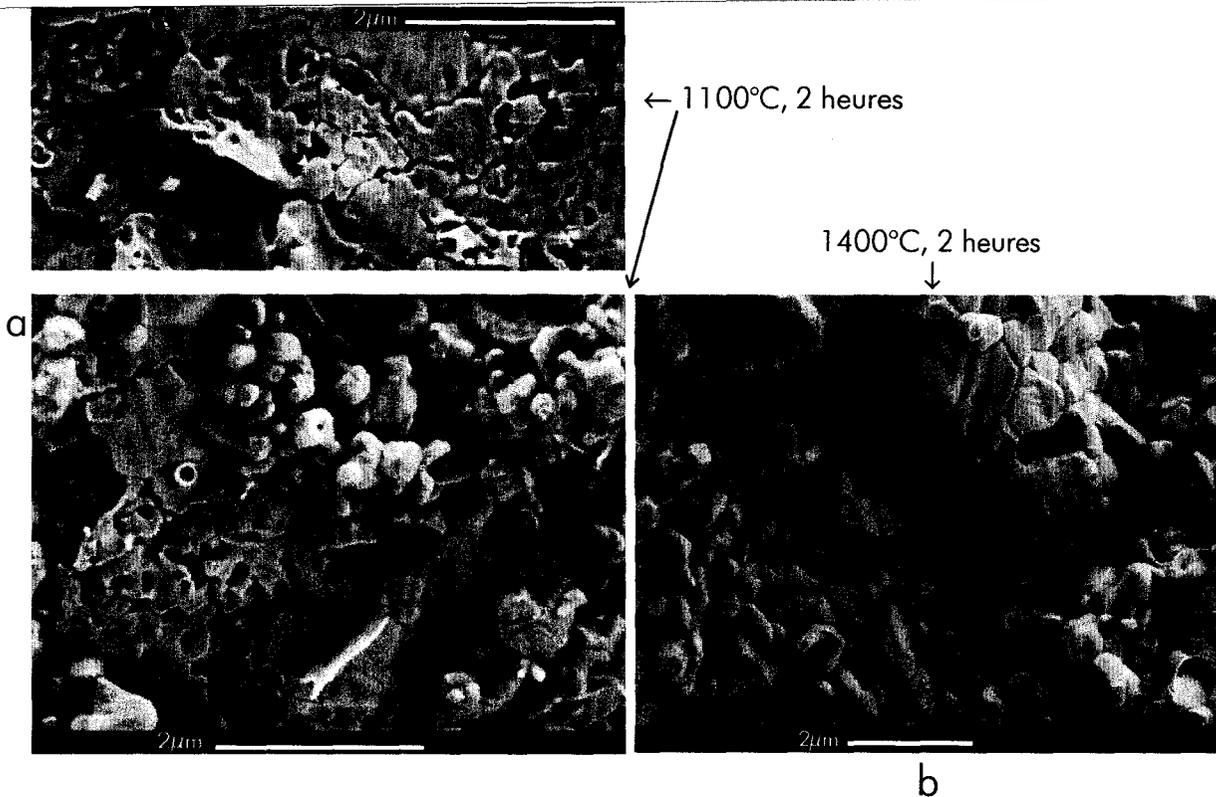


Figure III.4.10 : Microstructures d'un échantillon RBAO - MgO à 1100°C (a) et 1400°C (b)

Les microstructures typiques d'échantillons RBAO et nRBAO densifiés pendant 10 heures à 1400°C sont présentées à la figure III.4.11. Le développement d'une microstructure vermiculaire, qui ne semble pas propice au frittage, est nettement visible dans la nuance RBAO (fig. III.4.11 a) dont la densité est relativement faible : 68% de la densité théorique. La nuance nRBAO (fig. III.4.11 b) présente une microstructure de grains nettement plus polyédriques avec des noeuds triples bien formés et la densité atteinte est de 87% de la densité théorique.

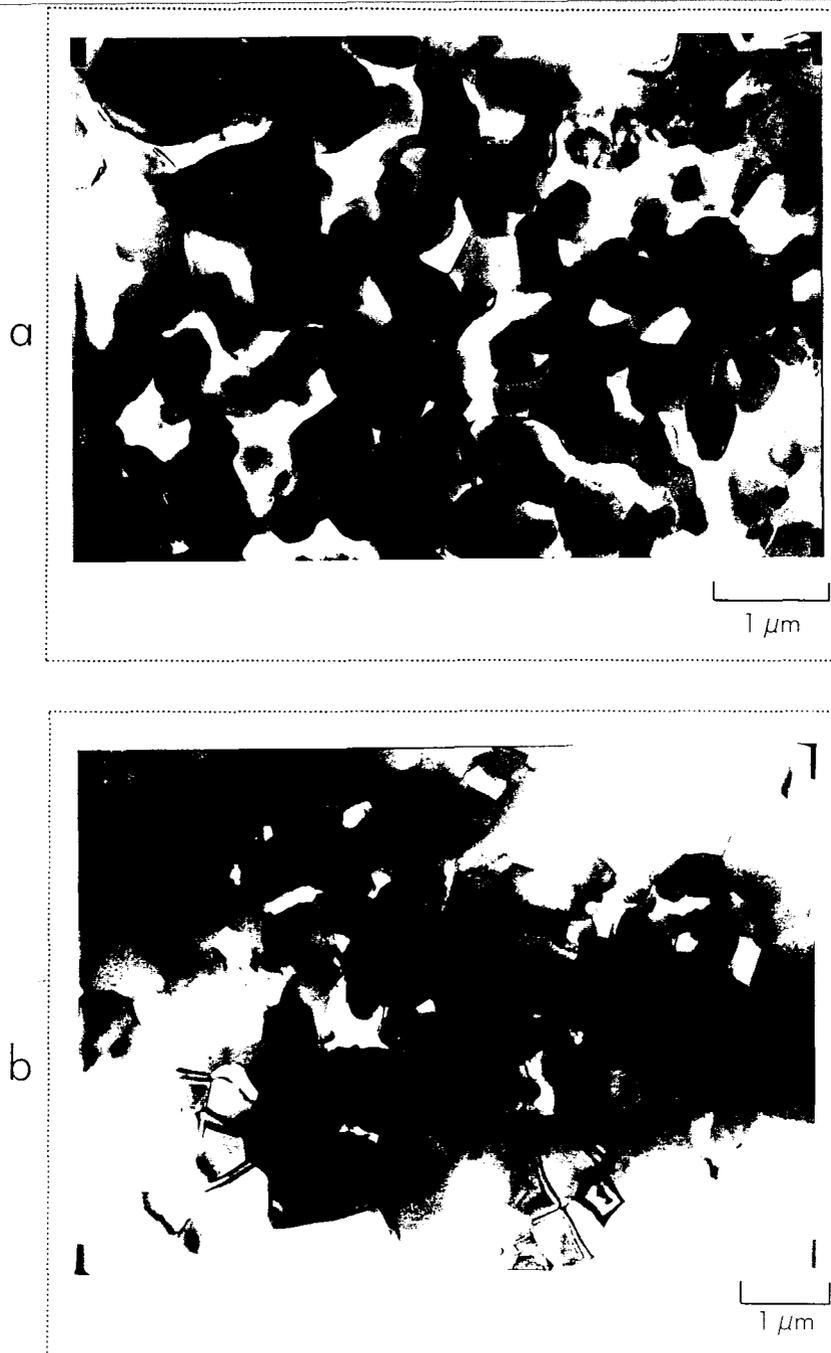


Figure III.4.11 : Microstructures d'échantillons RBAO (a) et nRBAO (b) traités 10 heures à 1400°C

La persistance d'une microstructure vermiculaire à haute température permet donc de mieux comprendre pourquoi les échantillons RBAO densifient plus difficilement que l'alumine classique à température équivalente.

#### III.4.4. Conclusions et perspectives pour RBAO

Classiquement, pour densifier au maximum ses matériaux le céramiste va chercher à limiter le taux de porosité des crus et augmenter fortement les températures de

frittage. Dans notre cas, les conditions potentielles d'élaborations de composites oxyde/oxyde nous ont amené à étudier le frittage de matrices fortement poreuses tout en limitant les températures de traitement thermique.

Ces contraintes nous ont permis de mettre en évidence la difficulté à densifier à basse température une alumine issue du frittage-réaction, et ce malgré une taille de grain micrométrique ; la raison principale avancée étant le développement d'une microstructure vermiculaire. Nous avons cependant montré que l'ajout d'un activateur de frittage en faible quantité pouvait améliorer la cinétique de densification.

Enfin, si le premier objectif du frittage-réaction (i.e. densifier totalement sans retrait) est impossible à atteindre dans le cas de matrices d'alumine fortement poreuses, il est tout de même possible de réduire de 3,5 points la porosité en restant à 1300°C et en limitant sensiblement le retrait linéaire par rapport à l'alumine seule. En plus de ce gain, les résultats mécaniques obtenus pour une matrice RBAO avec MgO (tableau IV.4-8) nous encouragent à utiliser le frittage-réaction dans l'élaboration de composites oxyde/oxyde en remplacement de l'alumine seule. En effet, les essais de flexion trois points réalisés sur des échantillons RBAO-MgO et nRBAO-MgO montrent qu'à taux de porosité semblable et malgré des températures de traitement thermique plus basses, l'alumine issue du frittage-réaction présente des propriétés mécaniques supérieures à l'alumine seule.

RBAO avec MgO			Alumine CR1 avec MgO		
Porosité, %	Température de frittage, °C	$\sigma$ , MPa	Porosité, %	Température de frittage, °C	$\sigma$ , MPa
40	1100	89	47	1250	33
34	1250	126	35	1400	72

Tableau III.4-8 : Contrainte à rupture en flexion 3 points de l'alumine RBAO avec MgO et de l'alumine CR1 avec MgO en fonction de la température de traitement thermique et du taux de porosité

Dans le cas de l'alumine RBAO les essais ont été réalisés sur des échantillons obtenus à partir de mélanges 40/60 broyés durant 24 heures (attriteur). Cette opération permet d'éliminer la morphologie en plaquette des particules d'aluminium et donc de s'affranchir d'un éventuel effet de renforcement.

Cette amélioration de la résistance mécanique de l'alumine RBAO par rapport à l'alumine nRBAO a déjà été reportée dans la littérature. Les explications avancées pour comprendre ce résultat se basent le plus souvent sur des considérations d'ordre

microstructural : spécificité de la formation des cous liée à l'oxydation et au frittage au cours du procédé RBAO [3], microstructure de type bimodal avec des petits grains d'alumine issus de l'oxydation de l'aluminium entourant des grains plus gros d'alumine initiale [73,74,152].

Dans notre cas, le bon comportement mécanique de la nuance RBAO peut également trouver sa justification dans une meilleure cohésion intergranulaire liée à la chimie des joints de grains formés à partir de la poudre d'aluminium.

On a vu que globalement, les alumines de la nuance RBAO sont plus dopées que les alumines non RBAO. Les dopants ségrégués aux joints de grains conduisent d'ailleurs à une énergie d'activation de la diffusion intergranulaire plus élevée dans les nuances RBAO que dans les nuances nRBAO. Plusieurs auteurs dont Gupta [153] ont montré qu'une ségrégation intergranulaire conduisait à une réduction conséquente de l'énergie de joint de grain  $\gamma_j$ . Ce résultat a déjà été appliqué au cas de l'alumine dopée [148]. Il suggère que si l'énergie de surface libre  $\gamma_s$  n'est pas trop affectée par la présence des dopants, il doit en résulter une meilleure résistance à la fracture de l'interface et donc une meilleure cohésion intergranulaire.

---

**CHAPITRE IV**  
**SYNTHÈSE DE LA MULLITE PAR LA VOIE DES POLYMERES**  
**CHARGES**

**IV.1. LA MULLITE**

**IV.2. LE FRITTAGE-REACTION APPLIQUE A LA MULLITE (RBM)**

**IV.3. SYNTHÈSE PAR LA VOIE DES POLYMERES CHARGES**

Les résultats du chapitre précédent montrent que dans l'hypothèse de l'utilisation du procédé RBAO à l'élaboration de composites, la diminution de porosité après traitement thermique à basse température resterait relativement faible par rapport à de l'alumine classique. L'intérêt de la méthode réside donc essentiellement dans le fait qu'il est possible d'obtenir des propriétés mécaniques supérieures pour des températures d'élaboration limitées. Dans ce chapitre nous montrons que l'alumine RBAO peut en revanche jouer un rôle essentiel dans la synthèse de la mullite via les polymères précurseurs de céramiques. Après une présentation générale des méthodes d'obtention de la mullite, nous débutons cette partie en montrant quelles peuvent être les limites, dans une optique « composites », du frittage-réaction à partir uniquement de poudres métalliques et céramiques, tel que le réalise l'équipe de Claussen [70,80].

#### **IV.1. LA MULLITE**

Comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre introductif, la mullite est un matériau réfractaire qui doit son importance dans les applications composites, à sa stabilité chimique en atmosphère oxydante d'une part, mais aussi à ses bonnes propriétés mécaniques à haute température et à son coefficient de dilatation relativement bas ( $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) qui lui confère une bonne résistance aux chocs thermiques. Ses bonnes caractéristiques diélectriques en font aussi un matériau de choix pour les applications radômes. Ces qualités justifient à elles seules les nombreux travaux engagés ces quinze dernières années sur de nouvelles voies de synthèses de la mullite, afin d'en optimiser les propriétés [89]. La mullite est le seul composé du diagramme  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  qui soit stable à la pression atmosphérique (figure IV.1.1).

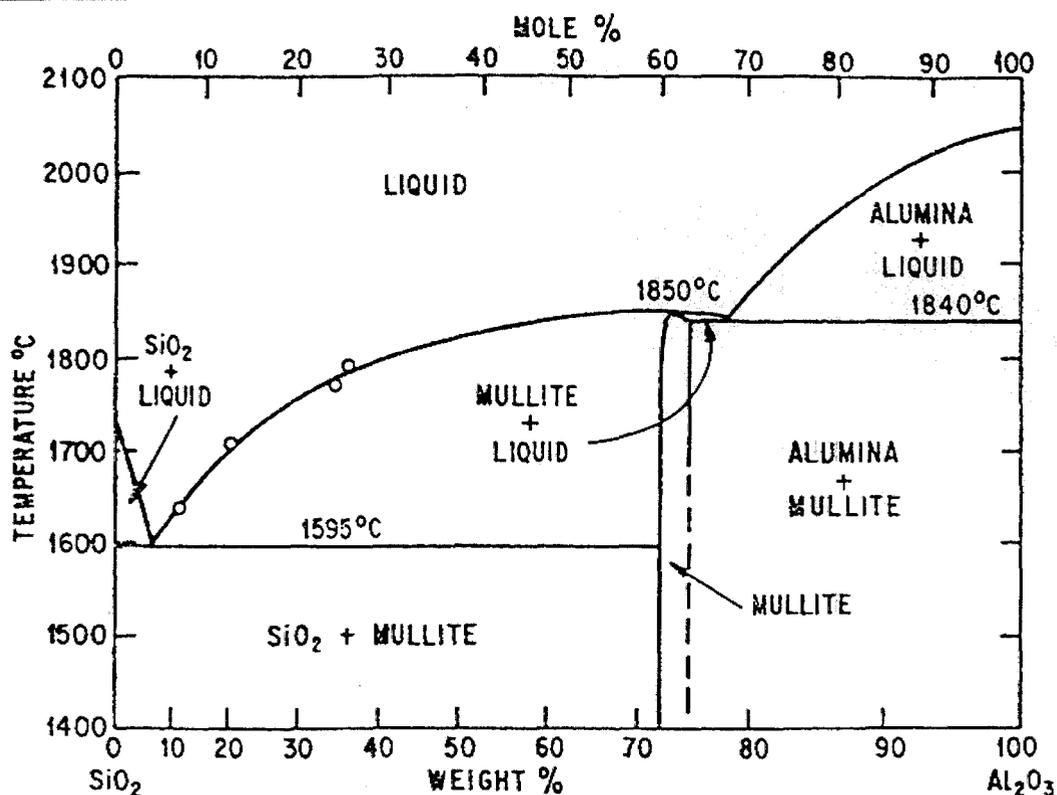


Figure IV.1.1 : Diagramme de phase du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  selon Aramaki et Roy [154]

La mullite possède un domaine d'existence qui ne se réduit pas à la seule composition  $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$  (60% molaire ou 71,6% masse d'alumine). Le domaine de la solution solide varie en fonction du mode de préparation [155]. Par réaction à l'état solide, lorsque la mullite est obtenue à partir du mélange de poudres d'alumine et de silice, les compositions donnant la phase mullite pure sont comprises entre 60% molaire (71,6% masse) et 64% molaire (74,3% masse) [155]. Ces mullites de composition nominale  $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$  ou proches de cette composition sont habituellement dénommées « mullite 3:2 ». Minéral relativement rare dans la nature, la mullite est traditionnellement synthétisée par réaction à l'état solide à partir de silicates d'aluminium hydratés (argile, kaolin) [156]. Ces composés étant plus riches en silice, le complément est apporté sous forme de bauxite, d'hydroxyde ou d'oxyde d'aluminium. Ces réactions nécessitent des températures de traitements élevées (1600-1750°C), cependant Rodrigo *et al* [124] ont montré qu'il était possible d'obtenir, en partant de poudres fines de silice amorphe et d'alumine alpha, de la mullite dense et pure à 1600°C. Les procédés de synthèse sol-gel permettent d'abaisser encore les températures d'élaboration. Les précurseurs, gels ou poudres, ont été classés suivant leur mode de cristallisation, de l'amorphe jusqu'à la mullite. Ils sont monophasés ou biphasés selon qu'ils cristallisent directement ou non en

mullite [157]. Les précurseurs les plus homogènes (monophasés) cristallisent de façon très exothermique vers 980°C en mullite riche en alumine avec de la silice amorphe. La silice amorphe réintègre le réseau vers 1200°C, pour former la mullite stoechiométrique 3:2. Les précurseurs diphasés, qui présentent un certain degré d'hétérogénéité, cristallisent quand à eux vers 980°C en un spinelle proche d'une alumine gamma. La silice amorphe réagit ensuite avec ce spinelle vers 1250°C pour former la mullite 3:2 [158].

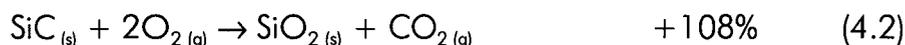
On le comprend aisément au travers de ce bilan, le résultat de l'étape de mullitisation va fortement dépendre de la nature, de la taille et de l'homogénéité du mélange des constituants de départ.

## IV.2. LE FRITAGE-REACTION APPLIQUE A LA MULLITE (RBM)

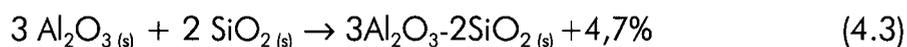
### IV.2.1.Choix des constituants

#### IV.2.1.1.Introduction

Il est possible d'appliquer à la mullite le procédé étudié dans le chapitre 3, en partant de mélanges Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [79,80,82,159]. Dans les deux cas de figure la transformation en silice à partir du silicium suivant la réaction 4.1 et à partir du carbure de silicium selon la réaction 4.2, se traduit par une forte dilatation volumique, respectivement de 113,5% et 108%.



La réaction de mullitisation à partir de la silice formée et de l'alumine aboutit à un accroissement volumique supplémentaire de 4,7% (réaction 4.3) dans le cas d'une mullite 3/2 :



Dans la mesure où les deux poudres ont un potentiel identique en terme de compensation du retrait de frittage, la sélection de l'une ou l'autre ne va pas se faire sur ce critère. En raison de l'importance du silicium et du SiC dans l'industrie du semi-conducteur, de nombreuses études ont été réalisées sur leur oxydation sous air. Les cinétiques d'oxydation, qui suivent une loi parabolique à haute température (>850°C), sont très semblables dans les deux cas [160-162] et mettent en jeu des mécanismes de

diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde amorphe formée, la réaction d'oxydation et donc la croissance de la couche se faisant à l'interface Si-SiO<sub>2</sub> ou SiC-SiO<sub>2</sub> [162]. Hormis lors de traitements d'oxydation en atmosphère saturée en vapeur d'eau, pour lesquels Antill *et al* [160] ont montré que l'oxydation devenait plus rapide dans le cas du SiC au delà de 1000°C, le choix de Si ou SiC sur le simple paramètre « oxydation » est difficilement justifiable dans des conditions d'élaborations telles que les nôtres (i.e. sous air). En revanche l'équipe de Claussen [79,80] a mis en évidence les risques liés au dégagement de CO<sub>2</sub> (et CO) lors de la réaction d'oxydation du SiC. En effet, dans certains de leurs échantillons SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Wu *et al* [80] ont noté une décroissance de la densité finale des pièces de densité à cru supérieure, et ont attribué ce phénomène à un emprisonnement de molécules de CO<sub>2</sub> en raison de la fermeture de certains pores, qui bloquent la densification lors de la phase finale du frittage. Afin d'éviter ce phénomène nous avons donné la préférence à la poudre de silicium.

#### IV.2.1.2. La nuance étudiée

La poudre de silicium employée est distribuée par la société Eckart-Poudmet sous la référence 14 ST-325. Nous avons mesuré un diamètre moyen des particules de  $2,15 \pm 0,02 \mu\text{m}$ . Les principales impuretés sont le fer, l'aluminium et le calcium (tableau IV.2-1). Pour la poudre d'alumine nous avons gardé la poudre dopée à la magnésie du fabricant Baikowski (CR1-AS1).

Analyse chimique, % masse		
Fe	Al	Ca
0,42	0,15	0,08

Tableau IV.2-1 : Résultats des analyses chimiques de la poudre de Si (Eckart-Poudmet)

Comme dans le cas des mélanges Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la compensation du retrait par la formation de l'oxyde dépend de la quantité de poudre métallique introduite. Sur la figure IV.2.1 on peut voir qu'il est possible d'obtenir un retrait linéaire nul ( $\Delta l/l_0 = 0$ ) et une densité finale de 100% DT, sans pour autant être obligé de partir avec des densités à cru élevées ; ce choix aboutit cependant à des mélanges composites de mullite et de silice [82]. Dans notre cas le choix d'une mullite stoechiométrique 3:2 nous impose une

composition de départ fixe. Cette nuance ne nous permet pas, selon la théorie, d'obtenir des matériaux totalement denses sans retrait avec la densité initiale que nous nous fixons (50-55% DT). Néanmoins le taux de porosité résiduelle devrait pouvoir être réduit en une seule étape à 30-35% (lignes pointillées figure IV.2.1), soit 10% de moins que dans le cas l'alumine 40/60. Les proportions volumiques et massiques de cette composition sont données dans le tableau IV.4-2.

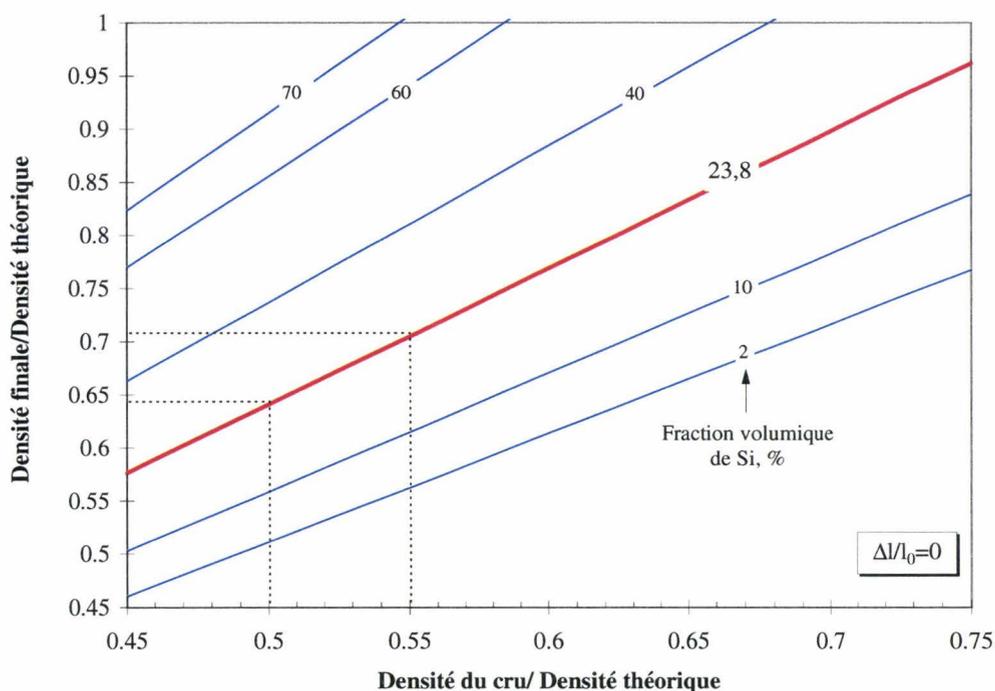


Figure IV.2.1 : Densité finale attendue en fonction de la densité du cru et du pourcentage volumique de silicium dans le mélange ; cas du retrait nul

	Fraction volumique, %	Fraction massique, %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CR1-AS1, Baikowski)	76,2	84,5
Si (14 ST-325, Eckart-Poudmet)	23,8	15,5

Tableau IV.2-2 : Composition du mélange pour une mullite 3 :2

## IV.2.2. Conversion en silice et réaction de mullitisation

### IV.2.2.1. Nécessité d'un broyage

Malgré la finesse de la poudre commerciale de silicium utilisée, sa granulométrie reste encore trop élevée pour les applications que nous envisageons. Les particules de

silicium ont donc été broyées par attrition jusqu'à obtenir une taille proche de la poudre d'alumine. Sur la figure IV.2.2 nous avons représenté les résultats de cette étape.

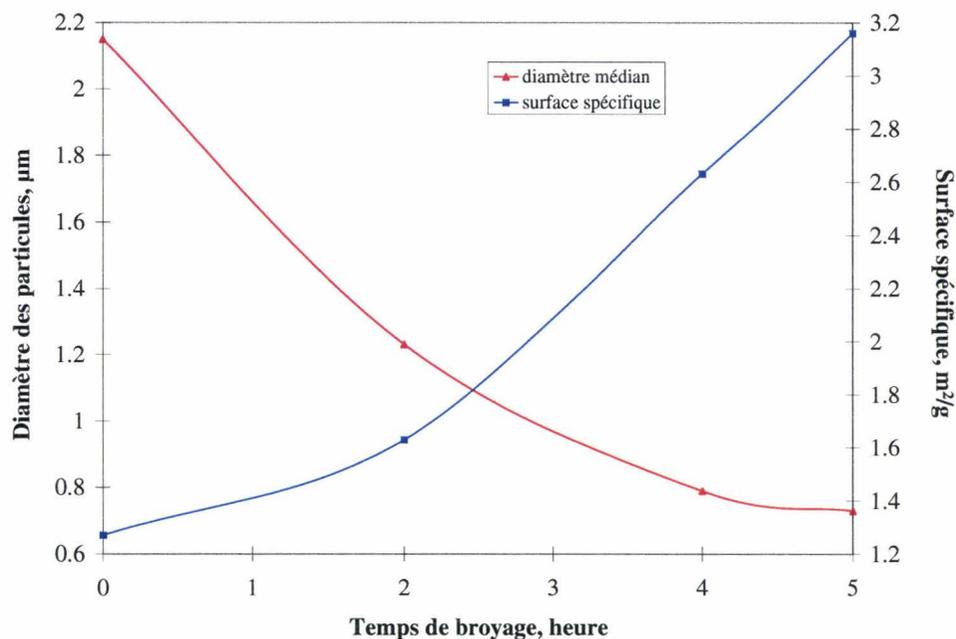


Figure IV.2.2 : Evolution de la taille des particules de silicium en fonction du temps de broyage

Après seulement 4 heures de broyage, le diamètre moyen des particules est déjà de  $0,78 \mu\text{m}$  et la surface spécifique mesurée par BET est de  $2,63 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Un prolongement de cette étape ne permet pas de réduire la taille de manière significative, c'est pourquoi nous avons limité la durée à 4 heures, ce qui diminue en même temps la proportion de poudre oxydée pendant l'opération.

#### IV.2.2.2. Oxydation du silicium

Hormis l'oxydation liée au broyage en milieu aqueux et estimée à 6% en masse, à partir de résultats d'ATG, l'oxydation thermique n'est conséquente qu'à partir de  $700^\circ\text{C}$ . En raison d'une cinétique lente, la conversion totale en silice nécessite des températures élevées et des paliers isothermes longs [79]. Il faut néanmoins garder à l'esprit que l'alumine utilisée dans le mélange commence à fritter convenablement au-delà de  $1200^\circ\text{C}$ , et la diminution de porosité que cela engendre peut limiter la diffusion de l'oxygène au sein de l'échantillon. Nous avons donc adopté un traitement thermique lent à partir de  $700^\circ\text{C}$  et comportant un palier isotherme d'une durée de 10 heures à  $1180^\circ\text{C}$ , cette température correspondant à la vitesse d'oxydation maximale de la poudre de

silicium seule (obtenue par dérivation de la courbe ATG). Sur la figure IV.2.3 nous avons représenté les ATG obtenues sur des échantillons Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec ou sans broyage préalable du silicium.

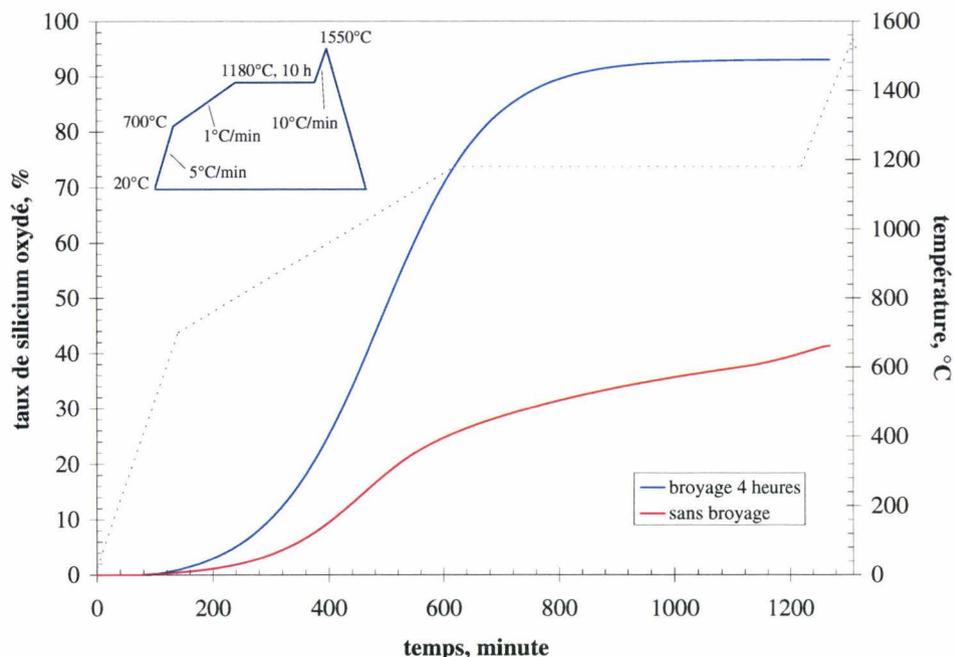


Figure IV.2.3 : ATG de Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, influence du broyage

Quasiment inexistante jusqu'à 700°C, la prise de masse devient importante à partir de 900°C et continue jusqu'à 1100°C, le taux de conversion en silice se situant alors à 70% dans le cas de la poudre broyée. L'influence de la taille est nettement mise en évidence sur cette figure puisqu'en début de palier isotherme 73% du silicium broyé est oxydé, contre seulement 25% dans le cas contraire. La durée du palier favorise la conversion totale dans le premier cas, mais ne permet pas, par contre, de dépasser 38% de silicium oxydé dans le second cas, la réaction ayant d'ailleurs tendance à ralentir au cours du palier. Seule une augmentation de la température de traitement semble aboutir à une reprise de l'oxydation. La principale caractéristique de cette réaction est qu'elle ne suit qu'un seul régime, ceci étant lié au fait que l'essentiel du traitement thermique est réalisé en dessous de la température de fusion du silicium, à savoir 1410°C. La figure IV.2.4 présente le signal ATD obtenu pour un échantillon Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> broyé, la vitesse de chauffe étant de 5°C/min afin d'obtenir un signal exploitable.

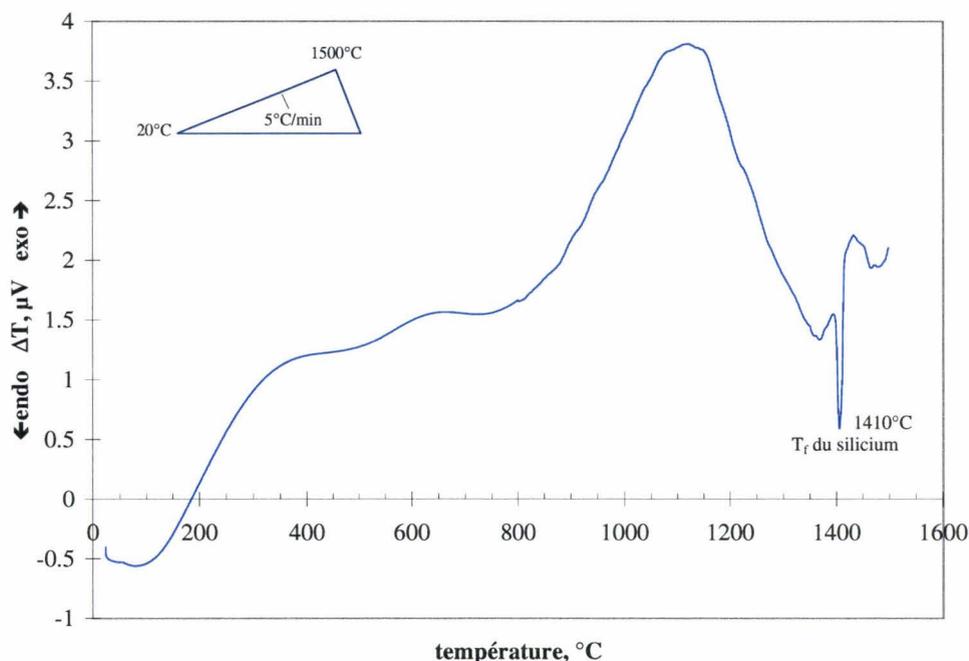


Figure IV.2.4 : Signal ATD de Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> broyé

Remarque : le signal fait apparaître un pic endothermique important à 1410°C qui correspond à la fusion du silicium. Ce pic n'est que la conséquence de la vitesse de chauffe rapide qui ne permet pas l'oxydation totale avant la fusion. En effet il n'apparaît pas sur les traitements réalisés plus lentement (représenté sur la figure IV.2.3).

Contrairement à l'aluminium, qui présentait un pic exothermique intense caractéristique, le signal exothermique traduisant l'oxydation en phase solide reste comparativement peu important dans le cas du silicium, ce qui traduit une réaction peu violente aisément contrôlable [82].

#### IV.2.2.3. Apparition et évolution des phases cristallines en fonction de la température, pour un mélange Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> broyé

L'évolution des phases cristallines au cours du traitement thermique a été suivie par diffraction des rayons X. Les résultats de ces investigations sont regroupés sur la figure IV.2.5.

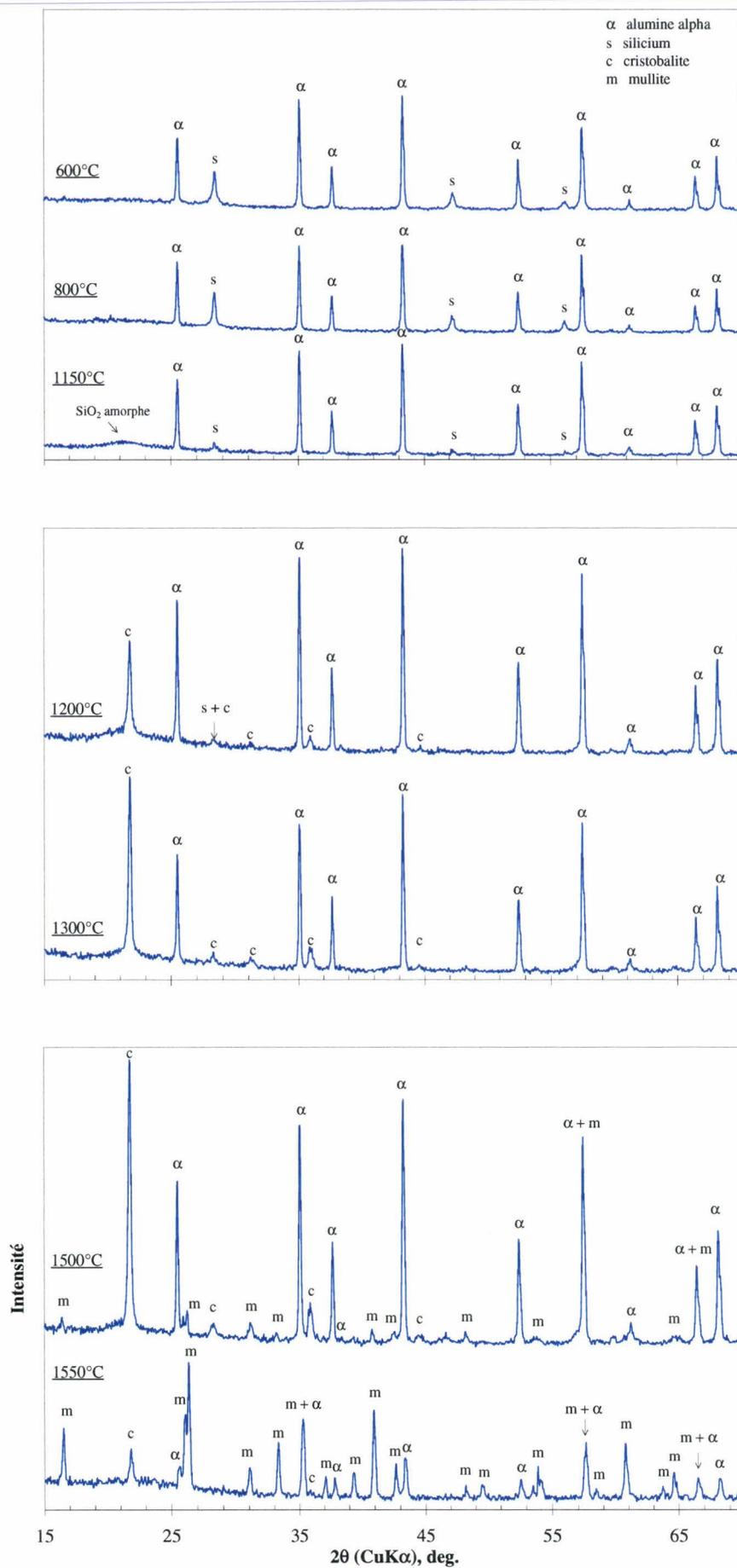


Figure IV.2.5 : Diagrammes RX à différents stades du traitement thermique

La température indiquée sur chaque courbe correspond à la température finale atteinte, le traitement thermique total pour chaque cas étant décrit dans le tableau suivant.

Température finale, °C	Traitement thermique	Phases présentes
600	20°C → 600°C à 5°C/min, pas de palier	silicium et alumine alpha
800	20°C → 700°C à 5°C/min 700°C → 800°C à 1°C/min, pas de palier	silicium et alumine alpha
1150	20°C → 700°C à 5°C/min 700°C → 1150°C à 1°C/min, pas de palier	silice amorphe, silicium et alumine alpha
1200	20°C → 700°C à 5°C/min 700°C → 1180°C à 1°C/min, palier 10 heures 1180°C → 1200°C à 2°C/min, pas de palier	cristobalite et alumine alpha
1300	20°C → 700°C à 5°C/min 700°C → 1180°C à 1°C/min, palier 10 heures 1180°C → 1300°C à 2°C/min, pas de palier	cristobalite et alumine alpha
1500	20°C → 700°C à 5°C/min 700°C → 1180°C à 1°C/min, palier 10 heures 1180°C → 1500°C à 2°C/min, pas de palier	cristobalite, alumine alpha et mullite
1550	20°C → 700°C à 5°C/min 700°C → 1180°C à 1°C/min, palier 10 heures 1180°C → 1550°C à 2°C/min, palier 3 heures	cristobalite, alumine alpha et mullite

Tableau IV.2-3 : Evolution des phases cristallines en fonction du traitement thermique

Jusqu'à 800°C on ne détecte aucune autre phase que celles présentes dans le mélange de départ, à savoir le silicium et l'alumine alpha. Entre 800°C et 1200°C en revanche deux changements se produisent :

- les pics caractéristiques du silicium n'apparaissent plus à 1200°C ce qui confirme les résultats obtenus en ATG qui montrent que le silicium est totalement oxydé avant la fin du palier isotherme à 1180°C,
- la silice qui était amorphe jusqu'à 1150°C comme le prouve la légère bosse centrée à 21° en 2θ, cristallise en cristobalite pendant le palier isotherme et celle-ci semble déjà bien présente à 1200°C.

La cristallisation de la silice n'est cependant pas totale puisque l'on peut remarquer la base encore très élargie du pic (101) à 22° (2 $\theta$ ), ainsi qu'une évolution importante des rapports d'intensités des pics (101) de la cristobalite et (012) (25,60°) de l'alumine alpha entre 1200°C et 1300°C. La mullite, bien que présente sur le diagramme de diffraction réalisé à 1500°C sans palier, reste peu développée avant 1550°C. Dans cet intervalle de température la quantité de mullite augmente aux dépens de l'alumine alpha et de la cristobalite comme semble l'indiquer la variation des intensités relatives des pics. Après 3 heures de palier isotherme à 1550°C la transformation n'est pas totale, les pics de cristobalite et d'alumine restent encore bien marqués.

### **IV.2.3. Les étapes de la densification**

Les limitations liées à une infiltration de poudres étant les mêmes que pour les nuances RBAO (i.e. ~50-55% DT après infiltration), nous avons étudié la densification du mélange Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur des barrettes faiblement densifiées, obtenues par pressage isostatique. Le comportement au frittage de cette nuance est présentée sur la figure IV.2.6, où nous avons considéré un échantillon avec une densité à cru de 1,92 soit 51,6% de la densité réelle du mélange. En raison de l'impossibilité de réaliser deux paliers isothermes consécutifs avec notre appareil de dilatométrie, nous avons modifié légèrement le traitement thermique appliqué précédemment pendant l'ATG. Le palier isotherme à 1180°C a été remplacé par un pseudo-palier entre 1180°C et 1240°C, qui correspond en fait à une vitesse de chauffe limitée à 0,1°C/minute.

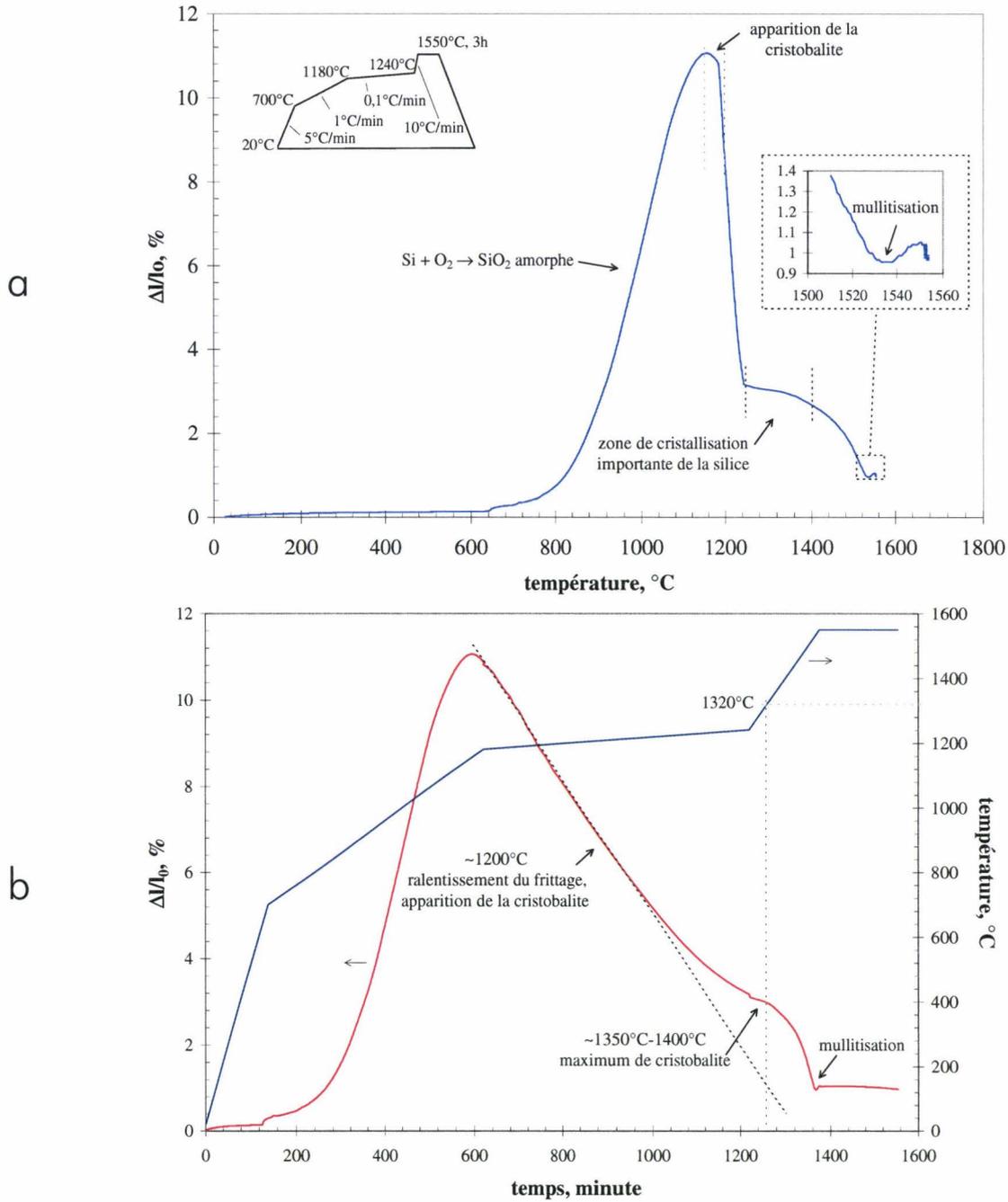


Figure IV.2.6 :Représentation des variations dimensionnelles typiques d'une nuance Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 a)  $\Delta l/l_0$  en fonction de la température  
 b)  $\Delta l/l_0$  en fonction du temps

Les changements dimensionnels observés peuvent se diviser en trois stades bien distincts :

- une première plage de température, entre la température ambiante et 1150°C, durant laquelle l'échantillon se dilate de 11% linéaire,
- un retrait important atteignant 6,8% en fin de pseudo-palier isotherme,
- une zone de densification progressive jusqu'à 1550°C.

Entre 20°C et 600°C la dilatation est quasiment nulle (0,1%), ce qui traduit bien le fait que la prise de masse, et donc la réaction d'oxydation, est négligeable (figure IV.2.3) dans cette fourchette de température. A partir de 600°C, l'oxydation du silicium s'accompagne d'une forte dilatation qui atteint un maximum à 1150°C ( $\Delta l/l_0=11\%$ ). Les mesures réalisées en ATG montrent cependant qu'à cette température l'oxydation n'est pas complète (~70% d'oxydation).

Le retrait qui débute à 1150°C se poursuit tout au long du palier isotherme, mais l'on peut discerner vers 1200°C un léger ralentissement qui s'accroît jusqu'à 1350°C (figure IV.2.6 b). Cette densification à basse température semble être attribuée par certains auteurs [163] à une diminution de la viscosité de la phase amorphe, la présence d'impuretés telles que  $Fe_2O_3$  et CaO favorisant d'autant cette diminution. En revanche, si l'on regarde les diagrammes de diffraction des RX précédents on s'aperçoit que la température d'apparition de la cristobalite (entre 1150°C et 1200°C) correspond au début du ralentissement, et que le domaine de température dans lequel le rapport d'intensité  $I_{\text{cristobalite}}(101) / I_{\text{alumine } \alpha}(012)$  (tableau IV.2-4) est maximum, coïncide avec la partie extrême du ralentissement.

Température, °C	1200	1300	1500	1550
$I_{\text{cristobalite}}(101) / I_{\text{alumine } \alpha}(012)$	0,68	1,70	1,78	1,69

Tableau IV.2-4 : Evolution du rapport d'intensité  $I_{\text{cristobalite}}(101) / I_{\text{alumine } \alpha}(012)$  à différents stades du traitement thermique

Cet obstacle temporaire à la densification, causé par la cristallisation de la silice en cristobalite est un fait bien connu que Rodrigo *et al* [124] avaient déjà constaté en réalisant un frittage-réactif d'un mélange de silice amorphe et d'alumine alpha. La baisse de cinétique de frittage qui apparaît contradictoire avec le passage d'une phase de densité faible (silice amorphe) à une phase de densité plus haute (cristobalite), peut selon ces auteurs s'expliquer par la disparition progressive de la phase amorphe qui agissait comme un chemin de diffusion privilégié, favorisant la densification à basse température.

Le troisième stade de densification commence vers 1400°C avec un retrait rapide jusqu'à 1535°C (figure IV.2.6 a) suivi d'une légère dilatation (0,1%) avant le palier isotherme. Cette reprise rapide du frittage, avant l'apparition de la mullite, est attribuée

selon Nurishi et Pask [164] et Rana et al [165] à la formation d'une phase liquide eutectique métastable, par réaction à l'interface cristobalite/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , en accord avec le diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  métastable proposé par Askay et Pask [155] (figure IV.2.7).

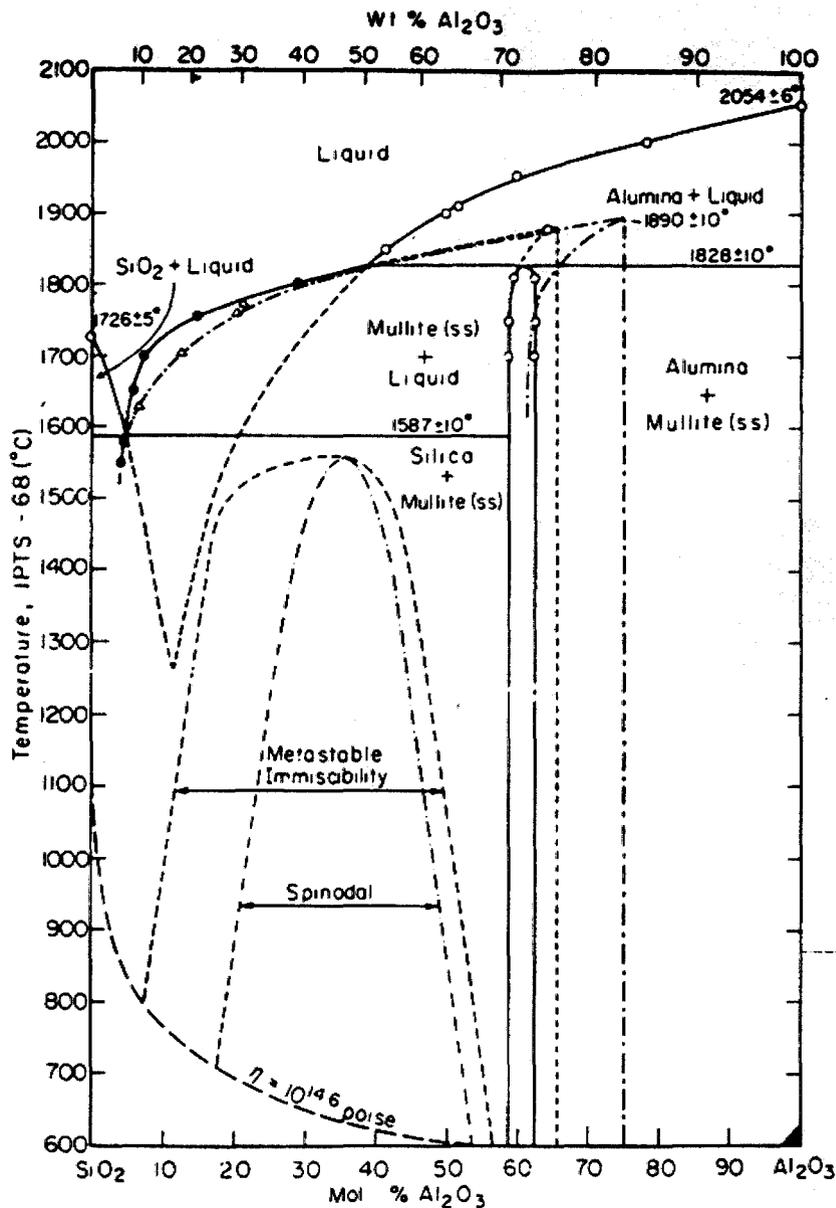


Figure IV.2.7 : Diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  métastable selon Askay et Pask [155]

La dilatation qui se produit vers  $1535^\circ\text{C}$  est due à la formation massive de mullite. Cette température reste relativement élevée par rapport à celle que Wu et al [82] ont obtenue ( $1410^\circ\text{C}$ ) sur le même type de procédé d'élaboration, cependant il est probable que cette différence soit due à leur densité à cru plus forte et leur taille de grain

d'alumine plus faible ( $0,3 \mu\text{m}$ ) ce qui a pour effet de limiter les distances de diffusion et donc d'abaisser les températures de réaction [89,124]. Bien qu'encore incomplète après trois heures de palier à  $1550^\circ\text{C}$ , la mullitisation a pour effet de stopper la densification ( $\sim 0,1\%$ ) comme on peut le voir sur la figure IV.2.6 b. A ce stade de la réaction la croissance de la mullite a lieu à l'interface entre la cristobalite et l'alumine [155], avec une cinétique contrôlée par la diffusion des espèces ioniques  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  à travers la mullite. Cette cinétique étant très lente et dépendante du temps (loi de type parabolique) la conversion totale et la densification ne pourra se faire qu'avec une hausse de la température et/ou une prolongation du palier isotherme.

#### IV.2.4. Conclusion

A l'issu du traitement thermique, la densité des échantillons est de 2,17 ce qui représente un taux de porosité totale de 32,2% compte tenu de la densité réelle du matériau (3,2), déterminée par pycnométrie Hélium. Par rapport au matériau de départ la diminution de porosité est de 16,2% pour une dilatation finale de 0,9% linéaire. Cela rend le procédé attractif dans la mesure où normalement par des méthodes sol-gel, une telle diminution de la porosité nécessiterait 5 à 10 infiltrations successives selon le précurseur [16].

Si dans le cas de monolithes poreux ce procédé permet d'éliminer près d'un tiers de la porosité en une seule étape, sans qu'il y ait de retrait, on peut en revanche émettre un doute quand à la possibilité réelle d'application de cette nuance ( $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à un système composite ; à cela deux raisons, une d'ordre stérique et une d'origine thermique:

- contrairement aux mélanges  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pour lesquels une partie de l'oxydation se passe en phase liquide, avec formation de l'oxyde au sein de la porosité et donc avec un gonflement limité, l'ensemble de la réaction se passe en phase solide dans le cas de la nuance  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ce qui se traduit par un gonflement important sans comblement de la porosité avant le frittage. Cela n'a pas d'influence pour un monolithe pour lequel aucune contrainte géométrique n'existe, mais il n'en est pas de même pour une architecture fibreuse complexe de type 3D. On peut en effet se demander dans quelle mesure le réseau fibreux va pouvoir accommoder les contraintes engendrées par la dilatation (11% linéaire) sans pour autant s'endommager. D'un point de vue

géométrique, cela va dépendre en partie du degré de liberté de mouvement des torons de fibres les uns par rapport aux autres, degré qu'il est malheureusement impossible de quantifier dans la mesure où il est conditionné par le type de tissage, la taille des fibres, le nombre de fibres par toron etc. En revanche, on est en droit de supposer qu'un gonflement de 30% en volume est susceptible d'être aussi dommageable qu'un retrait du même ordre.

- les températures atteintes pour le début de la mullitisation (1500°C) et donc *a fortiori* pour la conversion complète, ne sont pas compatibles avec la stabilité des fibres actuelles.

Si le premier critère est totalement incontournable car entièrement dépendant de la nature de la réaction, le critère de température peut être amené à évoluer soit avec une amélioration future des caractéristiques des fibres oxydes soit en modifiant partiellement le procédé, comme l'ont montré dernièrement Mechnich *et al* [159]. Ces auteurs ont en effet établi qu'il est possible d'abaisser de 150°C la température de mullitisation, en ajoutant quelques pour-cent en masse d'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) ou d'oxyde de cérium ( $CeO_2$ ) dans la composition de départ ( $Si/Al_2O_3$ ). Cet ajout favorise la formation d'une phase liquide transitoire de type Y-Al-Si-O ou Ce-Al-Si-O, ce qui a pour conséquence une accélération de la densification en phase visqueuse, ainsi qu'une meilleure diffusion du silicium et de l'aluminium conduisant à un abaissement du point de mullitisation.

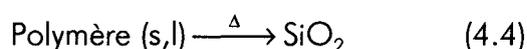
De notre côté, parallèlement au frittage-réaction de type RBM, nous avons entrepris des essais d'élaboration à partir de polymères. Les premiers résultats obtenus s'étant révélés très encourageants cela nous a conduit à poursuivre préférentiellement dans cette nouvelle voie.

## IV.3. LA MULLITE PAR LA VOIE DES POLYMERES CHARGES

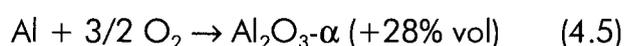
### IV.3.1. Introduction

Dans le chapitre introductif nous avons évoqué la possibilité de réaliser des céramiques à partir de polymères organosiliciés chargés en poudres métalliques et/ou céramiques (procédé AFCOP) afin de limiter le retrait de pyrolyse. Actuellement très utilisé

dans l'élaboration de composés dans le domaine Si-C-N-O [115], ce procédé est parfaitement envisageable dans le cas de la mullite, si l'on considère le polymère comme une source de silice, suivant la réaction 4.4.



La « charge » d'alumine nécessaire à la synthèse de la mullite selon la réaction 4.3 peut alors être introduite dans le mélange sous différentes formes : i) en tant qu'alumine alpha ii) en tant que mélange Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iii) en tant qu'aluminium seul. Dans le premier cas seules les réactions 4.4 et 4.3 ont lieu, alors que dans les deux derniers il faut en plus considérer la réaction 4.5.



Dans les paragraphes qui suivent nous montrons que l'origine de la charge peut modifier profondément les résultats de la réaction de mullitisation mais aussi les possibilités de densification de la céramique et sa microstructure finale.

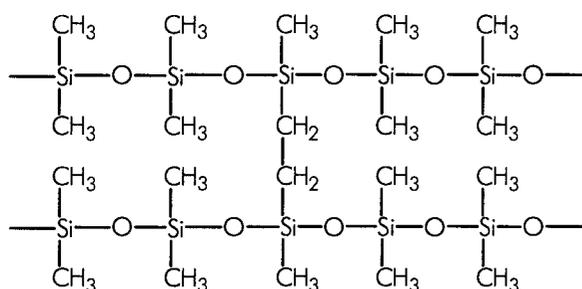
### IV.3.2.Sélection d'un polymère précurseur de silice

#### IV.3.2.1.Les critères du choix

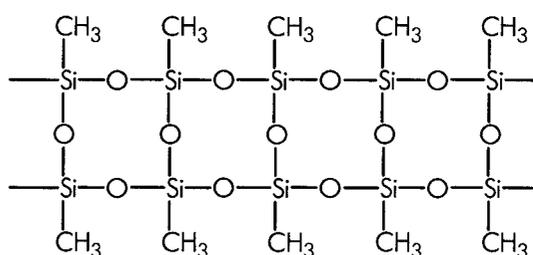
Outre le fait que la composition du polymère doit permettre l'obtention de la céramique visée, en l'occurrence la silice, il doit avoir un comportement adapté à l'opération de matriçage à chaud envisagée pour l'élaboration. Concrètement cela signifie qu'il doit présenter un comportement de type thermodurcissable, le départ des produits de pyrolyse ne devant pas se faire tant que le produit est ramolli afin d'éviter la formation d'une mousse limitant la cohésion de la matrice [166]. D'autre part le polymère doit avoir un rendement  $\alpha$  (défini dans le chapitre 1) de conversion en céramique le plus important possible, dans le but de limiter le retrait de pyrolyse. Il est par ailleurs nécessaire qu'il puisse se mettre facilement en solution pour permettre une parfaite homogénéisation des mélanges de poudres.

Les polymères de type siloxane ou « résines silicones », qu'ils soient linéaires ou cycliques tels que les poly(diméthylsiloxanes)<sup>1</sup> (PDMS) ou tridimensionnels tels que les poly(méthylsiloxanes)<sup>2</sup> (PMS) sont utilisés pour réaliser des membranes inorganiques qui sont d'excellentes candidates pour la séparation des gaz à haute température [167], leur dégradation thermique sous différentes atmosphères a donc fait l'objet de nombreuses

études [167 ,168,169]. Il en ressort que ce type de polymère, lorsqu'il est pyrolysé sous air se dégrade totalement en silice.



<sup>1</sup> structure type d'un poly(diméthylsiloxane)



<sup>2</sup> structure type d'un poly(méthylsiloxane)

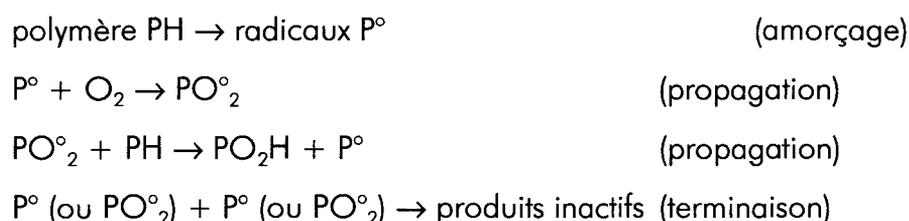
Devant la grande diversité des produits proposés par les industries chimiques, nous avons sélectionné un PDMS distribué par la société HÜLS (Allemagne) sous la référence NH2000, et un PDMS commercialisé par la société RHONE-POULENC sous l'appellation Rhodorsil® 4673.

#### IV.3.2.2. Dégradation thermique des polymères

Les deux polymères sélectionnés répondent aux critères de mise en solution ou de mise en forme par thermoformage, la sélection se fait donc essentiellement sur leur potentiel de conversion en céramique. L'étude de la dégradation thermique a été faite en ATD/ATG sous balayage d'air, avec une vitesse de chauffe de 5°C/minute pour les deux signaux. La résine 4673 se présente sous la forme d'un liquide jaune dont la teneur en matières actives est d'environ 72%. Pour réaliser l'analyse thermique (figure IV.3.1 a et b) nous avons préalablement fait s'évaporer les solvants à l'air, afin de travailler uniquement sur la masse sèche. Le polymère NH2000 est vendu sous forme de granulés, l'analyse a donc été réalisée directement sur le produit brut (figure IV.3.2 a et b).

Pour les deux polymères, la dégradation thermique se caractérise par une perte de masse en deux étapes, marquées par deux points d'inflexions sur les courbes dérivées (dATG), qui coïncident à chaque fois avec un processus exothermique (ATD). Le premier régime se situe entre 265°C (NH2000) et 305°C (4673) et le deuxième entre 435°C (NH2000) et 560°C (4673). Le premier stade de la dégradation correspond, selon Li *et al* [167] et Thomas *et al* [168], au processus standard de l'oxydation des polymères avec la

formation temporaire de radicaux peroxydes et hydroperoxydes tel que cela est schématisé ci-dessous pour un polymère PH.

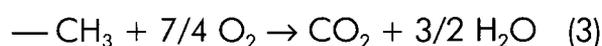
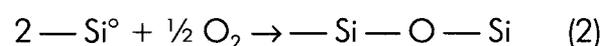


Dans le cas des siloxanes, ce mécanisme implique la rupture des liaisons Si-CH<sub>3</sub>, qui sont les plus faibles d'un point de vue énergétique comme on peut le voir dans le tableau IV.3-1, et s'accompagne d'un départ de produits volatils (groupements méthyles, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>...).

Composé	Liaison	E, kJ/mole	r, nm	liaison	E, kJ/mole	r, nm
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	Si-C	318	0,189	C-C	334	0,153
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	Si-H	339	0,148	C-H	420	0,109
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOCH <sub>3</sub>	Si-O	531	0,163	C-O	340	0,141
(CH <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N	Si-N	320	0,174	C-N	335	0,147

Tableau IV.3-1 : Energie de dissociation (E) et longueur de quelques liaisons Si-X et C-X, d'après [170]

Le deuxième stade de la dégradation, au-dessus de 400°C conduit à la dépolymérisation par scission des liaisons Si-O et à l'oxydation des radicaux formés lors de la première étape [168]. Le produit final obtenu est de la silice amorphe. Le schéma réactionnel de l'ensemble peut être simplifié comme suit :



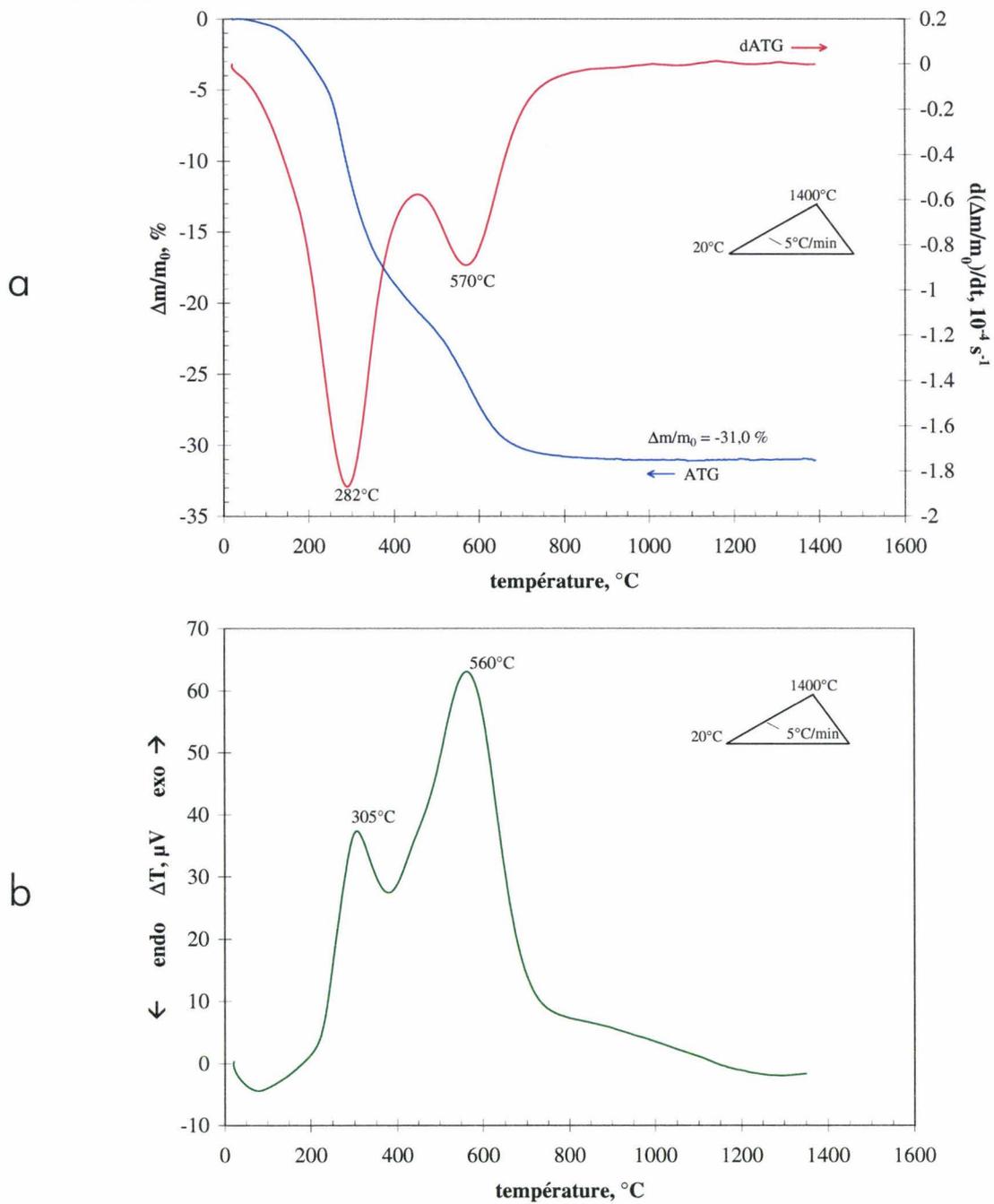


Figure IV.3.1 : Dégradation thermique de la résine 4673 (Rhône-Poulenc) sous air  
 a) signal ATG et signal dérivé dATG  
 b) signal ATD

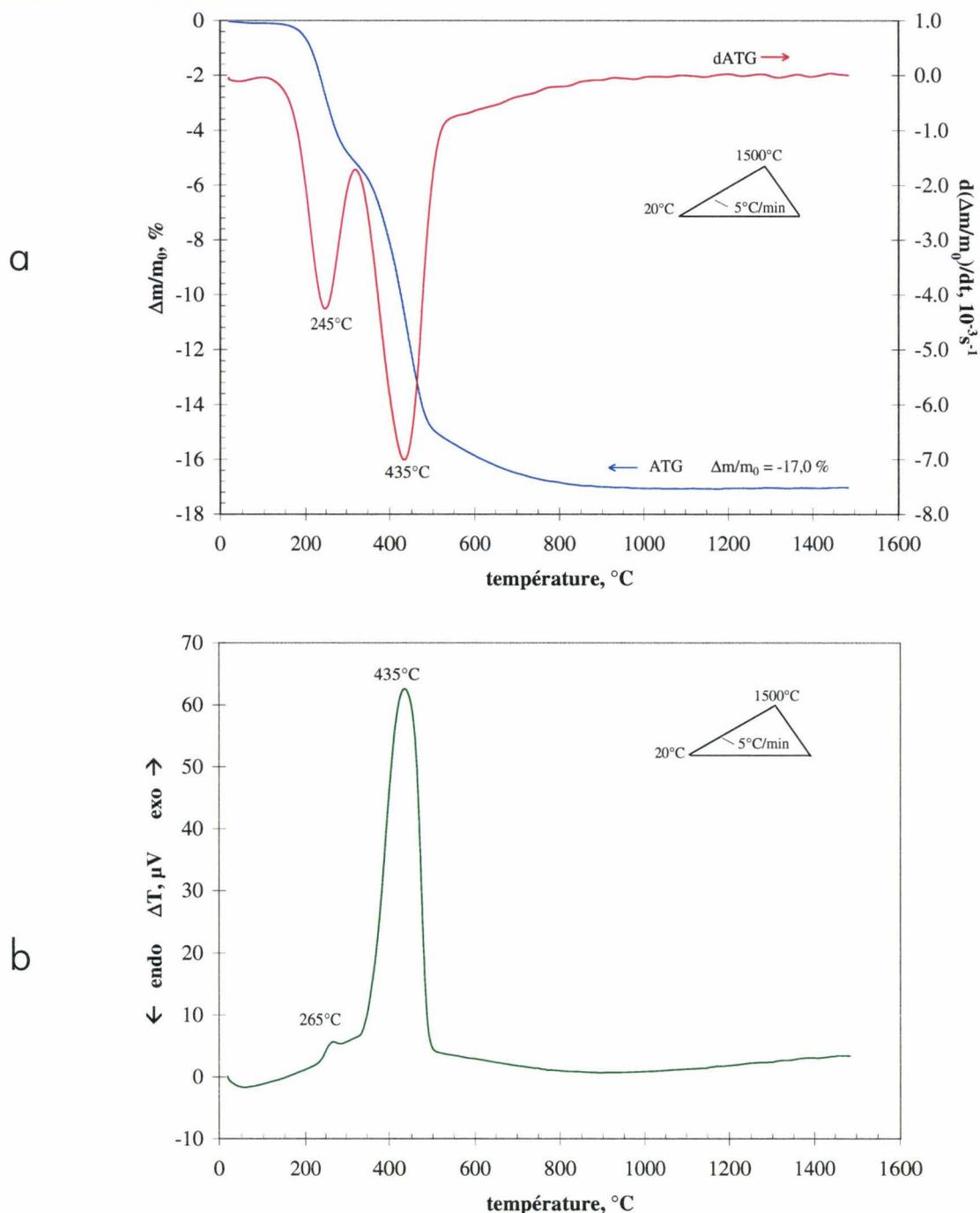


Figure IV.3.2 : Dégradation thermique de la résine NH2000 (Hüls) sous air  
 a) signal ATG et signal dérivé dATG  
 b) signal ATD

Si les deux séquences sont bien visibles pour les deux polymères, l'amplitude des variations de masses diffère suivant le produit de départ. Le polymère 4673 accuse une perte de masse totale de 31% à 800°C alors qu'à la même température la résine NH2000 ne présente qu'un  $\Delta m/m_0$  de -17%. Par ailleurs on peut remarquer que le départ des produits volatiles issus du premier stade de la dégradation représente 61% de la perte

totale dans le cas de la résine 4673 et seulement 30% pour le NH2000. Or si l'on regarde le  $\Delta m/m_0$  correspondant au deuxième stade on constate qu'il est de -12% dans les deux cas et qu'il coïncide, à la température prôt, à un pic exothermique de même intensité ce qui semble vouloir dire que les mécanismes de dégradations sont bien les mêmes pour les deux produits. On est donc tenté de dire que la différence de comportement est principalement due à une plus grande quantité de chaînes carbonées dans le siloxane 4673, ce qui correspond à un rapport Si/C plus faible et donc à un rendement en céramique plus faible.

Dans le tableau suivant nous avons indiqué les densités avant et après pyrolyse (pycnométrie hélium) des deux résines, ainsi que les rendements en céramique et le changement volumique maximum attendu  $\Psi$ .

	Densité avant pyrolyse	Densité après pyrolyse, 1400°C	Densité après pyrolyse, 1400°C 10h	$\alpha = \frac{m_{\text{céramique}}}{m_{\text{polymère}}}$	$\beta = \frac{\rho_{\text{polymère}}}{\rho_{\text{céramique}}}$	$\Psi = \alpha\beta - 1,$ %vol
NH2000	1,326	2,244	2,332	0,83	0,57	-52,6
4673	1,286	2,273	2,335	0,69	0,55	-62,05

Tableau IV.3-2 : Densités et rendements en céramiques des polymères NH2000 et 4673

On constate que les densités mesurées sur des échantillons pyrolysés à 1400°C sans palier restent inférieures à la densité de la cristobalite (2,33). Dans le cas de la résine NH2000 on constate en fait sur le diagramme de diffraction des RX (fig. IV.3.3), que la silice formée est encore amorphe (zone diffuse centrée sur 22-23° en  $2\theta$ ) et que pour la 4673 seule une partie de la silice est bien cristallisée, ce qui explique les densités comprises entre 2,24 et 2,27. Par ailleurs, on remarque sur le diagramme de la résine 4673 la présence d'un petit pic à 59,92° qui correspond à la raie (220) du carbure de silicium. Le pic situé à 35,76° semble confirmer cette présence de SiC. La résine 4673 se dégraderait donc en formant partiellement du carbure de silicium. Après 10 heures à 1400°C, les deux polymères ont une densité identique à celle de la cristobalite mais les diagrammes de diffractions réalisés sur la NH2000 ne font apparaître aucun pic marqué indiquant sa présence. On peut supposer que la silice est bien cristallisée comme le laisse penser la densité mesurée mais que la taille des cristallites est trop faible pour être détectée par diffraction des RX.

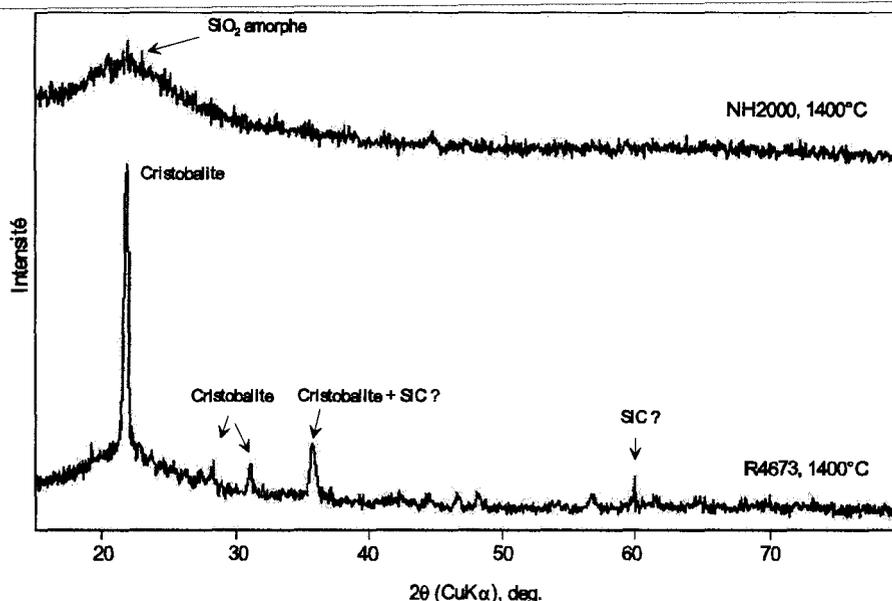


Figure IV.3.3 : Diagrammes de diffraction des RX après pyrolyse à 1400°C, résines NH2000 et 4673

#### IV.3.2.3. Conclusion

Si les deux polymères permettent d'obtenir un produit similaire après traitement thermique, la résine NH2000 se distingue en revanche par un taux de conversion en céramique supérieur de 20% par rapport au PDMS 4673, et un retrait volumique plus faible lors de la pyrolyse (tableau IV.3-2). Ces deux points en font le précurseur de silice le plus favorable à notre application. Notre choix s'est donc finalement porté sur ce produit.

### IV.3.3. Influence de la nature de la charge sur la mullitisation

#### IV.3.3.1. Les nuances étudiées

##### IV.3.3.1.1. Définition des compositions

L'analyse chimique du polymère (tableau IV.3-3) nous permet de connaître le taux initial de silicium et de calculer les proportions de polymère à introduire dans les mélanges selon la nature de la charge considérée.

Analyses chimiques							
% masse				ppm masse			
Si	C	H	O	Ca	K	Cl	Na
38,25	15,39	5,2	41,16	209	54	20	85

Tableau IV.3-3 : Composition chimique de la résine silicone NH2000 (H0Is)

L'objectif étant de synthétiser de la mullite 3:2 les compositions initiales en polymère et en charge sont imposées par la stoechiométrie. Comme indiqué dans l'introduction, afin de pouvoir comparer les influences respectives des ajouts, nous nous sommes fixé trois compositions prenant en compte deux cas extrêmes, à savoir : une charge d'alumine alpha seule et une charge d'aluminium seul, la troisième étant un mélange à 50/50 en volume des deux. Les compositions massiques et volumiques des nuances polymère / aluminium (P.A), polymère / alumine (P.AO) et polymère / aluminium /alumine (P.A.AO) sont données dans le tableau IV.3-4.

Nuance	% masse			% volume		
	NH2000	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α	Al	NH2000	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α	Al
P. A	47,5	---	52,5	65,0	---	35,0
P. AO	32,5	67,5	---	59,0	41,0	---
P. A. AO	39,5	36,0	24,5	62,0	19,0	19,0

Tableau IV.3-4 : Compositions des trois nuances étudiées

#### IV.3.3.1.2.Préparation des échantillons

Dans tout ce qui a précédé, nous avons fait l'hypothèse d'une infiltration de poudres dans une préforme 2,5D ou 3D et par conséquent nous nous sommes fixé une densité à cru compatible avec ce qui a déjà été réalisé à l'Onera sur d'autres matériaux, à savoir 55% de la densité théorique. Dans le cas présent, l'utilisation d'un polymère modifie quelque peu les paramètres de l'étude puisque la réalisation de composites se ferait à partir de tissus 2D préimprégnés, tel que cela est effectué actuellement pour les vitrocéramiques. Compte tenu de la quantité de polymère entrant dans la composition des mélanges, et de la variation volumique associée à sa dégradation, notre intérêt est donc de limiter la porosité dès le départ.

Les échantillons préparés par pressage uniaxial à 130°C (chapitre 2) sous 15 MPa ne présentent qu'une porosité résiduelle à cru très faible, comprise entre 2,7 et 6,3% en volume (tableau IV.3-5), en raison de la faible viscosité du polymère à la température de mise en forme. Les densités des échantillons ont été calculées à partir des mesures de dimensions des échantillons, le caractère hydrophobe du polymère ne permettant pas l'utilisation de la méthode d'immersion dans l'eau.

Nuance	Densité mélange		Densité échantillon		Porosité totale, %vol
	pycnométrie	théorique	mesure géométrique	%DT	
P. A	1,746	1,751	1,70	97,3	2,7
P. AO	2,375	2,414	2,20	92,6	7,4
P. A. AO	2,082	2,061	1,95	93,7	6,3

Tableau IV.3-5 : Densité des mélanges et des échantillons, et porosité résiduelle à cru

Comme on peut le voir, l'effet combiné de l'utilisation d'un polymère et du pressage à chaud permet d'obtenir des agglomérés très denses sans avoir à appliquer de fortes pressions, ce qui est favorable à la mise en forme de composites 2D.

#### IV.3.3.2. Caractérisation thermique

Compte tenu du caractère exothermique des réactions intervenant dans le processus de dégradation du polymère et la fraction importante de résine dans chaque nuance (~60% vol), nous avons fait le choix d'une vitesse de chauffe limitée à 1°C/minute sur l'ensemble des traitements thermiques, afin d'éviter une fissuration des échantillons lors du départ des produits volatiles.

La nuance P. AO (figure IV.3.4 a) se comporte de la même façon que le polymère seul, avec une variation de masse globale qui est en accord avec la valeur attendue par le calcul ( $\Delta m/m_0 = -5,5\%$ ). En revanche, si la première partie de la dégradation du polymère (i.e. élimination des groupements méthyles) a lieu dans la même gamme de température que précédemment (235°C-260°C), l'oxydation proprement dite est retardée de 90°C et n'apparaît plus que vers 520°C comme en témoignent les pics ATD (figure IV.3.4 b) et dATG (figure IV.3.4 a) centrés sur cette valeur.

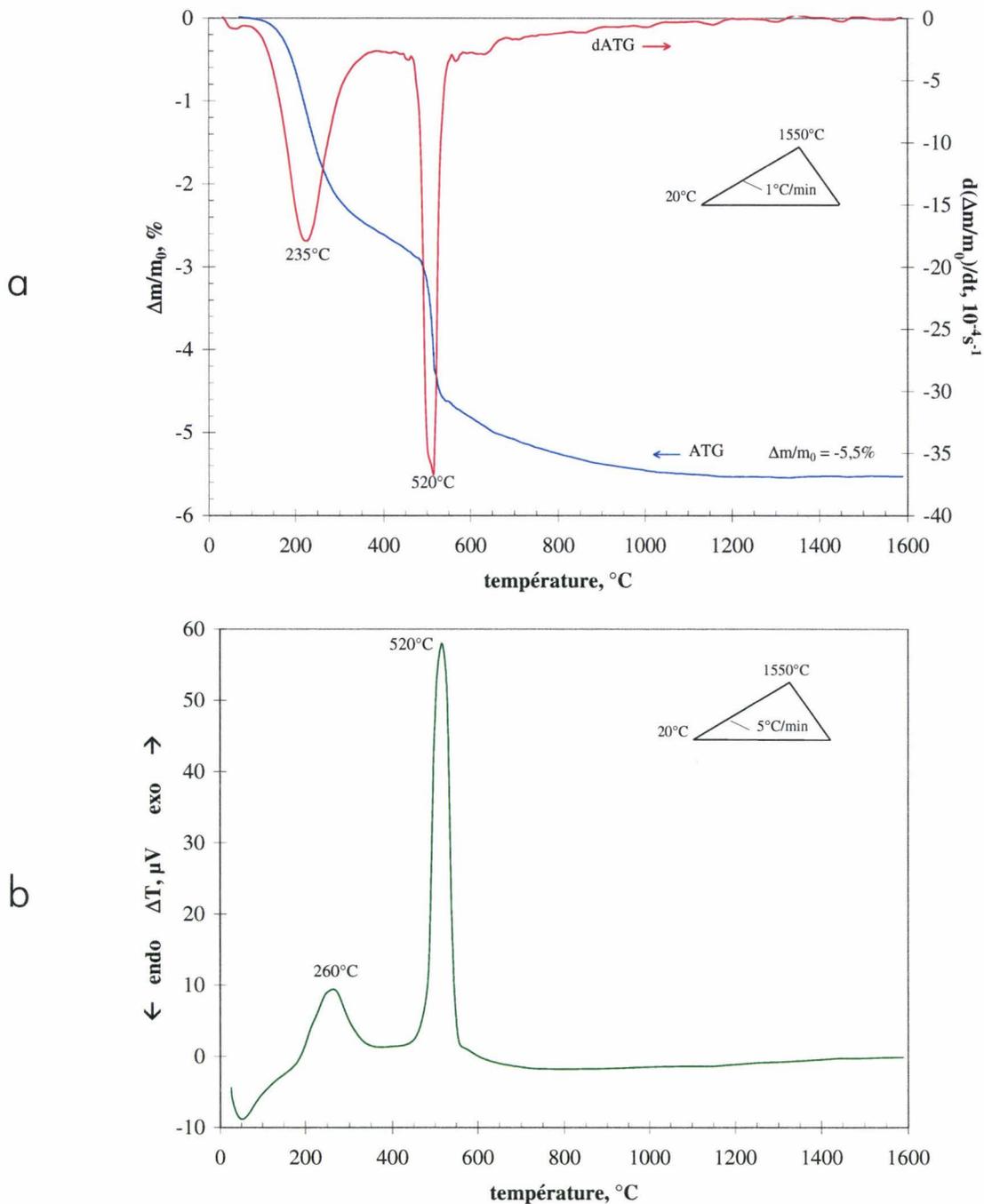


Figure IV.3.4 : Analyses thermogravimétriques et différentielles de la nuance P. AO, sous air  
 a) signal ATG et signal dérivé dATG  
 b) signal ATD

Cette différence de comportement est en fait liée à la nature de l'échantillon étudié, poudre ou aggloméré. Dans le cas de la résine l'analyse a été menée sur de la poudre à l'inverse des nuances chargées (P. AO, P. A, P. A. AO) pour lesquelles des échantillons massifs ont été utilisés. Sur la micrographie d'un échantillon P. AO traité à 400°C (figure IV.3.5), c'est à dire juste avant le deuxième stade de la dégradation, on voit que les grains d'alumine sont complètement noyés dans une phase très dense, dont

l'analyse EDS révèle qu'elle est très riche en silicium. A ce stade la porosité reste faible contrairement à ce que l'on peut observer à 600°C (figure IV.3.5), il est donc probable comme le suggère le ralentissement de la perte de masse entre 280°C et 450°C, que la diffusion de l'oxygène au sein de l'échantillon soit limitée. Comme pour l'oxydation de l'aluminium, la diffusion de l'oxygène paraît être le facteur gouvernant la cinétique de pyrolyse.

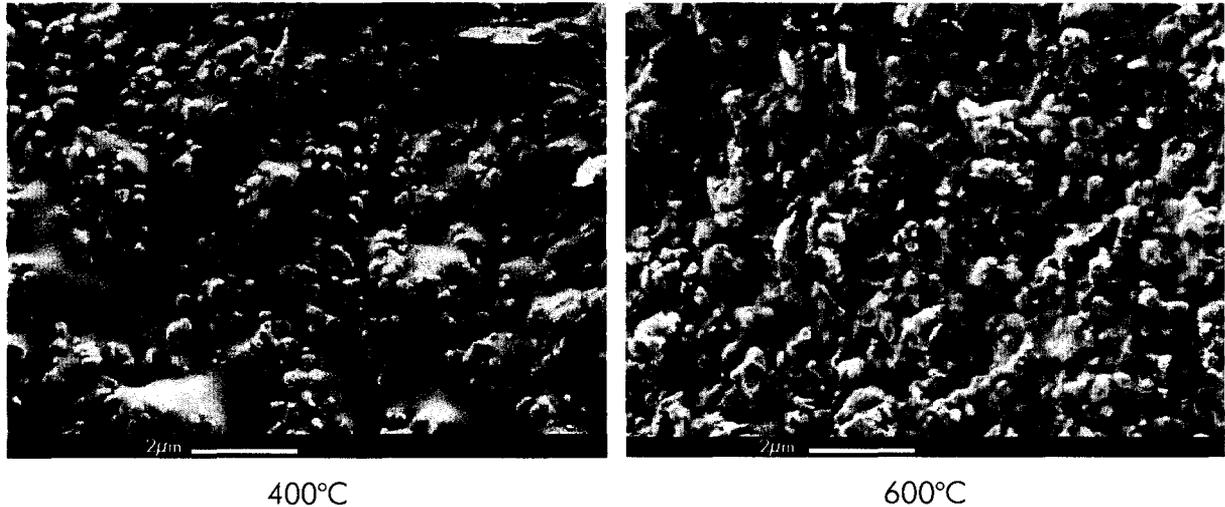


Figure IV.3.5 : Microstructure de P. AO traité à 400°C et 600°C, fractographie

Enfin, on peut constater sur la figure IV.3.4 que la dégradation de la résine n'est pas complète avant 1200°C c'est à dire 400°C plus haut que pour le siloxane seul. Nous avons donc rajouté au traitement thermique un palier isotherme de 2 heures à 700°C, afin de favoriser la conversion complète en silice dès 700°C.

Pour les nuances P. A. AO et P. A les étapes de réaction sont sensiblement différentes puisqu'elles intègrent la partie correspondant à l'oxydation de l'aluminium. Les courbes ATG (figures IV.3.6 et IV.3.7) présentent un profil déjà rencontré avec l'alumine RBAO, avec deux points d'inflexion bien marqués à 550°C et 800-820°C (courbes dATG) caractéristiques des réactions en phase solide et liquide. En revanche, contrairement au RBAO, la prise de masse n'est pas finie à 1100°C et ce malgré un palier isotherme de 2 à 10 heures. Dans le cas de P. A. AO l'oxydation atteint son maximum vers 1420°C (figure IV.3.6) alors qu'il faut attendre le palier à 1550°C (figure IV.3.7) pour la nuance P. A. Cette différence peut s'expliquer par la quantité moins importante d'aluminium dans la nuance P. A. AO. Dans les deux cas la fin de l'oxydation est caractérisée par un point

d'inflexion sur la courbe dATG dont la température (1410°C-1420°C) correspond à la fusion du silicium.

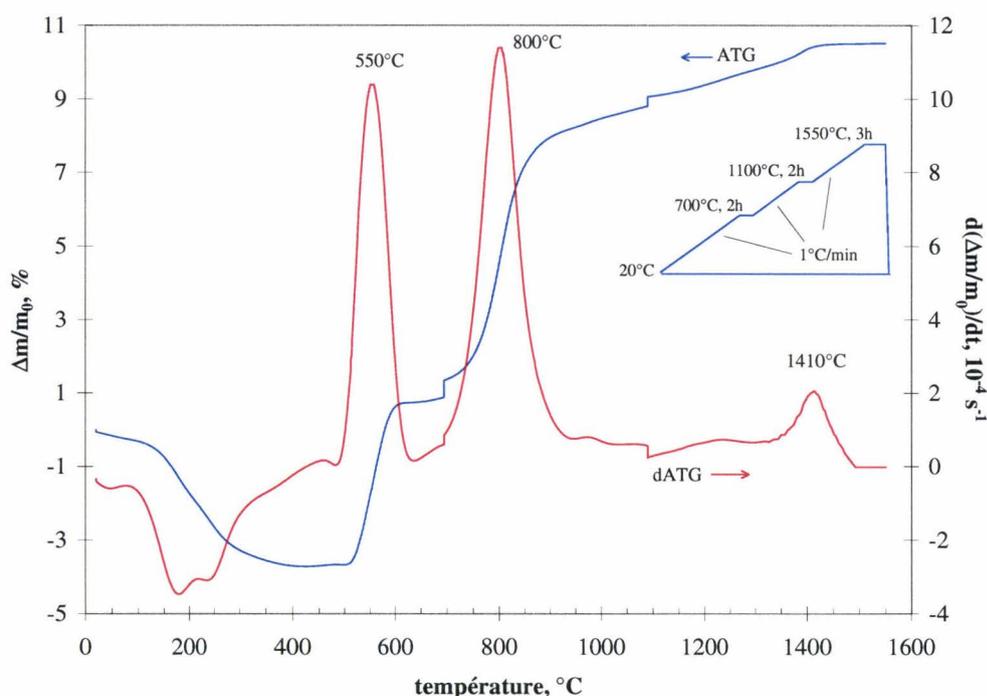


Figure IV.3.6 : Analyse thermogravimétrique de la nuance P. A. AO, signal ATG et signal dérivé dATG

La présence de silicium dans les nuances P.A et P.A.AO est confirmée par un pic endothermique à 1410°C, visible sur les courbes ATD des figures IV.3.8 et IV.3.9. Pourtant, hormis les 1000 ppm de silicium présents dans la poudre d'aluminium, cet élément n'a pas été introduit dans les mélanges étudiés. Par ailleurs, dans le cas de l'alumine RBAO ce pic de fusion n'a jamais été observé, il ne peut donc pas provenir du silicium présent dans la poudre d'aluminium. Cependant, l'absence de signal endothermique à 1410°C pour la nuance P. AO montre que l'existence de silicium « libre » est bien à corrélérer avec la présence d'aluminium dans le mélange de départ. On peut en fait imaginer le mécanisme suivant : dans un premier temps, lors du mélange des poudres, les particules d'aluminium sont enrobées de polymère, lequel va se convertir en silice lors de la pyrolyse. Celle-ci est un obstacle à la diffusion de l'oxygène vers l'aluminium et la réaction d'oxydation de l'aluminium, qui est plus favorable que la formation de la silice d'un point de vue thermodynamique, conduit alors à un appauvrissement local de la silice en oxygène et à la formation de silicium.

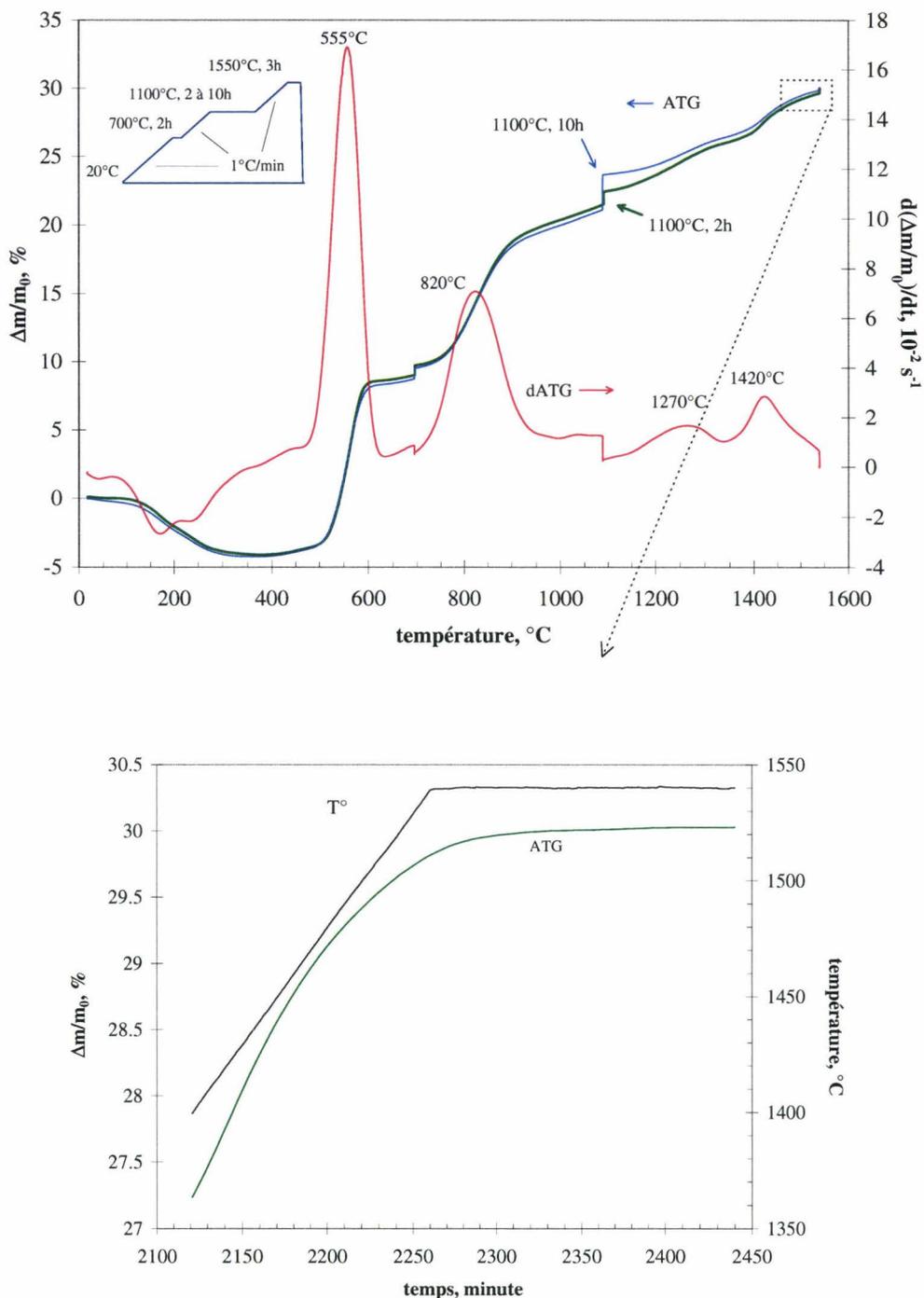


Figure IV.3.7 : Analyse thermogravimétrique de la nuance P. A, signal ATG et signal dérivé dATG

Un autre point caractéristique des nuances P. A et P. A. AO est la présence d'un double pic exothermique situé entre 550°C et 600°C (figures IV.3.8 et IV.3.9). Dans cette gamme de température deux phénomènes exothermiques se produisent simultanément : la thermo-oxydation du polymère et l'oxydation en phase solide de l'aluminium. Si l'on considère la courbe dATG de la figure IV.3.10, calculée à partir des mesures ATG

réalisées sur un échantillon P. A avec une vitesse de montée en température de 5°C/minute, on s'aperçoit que le pic d'oxydation en phase solide se situe à 590°C soit sensiblement à la même température que le second pic du doublet exothermique des figures IV.3.8 et IV.3.9. Il est donc possible de dire que pour les deux nuances comportant de l'aluminium, le pic ATD à 600°C correspond à l'oxydation de l'aluminium en phase solide, et celui à 550°C à la thermo-oxydation du polymère. Si l'on compare cette dernière température à celle obtenue pour la nuance P. AO, pour le même phénomène et avec la même vitesse de montée en température (figure IV.3.4), on note que la présence d'aluminium dans le mélange a pour effet de retarder encore plus (30°C) la dégradation du polymère.

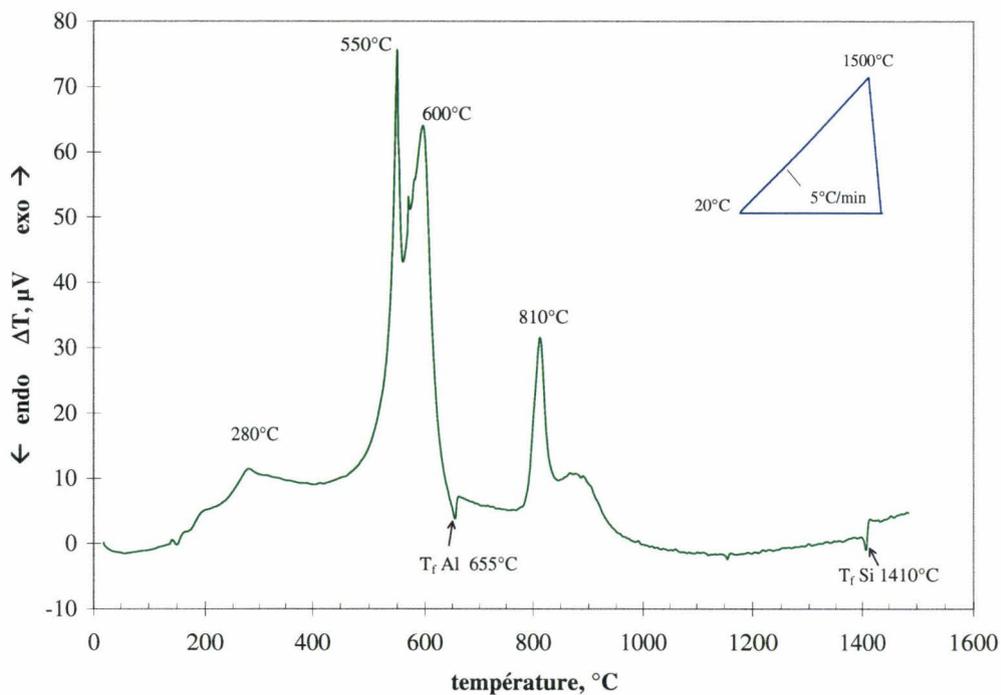


Figure IV.3.8 : Analyse thermique différentielle (ATD) de la nuance P. A. AO

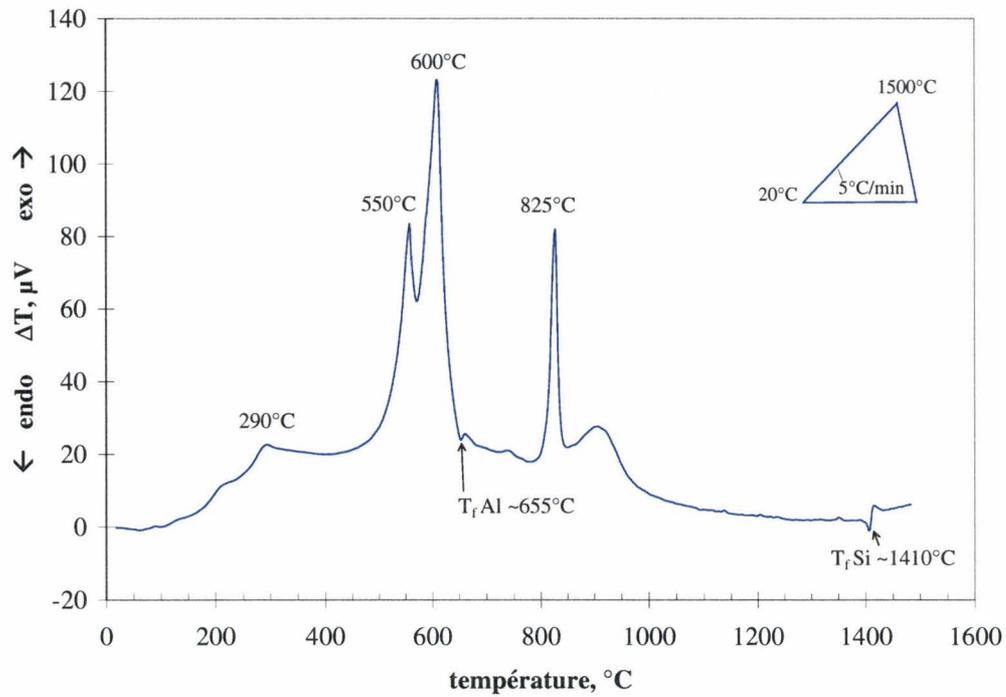


Figure IV.3.9 : Analyse thermique différentielle (ATD) de la nuance P. A.

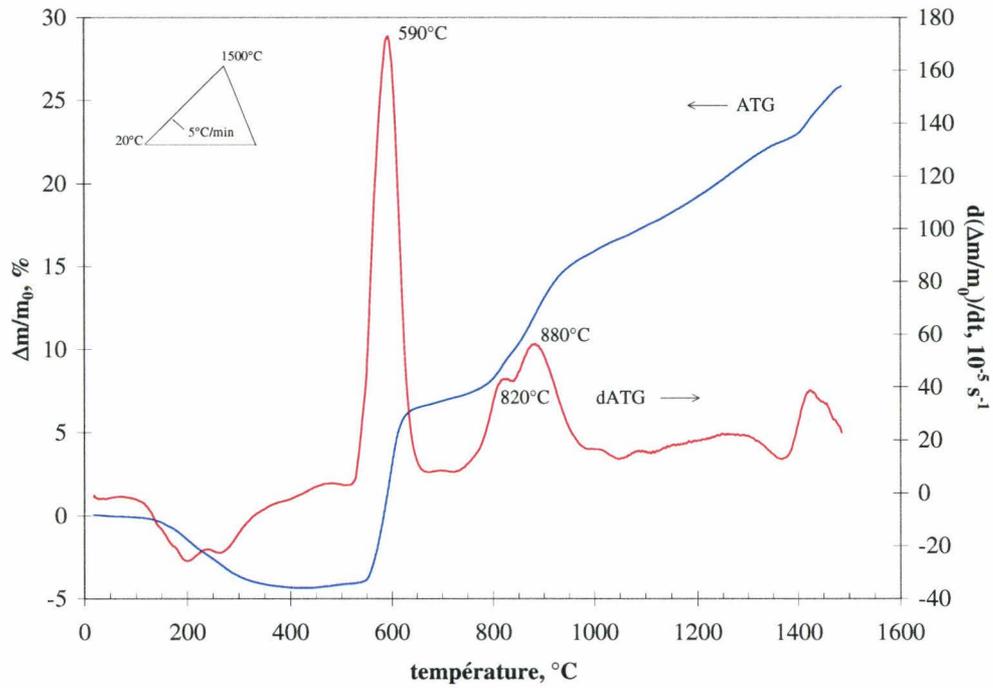


Figure IV.3.10 : ATG de la nuance P. A réalisée à 5°C par minute

IV.3.3.3. Evolution des phases cristallines : mullitisation

Le développement des phases cristallines avec la température a été suivi par diffraction des RX entre 700°C et 1550°C. Pour les trois nuances étudiées les vitesses de montée en température ont été limitées à 1°C/minute et un palier de 2 heures à 700°C a été systématiquement réalisé. Pour P. A et P. A. AO un palier de 2 heures à 1100°C est compris dans le traitement thermique pour les températures supérieures. Le tableau IV.3-6 rassemble les phases cristallines rencontrées suivant la température de palier isotherme finale et la nuance considérée. Les diagrammes de diffractions des RX obtenus pour P. AO, P. A et P. A. AO sont présentés respectivement sur les figures IV.3.11, IV.3.12 et IV.3.13.

T, °C	Phases cristallines							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -γ	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -δ	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -θ	Cristobalite	Al	Si	Mullite
700	pa/paao	pa/paao	---	---	---	pa/paao	---	---
1100	pa/pa/paao	pa/paao	pa/paao	pa/paao	---	---	pa/paao	---
1200	pa/pa/paao	pa	pa	pa	paao	---	pa	paao
1250, 3h	pa/pa/paao	---	---	---	pa/pa/paao	---	pa	pa/paao
1300, 3h	pa/pa/paao	---	---	---	pa/pa/paao	---	pa	pa/paao
1350, 3h	pa/pa/paao	---	---	---	pa/pa/paao	---	pa	pa/paao
1400, 3h	pa/pa/paao	---	---	---	pa/pa/paao	---	---	pa/pa/paao
1450, 3h	pa/pa/paao	---	---	---	pa/pa/paao	---	---	pa/pa/paao
1500, 3h	pa/pa/paao	---	---	---	pa/pa/paao	---	---	pa/pa/paao
1550, 3h	pa	---	---	---	---	---	---	pa/pa/paao

Tableau IV.3-6 : Phases cristallines présentes en fonction de la température de palier finale

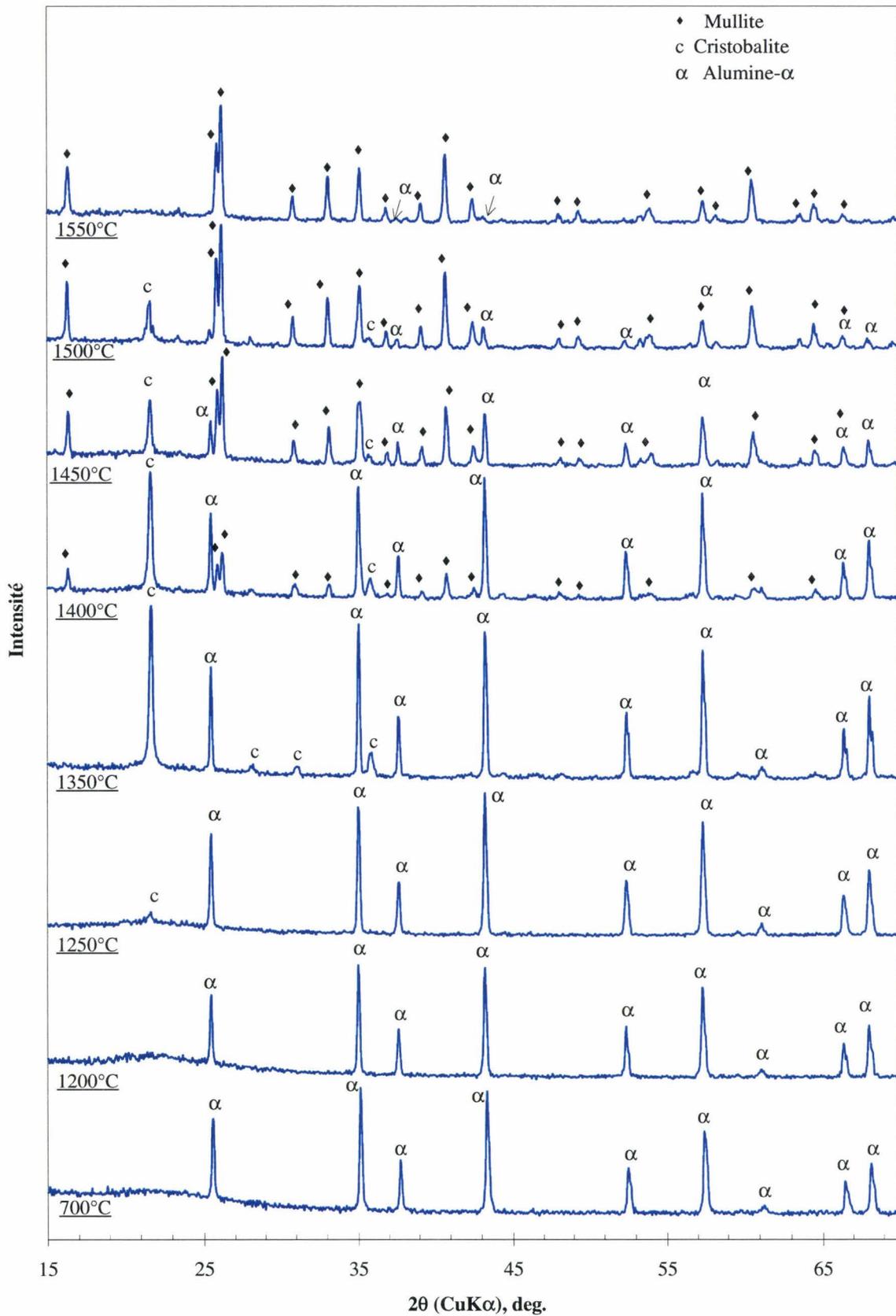


Figure IV.3.11 : Diagrammes de diffraction X de la nuance P. AO entre 700°C et 1550°C

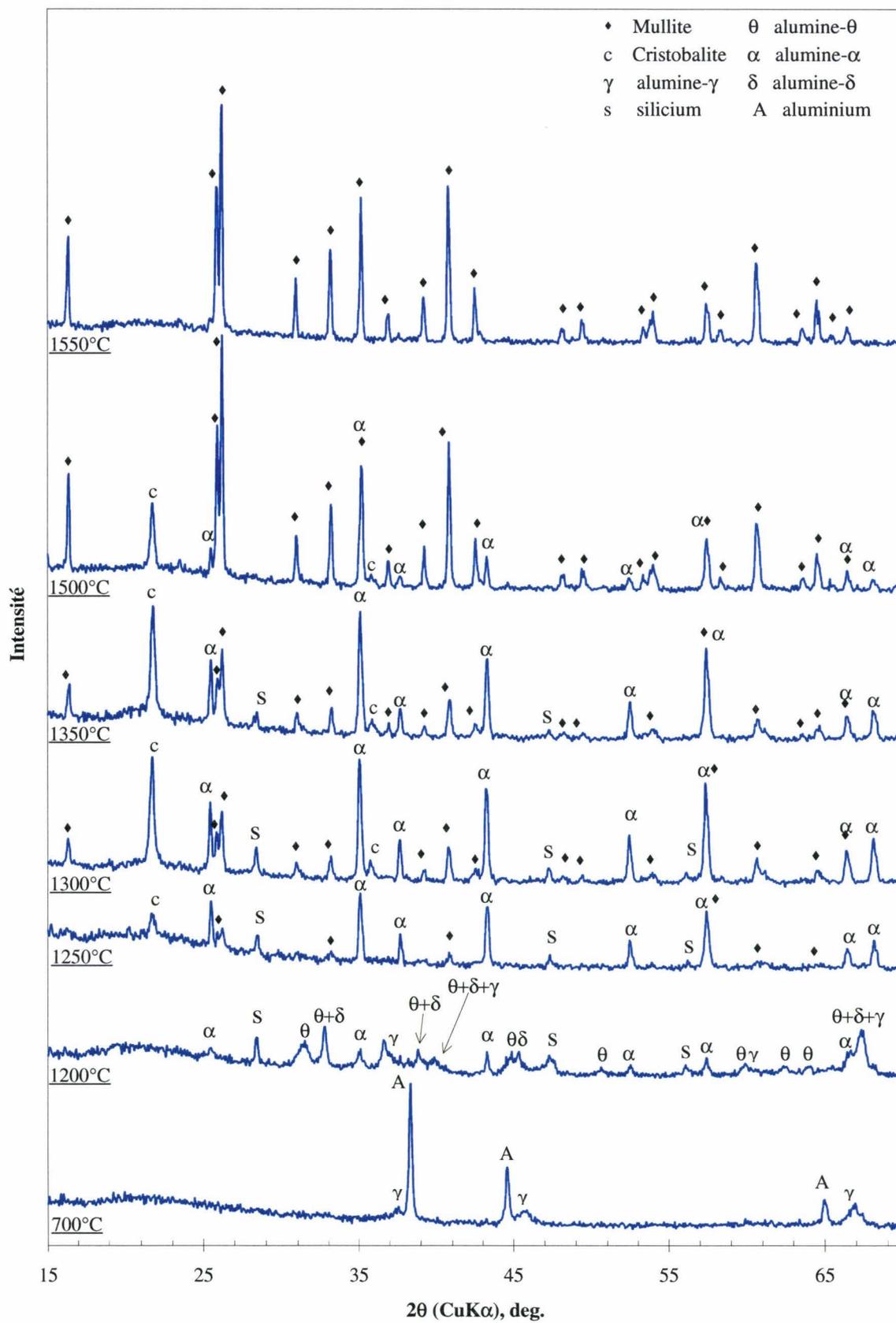


Figure IV.3.12 : Diagrammes de diffraction X de la nuance PA entre 700°C et 1550°C

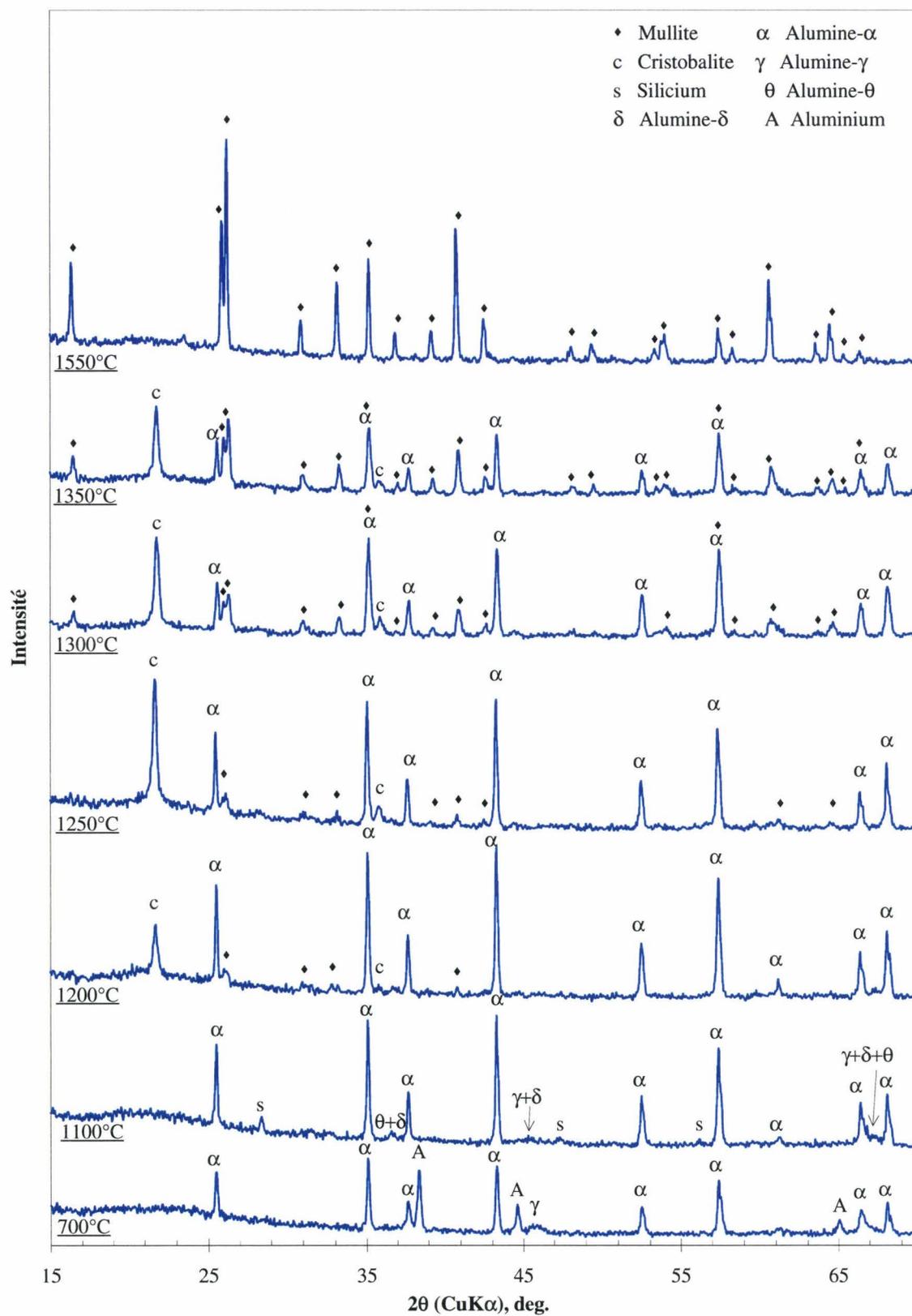


Figure IV.3.13 : Diagrammes de diffraction X de la nuance P. A. AO entre 700°C et 1550°C

Jusqu'à 1200°C l'alumine alpha est la seule phase cristalline identifiable pour P. AO, mais on peut tout de même remarquer une faible bosse diffuse vers 20-22° en 2 $\theta$  traduisant la présence de silice amorphe (figure IV.3.11). Au dessus de cette température, la silice cristallise en cristobalite, avec un maximum d'intensité vers 1350°C. Entre 1350°C et 1400°C, la mullite apparaît et l'on peut voir que jusqu'à 1550°C cette cristallisation s'accompagne de la diminution simultanée des deux autres phases présentes, l'alumine alpha et la cristobalite. Après 3 heures à 1550°C, à part quelques traces d'alumine alpha, on ne distingue plus que de la mullite 3:2.

Dans le cas de la nuance P. A l'évolution des phases est manifestement différente (figure IV.3.12). L'oxydation de l'aluminium qui se poursuit au-delà de 1200°C comme on l'a vu sur les courbes ATG conduit à la formation d'alumine gamma dans un premier temps (700°C) puis aux alumines de transition métastables  $\delta$  et  $\theta$ , classiquement rencontrées dans la conversion  $\gamma \rightarrow \alpha$  [151]. Ces alumines de transition sont difficiles à différencier en raison de la multiplicité des pics dans des plages angulaires très resserrées, mais il est clair que les types  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\gamma$  sont présentes à 1200°C. L'existence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$  à 1200°C peut paraître surprenante comparativement à l'alumine RBAO où cette phase disparaît dès 1100°C, elle est cependant compatible avec les températures annoncées par Saito *et al* [171], qui montrent qu'un film de silice amorphe à la surface de l'alumine gamma peut agir comme un retardateur de cristallisation, en limitant les contacts entre les grains et en empêchant ainsi la nucléation hétérogène de l'alumine alpha en surface de l'alumine- $\gamma$ . Dès 1250°C on peut observer sur la figure IV.3.12 le début de la mullitisation, ainsi que l'apparition de la cristobalite. A 1300°C l'alumine alpha, la cristobalite et la mullite coexistent et l'on retrouve un diagramme semblable à celui obtenu à 1400°C pour P. AO. Jusqu'à 1550°C, la formation de la mullite se fait au détriment de l'alumine alpha et de la cristobalite et après 3 heures de palier la mullite 3:2 reste la seule phase détectable. La présence des pics de silicium jusqu'à 1350°C confirme l'interprétation des analyses ATD.

Le composé P. A. AO (figure IV.3.13) présente à 700°C un diagramme comparable à celui de P. A, avec en plus les pics de l'alumine alpha du mélange initial. A 1100°C, après trois heures de palier, quelques traces d'alumines de transition ( $\delta$  et  $\theta$ ) sont détectées ainsi que l'alumine gamma et la bosse caractéristique de la silice amorphe. Par rapport à P. A les intensités de ces pics restent faibles. La formation de mullite a lieu dès 1200°C conjointement à celle de la cristobalite, dont la cristallisation semble maximum à

1250°C. On peut remarquer que la disparition des alumines de transition coïncide avec l'apparition de la mullite à 1200°C, comme dans le cas de P. A à 1250°C. A partir de cette température l'alumine alpha reste la seule source d'alumine dans la réaction de mullitisation. Le diagramme à 1550°C ne fait état là encore que de la présence de mullite stoechiométrique, comme pour les nuances précédentes.

Il est connu que la température et la cinétique de formation de la mullite lors du frittage-réactif de mélanges alumine-silice est dépendant de nombreux facteurs. Les plus importants de ces facteurs sont la nature des phases réactives (amorphe ou cristalline) [163], la taille des particules [172] et le degré d'homogénéité du mélange réalisé avec les précurseurs de mullite [156,173]. Dans le cas de la nuance P. AO, les précurseurs sont constitués d'alumine alpha submicronique et de silice amorphe provenant de la pyrolyse de la résine, cependant le traitement thermique doit être réalisé au-delà de 1350°C pour voir la mullite se former, température qui est caractéristique d'un mélange inhomogène. Cette température de mullitisation reste cependant cohérente avec ce que d'autres auteurs trouvent avec ce type de précurseurs [174]. Du reste, comme on l'a vu précédemment, les échantillons ainsi formés présentent une petite quantité d'alumine résiduelle montrant que la réaction n'est pas complète, malgré le traitement de 3 heures à 1550°C. Dans le cas des composés P. A et P. A. AO, en plus de l'alumine alpha (P. A. AO) et de la silice amorphe les précurseurs de mullite incluent de l'alumine gamma provenant de l'oxydation de l'aluminium. L'abaissement de la température de mullitisation, vers 1200-1250°C au lieu de 1400°C dans le cas de P. AO, est donc à mettre sur le compte de l'apparition des alumines de transition qui sont nettement plus réactives que l'alumine alpha. Le degré de mélange plus fin, dû à la formation d'alumine gamma nanométrique (Cf. chapitre 1) est aussi un facteur à l'origine de la baisse de la température de réaction. Dans le cas de P. A, la présence d'alumines de transition à 1200°C et la formation de mullite dans cette gamme de température est sans doute le signe d'une réaction suivant un double mécanisme : d'une part, mullitisation directement à partir de la silice amorphe et des alumines de transition, et d'autre part, réaction entre la cristobalite et l'alumine alpha. Dans le cas de P. A. AO la présence d'alumine alpha dès le départ et la formation d'alumine gamma laisse penser que la synthèse de la mullite a lieu suivant une combinaison des mécanismes rencontrés pour P. AO et P. A. La présence de mullite dès 1200°C semble cependant indiquer la prépondérance du mécanisme mettant en jeu les alumines provenant de la réaction d'oxydation.

IV.3.3.4. Densification des échantillons et microstructure

IV.3.3.4.1. Densification

Les variations dimensionnelles, caractéristiques de chaque type de composé, apparaissant lors des transformations de phases précédentes sont présentées sur les figures IV. 3.14 à IV.3.16.

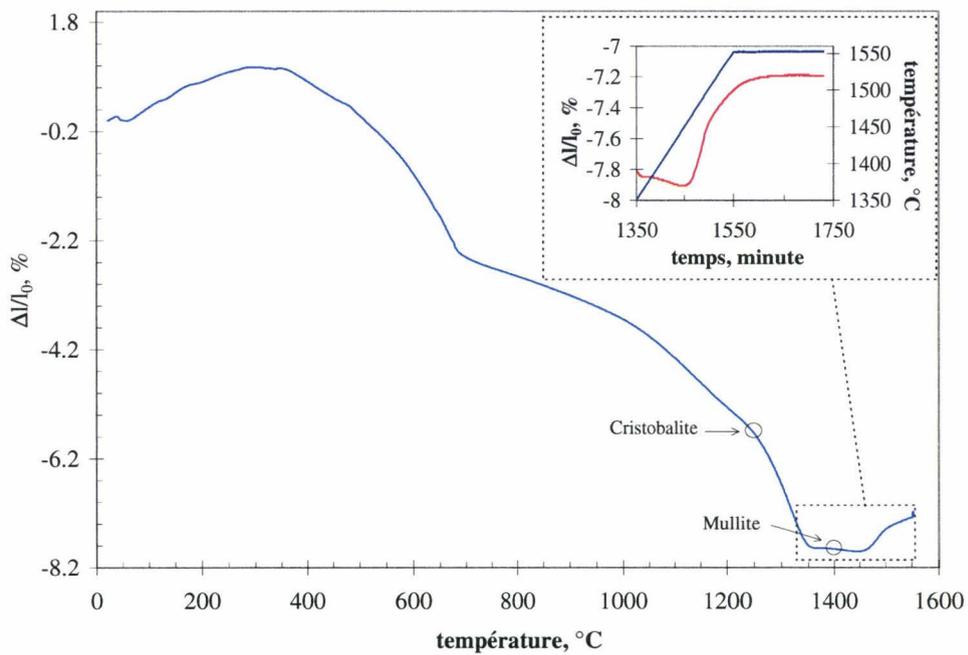


Figure IV.3.14 : Densification de la nuance P. AO, 1550°C 3 heures

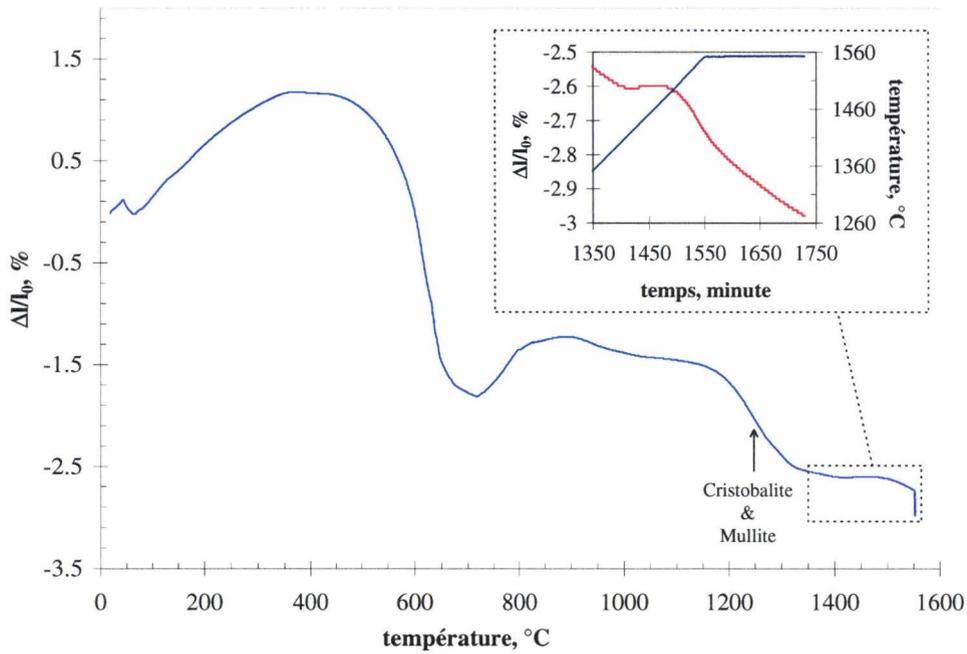


Figure IV.3.15 : Densification de la nuance P. A, 1550°C 3 heures

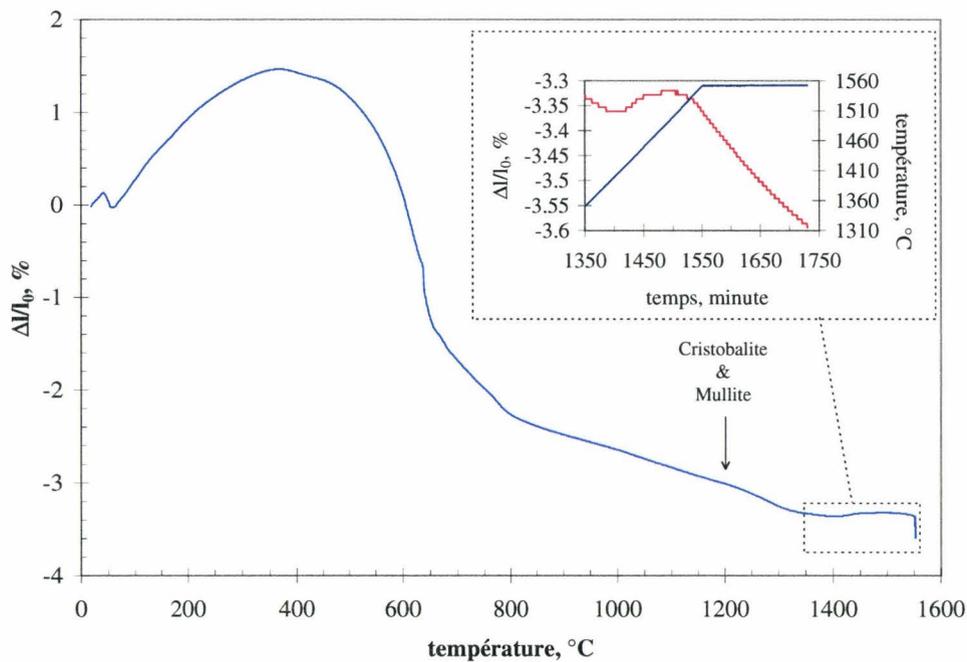


Figure IV.3.16 : Densification de la nuance P. A. AO, 1550°C 3 heures

Dans les trois cas étudiés, jusqu'à 400°C on peut observer une dilatation linéaire comprise entre 1 et 1,5%, suivie d'un retrait linéaire important jusqu'à 700°C atteignant 3 à 3,5%, et qui sont dues à la dégradation du polymère utilisé. Si l'on considérait uniquement la résine, la seule variation de volume associée à sa pyrolyse devrait s'établir à -34,2% dans le cas de P. A (-13% linéaire), -31% pour P. AO (-11,6% linéaire) et

-32,6% pour P. A. AO (-12,3% linéaire). Les valeurs obtenues sont bien plus faibles car les poudres introduites dans le mélange jouent le rôle d'une architecture limitant le retrait. Le départ des espèces volatiles et la pyrolyse du siloxane se traduit donc par la création d'une forte porosité résiduelle à cette température, comme on peut le voir sur les micrographies suivantes (figure IV.3.17), réalisées sur un échantillon P. A. AO à 200°C et à 700°C (i.e. après pyrolyse), où la porosité augmente nettement. On peut par ailleurs remarquer sur la micrographie réalisée à 700°C la microstructure particulièrement stratifiée de ces échantillons, où les plaquettes d'aluminium apparaissent enrobées de silice amorphe.

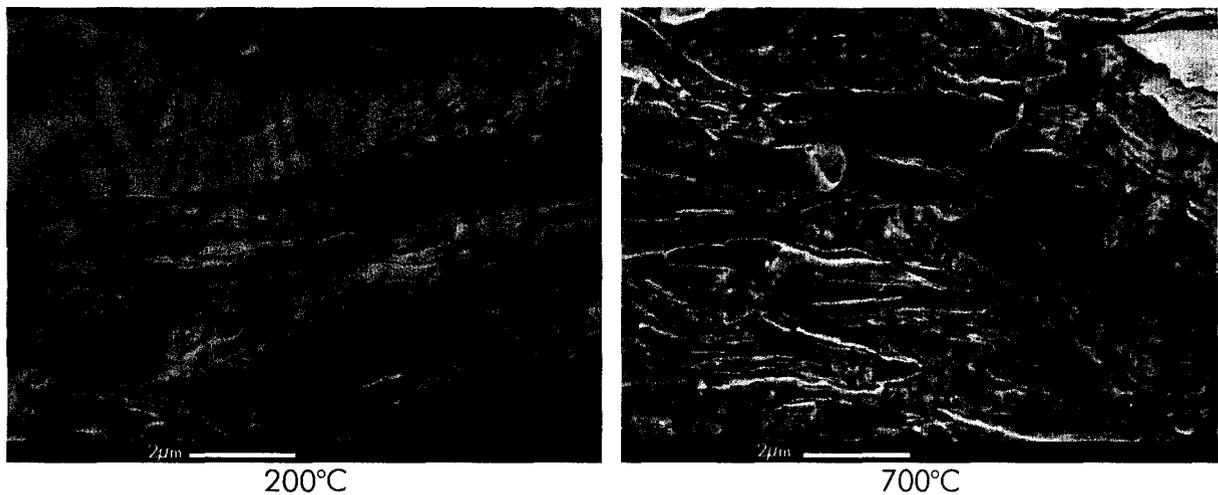


Figure IV.3.17 : Microstructure d'un échantillon P. A. AO à 400°C et 700°C

Dans le cas de la nuance P. AO, le retrait qui a lieu après la dégradation du polymère (~800°C) s'accroît rapidement au-delà de 1000°C et s'étend jusqu'à 1350°C environ. La présence de silice amorphe et l'accentuation du frittage vers 1200°C, très nettement visible sur la figure IV.3.18 représentant les dérivées des courbes dilatométriques, laisse penser que la densification a lieu suivant un mécanisme de frittage par écoulement visqueux de la phase amorphe tel que cela a été proposé par certains auteurs [164,165,174,175] pour le frittage de mélanges hétérogènes de silice amorphe et d'alumine alpha. Dans le cas présent la densification intervient avant la mullitisation. Vers 1350°C, la cristallisation de la cristobalite atteint son maximum (figure IV.3.11), ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité du mélange et donc un ralentissement conséquent de la vitesse de frittage. Entre 1350°C et 1450°C on peut noter un plateau correspondant à une période de germination de la mullite, suivi d'une légère dilatation

liée au changement volumique associé à la transformation (4.3). Après 3 heures de palier à 1550°C l'échantillon P. AO présente un retrait linéaire total de 7,2% et la densité finale est de 2,61 (résultats rassemblés dans le tableau IV.3-7).

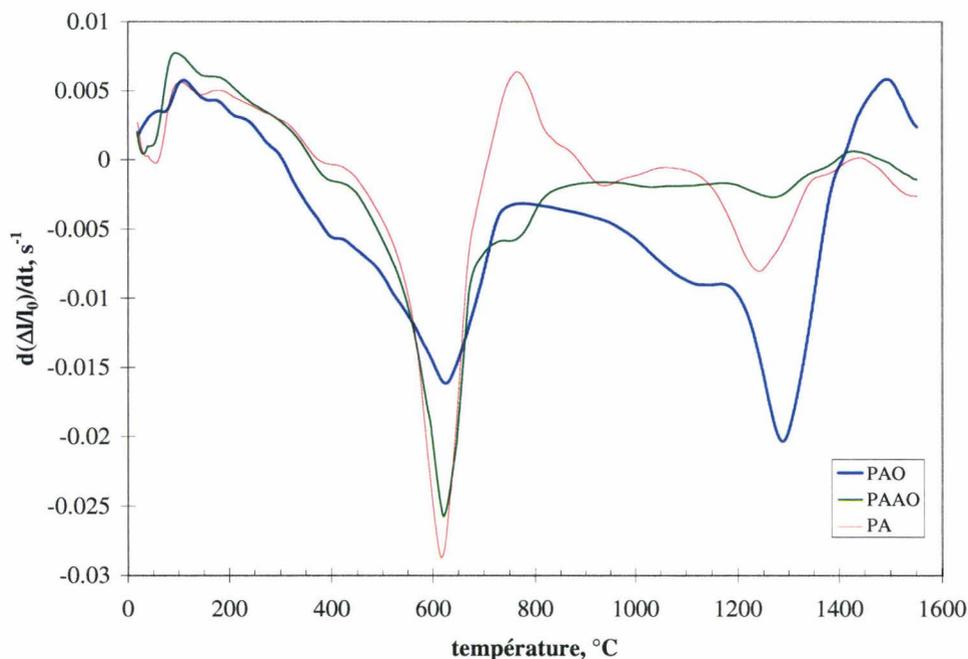


Figure IV.3.18 : Représentation des dérivées des courbes dilatométriques de P. AO, P. A et P. A. AO

Les mélanges P. A et P. A. AO ont un comportement dimensionnel différent de celui de P. AO, lié à la présence d'aluminium. A la fin de la dégradation du polymère vers 700°C, on peut en effet remarquer pour P. A un stade transitoire où l'oxydation de l'aluminium compense en partie le retrait de pyrolyse. Le maximum de compensation est atteint vers 900°C c'est à dire juste après le pic d'oxydation en phase liquide (figure IV.3.9). Au-delà de 900°C, l'oxydation devient moins rapide et importante ce qui ne permet plus de contrebalancer le retrait. On retrouve là un comportement similaire au RBAO entre 800°C et 1200°C. Comme dans le cas de P. AO on peut constater une accélération de la densification vers 1200°C, avec un maximum à 1240°C comme on peut le voir sur la figure précédente, qui semble aussi indiquer un mécanisme transitoire de densification par écoulement visqueux. Là encore la densification se fait avant la réaction de mullitisation. Le retrait linéaire total est limité à 3% pour une densité finale de 2,23.

Dans le cas du mélange ternaire P. A. AO, une fois le stade de la pyrolyse passé, les changements dimensionnels restent très limités. On ne note qu'un retrait linéaire

continu de 1,5% entre 700°C et 1300°C. Comparativement à P. A, la dilatation associée à la transformation de l'aluminium en alumine n'est pas suffisante pour compenser le retrait lié au frittage de la silice amorphe et de l'alumine alpha. L'essentiel de la densification se fait avant la mullitisation, mais on peut tout de même remarquer sur la figure IV.3.18 que le point d'inflexion présent vers 1200°C, caractéristique de la densification par écoulement visqueux pour les deux nuances précédentes, est quasiment inexistant dans le cas de P. A. AO. Cela est sans doute dû à la cristallisation de la cristobalite, déjà bien avancée à cette température. A l'issue du palier isotherme à 1550°C, la densité est de 2,45 et le retrait total est de 3,6% linéaire. Les résultats obtenus pour les trois composés sont résumés dans le tableau suivant.

Nuance	Densité apparente à cru	Porosité initiale % vol	Densité apparente finale	Densité réelle finale (pycno He)	Porosité finale % vol	Retrait linéaire %
P. A	1,70	2,7	2,23	3,161	29,6	3
P. AO	2,2	7,4	2,61	3,182	18	7,2
P. A. AO	1,95	6,3	2,45	3,158	22,4	3,6

Tableau IV.3-7 : Densités à cru et après frittage à 1550°C des composés P. A, P. AO et P. A. AO

#### IV.3.3.4.2. Microstructure

Les échantillons densifiés (partiellement) à 1550°C ont été caractérisés par porosimétrie mercure (figure IV.3.19).

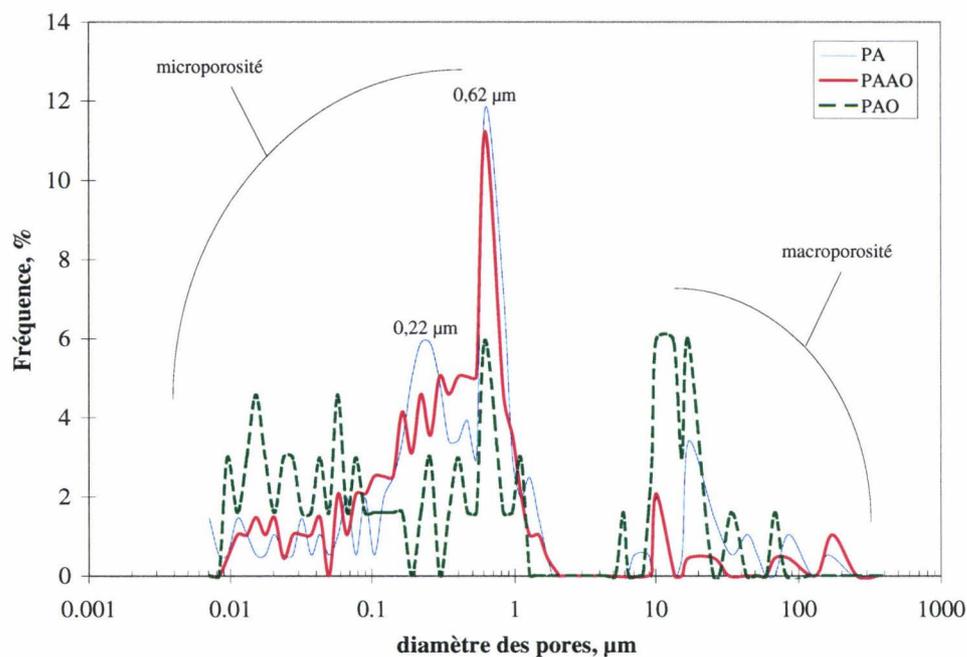


Figure IV.3.19 : Comparaison de la porosité des trois composés

Pour les trois compositions on voit se profiler deux familles de pores : une microporosité comprise entre 0,01  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ , et une macroporosité dans la gamme 10-100  $\mu\text{m}$ . Il semble que la quantité de pores de la première classe augmente avec le taux d'aluminium présent au départ, avec une tendance marquée pour une distribution bimodale centrée sur 0,2  $\mu\text{m}$  et 0,6  $\mu\text{m}$ . Les micrographies réalisées sur des échantillons polis illustrent bien les résultats de porosimétrie (figure IV.3.20).

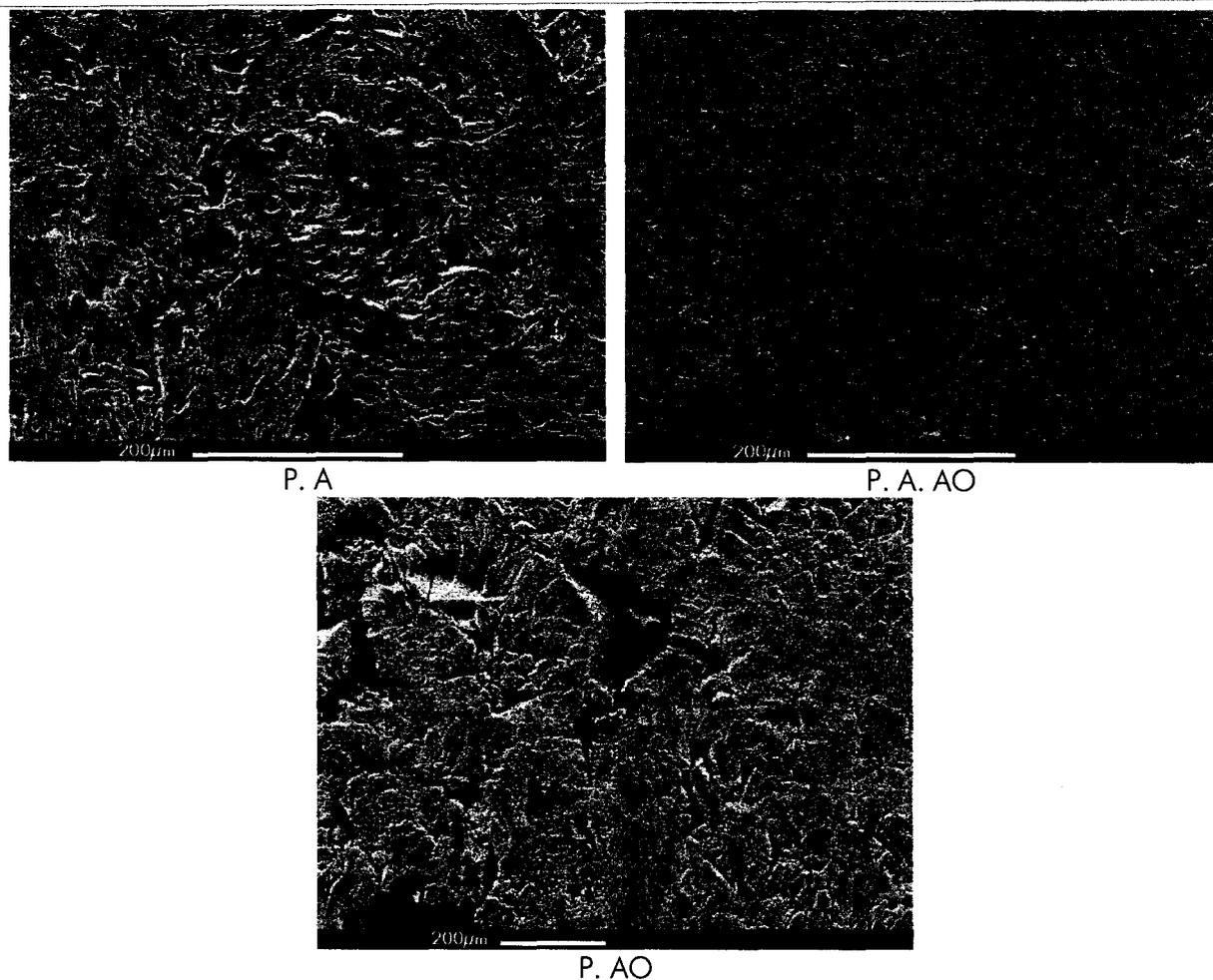
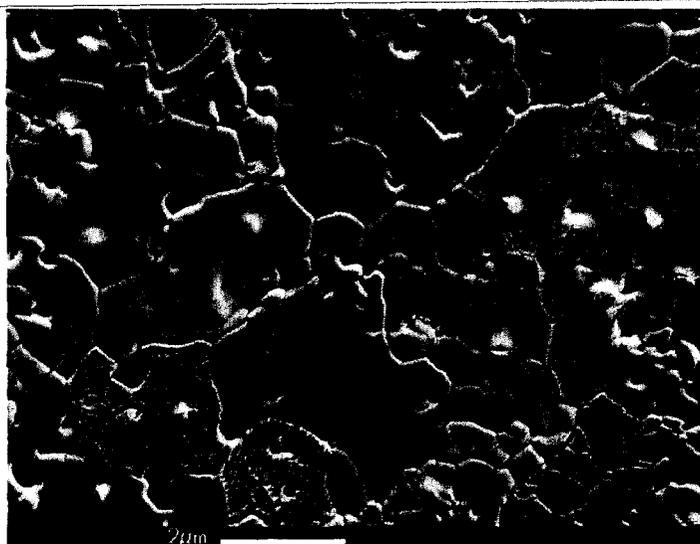


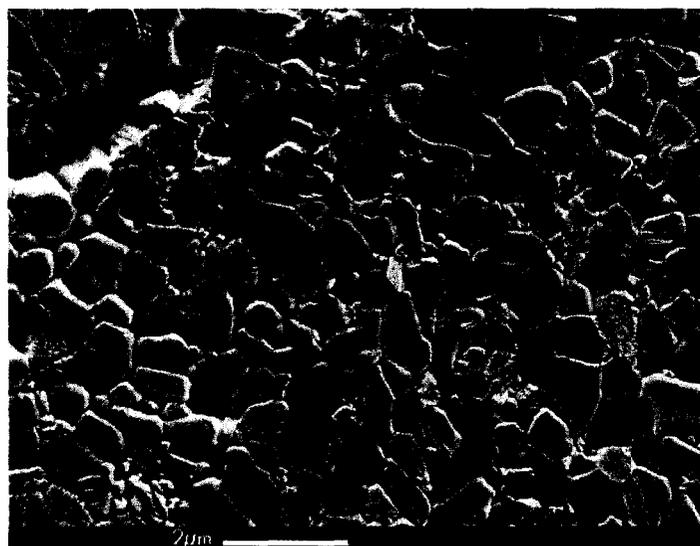
Figure IV.3.20 : Morphologie de la porosité à 1550°C

En comparant la morphologie des pores des nuances P. A et P. A. AO on constate que les gros pores ( $\sim 20-100 \mu\text{m}$ ) de P. A n'apparaissent plus dans la nuance contenant de l'alumine, où l'on ne distingue plus qu'un réseau homogène de fins pores et seulement quelques gros pores de taille inférieure à  $50 \mu\text{m}$ . La nuance P. AO, en accord avec les résultats de porosimétrie mercure, laisse apparaître des cavités supérieures à  $200 \mu\text{m}$ . D'un point de vue structural la nuance P. A. AO est donc la plus homogène et semble être un bon compromis entre P. A et P. AO.

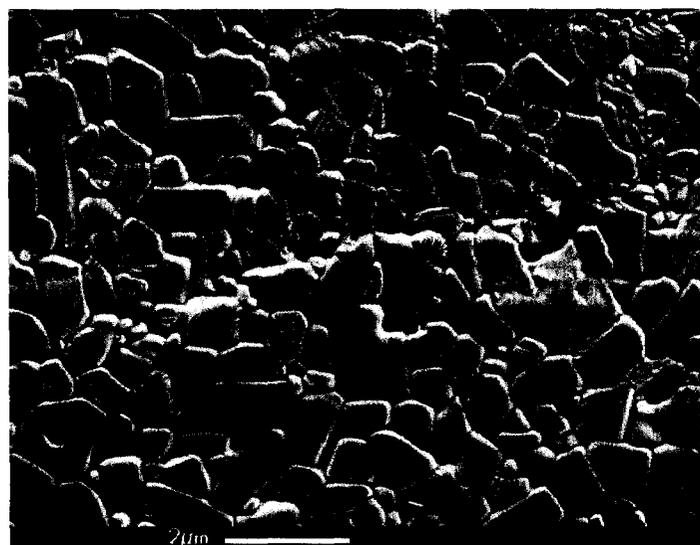
Les observations réalisées en microscopie électronique en balayage et en transmission sont présentées sur les figures IV.3.21 et IV.3.22.



P. AO



P. A

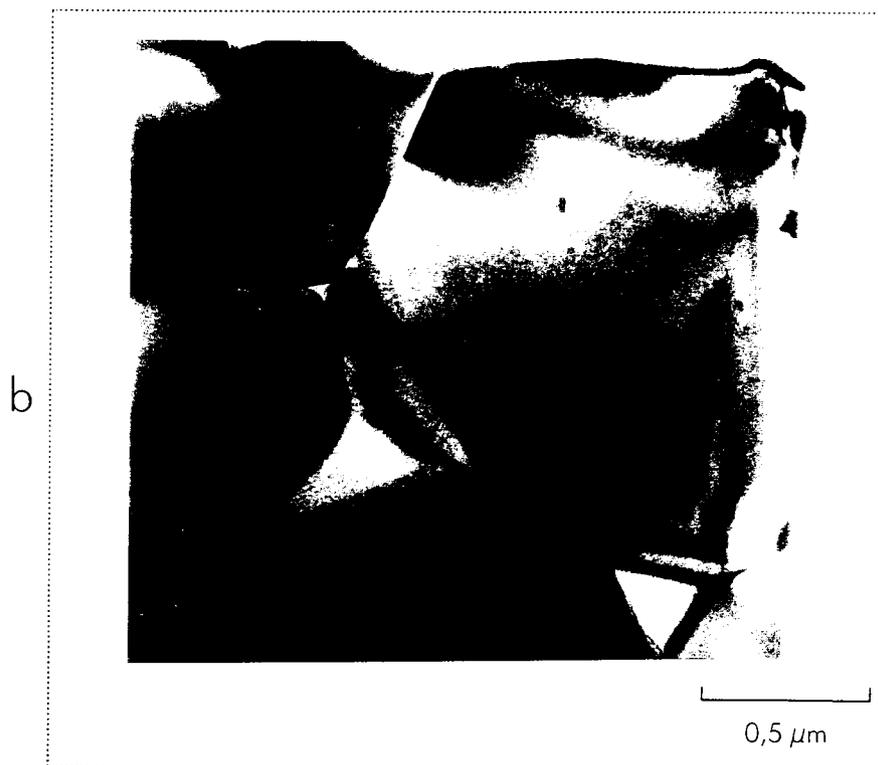


P. A. AO

Figure IV.3.21 : Micrographies réalisées sur échantillons densifiés à 1550°C 3heures (MEB)



P. AO



P. A

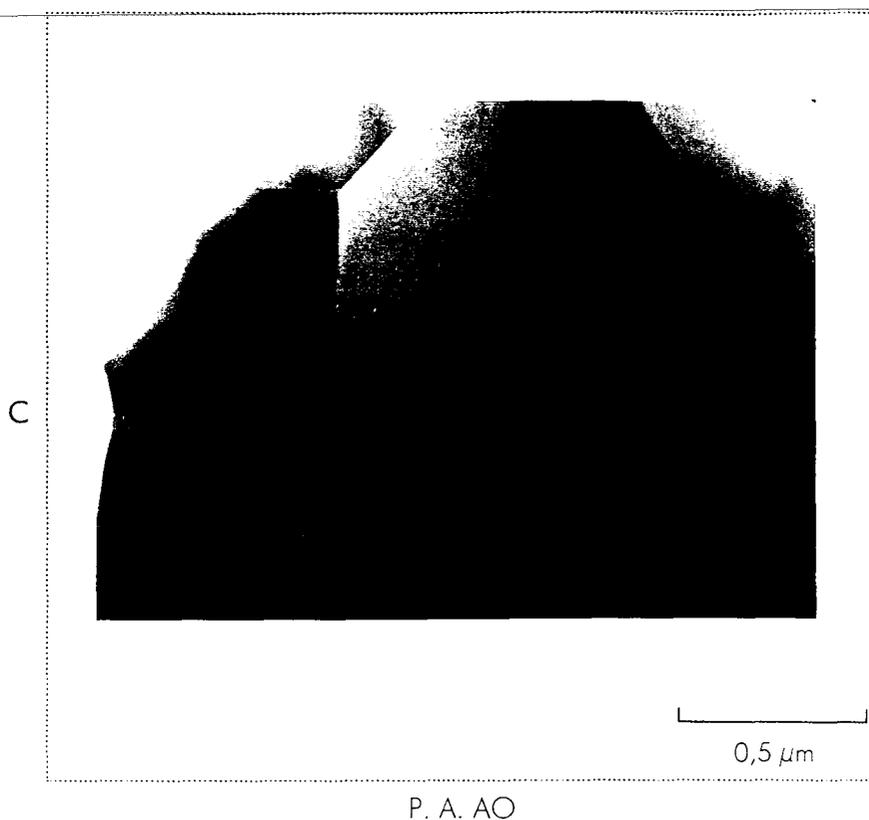


Figure IV.3.22 : Microscopie en transmission réalisée sur des échantillons densifiés 3 heures à 1550°C

Les analyses EDS réalisées sur les échantillons lors des observations au MET et au MEB confirment la nature quasi stoechiométrique (i.e. 3:2) de la mullite synthétisée. Les pointés réalisés en EDS-MEB sur quelques grains donnent un rapport atomique Al/Si de 2,92 à 2,98 pour la nuance P. A. AO, cependant compte tenu de la taille des grains ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) et de la résolution spatiale de la sonde ( $\sim 1 \mu\text{m}^3$ ) cette valeur ne peut prétendre rendre compte que de la stoechiométrie à l'échelle de l'échantillon. Les pointés réalisés en EDS-MET sur P. A (figure IV.3.23) et P. A. AO aboutissent à une valeur semblable (Al/Si = 2,96) qui montre que la mullite synthétisée à partir de nuances contenant de l'aluminium est une mullite légèrement enrichie en silice. A l'inverse, les pointés en EDS-MET (figure IV.3.24) effectués sur la nuance P. AO présentent un léger excès en alumine avec un rapport atomique Al/Si compris entre 3,14 et 3,24.

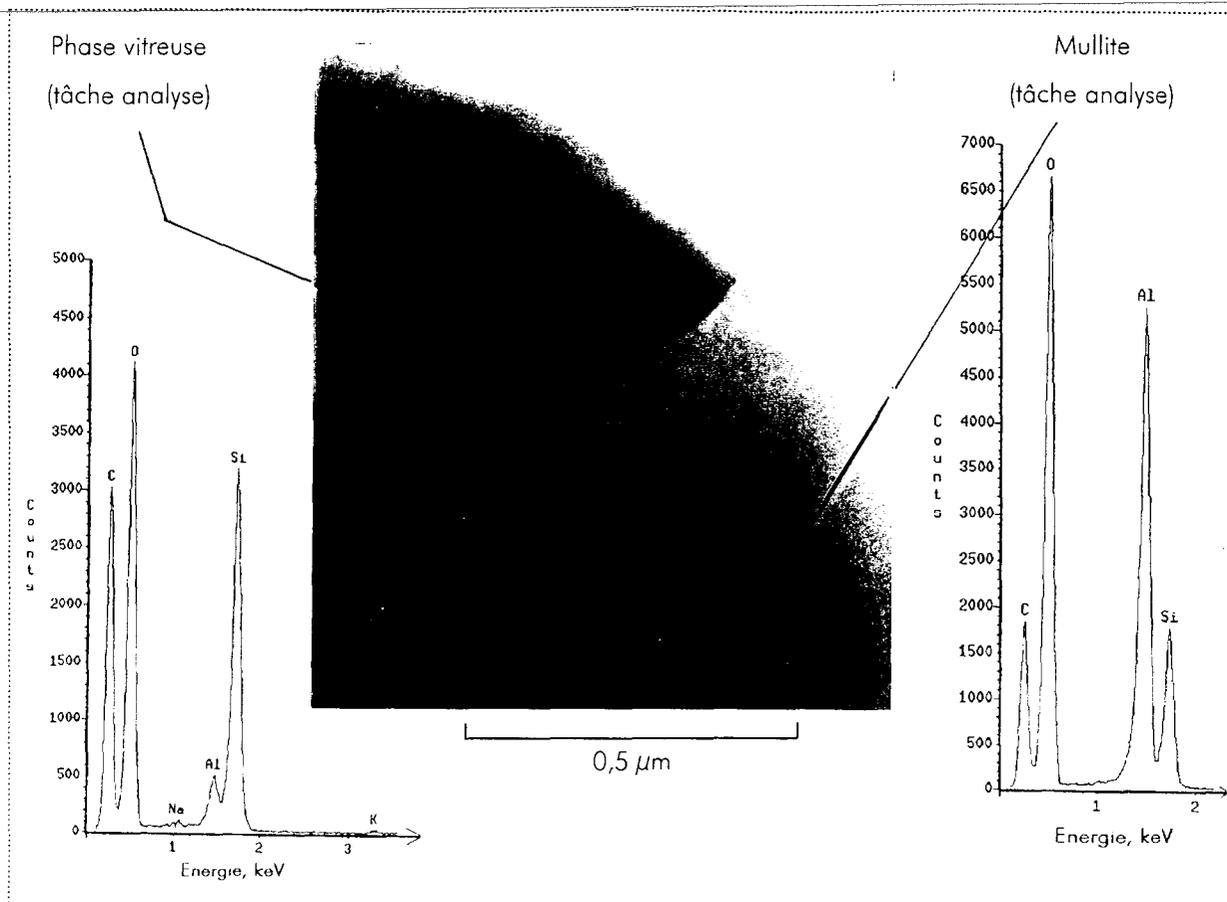


Figure IV.3.23 : Micrographie et microanalyse EDS de la mullite P. A (grain de mullite et noeud triple vitreux).  
Analyse EDS matrice mullite  $(Al/Si)_{at} = 2,95$ . Présence de Na et K dans le noeud triple vitreux

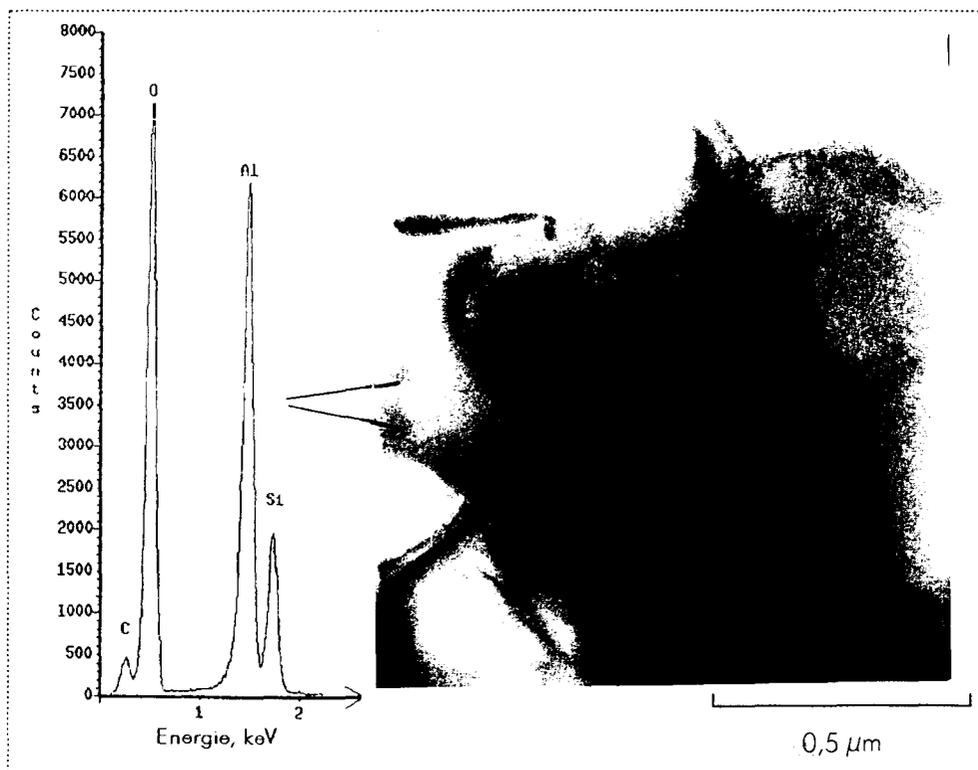


Figure IV.3.24 : Micrographie de la mullite P.AO. Analyse EDS de la matrice mullite  $(Al/Si)_{at} = 3,14$

Sur la figure IV.3.21 nous constatons que la mullite est constituée de grains équiaxes de 1 à 2  $\mu\text{m}$  aux faces arrondies pour les trois nuances (Cf aussi figure IV.3.22, MET) et non de grains de forme aciculaire comme on le rencontre couramment pour la mullite. Cette forme équiaxe est souvent corrélée à la présence d'une faible quantité de phase vitreuse aux joints de grains [176,177]. L'existence d'un mince film vitreux d'environ 1 nm d'épaisseur a pu être effectivement mis en évidence le long de certains joints de grains par imagerie des franges de réseau (figure IV.3.25).

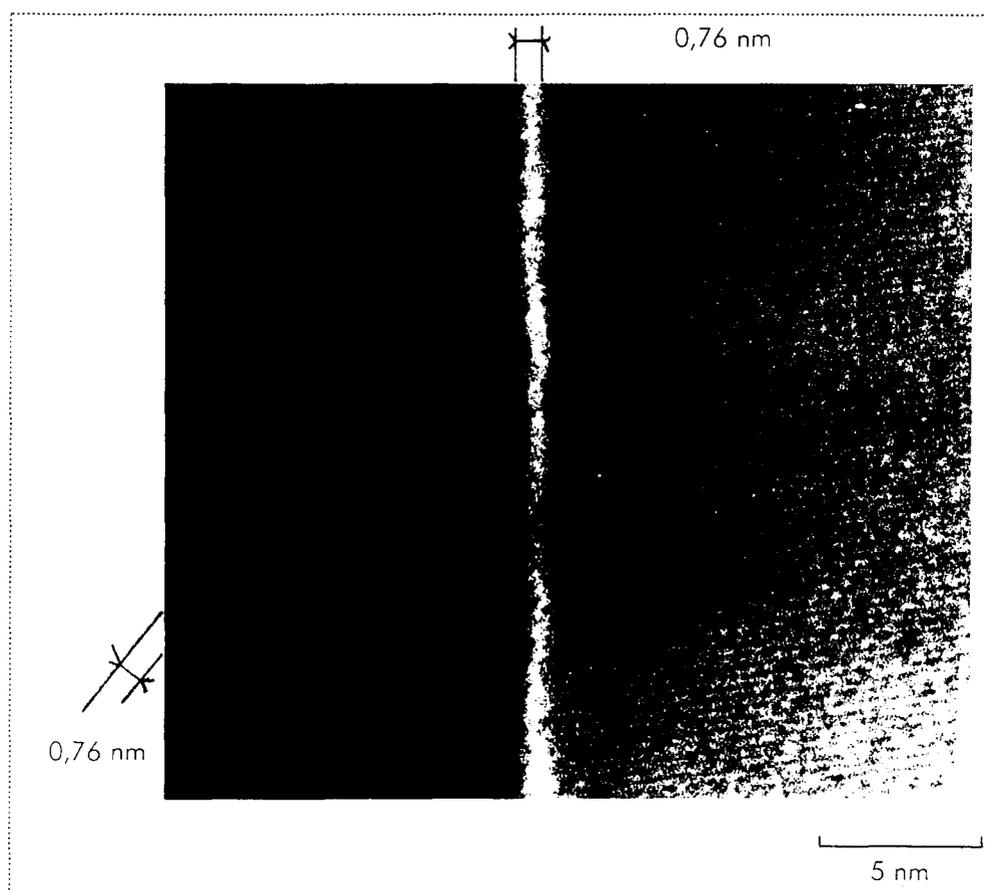


Figure IV.3.25 : Image de METHR de la nuance P. AO montrant un film intergranulaire d'épaisseur  $\sim 1$  nm

Toutefois, l'étude par microscopie en transmission à haute résolution de nombreux joints de grains montre qu'il existe aussi des interfaces exemptes de phase vitreuse où les franges de réseau de deux grains de mullite adjacents ne sont séparés par aucune zone amorphe (figure IV.3.26 et IV.3.27). Cette coexistence de joints avec ou sans phase vitreuse dans le cas de la mullite a déjà été rencontrée par d'autres auteurs, notamment Kleebe *et al* [178] dans le cas d'une mullite synthétisée par la voie sol-gel.

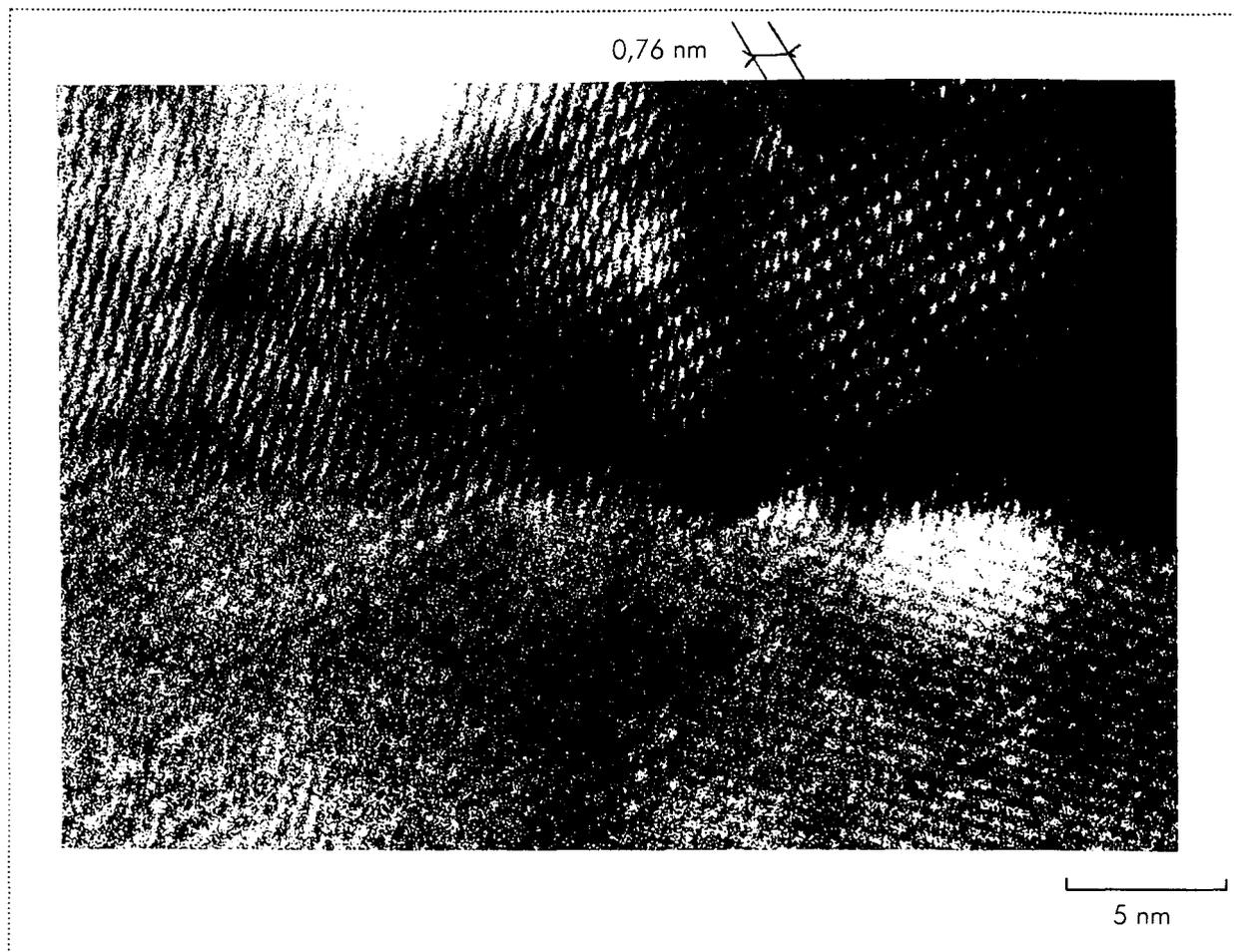


Figure IV.3.26 : Image METHR montrant un joint de grain sans phase vitreuse, nuance P. AO

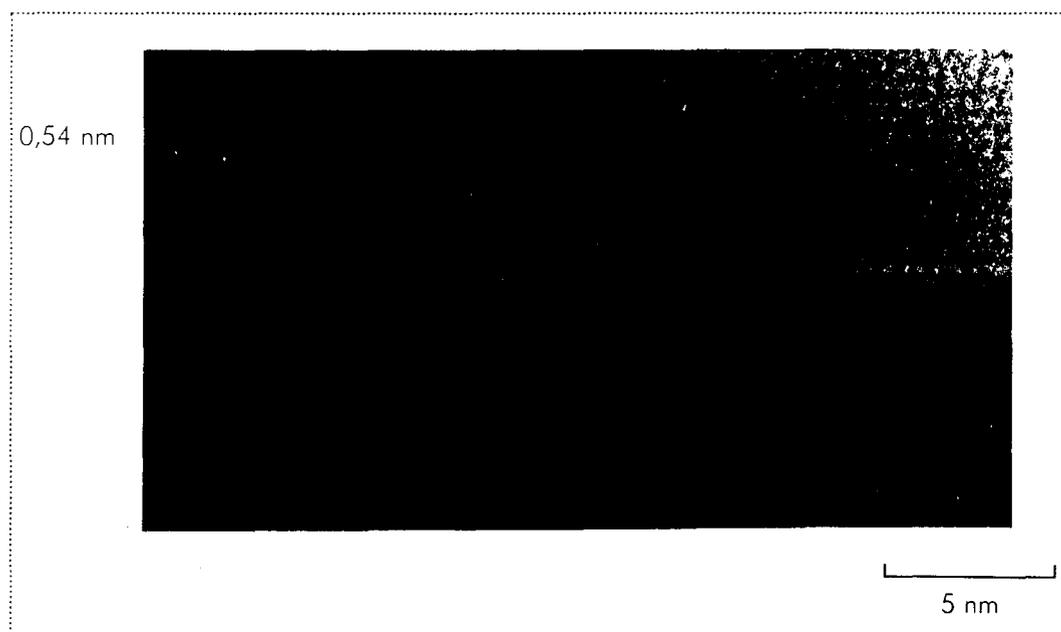


Figure IV.3.27 : Image METHR montrant un joint de grain sans phase vitreuse, nuance P. A. AO

Si cette particularité se retrouve dans les trois nuances, en revanche la présence d'une quantité importante de dislocations dans les grains de mullite est une caractéristique propre à P. AO (figure IV.3.22-a). Suttor *et al* [125,126] ont eux aussi observé cette forte densité de dislocations dans leur mullite, qui semble être un fait spécifique aux mélanges siloxane/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pour expliquer cette concentration de défauts dans la structure de la mullite synthétisée, ces auteurs ont avancé la présence éventuelle d'oxycarbures du système aluminium-carbone-oxygène, qui proviendraient de la dégradation incomplète du polymère. Cependant, dans notre cas, les figures IV.3.22-b (P. A) et IV.3.22-c (P. A. AO) montrent que ces nuances ne contiennent pas de dislocations, or la présence d'oxycarbures n'en est pas moins probable que dans P. AO. Il est donc possible que l'origine de ces dislocations soit liée à la nature des constituants de départ. Dans le cas de la nuance P. AO, la synthèse de la mullite de structure orthorhombique, se fait par réaction à partir d'une alumine alpha stable dont la structure rhomboédrique va devoir être fortement modifiée. Pour les composés P. A et P. A. AO, on a vu qu'une partie des alumines de transition ( $\theta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ), issues de l'oxydation de l'aluminium, réagit avec la silice pour former des nuclei de mullite et de l'alumine alpha avant la conversion totale. D'après les travaux de Schneider *et al* [179] l'alumine gamma dont la structure est de type tétragonale semble conserver son ordonnancement de chaînes octaédriques Al-O lors du passage à la mullite ce qui ne nécessite pas de restructuration et donc limite le nombre de défauts créés.

En plus des dislocations, les échantillons P. AO renferment au sein de la matrice de mullite des particules sphériques de taille comprise entre 100 et 600 nm (figure IV.3.28) dont l'analyse EDS (figure IV.3.29) révèle qu'il s'agit d'alumine pure ou d'alumine dans laquelle les cations  $\text{Si}^{4+}$  se sont substitués aux cations  $\text{Al}^{3+}$ .

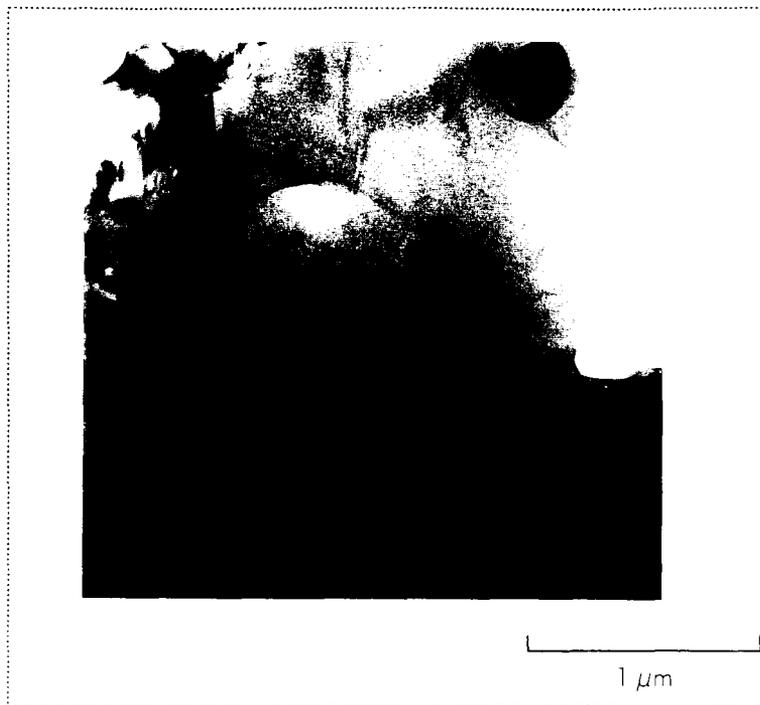


Figure IV.3.28 : Particules d'alumine au sein de la mullite, P. AO

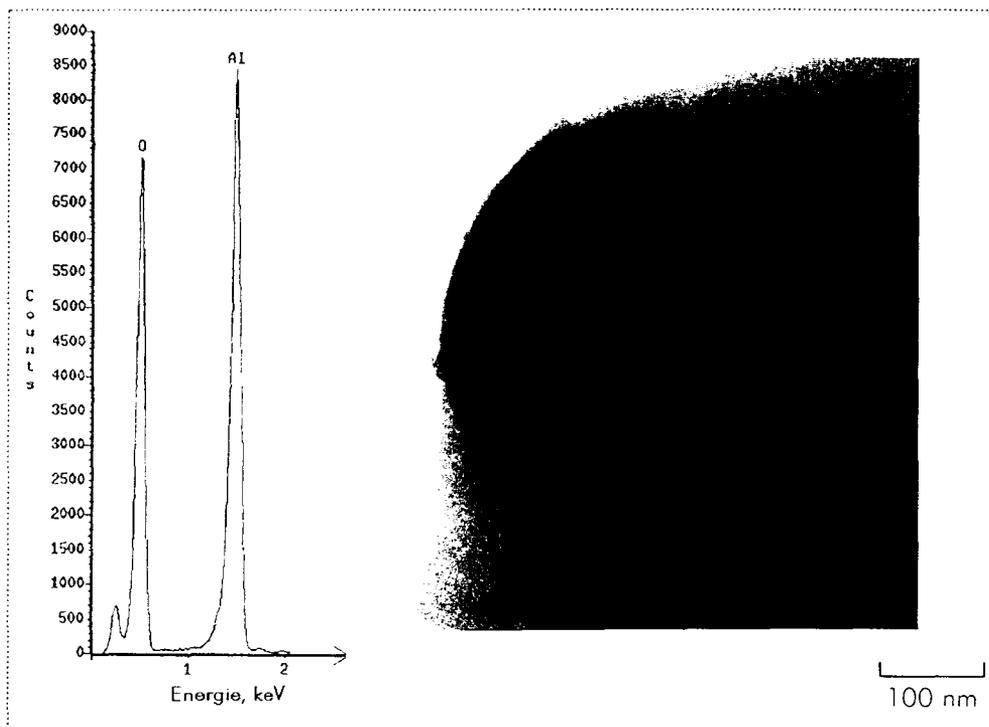


Figure IV.3.29 : Particule d'alumine analysée au sein de la matrice P. AO. Analyse EDS  $(O/Al)_{at} = 1,51$

Les plus grosses particules d'alumine ( $>200\text{nm}$ ) (figure IV.3.30) apparaissent recouvertes d'une fine couche amorphe ( $d=7\text{ nm}$ ) riche en aluminium ( $Al/Si=5,27$ ). La

forme très arrondie des petites particules semble indiquer une dissolution dans la matrice environnante.

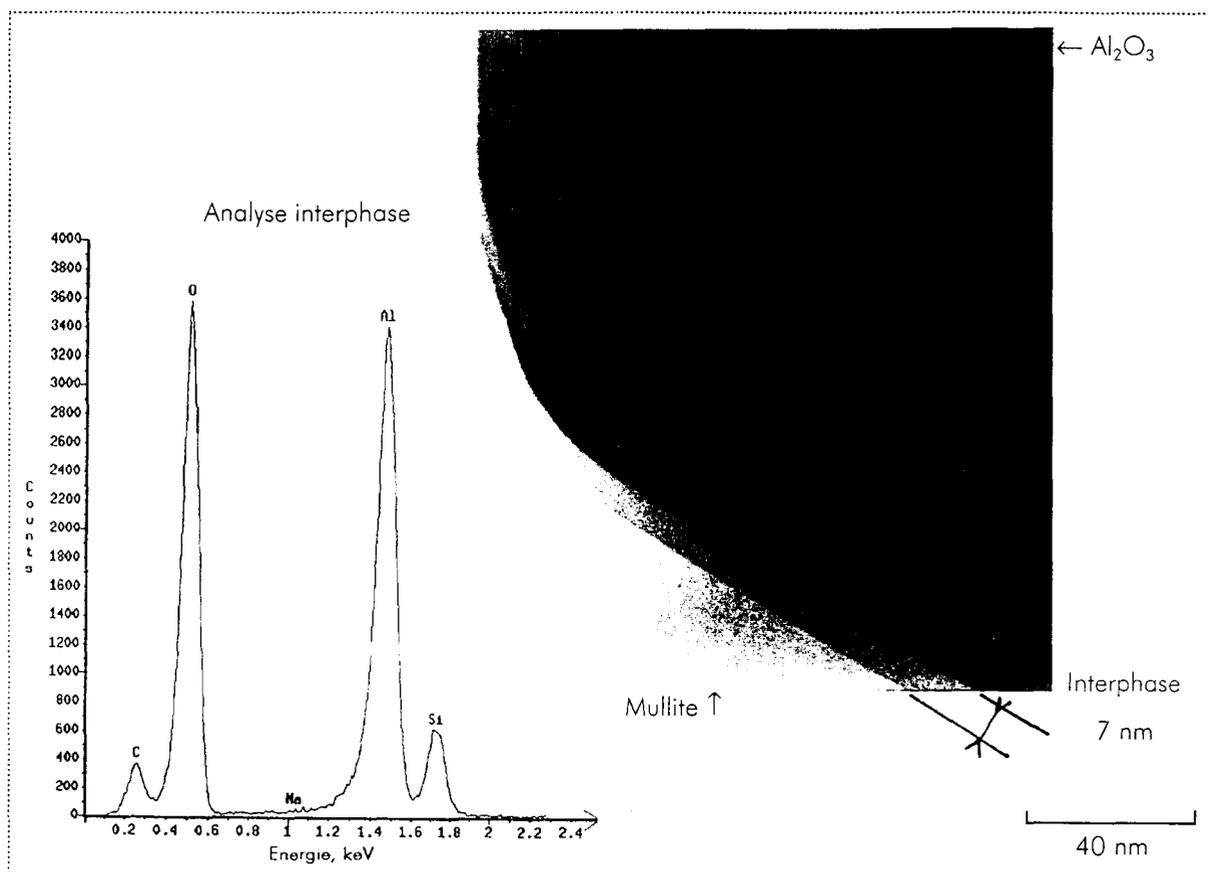


Figure IV.3.30 : Image METHR d'un grain d'alumine dans la matrice P. AO. Analyse EDS de la bordure du grain d'alumine  $(Al/Si)_{gr} = 5,27$

#### IV.3.3.4.3. Joints triples vitreux

Dans les trois nuances observées, nous avons trouvé de petites quantités de phases vitreuses localisées essentiellement aux joints triples. Ce type de phase est communément observé dans les matériaux frittés à une température proche de l'eutectique du système  $SiO_2-Al_2O_3$  ( $1570 \pm 20^\circ C$ ) [180].

La composition moyenne de ces poches vitreuses est de 10,5% en mole d' $Al_2O_3$ , 87% mole de  $SiO_2$  et environ 2,5% mole d'impuretés telles que  $Na_2O$ ,  $K_2O$  et  $MgO$ , dans le cas de P. AO. Pour P. A et P. A. AO la composition moyenne de cette phase est de 6,5% mole d' $Al_2O_3$  et 93% en mole de  $SiO_2$  avec une très faible quantité d'impuretés (0,5% mole),  $Na_2O + K_2O$  dans le cas de P. A et  $Na_2O + K_2O + MgO$  pour P. A. AO. La phase vitreuse située aux joints triples a donc une composition moyenne en accord avec les résultats obtenus par Kleebe *et al* [181] et Tkalec *et al* [182] pour ce type de

précurseurs, puisqu'ils trouvent respectivement 10% mole  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et environ 6 à 12% mole d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la phase vitreuse. Par ailleurs, la composition trouvée pour P. A reste très proche de la valeur de l'eutectique du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (5% mole  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La présence de cette phase liquide à la température de palier isotherme pourrait donc avoir participé à la densification en fin de traitement thermique [163,183].

#### **IV.3.4. Conclusion**

Cette étude montre que la nature de la charge ajoutée au polymère a une influence non négligeable sur la synthèse et la densification de la mullite. Ainsi, par rapport à la nuance chargée uniquement en alumine, les nuances comportant de l'aluminium présentent un plus grand intérêt pour des applications composites.

En effet, d'une part le retrait est limité par l'oxydation de l'aluminium, et d'autre part, la formation d'alumines de transition, lors de cette réaction, favorise l'apparition de la mullite à plus basse température. Par ailleurs, ces nuances possèdent des pores plus petits que P. AO, notamment P. A. AO, ce qui peut favoriser de meilleures propriétés mécaniques, et ce d'autant plus que nos matériaux présentent peu de phases vitreuses aux noeuds triples et/ou aux joints de grains.

Enfin, outre une taille de pore plus petite que P. A, la nuance P. A. AO paraît mieux densifiée (~22% de porosité) à l'issue du traitement thermique avec un retrait de frittage qui reste sensiblement le même. De ce fait, cette nuance apparaît comme le meilleur compromis pour la réalisation de matrices oxyde.

---

## CONCLUSION

L'objet de notre recherche était d'explorer les possibilités de réaliser des monolithes d'alumine et de mullite par frittage-réaction de mélanges de poudres métalliques et céramiques. Fondée sur l'oxydation contrôlée de la poudre métallique, cette méthode permet de minimiser le retrait de frittage en le compensant en partie par l'expansion volumique liée à la transformation du métal en oxyde. Dans le cadre de l'élaboration de composites tout oxyde, ce type de procédé revêt un grand intérêt pour limiter les risques de fissuration de la matrice lors de la densification tout en diminuant le nombre d'étapes d'élaboration, ce qui est favorable à l'abaissement des coûts de fabrication.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'alumine par frittage-réaction de mélanges de poudres d'aluminium et d'alumine (mélange RBAO).

Afin de nous rapprocher au mieux des caractéristiques d'une matrice obtenue par infiltration de poudres dans une préforme fibreuse, nous nous sommes placés dans le cas de monolithes présentant un taux de porosité compris entre 45 et 55%. Dans ces conditions, nous avons montré que le taux d'aluminium dans le mélange ne devait pas dépasser 40% en volume, afin d'éviter la sudation de l'aluminium lors de la réaction d'oxydation en phase liquide et empêcher par ailleurs la fissuration du matériau synthétisé. En comparant les cinétiques de frittage de mélanges à 40% en volume d'aluminium et 60% d'alumine dopée ou non à la magnésie, nous avons pu mettre en évidence l'influence bénéfique de cet ajout sur la densification de notre alumine synthétisée. Dès 1200°C, la magnésie (>500 ppm) favorise une densification plus rapide, et au delà de cette température, pour une densité donnée, cet ajout permet de diminuer de 50 à 75°C la température de frittage par rapport à la nuance sans magnésie. En revanche, comparativement à l'alumine commerciale utilisée dans nos mélanges, les nuances RBAO présentent des cinétiques de frittage plus lentes mais aussi des énergies d'activation de frittage plus élevées. Nous avons pu corréliser ces dernières à la présence, entre autres, de fer et de silicium provenant de l'aluminium utilisé. Par ailleurs, le développement d'une microstructure de type vermiculaire, liée à la formation d'une alumine- $\gamma$  transitoire lors de l'oxydation de l'aluminium, est vraisemblablement à l'origine de la difficulté à densifier convenablement nos aluminés ainsi synthétisés.

En considérant un retrait nul et en se limitant à un traitement thermique à 1300°C, le taux final de porosité a pu être réduit de 3,5 points pour la nuance dopée, malgré la faible densité des crus. Cette amélioration sensible par rapport à une alumine classique, s'accompagne par ailleurs d'une forte augmentation des propriétés mécaniques, ce qui justifie l'application de ce procédé à la réalisation de composites oxyde/oxyde.

Des essais d'élaboration de composites mullite (nextel 720)/alumine, par infiltration de mélanges de poudres Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40/60 % vol) dans des préformes à architecture 3D, sont actuellement en cours de réalisation. Les premiers résultats semblent indiquer qu'il est difficile de dépasser une densité de matrice en cru d'environ 36% de la densité du mélange. Cette difficulté à infiltrer les poudres ne réside pas dans leur granulométrie puisque des mélanges de poudres broyés 24 heures et de diamètre médian égal à 0,3 μm n'ont pas donné de meilleurs résultats. En revanche, il est possible que cette mauvaise infiltration provienne d'une stabilité trop faible de la barbotine. La forte différence de densité des deux poudres utilisées (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ρ = 3,98; Al, ρ = 2,54) peut être à l'origine de cette instabilité de la suspension dans le temps. Il sera donc nécessaire de porter nos efforts vers l'étude approfondie de la stabilité de la suspension. Pour cela nous pouvons essayer, par exemple, de réaliser des infiltrations avec des solvants de densité plus élevées que le propanol-2, afin de limiter les effets de sédimentation liés à la différence de densité des poudres.

Nous avons consacré la deuxième partie de notre travail à la synthèse de la mullite.

Dans un premier temps nous avons cherché à appliquer le procédé précédent à des mélanges de poudres silicium/alumine. En se plaçant dans les mêmes conditions initiales que précédemment, à savoir une densité en cru de 50-55% de la densité du mélange, nous avons montré qu'il était possible de réaliser en une seule étape des monolithes avec un taux de porosité réduit de 16 points après traitement thermique et présentant une variation dimensionnelle quasi nulle. Cette méthode d'élaboration de la mullite reste cependant inadaptée à la réalisation de composites: d'une part, l'ampleur de la dilatation (11% linéaire) qui accompagne la réaction d'oxydation du silicium risque

d'endommager le renfort fibreux; d'autre part, la température de transformation en mullite ( $>1500^{\circ}\text{C}$ ) est incompatible avec la thermostabilité des fibres oxyde actuelles.

Dans un deuxième temps, nous avons donc porté notre intérêt vers un procédé de synthèse de la mullite plus original, combinant les attraits du frittage-réaction et l'avantage de l'utilisation de polymères précurseurs de céramiques, au niveau de la mise en forme. Dans cette approche, le polymère de type polysiloxane est le précurseur de silice nécessaire à la réaction de mullitisation. L'alumine participant à la réaction est introduite, quant à elle, sous la forme, soit d'une charge d'alumine, soit d'aluminium, ou encore d'un mélange de type RBAO. L'intérêt de l'aluminium ou de la charge RBAO est de limiter le retrait lors de la densification. En effet, par rapport à un mélange polymère/alumine pour lequel le retrait linéaire de frittage se situe à  $-7,2\%$  après un traitement thermique à  $1550^{\circ}\text{C}$ , les mélanges polymère/aluminium et polymère/aluminium/alumine ne présentent respectivement que des retraits linéaires de  $-3\%$  et  $-3,6\%$ .

Par ailleurs, en étudiant par diffraction des rayons X, l'évolution des phases cristallines avec la température de traitement thermique, nous avons mis en évidence une diminution de la température de début de transformation en mullite, de l'ordre de  $150-200^{\circ}\text{C}$  dans le cas des nuances comportant de l'aluminium au départ. Cette différence de comportement est attribuée à la présence d'alumines de transition qui sont issues de l'oxydation de l'aluminium et qui réagissent directement avec la silice amorphe provenant de la pyrolyse du polymère. Par ailleurs, les observations réalisées par microscopie en transmission montrent que la présence d'alumines de transition, de structures proches de la mullite, favorise une transformation sans restructuration et aboutit à une microstructure finale exempte de défauts. Enfin, la faible quantité de phase vitreuse aux joints de grains et/ou aux noeuds triples ainsi que l'absence d'alumine résiduelle pour les deux nuances avec aluminium, accentuent l'intérêt porté à ces deux nuances. Par rapport au mélange polymère/aluminium, la plus grande homogénéité de la porosité et une plus grande densité finale rendent la nuance polymère/aluminium/alumine plus attractive.

Cette méthode d'élaboration reste cependant actuellement difficilement transposable à la réalisation de composites oxyde/oxyde, car la température de transformation totale en mullite est encore trop élevée ( $1550^{\circ}\text{C}$ ) vis à vis de la thermostabilité des fibres. Pour diminuer les températures de transformation, nous pouvons cependant envisager d'introduire des germes de mullite dans le mélange afin de

faciliter la nucléation, ou bien encore, utiliser une poudre d'alumine de granulométrie plus réduite afin de limiter les distances de diffusion, qui est un des facteurs contrôlant la cinétique de transformation. Des essais devront donc être entrepris dans ce sens.

Enfin, si pour l'heure une application directe de ce procédé à l'élaboration de composites n'est pas envisageable, des mesures en guide d'onde réalisées sur des échantillons polymère/aluminium/alumine, ont montré que la mullite synthétisée à partir de cette nuance présente une permittivité réelle moyenne  $\epsilon'$  de 5,17, cela en fait donc un candidat de choix pour une application en tant que radôme.

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. COLOMBAN, M. WEY, M. PARLIER, brevet français N°FR 93.14467, 1993.
- [2] P. COLOMBAN, M. MENET, E. MOUCHON, G. COURTEMANCHE, M. PARLIER, brevet français N°FR 91.01327, 1991.
- [3] N. CLAUSSEN, T. LE, S. WU, "Low-shrinkage reaction-bonded alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, pp. 29-35, 1989.
- [4] P. GREIL, "Active -filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, pp. 835-48, 1995.
- [5] K. M. PREWO, "Fiber-reinforced ceramics: new opportunities for composite materials," *Ceram. Bull.*, **68**, pp. 395-400, 1989.
- [6] G. LARNAC, "Elaboration d'une matrice pour composites céramique-céramique par la voie sol-gel", Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 1990.
- [7] M. HOLMQUIST, L. MOLLIEUX, O. SUDRE, A. G. RAZZELL, "Oxide/oxide ceramic matrix composites in gas turbine combustors," ASME, Stockholm, 1998.
- [8] E. MOUCHON, "Composites céramiques à matrice oxyde renforcée par des fibres longues tissées, à propriétés thermiques et électromagnétiques spécifiques: intérêt d'une voie d'élaboration sol-gel", Thèse de Doctorat, Université Paris 6, 1993.
- [9] D. ROUBY, "Les matériaux composites à fibres et matrices céramiques," 11<sup>ème</sup> Conférence Franco-Allemande sur les céramiques techniques, Aix-la-Chapelle, RFA, 1987.
- [10] A. R. BUNSELL, M. H. BERGER, N. HOCHET, "Structural and mechanical characterisation of some alumina and SiC fibers," *High-Temperature Ceramic Matrix Composite II*, pp. 85-84, 1995.
- [11] R. LUNDBERG, L. ECKERBOM, "Design and processing of all-oxide composites," *Ceram. Trans.*, **58**, pp. 95-104, 1995.
- [12] B. H. MUSSLER, M. W. SHAFER, "Preparation and properties of Mullite-Cordierite composites," *Ceram. Bull.*, **63**, pp. 705-714, 1984.
- [13] F. K. KO, "Preform fiber architecture for ceramic matrix composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, pp. 401-414, 1989.
- [14] J. R. STRIFE, J. J. BRENNAN, K. M. PREWO, "Status of continuous fiber-reinforced ceramic matrix composite processing technology," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**, pp. 871-919, 1990.
- [15] J. JAMET, D. DEMANGE, J. LOUBEAU, . (Brevet Français, 1983).
- [16] M. WEY, "Utilisation de polymères inorganiques oxydes dans l'élaboration de composites à architecture 3D", Thèse de Doctorat, Université Paris VII, 1993.
- [17] S. LANDAIS, "Elaboration de composites et de leur protection par la voie polymère", Mémoire CNAM, 1994.
- [18] J. F. JUSTIN, "Composites SiC/SiC pour bords d'attaque discrets d'aéronefs", Mémoire CNAM, 1997.
- [19] J. JAMET, L. ANQUEZ, M. PARLIER, M. H. RITTI, P. PERES, L. GRATEAU, "Relations entre microstructure et rupture," *Aéronautique et Astronautique*, **123**, pp. 128-142, 1987.
- [20] P. COLOMBAN, "Gel technology in ceramics, glass ceramics and ceramic-ceramic composites," *Ceram. Int.*, **15**, pp. 23-50, 1989.
- [21] A. C. PIERRE, in "Introduction aux procédés sol-gel", Ed. Septima, Paris, 1992.
- [22] D. P. STINTON, T. M. BESMANN, R. A. LOWDEN, "Advanced ceramics by chemical vapour deposition techniques," *Ceram. Bull.*, **67**, 1988.
- [23] W. KRENKEL, "CMC design consequences," (non publié).
- [24] M. S. NEWKIRK, A. W. URQUHART, H. R. ZWICKER, E. BREVAL, "Formation of LANXIDE<sup>TM</sup> ceramic composite materials," *J. Mater. Res.*, **1**, pp. 81-89, 1986.
- [25] M. S. NEWKIRK, H. D. LESHNER, D. R. WHITE, C. R. KENNEDY, A. W. URQUHART, T. D. CLAAR, "Ceramic matrix composites: matrix formation by the directed oxidation of molten metals," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**, pp. 879-, 1987.

- [26] M. K. AGHAJANIAN, N. H. MACMAILLAN, C. R. KENNEDY, S. J. LUSZCZ, R. ROY, "Properties and microstructures of LANXIDE<sup>TM</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al ceramic composite materials," *J. Mater. Sci.*, **24**, pp. 658-670, 1989.
- [27] S. ANTOLIN, A. S. NAGELBERG, D. K. CREBER, "Formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/metal composites by the directed oxidation of molten aluminum-magnesium-silicon alloys: Part I, microstructural development," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, pp. 447-454, 1992.
- [28] O. SALAS, H. NI, V. JAYARAM, K. C. VLACH, C. G. LEVI, R. MEHRABIAN, "Nucleation and growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/metal composites by oxidation of aluminum alloys," *J. Mater. Res.*, **6**, pp. 1964-1981, 1991.
- [29] A. S. NAGELBERG, "Growth kinetics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/metal composites from a complex aluminum alloy," *Solid State Ionics*, **32-33**, pp. 783-788, 1989.
- [30] A. S. NAGELBERG, S. ANTOLIN, A. W. URQUHART, "Formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/metal composites by the directed oxidation of molten aluminum-magnesium-silicon alloys: Part II, growth kinetics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, pp. 447-454, 1992.
- [31] A. W. URQUHART, "Novel reinforced ceramics and metals: a review of Lanxide's technologies," *Mater. Sci. Eng.*, **A144**, pp. 75-82, 1991.
- [32] A. W. URQUHART, "Molten metals sire MMCs, CMCs," *Advanced Materials and Processes*, **7**, pp. 25-29, 1991.
- [33] H. VENUGOPALAN, T. DEBROY, "Growth stage kinetics in the synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al composites by directed oxidation of Al-Mg and Al-Mg-Si alloys," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, pp. 1351-1363, 1996.
- [34] H. VENUGOPALAN, T. DEBROY, "Metal distribution in alumina/aluminium composites synthesized by directed metal oxidation," *J. Mater. Sci.*, **31**, pp. 5101-5108, 1996.
- [35] H. VENUGOPALAN, K. TANKALA, T. DEBROY, "Probing the initial stage of synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al composites by directed oxidation of Al-Mg alloys," *Metall. Mater. Trans.*, **27B**, pp. 43-50, 1996.
- [36] M. SINDEL, N. A. TRAVITZKY, N. CLAUSSEN, "Influence of magnesium-aluminium spinel on the directed oxidation of molten aluminium alloys," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, pp. 2615-2618, 1990.
- [37] M. SINDEL, N. CLAUSSEN, "Growth and microstructural development of melt-oxidation derived Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-base composites," *Br. Ceram. Proc.*, **45**, pp. 205-210, 1990.
- [38] E. MANOR, H. NI, G. C. LEVI, "Microstructure evolution of SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-alloy composites produced by melt oxidation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, pp. 1777-1787, 1993.
- [39] A. S. FAREED, G. H. SCHIROKY, "Microstructure and properties of NEXTEL<sup>TM</sup> 610 fiber reinforced ceramic and metal matrix composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15**, pp. 344-352, 1994.
- [40] M. GUERMAZI, R. A. L. DREW, "Microstructural evolution of silicon carbide/ aluminum oxide composites processed by melt oxidation," *J. Mater. Sci.*, **33**, pp. 5081-5093, 1998.
- [41] M. S. NEWKIRK, H. D. LESHAR, D. R. WHITE, C. R. KENNEDY, A. W. URQUHART, T. D. CLAAR, "Preparation of LANXIDE<sup>TM</sup> ceramic matrix composites: matrix formation by directed oxidation of molten metals," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**, pp. 879-885, 1987.
- [42] K. C. VLACH, O. SALAS, H. NI, V. JAYARAM, C. G. LEVI, R. MEHRABIAN, "A thermogravimetric study of the oxidative growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al composites," *J. Mater. Res.*, **6**, pp. 1982-1995, 1991.
- [43] A. S. FAREED, B. SONUPARLAK, C. T. LEE, A. J. FORTINI, G. H. SCHIROKY, "Mechanical properties of 2D Nicalon<sup>TM</sup> fiber reinforced Lanxide<sup>TM</sup> aluminum oxide and aluminum nitride matrix composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**, pp. 782-794, 1990.
- [44] "Caractérisation de matériaux SiC/Alumine élaborés par le procédé DIMOX", rapport DGA, RE S-97/4206000, 1998.
- [45] J. S. HAGGERTY, Y.-M. CHIANG, "Reaction-based processing methods for ceramics and composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**, pp. 757-781, 1990.
- [46] M. E. WASHBURN, W. S. COBLENZ, "Reaction-formed ceramics," *Ceram. Bull.*, **67**, pp. 356-363, 1988.

- [47] A. MOULSON, "Review: reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties," *J. Mater. Sci.*, **14**, pp. 1017-1051, 1979.
- [48] B. DERBY, "Reaction bonding of ceramics by gas-metal reactions," *Ceram. Trans.*, **51**, pp. 217-224, 1995.
- [49] N. CLAUSSEN, N. A. TRAVITZKY, S. WU, "Tailoring of reaction-bonded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RBAO) ceramics," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**, pp. 806-820, 1990.
- [50] N. CLAUSSEN, "Processing, reaction mechanisms and properties of oxidation-formed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-matrix composites," *Journal de Physique IV*, **3**, pp. 1327-1334, 1993.
- [51] N. CLAUSSEN, S. WU, D. HOLZ, "Reaction bonding of aluminum oxide (RBAO) composites: processing, reaction mechanisms and properties," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14**, pp. 97-109, 1994.
- [52] D. HOLZ, S. WU, S. SCHEPPOKAT, N. CLAUSSEN, "Effect of processing parameters on phase and microstructure evolution in RBAO ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, pp. 2509-2517, 1994.
- [53] D. HOLZ, N. CLAUSEN, "Reaction bonded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RBAO) and related technology," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **16**, pp. 252-258, 1995.
- [54] S. WU, D. HOLZ, N. CLAUSSEN, "Mechanisms and kinetics of reaction-bonded aluminum oxide ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, pp. 970-80, 1993.
- [55] S. WU, N. CLAUSSEN, "Net-shape forming of RBAO composites," *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **14A**, pp. 633-637, 1993.
- [56] N. CLAUSSEN, R. JANSSEN, D. HOLZ, "Reaction bonding of aluminum oxide," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **103**, pp. 749-758, 1995.
- [57] J. LUYTEN, J. COOYMANS, P. DIELS, J. SLEURS, "The effect of powder conditioning on the synthesis of RBAO," *Silicates Industriels*, **7-8**, pp. 91-94, 1992.
- [58] M. J. WATSON, H. M. CHAN, M. P. HARMER, H. S. CARAM, "Effects of milling liquid on the reaction-bonded aluminum oxide process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, pp. 2053-2060, 1998.
- [59] L. KOWALSKI, B. M. KOREVAAR, J. DUSZCZYK, "Some new aspects of the theory of oxidation and degassing of aluminium-based alloy powders," *J. Mat. Sci.*, **27**, pp. 2770-2780, 1992.
- [60] K. THOMAS, M. W. ROBERTS, "Direct observation in the electron microscope of oxide layers on aluminum," *J. Appl. Phys.*, **32**, pp. 70-75, 1961.
- [61] K. SHINOHARA, T. SEO, H. KYOGOKU, "Transmission electron microscopy studies on oxidation of aluminium," *Z. Metallkd.*, **73**, pp. 774-780, 1982.
- [62] J. PLEWA, A. KOLNY, "Investigation of the kinetics of aluminium foil oxidation," *Metal. Odlew.*, **11**, pp. 155-164, 1985.
- [63] A. F. BECK, M. A. HEINE, E. J. CAULE, M. J. PRYOR, "The kinetics of the oxydation of Al in oxygen at high temperature," *Corrosion Science*, **7**, pp. 1-22, 1967.
- [64] W. THIELE (Von), "Die oxydation von aluminium und aluminiumlegierungs-smelzen," *aluminium*, **38**, pp. 707-715 et 780-786, 1962.
- [65] V. G. SHEVCHENKO, V. I. KONONENKO, I. N. LATOSSH, M. A. BULATOV, "influence of the degree of dispersion on the kinetics of oxidationof aluminum," *Soviet powder metallurgy and metal ceramics*, **30**, pp. 422-424, 1991.
- [66] W. D. KINGERY, H. K. BOWEN, D. R. ULHMAN, in "Introduction to ceramics," Ed. Wiley-Interscience, 1976.
- [67] H. E. EVANS, "Stress effects in high temperature oxidation of metals," *Int. Mat. Rev.*, **40**, pp. 1-40, 1995.
- [68] T. LEBEAU, J. O. STROM-OLSEN, J. E. GRUZLESKI, R. A. L. DREW, "Aluminum alloy/Alumina based ceramic interactions," *Mat. Char.*, **35**, pp. 11-22, 1995.
- [69] D. A. WEIRAUCH, "A reappraisal of wetting in the system Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from 750-1000°C," *Mat. Sci. Res.*, **21**, pp. 329-339, 1986.

- [70] N. CLAUSSEN, S. WU, "Processing and properties of reaction-bonded  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (RBAO) and mullite ceramics," *Ceramic powder science IV*, pp. 631-646, 1991.
- [71] D. HOLZ, M. ROGER, R. JANSSEN, N. CLAUSSEN, "Mechanical properties of reaction-bonded  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15**, pp. 651-658, 1994.
- [72] D. E. GARCIA, J. WENDORFF, R. JANSSEN, N. CLAUSSEN, "Formation of needle-like grains in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15**, pp. 669-676, 1994.
- [73] J. LUYTEN, J. COOYMANS, C. SMOLDERS, S. VERCAUTEREN, E. F. VANSANT, R. LEYSEN, "Shaping of multilayer ceramic membranes by dip coating," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, pp. 273-279, 1997.
- [74] J. LUYTEN, J. COOYMANS, P. DIELS, J. SLEURS, "RBAO-used as part of membrane configuration", Third Euro-ceramics, 1993.
- [75] S. SCHEPPOKAT, N. CLAUSSEN, R. HANNINK, "RBAO composites containing TiN and TiN/TiC," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, pp. 919-927, 1996.
- [76] A. G. GESING, G. BURGER, E. LUCE, N. CLAUSSEN, S. WU, N. A. TRAVITZKY, "Preparation and characterization of reaction-bonded aluminum oxide (RBAO) matrix SiC particulate filler composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**, pp. 821-841, 1990.
- [77] D. PRODANOVIC, B. ZIVANOVIC, M. STAMATOVIC, "Addition of aluminium and silicon powder in corundum ceramics," *interceram*, **39**, pp. 31-34, 1990.
- [78] S. LATHABAI, D. G. HAY, F. WAGNER, N. CLAUSSEN, "Reaction-bonded mullite/zirconia composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, pp. 248-256, 1996.
- [79] D. HOLZ, S. PAGEL, C. BOWEN, S. WU, N. CLAUSSEN, "Fabrication of low-to-zero shrinkage reaction-bonded mullite composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, pp. 255-260, 1996.
- [80] S. WU, N. CLAUSSEN, "Fabrication and properties of low-shrinkage reaction-bonded mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, pp. 2460-63, 1991.
- [81] S. WU, N. CLAUSSEN, "Reaction bonding and mechanical properties of mullite/silicon carbide composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, pp. 2898-2904, 1994.
- [82] S. WU, H. M. CHAN, M. P. HARMER, "Reaction-forming of mullite ceramics using an aqueous milling medium," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, pp. 1579-82, 1997.
- [83] S. H. YOKOTA, "Oxidation behavior in reaction-bonded aluminum-silicon alloy/alumina powder compacts", Master of Science, University of California, Berkeley, 1992.
- [84] S. H. YOKOTA, L. C. DE JONGHE, M. N. RAHAMAN, "Oxidation behaviour of reaction-bonded alumina compacts using an  $\text{Al}_{88}\text{Si}_{12}$  alloy precursor," *J. Mater. Sci.*, **29**, pp. 4177-4183, 1994.
- [85] J. BRANDT, R. LUNDBERG, "Synthesis of mullite materials by oxidation of metal alloy powder compacts," Third Euro-Ceramics, 1993.
- [86] J. LUYTEN, H. WEYTEN, J. COOYMANS, R. LEYSEN, "Gas separative silica membranes on reaction bonded  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supports," ESF-Workshop-membranes reactors, Oslo, 1997.
- [87] J. LUYTEN, H. WEYTEN, A. BUENKENHOUDT, R. LEYSEN, "Multilayer ceramic membranes for gas separation," Euromat 97, Maastricht, 1997.
- [88] J. LUYTEN, S. VERCAUTEREN, H. WEYTEN, E. VANSANT, R. LEYSEN, "Synthesis of multilayer ceramic membranes," 7th World Filtration Congress, Budapest, 1996.
- [89] I. A. ASKAY, D. M. DABBS, M. SARIKAYA, "Mullite for structural, electronic and optical applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, pp. 2343-2358, 1991.
- [90] S. J. LEE, W. M. KRIVEN, H. M. KIM, "Shrinkage-free, alumina-glass dental composites via aluminum oxidation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, pp. 2141-2147, 1997.
- [91] A. KRISTOFFERSON, A. WARREN, J. BRANDT, R. LUNDBERG, "Reaction Bonded Oxide Composites," HT-CMC1, Bordeaux, 1993.
- [92] R. JANSSEN, J. WENDORFF, N. CLAUSSEN, "Fiber reinforcement of reaction bonded oxide ceramics," *Ceram. Trans.*, **58**, pp. 167-173, 1995.

- [93] J. WENDORFF, D. E. GARCIA, R. JANSSEN, N. CLAUSSEN, "Sapphire-fiber reinforced RBAO," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15**, pp. 364-370, 1994.
- [94] J. BRANDT, R. LUNDBERG, "Processing of mullite-based long fibre composites via slurry routes and by oxidation of an Al-Si alloy powder," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, pp. 261-267, 1996.
- [95] B. SARUHAN, W. LUXEM, H. SCHNEIDER, "Preliminary results on a novel fabrication route for  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal monofilament reinforced reaction-bonded mullite (RBM)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, pp. 269-273, 1996.
- [96] Rapport ONERA, 81/3548MY, 1997.
- [97] K. J. WYNNE, R. W. RICE, "Ceramics via polymer pyrolysis," *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **14**, pp. 297-334, 1984.
- [98] R. R. WILLS, R. A. MARKLE, S. P. MUKHERJEE, "Siloxanes, silanes, and silazanes in the preparation of ceramics and glasses," *Ceram. Bull.*, **62**, pp. 904-911, 1983.
- [99] M. PEUCKERT, T. VAAHS, M. BRUCK, "Ceramic from organometallic polymers," *Adv. Mater.*, **2**, pp. 398-404, 1990.
- [100] D. SEYFERTH, G. WISEMAN, J. M. SCHWARK, Y. F. YU, C. A. POUTASSE, "Organosilicon polymers as precursors for silicon-containing ceramics," *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **360**, pp. 143-155, 1987.
- [101] R. W. RICE, "Ceramics from polymer pyrolysis, opportunities and needs-A materials perspective," *Ceram. Bull.*, **62**, pp. 889-892, 1983.
- [102] S. YAJIMA, J. HAYASHI, M. OMORI, K. OKAMURA, "Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength," *Nature*, **261**, 1976.
- [103] H. J. KLEEBE, D. SUTTOR, H. MULLER, G. ZIEGLER, "Decomposition-crystallization of polymer-derived Si-C-N ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, pp. 2971-2977, 1998.
- [104] D. SEYFERTH, T. G. WOOD, H. J. TRACY, J. L. ROBISON, "Near-stoichiometric silicon carbide from an economical polysilane precursor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, pp. 1300-1302, 1992.
- [105] P. GREIL, M. SEIBOLD, "Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication," *J. Mater. Sci.*, **27**, pp. 1053-1060, 1992.
- [106] J. JAMET, J. R. SPANN, R. W. RICE, D. LEWIS, W. S. COBLENTZ, "Ceramic-fiber composite processing via polymer-filler matrices," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **5**, pp. 677-694, 1984.
- [107] R. OSTERTAG, U. TRADBANT, "Fibre-reinforced ceramic components by filament winding for intermediate temperature applications," *Proc. Intern. Symp. "Advanced materials for lightweight structures"*, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 1992.
- [108] T. HAUG, R. OSTERTAG, H. KNABE, U. ERMAN, J. WOLTERS DORF, "Processing and mechanical properties of CMCs by the infiltration and pyrolysis of Si-polymers," 6th European Conference on Composite Materials HT-CMC1, Bordeaux, France, 1993.
- [109] T. HAUG, W. SCHAFFER, "Fiber reinforced matrices based on oxides," 9th Int. Con. Compos. Mater., Zaragoza, Spain, 1993.
- [110] F. I. HURWITZ, P. J. HEIMANN, J. Z. GYEKENYESI, J. MASNOVI, X. Y. BU, "Polymeric routes to silicon carbide and silicon oxycarbide CMC," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12**, pp. 1292-1303, 1991.
- [111] K. B. SCHWARTZ, D. J. ROWCLIFFE, "Modelling density contributions in preceramic polymer/ceramic powder systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, pp. C106-C108, 1986.
- [112] F. F. LANGE, "Sinterability of agglomerated powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, pp. 83-89, 1984.
- [113] D. SUTTOR, T. ERNY, P. GREIL, "Fibre reinforced CMC with polymer/filler derived matrix," *Ceram. Trans.*, **51**, pp. 211-215, 1995.
- [114] P. GREIL, M. SEIBOLD, "Active filler controlled pyrolysis (AFCOP) -A novel fabrication route to ceramic composite materials," *Ceram. Trans.*, **19**, pp. 43-49, 1991.
- [115] P. GREIL, M. SEIBOLD, T. ERNY, "Microcrystalline ceramic composites by active filler controlled reaction pyrolysis of polymers," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **274**, pp. 155-166, 1992.

- [116] A. LIGHTFOOT, J. S. HAGGERTY, W. E. RHINE, "Ceramic matrices and monoliths synthesized from a combination of reactive polymers, fillers and atmospheres," 19th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics, Cocoa Beach, FL, 1995.
- [117] S. WALTER, D. SUTTOR, T. ERNY, B. HAHN, P. GREIL, "Injection moulding of polysiloxane/filler mixtures for oxycarbide ceramic composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, pp. 387-393, 1996.
- [118] P. GREIL, "Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, pp. 1905-1914, 1998.
- [119] T. ERNY, M. SEIBOLD, O. JARCHOW, P. GREIL, "Microstructure development of oxycarbide composites during active-filler-controlled polymer pyrolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, pp. 207-213, 1993.
- [120] M. SEIBOLD, P. GREIL, "Thermodynamics and microstructural development of ceramic composite formation by active filler-controlled pyrolysis (AFCOP)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **11**, pp. 105-113, 1993.
- [121] D. SUTTOR, T. ERNY, P. GREIL, H. GOEDECKE, T. HAUG, "Fiber-reinforced ceramic-matrix composites with a polysiloxane/boron derived-matrix," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, pp. 1831-1840, 1997.
- [122] P. GREIL, Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics, ECERS V, Versailles, France, 1997.
- [123] M. J. VILT, P. BUHLER, "On the phase composition of polymethylsiloxane derived ceramics," *J. Mater. Sci.*, **33**, pp. 5441-5444, 1998.
- [124] P. D. D. RODRIGO, P. BOCH, "High purity mullite ceramics by reaction-sintering," *Int. J. High. Tech. Ceram.*, **1**, pp. 3-30, 1985.
- [125] D. SUTTOR, H. J. KLEEBE, G. ZIEGLER, "Synthetic low-shrinkage oxide-matrices from filled polymeric siloxanes," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **17**, pp. 27-35, 1997.
- [126] D. SUTTOR, H. J. KLEEBE, G. ZIEGLER, "Formation of mullite from filled siloxanes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, pp. 2541-48, 1997.
- [127] O. SUDRE, "Etat de l'art sur les composites à matrice céramique," Rapport ONERA, CR 1/7300 DMSC/N, 1998.
- [128] F. F. LANGE, D. C. C. LAM, O. SUDRE, "Powder processing of ceramic matrix composites," *Mat. Sci. Eng.*, **A144**, pp. 143-152, 1991.
- [129] O. SUDRE, G. BAO, B. FAN, F. F. LANGE, A. G. EVANS, "Effect of inclusions on densification:II, numerical model," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, pp. 525-531, 1992.
- [130] T. A. RING, in "Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis", Academic Press, 1996.
- [131] B. V. DERJAGUIN, L. D. LANDAU, "Theory of stability of highly charged lyophobic sols and adhesion of highly charged particles in solutions of electrolytes," *Acta Physicichim. URSS*, **14**, pp. 633-652, 1941.
- [132] J. W. VERWEY, J. T. G. OVERBEEK, in "Theory of stability of lyophobic colloids", Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1948.
- [133] D. BORTZMEYER, in "Ceramic processing", Chapman et Hall, pp.102-146, 1995.
- [134] S. P. GAUS, H. M. CHAN, M. P. HARMER, C. H. S., "Temperature runaway and scale-up of the reaction bonding of aluminum oxide," *Ceram. Trans.*, **79**, pp. 239-246, 1996.
- [135] S. P. GAUS, H. M. CHAN, M. P. HARMER, C. H. S., "Macroscopic modelling of the reaction bonding of aluminum oxide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, pp. 971-975, 1997.
- [136] S. P. GAUS, M. P. HARMER, H. M. CHAN, H. S. CARAM, "Controlled firing of reaction-bonded aluminum oxide (RBAO) ceramics: Part I, continuum-model predictions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, pp. 897-908, 1999.
- [137] S. P. GAUS, P. M. SHEEDY, H. S. CARAM, H. M. CHAN, M. P. HARMER, "Controlled firing of reaction-bonded aluminum oxide (RBAO) ceramics: Part II, experimental results," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, pp. 909-915, 1999.
- [138] R. L. COBLE, "Sintering of crystalline solids- II. Experimental test of diffusion models in porous compacts," *J. Appl. Phys.*, **32**, pp. 793-799, 1961.

- [139] S. J. BENNISSON, M. P. HARMER, "A history of the role of MgO in the sintering of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Ceram. Trans.*, **7**, pp. 13-49, 1990.
- [140] J. G. J. PEELAN, "Influence of MgO on the evolution on the microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Mater. Sci. Res.*, **10**, 1975.
- [141] F. W. DYNYS, J. W. HALLORAN, "Alpha alumina formation in alun-derived gamma alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, pp. 442-448, 1982.
- [142] S. J. WU, L. C. DE JONGHE, M. N. RAHAMAN, "Sintering of nanophase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, pp. 2207-2211, 1996.
- [143] P. BOWEN, C. CARRY, H. HOFMANN, C. LEGROS, "Phase transformation and sintering of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> effects of powder characteristics and dopants (Mg or Y)," ECERS V, Versailles, France, 1997.
- [144] C. LEGROS, C. CARRY, P. BOWEN, H. HOFMANN, "Sintering of a transition alumina: effects of phase transformation, powder characteristics and thermal cycle," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, pp. 1967-1978, 1999.
- [145] G. CIZERON, R. DESSIEUX, G. BARREAU, "Processus fondamentaux du frittage en phase solide," *Ann. Chim*, **9**, pp. 315, 1974.
- [146] M. P. HARMER, R. J. BROOK, "The effect of MgO additions on the kinetics of hot pressing in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Mater. Sci.*, **15**, pp. 3017-3024, 1980.
- [147] I. J. Mc COLM, N. J. CLARK, in "Forming, Shaping and working of high performance ceramics," Ed. Blackie and Son Ltd, London.
- [148] J. WANG, R. RAJ, "Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, pp. 1172-1175, 1990.
- [149] J. G. J. PEELAN, "Influence of MgO on the evolution of the microstructure of alumina," *Mat. Sci. Res.*, **10**, pp. 443-453, 1975.
- [150] L. A. XUE, I. W. CHEN, "Superplastic alumina at temperatures below 1300°C using charge-compensating dopants," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, pp. 233-238, 1996.
- [151] M. DAUZAT, M. PIJOLAT, M. SOUSTELLE, "Influence de cations sur les transformations successives  $\gamma$  -  $\delta$  -  $\theta$  -  $\alpha$  de l'alumine," *Journal de chimie physique*, **85**, pp. 866-869, 1988.
- [152] J. LUYTEN, J. COOYMANS, R. LEYSEN, "Shaping of a RBAO-membrane support," *Euro Ceramics V, Key Engineering Materials*, **3**, pp. 1691-1694, 1997.
- [153] D. GUPTA, "Influence of solute segregation on grain-boundary energy and self diffusion," *Metall. Trans. A*, **8A**, pp. 1431-1438, 1977.
- [154] S. ARAMAKI, R. ROY, "Revised equilibrium diagram for the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, pp. 229-242, 1962.
- [155] I. A. ASKAY, J. A. PASK, "Stable and metastable phase equilibria in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, pp. 507-512, 1975.
- [156] J. A. PASK, A. P. TOMSIA, "Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, pp. 2367-2373, 1991.
- [157] S. SUNDARESAN, I. A. ASKAY, "Mullitization of diphasic aluminosilicate gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, pp. 2388-92, 1991.
- [158] S. S. SUEYOSHI, C. A. C. SOTO, "Fine pure mullite powder by homogeneous precipitation," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, pp. 1145-1152, 1998.
- [159] P. MECHNICH, H. SCHNEIDER, M. SCHMUCKER, B. SARUHAN, "Accelerated reaction bonding of mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, pp. 1931-37, 1998.
- [160] J. E. ANTILL, J. B. WARBURTON, "Oxidation of silicon and silicon carbide in gaseous atmospheres at 1000-1300°C," AGARD Conf. Proc., 1970.
- [161] K. MOTZFELD, "On the rates of oxidation of silicon and of silicon carbide in oxygen, and correlation with permeability of silica glass," *Acta. Chem. Scand.*, **18**, pp. 1596-1606, 1964.

- [162] N. F. MOTT, "Oxidation of silicon," *Philosophical Magazine A*, **45**, pp. 323-330, 1982.
- [163] B. SARUHAN, W. ALBERS, H. SCHNEIDER, W. A. KAYSSER, "Reaction and sintering mechanisms of mullite in the systems cristobalite/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and amorphous  $\text{SiO}_2$ / $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, pp. 1075-1081, 1996.
- [164] Y. NURISHI, J. A. PASK, "Sintering of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /amorphous silica compact," *Ceram. Int.*, **8**, pp. 57-59, 1982.
- [165] A. P. S. RANA, O. AIKO, J. A. PASK, "Sintering of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /quartz, and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /cristobalite related to mullite formation," *Ceram. Int.*, **8**, pp. 151-153, 1982.
- [166] "Etude générale des composites à matrice céramique", Rapport ONERA, 24/3548M, 1988.
- [167] D. LI, S. T. HWANG, "Pyrolysis kinetics of highly crosslinked polymethylsiloxane by TGA," *J. Appl. Poly. Sci.*, **44**, pp. 1979-1987, 1992.
- [168] T. H. THOMAS, T. C. KENDRICK, "Thermal analysis of poly(dimethylsiloxanes). I: Thermal degradation in controlled atmospheres," *J. Poly.Sci.*, **A2**, pp. 537-549, 1969.
- [169] J.-M. POUCHOL, . (1994).
- [170] "Bond lengths and angles of chemical compounds and Strengths of chemical bonds", in Handbook of Chemistry and Physics, 46th ed., Chemical Rubber Co., Cleveland, 1966.
- [171] Y. SAITO, T. TAKEI, S. HAYASHI, A. YAUMORI, K. OKADA, "Effects of amorphous and crystalline  $\text{SiO}_2$  additives on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase transitions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, pp. 2197-2200, 1998.
- [172] F. KARA, J. A. LITTLE, "Sintering behavior of precursors of mullite powders and resultant microstructures," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, pp. 627-635, 1996.
- [173] K. OKADA, "Formation process of mullite," *Ceram. Trans.*, **6**, pp. 375-387, 1990.
- [174] M. D. SACKS, N. BOZKURT, G. W. SCHEIFFELE, "Fabrication of mullite and mullite-matrix composites by transient viscous sintering of composite powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, pp. 2428-2437, 1991.
- [175] H. SCHNEIDER, B. SARUHAN, D. VOLL, L. MERWIN, A. SEBALD, "Mullite precursor phases," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **11**, pp. 87-94, 1993.
- [176] M. G. ISMAIL, Z. NAKAI, S. SOMIYA, "Microstructure and mechanical properties of mullite prepared by sol-gel method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, pp. C7-8, 1987.
- [177] J. A. PASK, X. W. ZHAG, A. P. TOMSIA, B. E. YOLDAS, "Effect of sol-gel mixing on mullite microstructure and phase equilibria in the  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, pp. 704-707, 1987.
- [178] H. J. KIEEBE, G. HILTZ, G. ZIEGLER, "Transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy characterization of glassphase in sol-gel derived mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, pp. 2592-2600, 1996.
- [179] H. SCHNEIDER, L. MERWIN, A. SEBALD, "Mullite formation from non-crystalline precursors," *J. Mater. Sci.*, **27**, pp. 805-812, 1992.
- [180] J. A. PASK, "Importance of starting materials on reactions and phase equilibria in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  system," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, pp. 101-108, 1996.
- [181] H. J. KLEEBE, G. HILTZ, G. ZIEGLER, "Stable versus metastable formation mechanism of mullite studied by transmission electron microscopy," Sixth Conference & Exhibition of the European Ceramic Society British Ceramic Proceeding, 1999.
- [182] E. TKALCEK, R. NASS, T. KRAJEWSKI, R. REIN, H. SCHMIDT, "Microstructure and mechanical properties of slip cast sol-gel derived mullite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, pp. 1089-1099, 1998.
- [183] B. SARUHAN, W. ALBERS, H. SCHNEIDER, "Improved densification and mullitization by seeding of reaction-sintered mullite with a sol-gel derived precursor," *J. Mater. Sci. Let.*, **12**, pp. 1812-1814, 1993.

