

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

Thèse N° []

Thèse
pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de surface

présentée et soutenue par

Sarah DENIEL

le 5 novembre 2010

**Elaboration et caractérisation de céramiques
texturées de mullite à partir de phyllosilicates**

Thèse dirigée par Philippe BLANCHART/ Nicolas TESSIER-DOYEN

JURY :

Rapporteurs

M. Daniel CHATEIGNER	Professeur	CRISMAT, Caen
M. Laurent GUILLAUMAT	Professeur	ENSAM, Angers

Examineurs

M ^{me} Christelle DUBLANCHE-TIXIER	Maître de Conférences	ENSIL, Limoges
M. David SMITH	Professeur	ENSCI, Limoges
M. Philippe BLANCHART	Maître de Conférences	ENSCI, Limoges
M. Nicolas TESSIER-DOYEN	Maître de Conférences	ENSCI, Limoges

Invité

M. Gilles GASGNIER	Ingénieur R&D	Imerys, Limoges
--------------------	---------------	-----------------

SOMMAIRE GENERAL

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre 1

Synthèse bibliographique sur les procédés permettant d'orienter la structure des matériaux céramiques

I. Procédés issus de la métallurgie	5
1. Forgeage à chaud.....	5
a. Principe.....	5
b. Exemples	5
2. Laminage.....	6
a. Principe.....	6
b. Exemples	6
3. Pressage	7
a. Principe.....	7
b. Exemples	8
4. Extrusion à chaud.....	9
a. Principe.....	9
b. Exemples	9
II. Procédés nécessitant l'application d'un champ	11
1. Champ magnétique intense	11
a. Principe.....	11
b. Exemples	13
2. Champ électrique : déposition électrophorétique	14
a. Principe.....	14
b. Exemples	15
III. Procédés par frittage	16
1. Frittage-forgeage	16
a. Principe.....	16
b. Exemples	16
2. Spark Plasma Sintering (SPS).....	17
a. Principe.....	17

b. Equipement.....	18
c. Exemples	19
3. Gradient de température	20
a. Principe.....	20
b. Exemples	20
c. Cas particulier : Chauffage par micro-ondes.....	21
IV. Procédés consistant à introduire des ajouts	22
1. OCAP (Oriented Consolidation of Anisotropic Particles).....	22
a. Principe.....	22
b. Exemples	22
2. TGG (Templated Grain Growth)	22
a. Définition.....	22
b. Etapes du procédé.....	23
c. Exemples	24
3. RTGG (Reactive Templated Grain Growth).....	25
a. Principe.....	25
b. Exemples	26
V. Procédés de fabrication de couches minces et épaisses.....	28
1. MLGG (screen-printing MultiLayer Grain Growth)	28
a. Principe.....	28
b. Exemples	29
2. Coulage en bande	29
a. Principe.....	29
b. Exemples	30
3. Dépôt sous vide	30
a. Principe.....	31
b. Exemples	32
4. Sol-gel	34
a. Principe.....	34
b. Exemples	35
VI. Références bibliographiques.....	36

Chapitre 2 : Les Phyllosilicates

I. Les phyllosilicates	46
1. Définition.....	46
2. Classification.....	46
II. Les minéraux kaolinite et muscovite	48
1. Kaolinite	48
a. Structure de la kaolinite.....	48
b. Morphologie	49
c. Kaolin BiP	49
2. Muscovite	50
a. Structure	50
b. Morphologie	51
c. Mica Blanc.....	52
III. La mullite.....	53
1. Formation.....	53
a. Réaction.....	53
b. Mécanismes de croissance de la mullite	55
2. Morphologie.....	55
3. Structure	56
IV. Références bibliographiques.....	58

Chapitre 3 : Techniques de caractérisation

I. Nanoindentation.....	60
1. Principe	60
2. Théorie.....	60
3. Conditions opératoires	62
a. Appareillage	62
b. Mode opératoire	63
II. Echographie ultrasonore en immersion.....	64
1. Principe	64
2. Méthodes expérimentales	65
a. Appareillage	65
b. Mode opératoire	66
III. Flexion biaxiale	67
1. Principe	67
2. Méthodes expérimentales	67
IV. Microscopie électronique à balayage (MEB)	68
V. Analyse quantitative de la texture (QTA) : Figures de pôles.....	69
1. Principe	69
2. Théorie.....	70
a. Figure de pôles	70
b. Fonction de Distribution des Orientations des cristallites (ODF)	71
c. Figure de pôles inverse	73
3. Différents types de texture.....	74
a. Texture planaire.....	74
b. Textures de fibre.....	74
c. Texture 3D.....	75
4. Méthodes expérimentales	75
a. Appareillage	75
b. Logiciel MAUD	76
VI. Références bibliographiques.....	78

Chapitre 4 : Texturation par centrifugation

I. Technique de centrifugation	79
1. Principe	79
2. Mode opératoire	81
II. Influence du cycle thermique	82
1. Température de frittage.....	82
a. Microstructure des matériaux frittés.....	82
b. Module d'Young mesuré par nanoindentation et par échographie ultrasonore	85
2. Rampe de température : cas du kaolin seul.....	89
a. Microstructure des matériaux frittés.....	89
b. Propriétés mécaniques.....	95
III. Influence des paramètres liés au procédé de fabrication.....	98
1. Teneur en kaolin.....	98
a. Microstructure des matériaux frittés.....	98
b. Propriétés mécaniques.....	99
2. Hauteur de suspension	100
a. Microstructure des matériaux frittés.....	101
b. Propriétés mécaniques.....	108
c. Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques.....	111
d. Conclusion.....	114
IV. Influence de l'ajout de mica	115
1. Quantité.....	115
a. Microstructure des matériaux frittés.....	115
b. Propriétés mécaniques.....	120
c. Conclusion.....	123
2. Rampe de température	123
a. Microstructure des matériaux frittés.....	123
b. Propriétés mécaniques.....	128
V. Discussion et conclusion intermédiaire	130
1. Synthèse des résultats.....	130
2. Corrélation microstructure-propriétés	133
VI. Références bibliographiques	136

Chapitre 5 : Texturation par coulage en bande

I. Mise en forme par coulage en bande	138
1. Principe	138
a. Solvant.....	139
b. Dispersant.....	139
c. Liant.....	140
d. Plastifiant.....	140
2. Mode opératoire	141
a. Produits utilisés	141
b. Cycle de fabrication	142
c. Modes de superposition des bandes	144
II. Influence des paramètres associés au coulage en bande	146
1. Microstructure des matériaux frittés	146
a. Porosité.....	146
b. Morphologie de la mullite	148
c. Analyse quantitative de la texture	149
2. Propriétés mécaniques	151
a. Module d'Young	151
b. Contrainte à la rupture.....	154
3. Discussion.....	157
a. Propriétés d'élasticité à l'échelle macroscopique.....	157
b. Propriétés d'élasticité à l'échelle microscopique	159
c. Organisation de la microstructure	162
III. Comparaison des propriétés des matériaux mis en forme par coulage en bande et par centrifugation	166
1. Microstructure des matériaux frittés	166
a. Porosité.....	166
b. Morphologie de la mullite	167
c. Analyse quantitative de la texture	168
2. Propriétés mécaniques	171
a. Module d'Young	171
b. Contrainte à la rupture.....	173
3. Discussion.....	174

IV. Références bibliographiques.....	180
Conclusion générale	182
ANNEXE 1 : Effet ISE (Indentation Size Effect).....	186
ANNEXE 2 : Calcul du module d'Young de la mullite	189
ANNEXE 3 : Ténacité obtenue à partir de la méthode d'indentation Vickers	190
ANNEXE 4 : Publication	194
Listes des figures et des tableaux	195

Introduction générale

Le kaolin est une roche appartenant au groupe des silicates et au sous-groupe des phyllosilicates (composés comportant du silicate d'aluminium). Il contient des minéraux argileux relativement communs, dominés par la kaolinite présente sous forme de plaquettes (Figure 1a) et dérivés essentiellement de l'altération du feldspath alcalin et des micas. Le kaolin est un minéral industriel utilisé seul comme charge inerte mais aussi en combinaison avec d'autres matières premières dans une vaste gamme d'applications. Les utilisations sont multiples puisqu'il peut être employé comme charge, matière première pour la céramique ou pigment. C'est également une matière première importante pour le couchage du papier, pour masquer les fibres de la pâte à papier, et pour la production de produits céramiques et réfractaires ainsi que pour les industries du ciment et des fibres de verre pour lesquelles il est utilisé comme additif.

Dans les céramiques, le kaolin se transforme en mullite (Figure 1b) et en verre lorsqu'il est cuit à des températures dépassant 1000°C. Il est utilisé dans les faïences, la vaisselle, les appareils sanitaires et les carrelages. Il procure la résistance et la plasticité nécessaires lors de la mise en forme de ces produits et réduit le degré de déformation pyroplastique lors de la cuisson. En plus de ses qualités de résistance et de plasticité, le kaolin est essentiel en vaisselle pour obtenir une blancheur élevée après la cuisson. Cette propriété provient de sa faible teneur en éléments colorants comme le fer et le titane. Le kaolin favorise aussi la translucidité de la porcelaine.

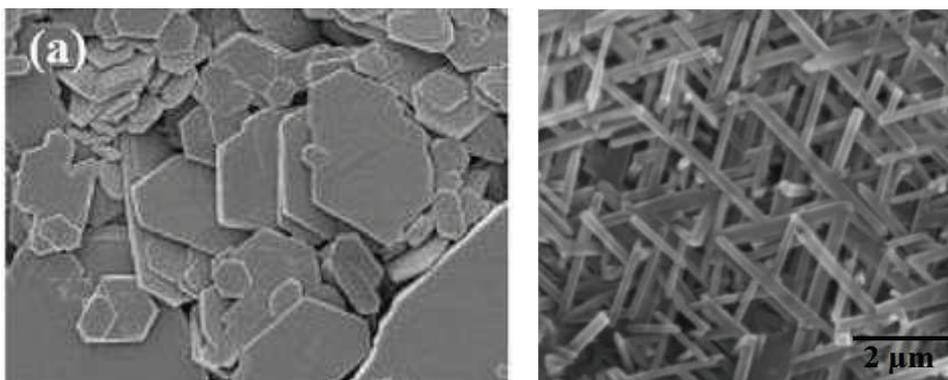


Figure 1 : (a) Feuillets de kaolinite et (b) cristaux de mullite

Le mica (Figure 2) est le nom attribué à une famille de minéraux du groupe des silicates et du sous-groupe des phyllosilicates, formé principalement de silicate d'aluminium et de potassium. Avec le quartz et le feldspath, il est l'un des constituants du granite.

Les micas sont classés en deux catégories bien distinctes :

- les micas blancs dioctaédriques qui sont des silicates riches en aluminium et en potassium. Le mica blanc le plus abondant est la muscovite ;
- les micas noirs trioctaédriques qui sont des silicates contenant surtout du magnésium avec du potassium et du fer. De couleur brun à noir, les micas noirs font partie des principaux composants des granites, des gneiss et des micaschistes. Le mica noir le plus fréquemment rencontré est la biotite.

Le mica est utilisé pour ses propriétés d'isolant électrique et de résistance à la chaleur. Industriellement, il peut être transformé en papier mica dont les principales applications sont des rubans pour la protection anti-feu des câbles électriques, des plaques de chauffage pour applications industrielles ou appareillage électroménager et des joints d'étanchéité. Le mica a remplacé l'amiante dans un certain nombre d'applications à haute température ou de protection contre l'incendie car il ne présente pas de toxicité. Il est aussi utilisé comme charge dans les peintures et dans les matières plastiques. Il peut être aussi incorporé à d'autres matériaux employés comme isolants acoustiques (voitures automobiles) ou comme matériaux anti-feu (portes coupe-feu). On l'utilise également pour son aspect esthétique et décoratif si bien qu'il est incorporé dans les cosmétiques.



Figure 2 : Feuilles de muscovite

L'organisation de la microstructure des céramiques est actuellement la voie la plus favorable à l'amélioration de toutes les propriétés des matériaux frittés, et notamment les propriétés mécaniques. Pour la favoriser, plusieurs méthodes ont déjà été expérimentées, soit par l'orientation de particules anisotropes de la composition initiale, soit lors du frittage, par la recristallisation dans des directions préférentielles de phases cristallines orientées. Les procédés qui permettent ces orientations sont notamment :

- l'application d'une contrainte orientée, mécanique, électrique ou magnétique ;

➤ L'utilisation d'un procédé de mise en forme qui oriente des particules anisotropes, des fibres ou des plaquettes. Par exemple, le forgeage ou le pressage à chaud, le coulage en bande ou l'extrusion sont des procédés qui ont été largement expérimentés.

En général, la plupart des matériaux à microstructure organisée ont été obtenus par orientation des grains d'une des phases de la composition initiale, ce qui favorise la recristallisation de nouvelles phases orientées pendant le frittage. Cette méthode est généralement appelée texturation par grains templates (TGG, Templated Grain Growth). Elle a déjà été appliquée à de nombreux matériaux que sont l'alumine tabulaire, les céramiques diélectriques, les supraconducteurs... et c'est cette méthode qui a été notamment utilisé dans ce travail pour organiser la microstructure des matériaux silicatés.

Dans ces matériaux, l'organisation de la microstructure permet d'améliorer leurs propriétés d'usage, notamment la résistance à la rupture et la ténacité, en ce qui concerne les propriétés mécaniques. Elles sont non seulement contrôlées par la composition chimique et la structure cristalline des phases présentes mais aussi par leur agencement microstructural. La compréhension de la relation existante entre la microstructure (porosité et degré d'orientation) et les propriétés du matériau est donc essentielle. La mise en œuvre d'un procédé céramique qui favorise le contrôle de l'organisation des phases à différents niveaux d'échelle peut permettre d'améliorer simultanément des propriétés souvent antagonistes qui sont la résistance mécanique et la ténacité.

L'objectif de la thèse est d'améliorer les propriétés de matériaux silicatés, fabriqués à partir de compositions contenant essentiellement les phyllosilicates kaolinite et muscovite, et mis en forme par centrifugation ou par coulage en bande en voie aqueuse. Les plaquettes de muscovite sont ajoutées ici en tant que particules dites templates afin de favoriser la recristallisation orientée de la mullite pendant le traitement thermique. Au cours de cette étude, une relation entre les propriétés mécaniques (contrainte à la rupture, module d'Young) et les caractéristiques microstructurales telles que l'agencement de la porosité (taux, forme et taille) et surtout le degré d'orientation des phases cristallines dans des directions préférentielles est mise en évidence.

Ce travail de thèse est rédigé en 5 chapitres :

➤ Le chapitre 1 présente une synthèse bibliographique dédiée aux différents procédés permettant d'orienter la microstructure de matériaux céramiques. Dans ce chapitre, le degré d'orientation et/ou le type d'orientation sont décrits en fonction des matériaux céramiques et du procédé d'élaboration concernés.

➤ Le chapitre 2 concerne des généralités sur les phyllosilicates et sur les minéraux, et particulièrement la kaolinite et la muscovite qui seront utilisées au cours de la thèse. La transformation de ces minéraux pendant le frittage conduit à la recristallisation de la mullite (3:2), ce processus étant décrit en détail dans la dernière partie du chapitre.

➤ Le chapitre 3 présente l'ensemble des techniques expérimentales de caractérisation des propriétés structurales, microstructurales et mécaniques utilisées au laboratoire et en collaboration avec d'autres. Afin de bien appréhender et de bien maîtriser les caractéristiques finales des matériaux élaborés, de nombreuses techniques expérimentales, nécessitant l'acquisition d'un savoir important, ont été mises en œuvre.

➤ Le chapitre 4 est consacré à la technique de centrifugation. Dans un premier temps, la technique est présentée puis les différents paramètres qui permettent d'optimiser ce procédé sont étudiés en détail. Ces paramètres peuvent être regroupés en 3 grandes catégories puisqu'ils peuvent être relatifs:

- aux transformations thermiques des minéraux ;
- aux paramètres technologiques liés au procédé d'élaboration ;
- à l'influence de l'ajout du mica.

La corrélation de ces paramètres avec les propriétés mécaniques et sur les caractéristiques microstructurales a été étudiée ici et ce chapitre montre qu'il est possible d'optimiser les matériaux obtenus par centrifugation et d'établir des relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques à différentes échelles de mesure.

➤ Le chapitre 5 montre qu'il est aussi possible de réaliser des matériaux texturés par coulage en bande en voie aqueuse dont la microstructure et les propriétés mécaniques ont été caractérisées. Les résultats issus des techniques de centrifugation et de coulage en bande sont finalement comparés et les propriétés mécaniques sont corrélées au degré d'orientation microstructural, quantifié par l'indice de texture obtenu par l'analyse quantitative de la texture (QTA).

Chapitre 1 :

Synthèse bibliographique sur les procédés permettant d'orienter la structure des matériaux céramiques

I. Procédés issus de la métallurgie	5
1. Forgeage à chaud	5
a. Principe	5
b. Exemples	5
2. Laminage	6
a. Principe	6
b. Exemples	6
3. Pressage	7
a. Principe	7
b. Exemples	8
4. Extrusion à chaud	9
a. Principe	9
b. Exemples	9
II. Procédés nécessitant l'application d'un champ	11
1. Champ magnétique intense	11
a. Principe	11
b. Exemples	13
2. Champ électrique : déposition électrophorétique	14
a. Principe	14
b. Exemples	15
III. Procédés par frittage	16
1. Frittage-forgeage	16
a. Principe	16
b. Exemples	16
2. SPS (Spark Plasma Sintering)	17
a. Principe	17
b. Equipement	18

c. Exemples.....	19
3. Gradient de température	20
a. Principe	20
b. Exemples	20
c. Cas particulier : Chauffage par micro-ondes	21
IV. Procédés consistant à introduire des ajouts	22
1. OCAP (Oriented Consolidation of Anisotropic Particles)	22
a. Principe	22
b. Exemples	22
2. TGG (Templated Grain Growth).....	22
a. Définition.....	22
b. Etapes du procédé.....	23
c. Exemples.....	24
3. RTGG (Reactive Templated Grain Growth)	25
a. Principe	25
b. Exemples	26
V. Procédés de fabrication de couches minces et épaisses.....	28
1. MLGG (screen-printing MultiLayer Grain Growth).....	28
a. Principe	28
b. Exemples	29
2. Coulage en bande	29
a. Principe	29
b. Exemples	30
3. Dépôt sous vide	30
a. Principe	31
b. Exemples	32
4. Sol-gel	34
a. Principe	34
b. Exemples	35
VI. Références bibliographiques.....	36

Les différentes propriétés des céramiques polycristallines sont déterminées non seulement par leur composition et la structure cristalline des phases présentes mais aussi par leur microstructure. Pour obtenir des céramiques plus performantes, il est nécessaire de chercher à contrôler la microstructure. Dans ce but, de nombreuses approches ont été utilisées, et notamment celle qui consiste à ajouter à la composition de base une phase de morphologie et de structure bien définie. C'est dans ce contexte que se situe ce travail pour lequel différentes compositions de matière et différents procédés ont été employés.

Le chapitre 1 présente de façon exhaustive les différentes méthodes permettant d'orienter la structure des céramiques, dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques, électriques ou thermiques. Ces techniques ont été classées en cinq grandes catégories, illustrées par des exemples dont un certain nombre est en relation avec les matériaux ferroélectriques qui ont fait l'objet de nombreuses études à ce sujet.

Dans ce chapitre, différents termes techniques relatifs à la texturation seront employés. Leurs définitions seront détaillées dans le chapitre 3 au niveau du paragraphe relatif à *l'analyse quantitative de la texture (QTA) : Figures de pôles*.

I. Procédés issus de la métallurgie

1. Forgeage à chaud

a. Principe

Lors du forgeage à chaud, le matériau est soumis à une déformation plastique destinée à lui conférer une forme voulue, à une température supérieure à celle de sa recristallisation. Une pression pouvant atteindre 25 MPa à 1900°C pendant 3 heures est classiquement appliquée.

Un procédé voisin du forgeage à chaud est le pressage à chaud qui consiste en un pressage uniaxial dans une matrice au cours duquel le matériau est déformé uniaxialement tout en étant confiné latéralement. Le facteur d'orientation des matériaux forgés à chaud est plus élevé que dans le cas du procédé de pressage à chaud ¹. Pour les deux procédés, la texturation est seulement possible dans un plan spécifique, généralement perpendiculairement à l'axe de pressage.

b. Exemples

Le Tableau I-1 présente différents matériaux texturés par forgeage à chaud.

Matériau	Texturation	Degré d'orientation	Conditions expérimentales	Réf.
Niobate de strontium baryum (SBN) SBN63/37	Grains dans les plans perpendiculaires à l'axe de pressage	40% de plans (001) en plus par rapport à un frittage conventionnel	P = 10 MPa à 1350°C pendant 4h	1

Ca α -SiAlON consolidé	Axe c des grains allongés normal à la direction de pressage	$f^* = 0,9$	P = 25 MPa à 1800°C	2
Carbure de silicium (SiC)	Plans basaux des grains α -SiC perpendiculaires à la direction de pressage	-	P = 25 MPa à 1900°C pendant 4h, sous Argon	3
Titanate de lanthane (La ₂ Ti ₂ O ₇)	Grains allongés selon l'axe a	$f = 0,73$	P = 20 MPa à 1400°C pendant 3h	4

Tableau I-1 : Exemples de matériaux texturés par forgeage à chaud

** f = facteur de Lotgering, $f = 0$ pour les échantillons orientés de façon aléatoire et $f = 1$ pour des mono-cristaux parfaitement orientés.*

Un nouveau procédé développé récemment consiste à superposer à chaud plusieurs disques sous une pression uniaxiale. Dans le cas de la céramique supraconductrice (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y (Bi2223), trois disques de 0,2 mm d'épaisseur sont superposés⁵. En fonction de la pression appliquée, l'épaisseur finale peut varier de 0,2 à 0,56 mm. Il a été montré qu'un disque seul présente un fort degré de texturation, l'alignement interne des grains sous forme de plaquettes n'étant pas perturbé par le procédé de superposition à chaud. La microstructure des échantillons multicouches est dense, avec des grains sous forme de plaquettes alignées dans le sens des disques initiaux, et avec un nombre réduit de joints de grains. Ce type de microstructure favorise le comportement supraconducteur des céramiques frittées.

2. Laminage

a. Principe

Le laminage est un procédé qui utilise la déformation plastique du matériau lors de sa compression par passage entre deux cylindres tournant en sens opposés. Cette méthode permet de réduire l'épaisseur de l'échantillon et d'allonger les grains dans la direction de laminage.

Il est aussi possible de laminier à chaud, en chauffant le matériau à laminier jusqu'à ce qu'il puisse atteindre un état plastique et ainsi que sa déformation soit facilitée. Ce type de procédé est majoritairement employé avec des alliages métalliques et des métaux composites.

b. Exemples

Les différents exemples cités dans le Tableau I-2 et les études bibliographiques des dernières années montrent que cette méthode est généralement utilisée dans le cas d'alliages d'aluminium^{6,7,8,9}. Dans le cas des matériaux céramiques, l'orientation obtenue est soit de type fibre soit cubique (Voir Chapitre 3-V.3b).

Matériau	Texturation	Type de laminage	Conditions expérimentales	Réf
Composite à base d'Al	Texture cubique $\{001\} \langle 110 \rangle$ instable pendant le laminage à froid et évolution vers une texture de fibre β	A froid	-	9
Alliage Al + 4,7pds% Mg	Texture de fibre β développée à partir d'une texture cubique	A froid	Réduction = 90%	10
Composite Ti-6Al-4V	Texture $\{11\bar{2}1\} \langle 1\bar{1}00 \rangle$ avec $ODF_{\max} = 24$	A chaud	T = 800-920°C Réduction = 77% Unidirectionnel	11
	Direction normale au laminage et parallèle à la texture de fibre $(11\bar{2}0)$		Laminage croisé* CRR de 0,3 à 1	
Composite Ni-5at.%W	Texture cubique avec 2 composantes : $\{100\} \langle 001 \rangle$ et cube pivoté par rapport à la direction de laminage $\{013\} \langle 100 \rangle$ Fraction volumique de la texture ~52%	A froid	Réduction = 95%	12
Multicouche Cu/Nb	$\langle 001 \rangle$ de Nb parallèle et $\langle 110 \rangle$ de Cu à environ 5° de la direction de laminage	A froid	Réduction = 50%	13
Polymère Polypropylène	3 composantes de texture pour $\ln(h/h_0) = -1,5 : (010) [001], (130) [001]$ et une texture de fibre : $[001]$ parallèle à la direction de laminage	A froid	$\ln(h/h_0)** = -0,4 \text{ à } -1,5$	14

Tableau I-2 : Exemples de matériaux texturés par laminage

* Le laminage croisé consiste à changer la direction du laminage au cours du procédé. Un ratio CRR (Cross Rolling Ratio) est alors défini par $CRR = (t_i/t_m)/(t_f/t_m)$ où t_i correspond à l'épaisseur initiale, t_m l'épaisseur pour laquelle les directions de laminage changent et t_f l'épaisseur finale.

** h_0 est l'épaisseur de l'échantillon avant laminage et h est l'épaisseur de l'échantillon laminé.

3. Pressage

a. Principe

Deux types de pressage peuvent être utilisés : le pressage uniaxial à température ambiante pour lequel la poudre est compactée par une matrice rigide à l'aide d'un poinçon et le pressage à chaud pour lequel, dans ce cas, la poudre est insérée dans un moule en graphite puis pressée à chaud par l'intermédiaire d'un gaz ($P < 200$ MPa) dans un four ($< 2000^\circ\text{C}$). Les deux procédés peuvent être couplés.

Généralement, le pressage à chaud sert à favoriser la densification d'un matériau et à diminuer la température de frittage par rapport à celle utilisée lors du frittage conventionnel. Ce procédé est aussi utilisé pour orienter les grains perpendiculairement à la direction du pressage.

Comme lors du pressage uniaxial conventionnel, la contrainte appliquée est à l'origine de l'alignement des particules ayant une forme allongée, suivant l'axe cristallographique le plus grand perpendiculairement à la direction de pressage. La déformation plastique du matériau induit le mouvement des particules lors du pressage et favorise l'orientation.

b. Exemples

Le Tableau I-3 présente différents matériaux texturés par pressage.

Matériau	Texturation	Type de pressage	Conditions expérimentales	Réf.
Alumine	Particules de forme allongée dans le plan (a,b) perpendiculaire à la direction de pressage uniaxial	Uniaxial	P = 40 MPa	15,16
Composites d'alumine renforcés par des whiskers de SiC	Alignement des whiskers : l'axe longitudinal est orienté avec une incidence quasi-normale à la direction de pressage et alignement de façon aléatoire dans un plan normal à l'axe du pressage à chaud	A chaud	T = 1600-1850°C Sous Ar	17
Composites Si ₃ N ₄ -SiC	Alignement préférentiel des whiskers de SiC normal à l'axe de pressage à chaud	Uniaxial à chaud	T= 1750°C/30min Sous N ₂ P _u = 50 MPa P _c = 20 MPa	18
Si ₃ N ₄ avec Al ₂ O ₃ /CRE ₂ O ₃ comme ajout	Orientation préférentielle des grains dans les plans parallèles à la direction de pressage à chaud $\theta_P^* = 12,9 - 35,1^\circ$ pour 5-20 vol.%	A chaud	T= 1750°C/30min Sous N ₂ P = 20 MPa ajout = 5-20 vol.%	19
Poudre de Cr ₂ O ₃ avec des fines particules hexagonales	Direction <001> parallèle à la direction de pressage Q _{max} = 47,7%	A chaud	T = 1500°C / 2h P = 30 MPa	20
Fe ₂ Si ₅	Directions <442> = angle de 30-60° par rapport à l'axe de pressage (220) _β et/ou (202) _β parallèle à (001) _α , et à la surface de la poudre	Uniaxial à chaud	T = 900°C/30min Sous vide P = 75 MPa	21
Mo _{≤5} Si ₃ C _{≤1}	Direction <001> (axe c) préférentiellement orientée à ~25° par rapport à la parallèle à la direction de pressage à chaud	A chaud	T=1800°C /30min Sous vide P = 50 MPa	22

Tableau I-3 : Exemples de matériaux texturés par pressage

* θ_P correspond à l'angle entre l'axe c des grains de β -Si₃N₄, et le plan parallèle à la direction de pressage à chaud. Pour un échantillon orienté de façon aléatoire, cet angle est égal à 45°. En général, plus la valeur de l'angle est faible, plus les grains sont orientés.

4. Extrusion à chaud

a. Principe

Généralement, la méthode d'extrusion à chaud est utilisée dans le cas des polymères, des métaux ou de matériaux composites. Afin d'extruder un matériau, il faut que celui-ci subisse une déformation plastique à la température d'extrusion. Le matériau s'écoule alors à travers une filière qui impose la forme finale désirée (Figure I.1).

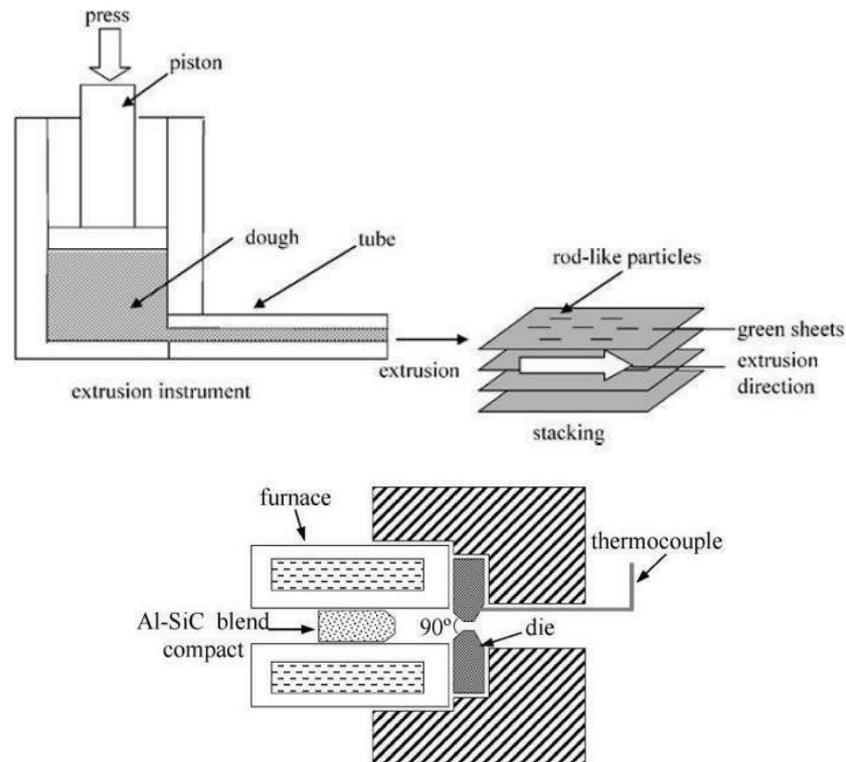


Figure I.1 : Illustration schématique du procédé d'extrusion ^{23,24}

Les paramètres essentiels sont :

- la température de travail ;
- la pression d'extrusion ;
- l'angle d'ouverture du moule qui permet de déterminer la configuration de l'écoulement de la matière dans la matrice ;
- le rapport d'extrusion qui représente la mesure de la déformation que subit l'échantillon au cours du processus d'extrusion.

b. Exemples

Généralement, les matériaux orientés par extrusion sont des composites dans lesquels la seconde phase est orientée et mélangée dans une matrice plastique. C'est aussi le cas des verres d'oxydes ²⁵ dont la température d'utilisation est ajustée pour obtenir une viscosité comprise entre 10^3 et 10^5 Pa.s. Quel que soit le matériau de départ (Tableau I-4), l'axe majeur des cristaux ou des grains s'alignent parallèlement à la direction d'extrusion.

Matériau	Texturation	Conditions expérimentales	Réf.
ZnO	Texture de fibre : plans prismatiques alignés perpendiculairement et axes c des particules parallèlement à la direction d'extrusion	T = 1000°C P = 50 MPa	23
Composites 6061 Al-15 vol.% SiC _w PM	Phase Al : textures de fibre <111> et <100> Phase SiC : composant de fibre unique <111> L'axe de la fibre est celui de l'extrusion	T = 300-532°C P = 408-1052 MPa Ratio = 27 : 1 Angle = 90° V = 0,3 mm/s	24
Verre Mica	Texture anneau-fibre du mica : plans basaux hexagonaux des cristaux orientés parallèlement à la direction d'extrusion	T = 850-905°C P = 27 MPa Ratio = 7,2 à 30,6 Angle = 180°	25
Verre Li ₂ O-SiO ₂	Plans (002) parallèles à la surface	T = 800-880°C P = 4,5 à 65 MPa Ratio = 16 : 1 Angle = 90°	26
Composites Mg-SiC _p	Texture de fibre avec les plans {0001} parallèles et les plans {10 $\bar{1}$ 0} perpendiculaires à la direction d'extrusion	T = 400°C P = 310 MPa Ratio = 20 : 1	27
Alumine poreuse	Pores orientés unidirectionnellement et parallèlement à la direction d'extrusion	Angle = 33,7°	28
Bi ₂ Te ₃	Texture en anneau : la normale aux plans basaux orientée dans la direction radiale et <001> dans la direction d'extrusion	T = 693-773K Ratio = 25 : 1 V = 0,5 mm/min	29

Tableau I-4 : Exemples de matériaux texturés par extrusion

Il est aussi possible d'orienter la microstructure des céramiques poreuses²⁸ telles que l'apatite, la zircone, le carbure et le nitrure de silicium, afin d'améliorer les propriétés mécaniques, tout en contrôlant la forme de la porosité. Cette méthode peut aussi être couplée avec les méthodes SPS²³(Voir III.2) et TGG (Voir IV.1).

II. Procédés nécessitant l'application d'un champ

D'après un grand nombre de publications, il apparaît qu'en plus de l'application d'un champ, le degré d'orientation microstructural peut être optimisé davantage par le processus de frittage. Ce phénomène est souvent lié à un mécanisme de croissance anisotrope des grains.

1. Champ magnétique intense

Dans le cas de matériaux présentant une forte anisotropie de susceptibilité magnétique, les grains peuvent être orientés par l'application d'un champ magnétique. Cependant, les matériaux céramiques sont pour la plupart caractérisés par une faible anisotropie de susceptibilité magnétique, et le contrôle de leur texture nécessite l'utilisation d'aimants supraconducteurs capables de générer des champs magnétiques très intenses (typiquement jusqu'à 15 Teslas).

a. Principe

Les forces magnétiques résultant de l'application d'un champ peuvent être classées en 2 catégories : les forces attractives (ou répulsives) et les forces rotationnelles³⁰. Quand un fort champ magnétique est appliqué sur un cristal possédant une faible anisotropie magnétique, l'axe du cristal ayant la plus grande susceptibilité magnétique tend à s'orienter parallèlement à la direction du champ magnétique sous l'effet du couple d'aimantation induit afin de rendre l'orientation stable en minimisant l'énergie du système. Il est alors possible d'estimer le couple d'aimantation C qu'il est nécessaire d'atteindre pour obtenir l'alignement magnétique d'un cristal à partir de la formule suivante³¹ :

$$C = - \frac{\Delta\chi \cdot V \cdot B^2 \cdot \sin(2\theta)}{2 \cdot \mu_0}$$

avec $\Delta\chi = |\chi_{a,b} - \chi_c|$ l'anisotropie des susceptibilités magnétiques mesurées selon les axes a et b ($\chi_{a,b}$) et l'axe c (χ_c);

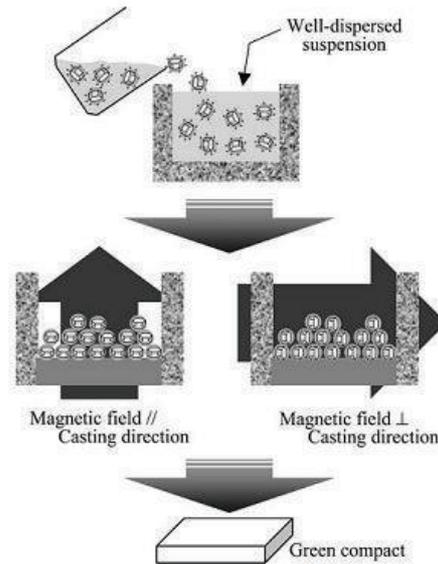
V le volume unitaire occupé par une particule ;

B le champ magnétique appliqué ;

θ l'angle entre l'axe de magnétisation du cristal et la direction du champ magnétique ;

μ_0 la perméabilité magnétique du vide.

Dans le cas d'une suspension, un champ magnétique intense est appliqué parallèlement ou perpendiculairement à la direction de coulage pendant la sédimentation progressive des particules (Figure II.1) afin de les orienter. Les pièces consolidées peuvent éventuellement subir ultérieurement un pressage isostatique à froid pour améliorer leur densité sans pour autant perturber l'orientation des grains.



*Figure II.1 : Etapes de l'orientation de particules en suspension sous l'effet d'un champ magnétique*³²

Pour pouvoir obtenir un matériau à microstructure orientée malgré la faible susceptibilité magnétique des grains (typiquement $|\chi| = 10^{-3}$ à 10^{-6} contre 10^2 - 10^4 pour les matériaux ferromagnétiques), les conditions expérimentales doivent être les suivantes^{31,33,34} :

- utiliser des particules dont l'anisotropie magnétique est suffisante, c'est-à-dire que leur structure cristallographique ne doit pas être cubique, comme c'est le cas de certaines céramiques diamagnétiques ou paramagnétiques ;
- appliquer un champ magnétique suffisamment intense (jusqu'à 15 Teslas) permettant d'orienter les particules malgré le niveau d'énergie liée à l'agitation thermique ($k_B T$);
- utiliser une suspension bien dispersée avec une faible viscosité afin de faciliter le mouvement des particules sous l'effet du champ magnétique. En général, l'intensité de celui-ci dépend des performances des équipements employés et du diamètre des particules. Quand le diamètre des cristallites augmente, le champ magnétique nécessaire à l'orientation devient plus faible^{35,36}.

A cause de la taille, de la morphologie (plaquettes ou particules tridimensionnelles) et de la position initiale des particules par rapport au compact final de poudre, le degré d'orientation de la texture peut être réduit par l'effet de la gravité^{30,36,37} ou du mouvement Brownien^{37,38}. La gravité peut limiter la rotation complète des particules avant leur sédimentation. Les particules de petites tailles peuvent subir un mouvement Brownien accentué susceptible de perturber leur orientation. La Figure II.2 permet de définir les différentes faces d'un échantillon selon lesquelles le champ magnétique peut être appliqué.

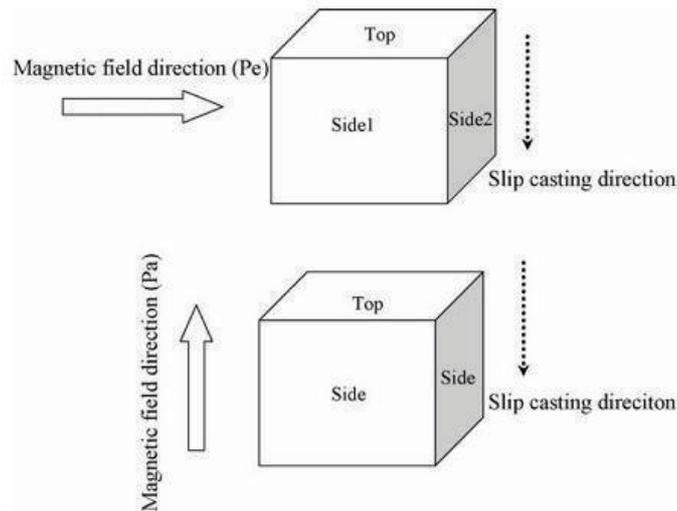


Figure II.2 : Illustration des directions possibles d'application du champ magnétique à un matériau³⁰

La direction du champ magnétique peut être appliquée soit parallèlement (Pa) soit perpendiculairement (Pe) à la direction de coulée.

Particle shape	Magnetic field direction	$\chi_c > \chi_{a,b}$			$\chi_c < \chi_{a,b}$		
		Top	Side 1	Side 2	Top	Side 1	Side 2
Spherical	Pe	a,b	a,b	c	a,b,c	a,b,c	a,b
	Pa	c	a,b	a,b	a,b	a,b,c	a,b,c
Rod	Pe	a,b	a,b	c	a,b	c	a,b
	Pa	a,b,c	a,b,c	a,b,c	a,b	a,b,c	a,b,c
Plane	Pe	a,b,c	a,b	a,b,c	c	c	a,b
	Pa	c	a,b	a,b	a,b,c	a,b,c	a,b,c

Tableau II-1 : Orientation préférentielle des cristaux sous l'effet de la force de gravité^{30, 39,40}

Le Tableau II-1 montre l'effet de la forme des particules, de la direction du champ magnétique et de la susceptibilité magnétique dans les directions des axes a , b et c des cristaux sur l'orientation préférentielle. Dans le cas de particules sphériques, il a été démontré qu'il est relativement facile d'obtenir une texture selon l'axe c , parallèlement à la direction du champ magnétique, dès lors que $\chi_c > \chi_{a,b}$. Dans le cas de particules sous forme de plaquettes ou planes, en considérant que $\chi_c < \chi_{a,b}$, un champ magnétique orienté selon Pe est préférable. Dans le cas de particules planes avec $\chi_c > \chi_{a,b}$, c'est plutôt l'utilisation du champ magnétique Pa qui est préférable.

b. Exemples

Le Tableau II-2 présente différents matériaux texturés par l'application d'un champ magnétique intense.

Matériau	Texturation	Degré d'orientation	Conditions expérimentales	Réf.
Hydroxyapatite	Axe a parallèle au champ	$f = 0,38$ pour pièces massives $f = 0,19$ pour les films	$B = 10T$ Combinaison avec polymérisation	31, 41 42
Alumine β	Axe c perpendiculaire au champ	Le degré d'orientation augmente avec la taille des particules	$B = 10T$ Réaction entre alumine α et Na_2O	34, 43 44
Nitride de silicium	Axe a, b parallèle au champ	$f = 0,52$ ($T = 1400^\circ C/8h$) $f = 0,46$ ($T = 1450^\circ C/24h$)	$B = 12T$ Mélange de Si et $\beta-Si_3N_4$	33, 40
$(Ca, Sr)Bi_4Ti_4O_{15}$	Axe c parallèle à l'axe de rotation	$f(00l) = 0,88$ ($T = 1200^\circ C/4h$)	$B = 10T$ Rotation à 3 rpm le long de l'axe parallèle à la gravité	38

Tableau II-2 : Exemples de matériaux texturés par l'application d'un champ magnétique ($f =$ facteur de Lotgering)

La littérature montre aussi qu'il est possible de texturer des céramiques de structure non cubiques telles que AlN ³⁹, ZnO , SnO_2 , TiO_2 , le titanate de bismuth, la silice mésoporeuse et des composites de type alumine-SiC, alumine-zircone^{34,44} en combinant des conditions expérimentales spécifiques.

2. Champ électrique : déposition électrophorétique

a. Principe

Cette technique peut être couplée avec un champ magnétique pour favoriser l'orientation des particules. Un champ électrique continu (généralement de 30V) appliqué aux particules dans une suspension stable provoque leur déplacement dans le sens de ce champ et favorise leur dépôt de façon ordonnée sur un substrat conducteur.

Pour former des matériaux multicouches, on peut alterner l'angle entre le vecteur du champ électrique et celui du champ magnétique, φ_{B-E} , couche par couche pendant la déposition électrophorétique tout en maintenant un fort champ magnétique (Figure II.3). On obtient ainsi des cristaux orientés spécifiquement couche par couche.

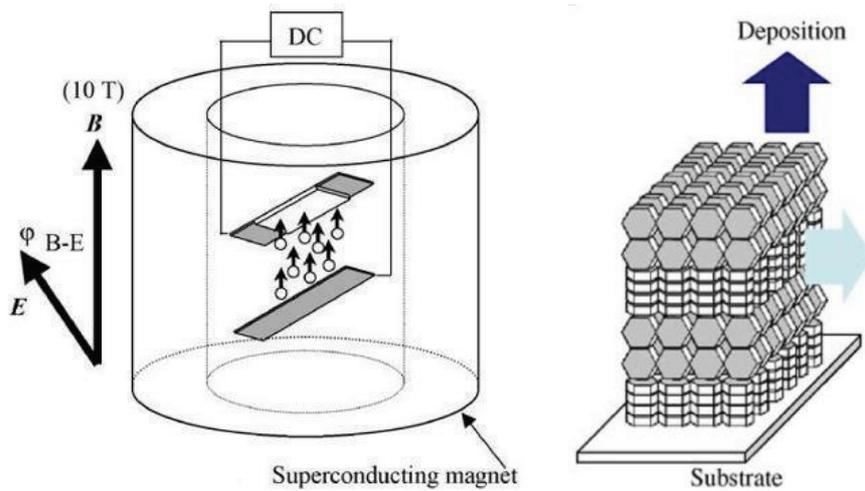


Figure II.3 : Illustration du procédé de déposition électrophorétique ^{40,45}

b. Exemples

Le Tableau II-3 présente différents matériaux texturés par déposition électrophorétique.

Matériau	Type d'agencement	Degré d'orientation	Conditions expérimentales	Réf.
Dioxyde de titane : Anatase	Monolithique	$f = 0,75$ ($T = 1475K$, $pH = 4$)	$B = 10T$	46
	Multicouche	-	$B = 12T$ $\varphi_{B-E} = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ et 90°	40
Alumine	Monolithique	Angle d'orientation = $18,8^\circ$ ($T=1873K$)	$B = 10T$	45,47
	Composite lamellaire	-	$B = 10T$ $\varphi_{B-E} = \pm 45^\circ$ toutes les 3 minutes	45,48
Oxyde de Zinc	Monolithique	$f = 0,26$ (60 rpm)	$B = 12T$ Rotation de la platine $E = 50V$	49

Tableau II-3 : Exemples de matériaux texturés par déposition électrophorétique (f = facteur de Lotgering)

Dans le cas des exemples cités dans le Tableau II-3, l'axe c de l'alumine et de l'anatase est aligné parallèlement au champ magnétique alors qu'il est aligné perpendiculairement dans le cas de l'oxyde de zinc.

III. Procédés par frittage

1. Frittage-forgeage

a. Principe

Le frittage-forgeage est une méthode qui consiste à appliquer une pression unidirectionnelle lors de la montée en température pour aligner les grains suivant les plans (*ab*). Simultanément, cette méthode permet d'éliminer les défauts liés au frittage⁵⁰. La Figure III.1 présente un schéma du montage.

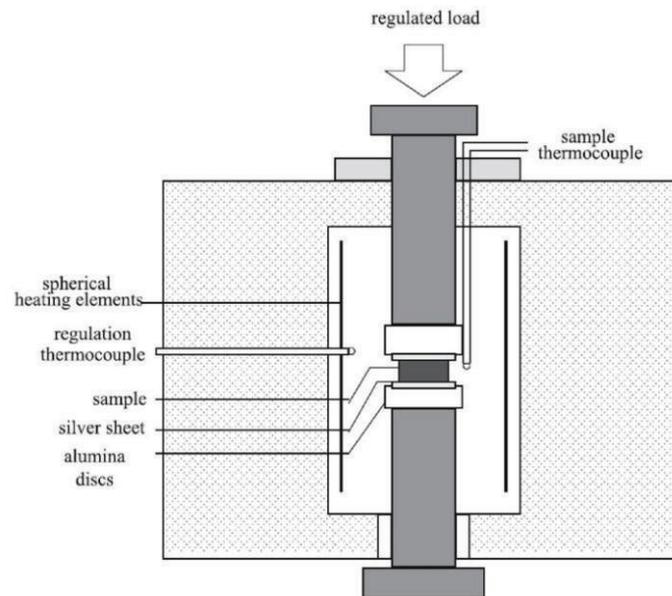


Figure III.1 : Schéma de principe du frittage-forgeage⁵¹

Ce procédé ne contraint pas les faces latérales de l'échantillon, ce qui induit un fluage lors de l'application de la contrainte uniaxiale, et facilite le réarrangement des grains. La charge n'est appliquée qu'à la température de frittage. La phase liquide pouvant être créée par la fusion partielle des composants du matériau rend possible le glissement mutuel des grains. Le degré de texturation par frittage-forgeage est contrôlé à la fois par la température, la pression uniaxiale appliquée et le temps de maintien. Le retrait de la charge est réalisé avant la fin du palier à la température maximale afin d'éviter la formation de micro-fissures qui pourrait résulter de la différence de coefficient de dilatation entre l'échantillon et les feuilles d'argent servant de couches intermédiaires entre le matériau et les poussoirs.

b. Exemples

Le Tableau III-1 présente différents matériaux texturés par frittage-forgeage. Pour ce type de matériaux, l'objectif est l'obtention de densités de courants critiques J_c élevées.

Type	Matériau	Degré d'orientation	Conditions expérimentales	Réf.
Supraconducteurs	Bi2212 (Bi-Sr-Ca-Cu-O)	TQ= 5,55-7,15°	P = 15,9-46,8 MPa T = 830-845°C	51
	Bi2223 (Bi, Pb) ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}	FWHD =17°	T = 845°C P = 20 MPa	52
Thermoélectrique	Ca _{2,5} (RE) _{0,5} Co ₄ O ₃	-	P = 30 MPa T = 1193K	53

Tableau III-1 : Exemples de matériaux texturés par frittage-forgeage

TQ = Qualité de la texture (désorientation pour 50% des grains)

FWHD = largeur à mi-hauteur du maximum du pic de diffraction qui est une expression de l'amplitude d'une fonction, donnée par la différence entre les deux valeurs extrêmes de la variable indépendante pour lesquelles la variable dépendante est égale à la moitié de sa valeur maximale

2. SPS (Spark Plasma Sintering)

a. Principe

Le SPS est une technique récente de frittage à chaud sous compaction uniaxiale combinée à un champ électrique continu ou pulsé (faible tension mais forte intensité) à travers le compact de poudre. Le SPS est aussi connu sous l'acronyme FAST "Field Activated Sintering Technique". En comparaison des méthodes de frittage conventionnelles, cette technique permet la densification complète du compact de poudre et ceci à une température relativement faible et en un temps très court en raison d'une vitesse de chauffe très rapide (jusqu'à 1000°C/min). De plus, elle permet de contrôler plus facilement la microstructure des matériaux frittés.

La technique SPS présente certaines similarités avec le pressage à chaud conventionnel réalisé dans un moule en graphite, à la différence que le chauffage s'effectue par le biais de décharges électriques générées dans les pores entre les particules⁵⁴. Ces micro-arcs induisent un phénomène d'auto-échauffement en surface des particules et favorisent des transferts de chaleur et de masse extrêmement rapides. Ce procédé favorise à la fois la densification et la déformation superplastique à haute température. Toutefois, si le matériau est non conducteur, le SPS devient équivalent à la technique de pressage à chaud.

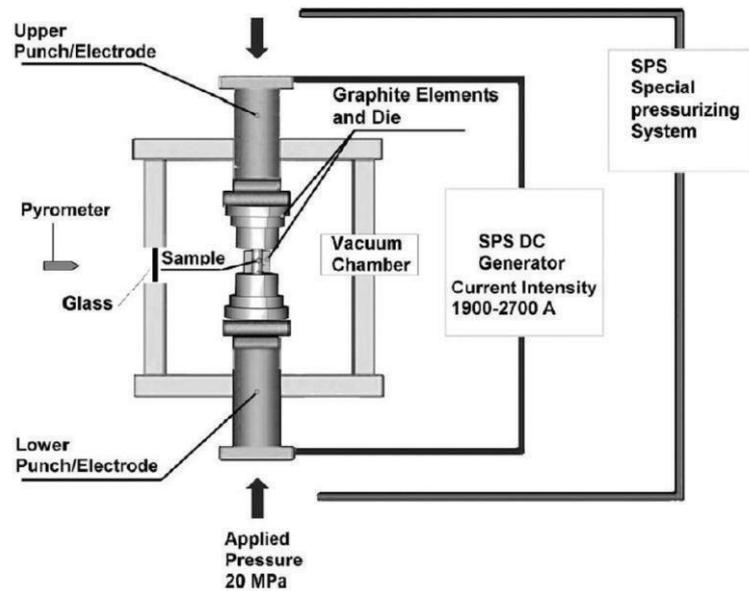
b. Equipement

Figure III.2 : Schéma de principe d'un équipement SPS ⁵⁵

En général, les paramètres de contrôle du frittage sont la température, le courant et la tension. La poudre est placée dans un moule cylindrique en graphite ($\Phi=20-30$ mm), situé entre les électrodes inférieures et supérieures. Elle est ensuite pressée uniaxialement, puis chauffée sous vide par un fort courant électrique pouvant atteindre 5000 A (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes situées de part et d'autre de la matrice de pressage en graphite (Figure III.2) ^{55,56}.

Au cours du processus de frittage, des micro-arcs électriques se produisent entre les particules de poudre, ce qui provoque un chauffage intense au niveau des zones de contact des particules, et peut conduire à la fusion des surfaces des grains dans un temps très court. Lorsqu'une augmentation de la quantité de phase liquide se produit, elle induit une déformation plastique du matériau. Cela favorise le réarrangement et l'orientation des particules ⁵⁷. La densification est atteinte par la contribution de 3 facteurs : la génération d'un plasma, la conductivité thermique du compact de poudre et l'application de la pression ⁵⁸.

Le procédé SPS permet de former une microstructure homogène avec des grains fins. La croissance exagérée ou anormale des grains est limitée par le frittage très rapide à relativement basse température. Ce procédé a aussi pour effet d'éliminer les composés volatiles tels que CO_2 , H_2O et OH ⁵⁹.

c. Exemples

Le Tableau III-2 présente différents matériaux texturés par la technique SPS.

Matériau	Texturation Degré d'orientation	Conditions expérimentales	Réf.
Nanocomposite SiC- mullite	Nanostructure intragranulaire où des nanoparticules de SiC et des réseaux de dislocations sont trouvés dans la matrice de mullite Densité > 96%	SiC (5-10%vol) T = 1500°C V = 200°C/min	60
Ti ₃ SiC ₂	Grains orientés parallèlement à la direction de pressage	T = 1125-1400°C P = 20-60 MPa V = 100°C/min I ~ 3000 A	58
Poudre ultrafine de WC	Densification et microstructure non homogène à cause de la différence de température entre le cœur et la surface Densité ~ 97,57-99,17%	I = 1900-2700 A P = 20 MPa	55
BNdT Bi _{3,5} Nd _{0,85} Ti ₃ O ₁₂	Densité = 98,6% Texture selon <i>a</i> , <i>b</i> ou <i>c</i> quand la direction de pressage à chaud est respectivement perpendiculaire ou parallèle à l'échantillon	T = 1050°C P = 40 MPa V = 100 K/min	61
Bi ₂ (Te, Se) ₃ de type n	Axe <i>c</i> orienté parallèlement à la direction de pressage f de (001) = 0.4 à 0.85 en fonction de la taille initiale des particules Densité > 98%	T = 673-713K P = 60 MPa V = 5K/min Palier = 5 min	62
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	f(BIT) = 99% Densité > 97%	P = 40 MPa T = 1000°C V = 100°C/min	63
CaBi ₂ Nb ₂ O ₃	f(CBNO) = 70% Densité > 97%	P = 40 MPa T = 1150°C V = 100°C/min	63
Si ₃ N ₄ +SiC _w / BN+Al ₂ O ₃	Arrangements alternés de Si ₃ N ₄ +SiC Grains de β-Si ₃ N ₄ en forme de tige et l'axe <i>c</i> incliné parallèlement à la surface de pressage	T = 1650°C en 13min Palier = 15 min P = 22 MPa	54

Tableau III-2 : Exemples de matériaux texturés par SPS (*f* = facteur de Lotgering)

De nouvelles recherches permettent de texturer aussi TiC, MgO dopé avec de l'alumine ou le spinelle MgAl₂O₄. Le Tableau III-3 résume les différentes techniques qui ont été combinées avec la technique SPS.

Matériau	Technique combiné	Orientation	Conditions expérimentales	Réf.
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	Sol-gel à partir de particules lamellaires	Axe c perpendiculaire aux couches Densité > 95%	P = 30 MPa I = 400-1000 A T = 700-850°C V = 100°C/min	57
Hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	Plasma pulsé	Phase β -TCP* orientée dans le plan (214). Sa quantité augmente avec T	T = 500-700°C P = 10 MPa V = 100 K/min	56
ZnO	Extrusion	Densité > 99% Axe c orienté en volume : texture de fibre	P = 50 MPa T = 1000°C	59

Tableau III-3 : Exemples de matériaux texturés par la combinaison du SPS avec une autre technique (*TCP= tricalcium phosphate)

3. Gradient de température

a. Principe

Cette technique nécessite l'application d'un gradient de température selon l'axe du four tubulaire. Par conséquent, les extrémités et la partie centrale de l'échantillon subissent un cycle thermique différent. Lorsque le gradient de température et la taille de l'échantillon sont importants, la microstructure devient hétérogène et induit une variation des propriétés. Cette méthode a été employée pour réaliser des films et des supraconducteurs à haute valeur de densité de courant critique J_c et de température critique élevée T_c .

Avec cette technique, le mécanisme permettant la réorganisation des grains est la diffusion des ions et des impuretés dans le sens du gradient de température^{64,65}. Afin d'améliorer la diffusion des ions dans le liquide, les matériaux sont dopés.

b. Exemples

Le Tableau III-4 présente différents matériaux texturés par l'application d'un gradient de température.

Matériau	Texture	Conditions expérimentales	Réf.
Oxyde d'étain - indium	Structures en chaîne Texture (211) et (110)	TG = 34°C/cm	64
Re-123	Alignement des plans (a, b) selon la longueur de l'échantillon	TG = 130-150°C/cm pendant 30 min	65
Diamant	Texture (100) développée seulement sur le substrat de silicone prétraité	T = 880°C, TG = 50 à 150°C/cm	66
YBCO	Grande taille des domaines de grains	T = 1050°C / 2h TG longitudinal = -2,5°C/cm TG latérale = 2°C/cm	67

Fe	Texture (002) après recuit à T = 600°C sinon texture (110)	-	68
Bi-2223	Axe c parallèle à la direction verticale en surface et au centre de l'échantillon	T = 850°C / 120h TG = 15°C/cm	69

Tableau III-4 : Exemples de matériaux texturés par un gradient de température (TG = Gradient de température)

c. Cas particulier : Chauffage par micro-ondes

Le chauffage par micro-ondes est une méthode très récente qui en raison d'un fort gradient thermique ($>150^{\circ}\text{C}/\text{cm}$), permet de texturer des matériaux diélectriques. Dans ce cas, le chauffage résulte des interactions entre le champ électromagnétique et la matière, ce qui permet un chauffage très rapide en volume. Afin d'éviter des problèmes d'inhomogénéité au sein de l'échantillon, celui-ci peut être animé d'un mouvement de rotation et de translation dans la cavité du four à micro-ondes ⁷⁰.

Cette technique a permis de texturer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ⁷⁰ (TG = $160^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ à 980°C , avec une rotation de 10 rpm et une translation de 2 mm/h), et un compact dense de Na- β - Al_2O_3 avec une microstructure uniforme et des grains de petite taille orientés parallèlement à l'axe c ⁷¹.

IV. Procédés consistant à introduire des ajouts

La majorité des ajouts sont des grains de forme et de structure anisotrope qui favorisent la recristallisation de phases orientées. Ces procédés consistant à introduire des ajouts peuvent être couplés à la plupart des méthodes de mise en forme décrites dans ce chapitre dont la méthode de coulage en bande et l'extrusion.

1. OCAP (Oriented Consolidation of Anisotropic Particles)

a. Principe

La méthode OCAP consiste à aligner des particules anisotropes dans un compact dense de poudre. La céramique texturée est ensuite obtenue par frittage et au cours de la croissance des grains. Cette technique permet d'obtenir des textures plus uniformes qu'avec la méthode de forgeage à chaud, bien que la méthode OCAP soit très peu utilisée. Cette méthode n'est employée qu'avec des matériaux de faible symétrie cristalline (structure cubique centré et hexagonal compact comme dans le cas des matériaux orthorhombiques), et la densité après frittage est généralement faible ⁷².

b. Exemples

Le Tableau IV-1 présente deux matériaux texturés par la technique OCAP.

Matériau	Texture	Degré d'orientation	Conditions expérimentales	Réf.
$\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	Plaquettes de grains contactées face à face, sous	-	Utilisation de sel NaCl-KCl ou $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$	72
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	forme de colonies	$f > 0,9$	$T = 1200^\circ\text{C}/10\text{h}$	73

Tableau IV-1 : Exemples de matériaux texturés par la technique OCAP

2. TGG (Templated Grain Growth)

a. Définition

La méthode TGG (Templated Grain Growth) est une technique permettant d'organiser la texture des céramiques polycristallines. Elle consiste à mélanger des particules anisotropes de taille supérieure et de même composition que celles de la matrice dense, dont les grains sont souvent équiaxes. Le rôle de ces particules appelées « templates » est de favoriser la croissance de nouvelles phases dans une direction bien déterminée pendant l'étape de frittage et d'améliorer l'orientation des grains environnants dans une direction identique. Ils sont généralement introduits en faible quantité (généralement inférieure à 10% massique), et sont souvent de forme lamellaire, de type plaquettes ou aciculaires.

Les paramètres les plus importants à maîtriser pour ce procédé sont : la stabilité chimique et structurale des particules templates à haute température, leur alignement au cours

de la mise en forme et la différence de taille entre les templates et les particules constituant la matrice, cette dernière devant être dense et à grains fins ⁷⁴.

b. Étapes du procédé

Le procédé TGG nécessite trois étapes ⁷⁴ :

- la densification ;
- la croissance rapide des particules templates dans une direction privilégiée jusqu'à la rencontre des surfaces de grains voisins ;
- le ralentissement de la croissance par l'épaississement des templates.

La durée de chaque étape est déterminée par la quantité initiale de templates, la quantité et le type de phase liquide développée et les conditions de frittage (cycle thermique et temps de palier).

– La densification

La croissance des templates est étroitement liée à l'interconnectivité des grains et à la présence de porosité. Suvaci et al ⁷⁴ ont observé que la croissance des templates est favorisée lorsque la densité du matériau est élevée. Par conséquent, la formation de la texture débute préférentiellement après la densification de la matrice. La limitation de la croissance des templates en dessous d'une densité critique de la matrice pourrait être attribuée à la non-uniformité des caractéristiques de surface des particules anisotropes ou à l'ancrage des joints de grains sur les pores.

– Croissance des grains de la matrice

La croissance des grains est contrôlée par la diffusion dans la phase liquide aux interfaces des grains. La cinétique de croissance des grains augmente avec la diminution de la quantité de phase liquide (phénomène identique pour la croissance des templates) en raison de la diminution de l'épaisseur de la couche dans le liquide (diffusion à distance) entre les grains de la matrice de rayons différents ($r_t \gg r_0$) (Mûrissement d'Ostwald). La loi cinétique associée peut être décrite par la relation suivante :

$$r_t^n - r_0^n = 1,05 \times K_m \cdot t$$

avec K_m la constante de croissance à une température donnée et n dépendant du matériau.

r_t et r_0 sont les rayons moyens des grains de la matrice respectivement aux temps t et 0 .

– Croissance des particules templates

La présence de templates en faible quantité (quelques pourcentages massiques) n'affecte pas significativement la densité finale. Ce comportement est attribué à la présence de

la phase liquide qui favorise la croissance des templates dans la matrice durant le frittage, et induit le réarrangement des grains. Une densification plus rapide est obtenue avec une quantité de phase liquide optimisée, et favorise le réarrangement des grains dans le volume. Néanmoins, lorsque les surfaces des gros grains sont en contact, la porosité intergranulaire devient thermodynamiquement stable et difficile à réduire ⁷⁵. Une quantité limitée de templates bien dispersés dans une matrice à grains fins est donc une condition nécessaire pour que ces particules croissent au détriment des petits grains non orientés de la matrice.

– Influence de la vitesse de montée en température

On a vu que le degré d'orientation augmente avec la température de frittage, le temps de palier, la quantité de phase liquide, la taille des grains de la matrice. Il est aussi influencé par la vitesse de montée en température, puisqu'elle permet le contrôle du taux de croissance des grains fins de la matrice pendant le frittage ⁷⁶.

➤ Quand la vitesse de montée est faible, les particules fines de la matrice vont grandir plus longtemps pendant le frittage, conduisant à la formation d'une matrice à gros grains et hétérogène. Si l'une des dimensions d'un grand nombre de grains de la matrice devient trop élevée pour être consommée par les templates, leur alignement par rapport à celui des templates peut être modifié ce qui réduit ainsi le degré d'orientation général.

➤ Pour une vitesse de montée plus rapide, la matrice est constituée en grande partie de grains fins jusqu'à l'étape finale du frittage. Les grains seront pour la plupart consommés par un mécanisme de mûrissement d'Ostwald au voisinage des templates, aboutissant à un degré d'orientation des grains plus élevé.

c. Exemples

La méthode TGG peut être utilisée avec la plupart des céramiques à condition de pouvoir obtenir des particules anisotropes de même composition que la matrice et dont un des axes cristallographiques est aligné avec la plus grande dimension des particules. Le Tableau IV-2 présente de façon exhaustive plusieurs matériaux pouvant être orientés par la méthode TGG.

Matériau	Texture	Degré d'orientation	Template	Réf.
BaTiO ₃	Texture <111>	f = 0,66	Particules lamellaires de Ba ₆ Ti ₁₇ O ₄₀ avec des particules de BaCO ₃	⁷⁷

	Plaquettes orientées dans le sens du coulage	$f = 0,92$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ lamellaires (5% masse)	76
$3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$	Orientée selon l'axe c soit dans la direction de coulage	Fortement texturé	Mullite aciculaire (2-10% pds)	78
Al_2O_3	Templates alignés dans la matrice de poudre	$r = 0,38$	Alumine tabulaire (5% masse)	74,79 80
$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)	Axe c orienté parallèlement à la direction de pressage et perpendiculairement à la plus grande face des templates	$f = 0,46$	Plaquettes SBT anisotropes (5% masse)	75
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT)	Orientée selon l'axe c perpendiculairement au substrat	$f = 0,98$	Plaquettes de BiT (5% masse)	81
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN)	Plaquettes arrangées dans le sens de la direction de coulage	$f = 80,1\%$	Particules aciculaires de BNN et V_2O_5	82
CaTiO_3	Orientation selon $\{001\}$	$f = 99,7\%$	Plaquettes de CaTiO_3 (10%masse)	83

Tableau IV-2 : Exemples de matériaux texturés par la technique TGG

f est le facteur de Lotgering et r est calculé à partir de la fonction de March-Dollase

$$P(f, r, \alpha) = f \left(r^2 \cos^2 \alpha + \frac{\sin^2 \alpha}{r} \right)^{-\frac{3}{2}} + (1-f) \text{ avec } \alpha \text{ l'angle entre l'axe de la texture et le}$$

vecteur de diffusion, r le degré d'orientation et f la fraction volumique du matériau orienté. $r = 1$ pour un échantillon aléatoirement orienté et $r = 0$ pour un échantillon parfaitement texturé.

3. RTGG (Reactive Templated Grain Growth)

a. Principe

En comparaison de la méthode TGG décrite précédemment, qui utilise des templates de forme anisotrope dans une matrice de grains équiaxes et de structure cristalline identique, la méthode RTGG (Reactive Templated Grain Growth) utilise des templates de composition différente de celle des grains de la matrice. Ceux-ci servent de précurseurs à la recristallisation organisée d'une nouvelle phase. L'accentuation du degré d'organisation de la microstructure texturée est obtenue par la croissance de templates anisotropes alignés dans la matrice à grains fins. Les templates doivent avoir des caractéristiques permettant leur croissance préférentielle dans une direction donnée pendant l'étape de frittage. Cette méthode permet d'obtenir des céramiques texturées dans lesquelles la croissance orientée des particules

anisotropes est associée à des processus complexes comme dans le cas des composés de structure pérovskite. La méthode RTGG s'applique uniquement aux composés comportant une haute symétrie (structure cubique face centré) tandis que la méthode TGG est applicable aux composés de faible symétrie (structure cubique centré et hexagonal compact). Les points importants ^{72,84} pour obtenir une céramique fortement texturée et dense sont les suivants :

- le choix du Template : forme anisotrope (de préférence sous forme de plaquettes) et bonne cohésion avec la matrice afin de favoriser la recristallisation de la phase souhaitée ;
- la bonne dispersion des templates dans le mélange initial ;
- la favorisation de l'orientation des templates avant le frittage, en utilisant une méthode de mise en forme adaptée, comme le coulage en bande (Voir V.2) ;
- le contrôle du processus de frittage pour favoriser la croissance relative des templates au détriment des grains de la matrice.

b. Exemples

Le Tableau IV-3 présente différents matériaux texturés par la méthode RTGG.

Matériau	Orientation	Facteur de Lotgering	Template	Réf.
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 (BNT-BT)	Grains alignés selon le coulage (perpendiculaire à c) Texture $\{h00\}$	$f = 0,62$	Plaquettes $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (30%pds)	72, 84
$(\text{Na,K})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBTBT)	Plaquettes parallèles à la direction de coulage Texture $\{h00\}$	$f = 0,61$	Plaquettes $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (30%pds)	85
$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT)	Formation de BNT orientées par une réaction avec BKT Texture $\langle 001 \rangle$	$f > 0,9$	Particules lamellaires $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT)	86
$\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ A= $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$, Ca, Sr ou BNT, BaTiO_3 et KMN	Orientation $\{001\}$	$f > 0,8$	Particules $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT)	87
NaCo_2O_4	Orientation selon l'axe c , direction de coulage	$f > 0,9$	Particules lamellaires Co_3O_4	88
$3\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2SiO_2	Templates de mullite orientés avec l'axe c parallèle à la direction de coulage	$f = 0,87$	Monocristaux de borate d'aluminium $\langle 001 \rangle$ (10% pds)	89, 90
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	Plaquettes de grains contactées face à face	$f > 0,9$	Plaquettes de $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (20% pds)	73

Tableau IV-3 : Exemples de matériaux texturés par la technique RTGG

Par exemple, Messing ainsi que d'autres équipes de recherche ont élaboré des céramiques piézoélectriques BNT-5.5BT et BNT-6BT par cette méthode en utilisant des particules de forme tabulaire de $\text{SrTiO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^{73,87}.

Les méthodes TGG et RTGG sont des évolutions de la technique OCAP (Tableau IV-4).

Méthode de préparation	Particules de templates	Particules de la matrice
OCAP	Plaquettes de petite taille	-
TGG	Plaquettes de grande taille	Particules équiaxes de petite taille
RTGG	Précurseur	Particules réagissant avec le précurseur

Tableau IV-4 : Tableau comparatif des techniques OCAP, TGG et RTGG

V. Procédés de fabrication de couches minces et épaisses

Les procédés de fabrication de couches de différentes épaisseurs sont extrêmement variés en fonction de la nature du matériau à déposer. Cette partie présente un aperçu succinct des différentes méthodes ainsi que des matériaux déposés. Pour l'ensemble des méthodes, les conditions requises sont l'homogénéité et la régularité de l'épaisseur des couches, le contrôle de leur microstructure et la nature des liaisons formées avec le substrat. Une couche mince a une épaisseur qui peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres.

1. MLGG (screen-printing MultiLayer Grain Growth)

Les méthodes de forgeage à chaud, TGG et RTGG décrites dans les paragraphes I-1 et IV-2 et 3 requièrent des équipements coûteux, une mise en œuvre parfois complexe et qu'elles sont relativement peu appropriées pour une production importante de pièces. En comparaison, la sérigraphie est une technique plus économique qui permet de fabriquer des couches épaisses de matériaux contenant des grains orientés (céramiques piézoélectriques^{91,92}).

a. Principe

La technique de sérigraphie consiste à appliquer sur le substrat une encre composée d'un médium polymère dans lequel la poudre du matériau est dispersée après avoir masqué les zones du substrat de verre, devant rester intactes (Figure V.1). Une étape de séchage est ensuite réalisée à 90-100°C. Le procédé est répété plusieurs fois jusqu'à ce que l'épaisseur finale du dépôt atteigne la valeur souhaitée. Le dépôt peut ensuite être décollé du substrat, coupé, empilé et pressé uniaxialement (400 MPa) pour former un assemblage multicouche. Les pièces sont finalement frittées après une étape de déliantage. Dans ces dépôts, il est possible d'obtenir une microstructure organisée par l'ajout de templates ou simplement sous l'influence du procédé qui favorise l'orientation des grains.

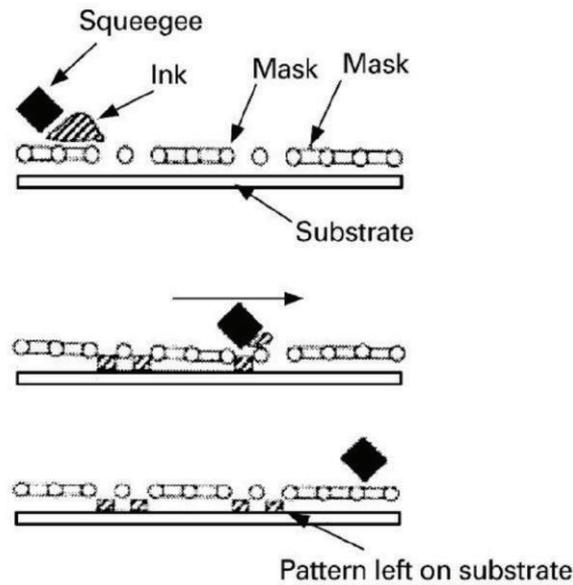


Figure V.1 : Illustration schématique du procédé de sérigraphie ⁹³

b. Exemples

Le Tableau V-1 présente différents matériaux texturés par la technique MLGG.

Matériau	Texture	Facteur de Lotgering	Conditions expérimentales	Réf.
$(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$	Orientation (100) c'est-à-dire parallèlement au plan de sérigraphie	$f = 91,5\%$,	Avec templates : $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $e = 150 \mu\text{m}$ en 30 couches	91
	Orientation (100) et plus forte densité (90%)	$f = 32\%$	Sans templates $1200^\circ\text{C}/10\text{h}$ $e = 150\mu\text{m}$ en 30 couches	
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	Axe c perpendiculaire au plan de sérigraphie	$f = 94,3\%$	$T = 1120^\circ\text{C}/4\text{h}$ $e = 100 \mu\text{m}$ en 20 couches	92
Sr hexaferrite	Axe c perpendiculaire au plan du film et orientation possible couche par couche	-	$e = 8-15 \mu\text{m}$ $T = 1200-1300^\circ\text{C}$	93

Tableau V-1 : Exemples de matériaux texturés par la technique MLGG

2. Coulage en bande

a. Principe

Le coulage en bande permet de réaliser des bandes céramiques d'épaisseur comprise entre $25 \mu\text{m}$ et $1500 \mu\text{m}$. Le procédé consiste à étaler sur un support plan à l'aide d'un couteau (Doctor Blade Process) une suspension composée de poudres céramiques, d'un

solvant, d'un dispersant, d'un liant et d'un plastifiant. Les bandes sont ensuite empilées et thermocompressées pour obtenir un matériau multicouche d'épaisseur contrôlée.

Ce procédé est généralement couplé aux autres techniques usuelles de texturation telles que les procédés consistant à incorporer des ajouts. Dans ce cas, l'orientation des ajouts parallèlement à la direction de coulage est favorisée par le couteau.

b. Exemples

Les matériaux ferroélectriques ⁹⁴ peuvent être texturés par cette méthode. Par exemple, la technique utilise une synthèse par la méthode des sels fondus afin de produire des grains sous forme de plaquettes, qui seront par la suite orientés lors du coulage en bande. Le Tableau V-2 présente des matériaux texturés par coulage en bande.

Matériau	Texture	Conditions expérimentales	Réf.
Bi_2WO_6	Pics (001) bien orientés	-	95
PbNb_2O_6	Texture orthorhombique avec les grains allongés selon l'axe c , parallèlement à la direction de coulage	63% masse Hauteur = $3,3 \times 10^{-4} \text{m}$ $P = 1,7 \times 10^3 \text{N/m}^2$ à $60^\circ\text{C}/3 \text{ min}$	96
$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	Direction c perpendiculaire au plan de coulage $f > 90\%$	67%pds Hauteur = 0,4mm $P = 700 \text{ MPa}$ à $60^\circ\text{C}/15\text{min}$ 30 à 50 couches	97
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,44}\text{Ti}_{0,56})\text{O}_3$	Texture de fibre suivant les plans (001) $f = 0,19$	Hauteur = 600-200 μm ~ 50 couches	98

Tableau V-2 : Exemples de matériaux texturés par coulage en bande (f = facteur de Lotgering)

3. Dépôt sous vide

Le dépôt sous vide est l'une des méthodes les plus utilisées pour le dépôt de films minces puisqu'elle couvre un vaste domaine d'applications tel que le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Ses principaux avantages sont les suivants :

- réalisation de dépôts de tous types de matériaux (métaux, alliages, composés réfractaires, diélectriques...);
- bonne adhérence des dépôts ;
- faible porosité de la couche ;
- homogénéité de la couche.

Les techniques associées au dépôt sous vide sont soit des techniques PVD (Physical Vapor Deposition) englobant les méthodes de pulvérisation cathodique avec ou sans magnétron (MS), IBAD (Ion-Beam Assisted Deposition), PLD (Pulsed Laser Deposition), soit des techniques CVD (Chemical Vapor Deposition) avec la CVD « dite thermique » et la PECVD (Plasma Enhanced CVD).

a. Principe

La technique PVD consiste à réaliser un film à partir d'une cible solide dont les atomes constitutifs sont mis en phase vapeur à partir d'un moyen physique comme l'évaporation ou la pulvérisation. Le matériau évaporé se dépose par condensation sur le substrat et forme une couche mince.

Le principe de la pulvérisation cathodique consiste à arracher des atomes en surface d'un matériau qui sert de cible, par des particules à haute énergie (en général Ar^+) générées par un plasma. Les atomes de la cible sont diffusés dans toute l'enceinte, puis sont attirés par la cathode. Une partie va se déposer sur le substrat placé en face de la cible pour former une couche mince (Figure V.2). La pulvérisation peut être réactive si, dans le plasma d'argon, est introduit une certaine proportion de gaz qui va réagir avec les atomes de la cible : par exemple, une cible de titane et une certaine proportion d'azote dans le plasma d'argon permettront un dépôt de nitrure de titane.

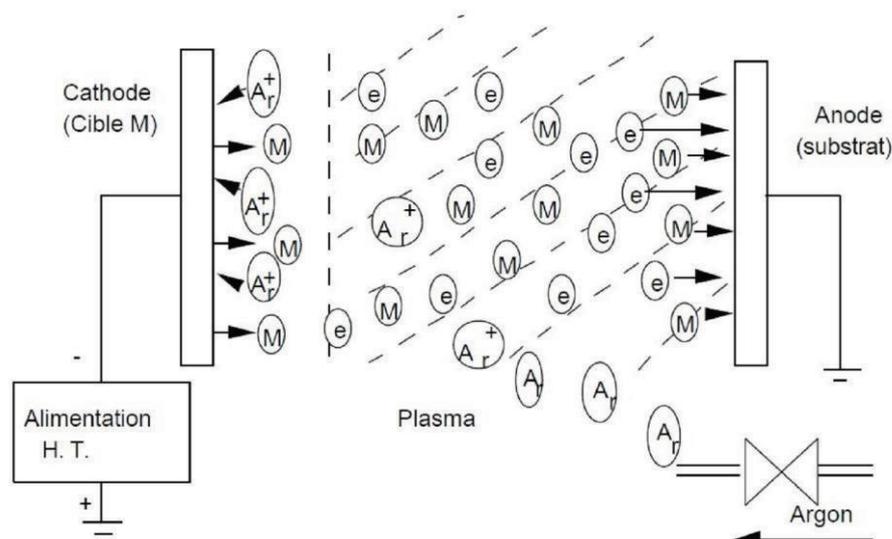


Figure V.2 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Dans le cas du magnétron (MS), la densité ionique au voisinage de la cible est augmentée (grâce à un dispositif magnétron qui est constitué de deux aimants permanents de polarité inverse situés sous la cible). Ces deux aimants créent un champ magnétique B parallèle à la surface de la cible et orthogonal au champ électrique E . La combinaison de ces

deux champs donne naissance à des lignes de champ qui piègent les électrons secondaires. La force de Lorentz (ou force électromagnétique) induite provoque un mouvement hélicoïdal des électrons augmentant ainsi leur trajectoire et, de ce fait, leur efficacité d'ionisation. L'effet magnétron permet donc d'entretenir la décharge pour de plus faibles pressions de travail, améliorant par conséquent la qualité des revêtements.

La technique IBAD (Ion-Beam Assisted Deposition) combine le bombardement sous vide de la surface par un faisceau d'ions et la technique PVD. L'évaporation assistée par faisceaux d'ions a pour effet de densifier et d'ordonner les matériaux pendant la croissance des films. L'orientation de la texture dépend de la direction du faisceau d'ions qui bombarde le substrat incliné dans une certaine direction.

Dans le cas de la technique PLD (Pulsed Laser Deposition), le matériau est chauffé sous vide par un faisceau laser pulsé et focalisé qui crée l'évaporation d'une cible constituée du matériau à déposer. Il est possible d'avoir plusieurs cibles avec des compositions différentes pour réaliser des matériaux complexes.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode pour laquelle un ou plusieurs précurseur présents en phase gazeuse réagissent et/ou se décomposent pour former un film solide sur un substrat. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. La décomposition des gaz est favorisée par l'utilisation de températures élevées (typiquement 1000°C). On parlera alors de CVD thermique. La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma, ce qui permet un abaissement de la température de dépôt. Cette méthode s'appelle "CVD assistée plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

b. Exemples

Le Tableau V-3 présente différents matériaux texturés par une technique de dépôt sous vide.

Matériau	Texture	Conditions expérimentales	Réf.
Technique PVD Pulvérisation cathodique			
Mg-2.3%Zr Mg-10.6% Zr Mg-12%Ti (%pds)	Texture de fibre dans la direction [0001], parallèle à la direction de croissance et inclinée par rapport à la texture de fibre	Substrat d'aluminium e = 2-3 mm T _d ~ 150°C	99
CeO ₂	Domaines orientés majoritairement (111) et (002) Substrat texturé biaxialement	Substrat Pt _{0.7} Pd _{0.3} incliné de 0 à 90° P = 3x10 ⁻⁵ Torr, P = 150W T _s = 650°C, e = 100 nm	100

Pulvérisation cathodique magnétron			
CaSZ	Texture de fibre avec 2 axes, le long de [111] et incliné de $\sim 14^\circ$ par rapport à la direction [111]	Substrat Si <111> vide = 10^{-6} mbar, e = 0,31-2,0 μm	101
Cu	Texture de fibre {111} plus marquée pour substrat Si_3N_4 lié probablement à l'absence d'oxygène sur leur surface	Substrats SiO_2 et Si_3N_4 vide = $\sim 4 \cdot 10^{-8}$ Pa, e = 5 et 500 nm $T_d = 100^\circ\text{C}$, P = 200 W et T = 1,2 nm/s	102
$\text{Co}_{58}\text{Cr}_{33}\text{Mn}_9$	Texture planaire avec les plans (10 $\bar{1}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 0) parallèles au plan du film	Substrat : verre $P_{\text{Ar}} = 5-10$ mTorr, P = 100-300 W $T_s =$ ambiante à 200°C	103
IBAD			
TiN	Complète orientation biaxiale Modification de la texture de (111) à (100) quand le ratio I/A augmente	Taux de déposition = 0,5 nm/s Pression du vide = $1,5 \times 10^{-2}$ Pa Angle d'incidence = 0,15, 40 et 55° Ratio I/A de 0,14 à 0,02 e = 300-450 nm	104
PLD			
LiCoO_2	Pt : Axe c (003) parallèle au substrat avec une surface lisse Au : texture (104) avec une surface rugueuse	Substrat Pt/Ti/ SiO_2 /Si (Pt) et Au/MgO/Si (Au) $T_s = 600^\circ\text{C}$, e = 400nm $\text{PO}_2 = 100$ mTorr/40min 20 cycles de 3 et 4,2V à 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Laser : 248 nm, 150-160 mJ/pulse Taux de répétition de 10Hz	105
YBCO	2 orientations dominant : Axes c (C) et axe a (A) normal au film A haute température de déposition, C prédomine, et sur certains substrats, 2 orientations [100] à 45°	Substrats : LaAlO_3 , MgO, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Y-Zr O_2 e = 400nm sauf pour Y-Zr O_2 , e = 2 μm Laser : 300 mJ, 20 ns pulsés à 308 nm et taux de répétition à 25 Hz	106
Technique CVD			
CVD thermique			
TiN	Texture <110>	Substrat graphite Gaz pour réaction : $\text{TiCl}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$ $T_{\text{réaction}} = 870-1000^\circ\text{C}$	107
$\beta\text{-SiC}$		Substrat graphite Gaz pour réaction : $\text{SiCl}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$ $T_{\text{réaction}} = 1500-1700^\circ\text{C}$	
PECVD			
Si	Grains orientés selon <110> ou <111> et <311>	T = 300°C débit de SiF_4 et/ou H_2	108

Autre			
WS ₂	Texture perpendiculaire à l'axe <i>c</i> le long de (002)	Réaction entre pulvérisation déposée de WO ₃ et vapeurs de sulfure	109

Tableau V-3 : Exemples de matériaux texturés par une technique de pulvérisation

T_d et T_s sont respectivement la température du dépôt et du substrat ;

P est la puissance de travail ;

T est le taux nominal de dépôt.

Les paramètres pouvant influencer la texturation sont les suivants : le nettoyage du substrat, le choix de l'atmosphère et bien sûr le type de substrat dont la structure doit favoriser une croissance épitaxiale. L'épitaxie est une technique de croissance orientée de deux cristaux, l'un par rapport à l'autre, possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins. Dans le cas de la croissance d'une couche en surface d'un substrat, la couche épitaxiée est en accord de maille avec le substrat, et le matériau obtenu présentera ainsi une structure monocristalline, de même orientation que le substrat initial. Au vu des différents exemples cités (Tableau V-3), il semblerait que le dépôt par pulvérisation produise des films avec une texture généralement de type fibre.

4. Sol-gel

a. Principe

Le procédé sol-gel offre de nombreux avantages, incluant la faible température de traitement, le contrôle excellent de la composition, l'homogénéité du matériau obtenu, la possibilité de former des couches sur des substrats de grande taille et de forme complexe ainsi qu'un faible coût. C'est pourquoi ce procédé est largement utilisé. La méthode consiste en une simple agrégation ou polymérisation de précurseurs moléculaires en solution qui permettent d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de former un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel.

Le dépôt réalisé par voie sol-gel consiste soit à tremper, soit à centrifuger le substrat dans une solution appelée «sol» qui formera après traitement thermique un gel stable. Dans le cas de dépôts de couches successives, les premières couches doivent être insolubles ou traitées thermiquement afin de les rendre inertes vis à vis des couches déposées postérieurement.

b. Exemples

Les trois matériaux suivants peuvent être élaborés par une méthode sol-gel et par centrifugation (Tableau V-4).

Matériau	Texture	Conditions expérimentales	Réf.
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55})\text{O}_3$	Texture selon $\langle 100 \rangle / \langle 001 \rangle$ à $T=600^\circ\text{C}$ et selon $\langle 111 \rangle$ à $T = 650^\circ\text{C}$ et $e < 160 \text{ nm}$	$\text{Pt}_{\langle 111 \rangle} / \text{Ti} / \text{SiO}_2 / \text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ 5 couches $\sim 180 \text{ nm}$ 3000 rpm/70s	110,111
LiTaO_3	Orientation selon l'axe c $f_{\text{max}}=0,69$ pour $T_{\text{recuit}}= 600^\circ\text{C}/120\text{s}$ pour un recuit rapide	Substrat : Si(111) 3000 rpm/30s	112
$\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Orientation selon l'axe a $d = 56\%$ pour $5^\circ\text{C}/\text{min}$ $d = 82\%$ pour $1200^\circ\text{C}/\text{min}$	Substrat : Pt/Ti/SiO ₂ /Si 3000 rpm/30s $T = 700^\circ\text{C}$, $e = 0,7 \mu\text{m}$	113

Tableau V-4 : Exemples de matériaux texturés par la méthode sol-gel (f = facteur de Lotgering)

VI. Références bibliographiques

- ¹ M. Venet, A. Vendramini, I.A Santos, J.A Eiras, D. Garcia, *Texturing and properties in hot forged SBN63/37 ceramics*, Materials Science and Engineering B 117 [3] (2005), 254-260.
- ² G. Liu, K. Chen, H. Zhou, H. Jin, C. Pereira, J.M.F Ferreira, *Shape deformation and texture development of consolidated Ca α -SiAlON ceramics prepared by hot-forging*, Materials Research Bulletin 43 [2] (2008), 425-430.
- ³ S-H. Lee, Y-I. Lee, Y-W. Kim, R-J. Xie, M. Mitomo, G-D. Zhan, *Mechanical properties of hot-forged silicon carbide ceramics*, Scripta Materialia 52 [2] (2005), 153-156.
- ⁴ A. Ceylan, *The production of grain oriented lanthanum titanate ($La_2Ti_2O_7$) ceramics by uniaxial hot-forging process for improved fracture toughness*, Materials Research Bulletin 43 [7] (2008), 1623-1629.
- ⁵ J. G Noudem, E. Guilmeau, D. Chateigner, *Recent developments in processing and performance of hot stacked-sinter forged Bi2223 ceramics*, Physica C : Superconductivity 391 [3] (2003), 265-271.
- ⁶ W. Liu, X. Kong, M. chen, J. Li, H. Yuan, Q. Yang, *Texture development in a pseudo cross-rolled AA 3105 aluminium alloy*, Materials Science and Engineering A 516[1-2] (2009), 263-269.
- ⁷ V.L. Niranjani, K.C. Hari Kumar, V. Subramanya Sarma, *Development of high strength Al-Mg-Si AA6061 alloy trough cold rolling and ageing*, Materials Science and Engineering A 515[1-2] (2009), 169-174.
- ⁸ W. Xia, Z. Chen, D. chen, S. Zhu, *Microstructure and mechanical properties of AZ31 magnesium ally sheets produced by differential speed rolling*, Journal of materials processing technology 209 [1] (2009), 26-31
- ⁹ Y. Chen, N. Tian, G. Zhao, *Evolution of $\{001\}<001>$ orientation and related lattice rotation of Al alloy 6111 during rolling*, The Transactions of Nonferrous Metals Society of China 17 [3] (2007), 523-530.
- ¹⁰ S. G. Chowdhury, *Development of texture during cold rolling in AA5182 alloy*, Scripta Materialia 52 [2] (2005), 99–105.
- ¹¹ J.-H. Song, K.-J. Hong, T. K. Ha, H. T. Jeong, *The effect of hot rolling condition on the anisotropy of mechanical properties in Ti–6Al–4V alloy*, Materials Science and Engineering A 449–451 (2007), 144–148.
- ¹² P.P. Bhattacharjee , R.K. Ray, N. Tsuji, *Cold rolling and recrystallization textures of a Ni–5 at.% W alloy*, Acta Materialia 57 [7] (2009), 2166–2179.
- ¹³ P. M. Anderson, J. F. Bingert, A. Misra, J. P. Hirth, *Rolling textures in nanoscale Cu/Nb multilayers*, Acta Materialia 51 [20] (2003), 6059-6075.
- ¹⁴ J. Jia, D. Raabe, *Evolution of crystallinity and of crystallographic orientation in isotactic polypropylene during rolling and heat treatment*, European Polymer Journal 42 [8] (2006), 1755–1766.
- ¹⁵ A. Shui, A. Kato, S. Tanaka, N. Uchida, K. Uematsu, *Sintering deformation caused by particle orientation in uniaxially and isostatically pressed alumina compacts*, Journal of the European Ceramic Society 22 [3] (2002), 311–316.
- ¹⁶ Z.M. Imran, S Tanaka, K. Uematsu, *Effect of polyacrylic acid (PAA) binder system on particle orientation during dry-pressing*, Powder Technology 196 [2] (2009), 133-138.
- ¹⁷ P.F. Becher, C-H. Hsueh, S. B. Waters, *Thermal expansion anisotropy in hot-pressed SiC-whisker-reinforced alumina composites*, Materials Science and Engineering A 196 [1-2] (1995), 249-251.

- ¹⁸ C. Santos, K Strecker, S.A. Baldacim, O.M.M. da Silva, C.R.M. da Silva, *Influence of additive content on the anisotropy in hot-pressed Si_3N_4 ceramics using grain orientation measurements*, Ceramics International 30 [5] (2004), 653-659.
- ¹⁹ S. A. Baldacim, C. Santos, O.M.M. Silva, C.R.M. Silva, *Mechanical properties evaluation of hot-pressed Si_3N_4 - $\text{SiC}_{(w)}$ composites*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 21 (2003), 233-239.
- ²⁰ T. Komeda, Y. Fukumoto, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, *Hot pressing of Cr_2O_3 powder with thin hexagonal plate particles*, Materials Research Bulletin 31 [8] (1996), 965-971.
- ²¹ X.B. Zhao, H.Y. Chen, E. Müller, C. Drasar, *Microstructure development of Fe_2Si_5 thermoelectric alloys during rapid solidification, hot pressing and annealing*, Journal of Alloys and Compounds 365 [1-2] (2004), 206–210.
- ²² A. A. Buchheit, W. G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, D. M. Deason, H. Wang, *Thermal properties of a reaction hot pressed $\text{Mo}_{\leq 5}\text{Si}_3\text{C}_{\leq 1}$ ceramic*, Intermetallics 16 (2008), 1047–1052.
- ²³ J. Li Ning, D. Ming Jiang, K. Hun Kim, K. Bo Shim, *Influence of texture on electrical properties of ZnO ceramics prepared by extrusion and spark plasma sintering*, Ceramics International 33 [1] (2007), 107-114
- ²⁴ A. Borrego, R. Fernandez, M. del Carmen Cristina, J. Ibanez, G. Gonzalez-Doncel, *Influence of extrusion temperature on the microstructure and the texture of 6061 Al-15 vol.% SiC_w PM composites*, Composites Science and Technology 62 (2002), 731-742.
- ²⁵ S. Habelitz, G. Carl, C. Rüssel, *Processing, microstructure and mechanical properties of extruded mica glass-ceramics*, Materials Science and Engineering A 307 [1-2] (2001), 1-14.
- ²⁶ D.I.H. Atkinson, P.W. McMillan, *Glass-ceramics with random and oriented microstructures*, Journal of Materials Science 12 (1977), 443-450.
- ²⁷ G. Garcès, P. Pérez, P. Adeva, *Effect of the extrusion texture on the mechanical behaviour of Mg-SiC_p composites*, Scripta Materialia 52 [7] (2005), 615-619.
- ²⁸ T. Isobe, T. Tomita, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, *Preparation and properties of porous alumina ceramics with oriented cylindrical pores produced by an extrusion method*, Journal of the European Ceramics Society 26 [6] (2006), 957-960
- ²⁹ S. Miura, Y. Sato, K. Fukuda, K. Nishimura, K. Ikeda, *Texture and thermoelectric properties of hot-extruded Bi_2Te_3 compound*, Materials Science and Engineering A 277 [1-2] (2000), 244-249.
- ³⁰ S. Li, C. Wu, K. Sassa, S. Asai, *The control of crystal orientation in ceramics by imposition of a high magnetic field*, Materials Science and Engineering A 422 (2006), 227-231.
- ³¹ Y. Sakka, K. Takahashi, T. S. Suzuki, S. Ito, N. Matsuda, *Texture development of hydroxyapatite ceramics by colloidal processing in a high magnetic field followed by sintering*, Materials Science and Engineering A 475 [1-2] (2008), 27-33.
- ³² T.S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka, *Control of texture in alumina by colloidal processing in a strong magnetic field*, Science and Technology of Advanced Materials 7 [4] (2007), 356-364.
- ³³ X. Zhu, T.S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka, *Texturing behavior in sintered reaction-bonded silicon nitride via strong magnetic field alignment*, Journal of the European Ceramics Society.28 [5] (2008), 929-934.
- ³⁴ Y. Sakka, T. S. Suzuki, *Textured development of feeble magnetic ceramics by colloidal processing under high magnetic field*, Journal of the Ceramic Society of Japan 113 [1] (2005), 26-36
- ³⁵ M. Usui, K. Iwai, S. Asai, *Crystal alignment of Sn-Pb alloy by controlled imposition of a static magnetic field and an alternating electric current during solidification*, ISIJ International 46 [6] (2006), 859-863

- ³⁶ C. Wu, S. Li, K. Sassa, Y. Sakka, T. S. Suzuki, S. Asai, *The Crystal Orientation Taking Account of Gravity Force under High Magnetic Field*, ISIJ International 45 [7] (2007), 997-1000.
- ³⁷ C. Wu, S. Li, K. Sassa, Y. Chino, K. Hattori, S. Asai, *Theoretical analysis on crystal alignment of feeble magnetic materials under high magnetic field*, Materials Transactions 46 [6] (2005), 1311-1317.
- ³⁸ A. Cao, K. Sassa, S. Asai, *The orientation mechanism of (Ca,Sr)Bi₄Ti₄O₁₅ ceramics prepared by slip casting in high magnetic field and subsequent sintering*, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007), 2591-2596.
- ³⁹ T. S. Suzuki, Y. Sakka, *Preparation of oriented bulk 5wt% Y₂O₃-AlN ceramics by slip casting in a high magnetic field and sintering*, Scripta Materialia 52 (2005), 583-586.
- ⁴⁰ T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, S. Iimura, F. Tang, Y. Sakka, *Control of crystalline texture in polycrystalline TiO₂ (Anatase) by electrophoretic deposition in a strong magnetic field*, Journal of the European Ceramic Society 26 [4-5] (2006), 559-563.
- ⁴¹ W. Chen, Y. Kinemuchi, T. Tamura, K. Miwa, K. Watari, *Grain-oriented calcium hydroxyapatite ceramic and film prepared by magnetic alignment*, Materials Letters 61 [1] (2007), 6-9.
- ⁴² C. Wu, K. Sassa, K. Iwai, S. Asai, *Unidirectionally oriented hydroxyapatite/collagen composite fabricated by using a high magnetic field*, Materials Letters 61 [7] (2007), 1567-1571.
- ⁴³ Y. Sakka, A. Honda, T. S. Suzuki, Y. Moriyoshi, *Fabrication of oriented β -alumina from porous bodies by slip casting in a high magnetic field*, Solid State Ionics 172 (2004), 341-347.
- ⁴⁴ Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, *Fabrication and some properties of textured alumina-related compounds by colloidal processing in high-magnetic field and sintering*, Journal of the European Ceramic Society 28 [5] (2008), 935-942.
- ⁴⁵ T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, H. Okuyama, Y. Sakka, P. S. Nicholson, *Electrophoretic deposition of alumina suspension in a strong magnetic field*, Journal of European Ceramic Society 24 [2] (2004), 225-229.
- ⁴⁶ F. Tang, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, *Alignment of TiO₂ particles by electrophoretic deposition in a high magnetic field*, Materials Research Bulletin 39 (2004) 2155-2161.
- ⁴⁷ T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, H. Okuyama, Y. Sakka, *Fabrication of textured alumina by electrophoretic deposition in a strong magnetic field*, Journal of materials science 39 (2004), 861-865.
- ⁴⁸ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, H. Okuyama, Y. Sakka, K. Hiraga, *Mechanical properties of textured, multilayered alumina produced using electrophoretic deposition in a strong magnetic field*, Journal of European Ceramic Society 26 [4-5] (2006), 661-665.
- ⁴⁹ T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, *Fabrication of c-axis oriented zinc oxide by electrophoretic deposition in a rotating magnetic field*, Journal of the European Ceramic Society 30 [5] (2010), 1171-1175.
- ⁵⁰ K.R. Venkatachari, R. Raj, *Enhancement of Strength through Sinter Forging*, Journal of American Ceramic Society 70 [7], (1987), 514-520.
- ⁵¹ R. Caillard, V. Garnier, G. Desgardin, *Sinter-forging conditions, texture and transport properties of Bi-2212 superconductors*, Physica C 340 (2000), 101-111.
- ⁵² E. Guilmeau, S. Lambert, D. Chateigner, J.G. Noudem, B. Ouladiaf, *Quantitative texture analysis of polyphased oxides by diffraction : example of Bi2223 sinter-forged ceramic and Y123 foams superconductors*, Materials Science and Engineering B 104 [3] (2003), 107-112.
- ⁵³ M. Prevel, O. Perez, J.G. Noudem, *Bulk textured Ca_{2.5}(RE)_{0.5}Co₄O₃ (RE : Pr, Nd, Eu, Dy and Yb) thermoelectric oxides by sinter-forging*, Solid State Sciences 9 (2007), 231-235.

- ⁵⁴ C. Li, Y. Huang, C. Wang, K. Tang, S. Li, Q. Zan, *Mechanical properties and microstructure of laminated Si₃N₄+SiCw/BN+Al₂O₃ ceramics densified by spark plasma sintering*, Materials Letters 57 [2] (2002), 336-342.
- ⁵⁵ G. Maizza, S. Grasso, Y. Sakka, T. Noda, O. Ohashi, *Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters of pure ultrafine WC powder*, Science and Technology of Advanced Materials 8 [7-8] (2007), 644-654.
- ⁵⁶ L.-G. Yu, K.A Khor, H. Li, P. Cheang, *Effect of spark plasma sintering on the microstructure and in vitro behavior of plasma sprayed HA coatings*, Biomaterials 24 (2003), 2695-2705.
- ⁵⁷ Y. Zhang, J. Zhang, Q. Lu, *Synthesis of highly textured Ca₃Co₄O₉ ceramics by spark plasma sintering*, Ceramics International 33 [7] (2007), 1305-1308.
- ⁵⁸ N.F Gao, J.T Li, D. Zhang, Y. Miyamoto, *Rapid synthesis of dense Ti₃SiC₂ by spark plasma sintering*, Journal of European Ceramic Society 22 [13] (2002), 2365-2370.
- ⁵⁹ J. L. Ning, D. M. Jiang, K. H. Kim, K. B. Shim, *Influence of texture on electrical properties of ZnO ceramics prepared by extrusion and spark plasma sintering*, Ceramics International 33 [1] (2007), 107-114.
- ⁶⁰ L.Gao, X. Jin, H. Kawaoka, T. Sekino, K. Niihara, *Microstructure and mechanical properties of SiC-mullite nanocomposite prepared by spark plasma sintering*, Materials Science and Engineering A 334 [1-2] (2002), 262-266.
- ⁶¹ H. Zhang, H. Yan, X. Zhang, M.J. Reece, J. Liu, Z. Shen, Y. Kan, P. Wang, *The effect of texture on the properties of Bi_{3,15}Nd_{0,85}Ti₃O₁₂ ceramics prepared by spark plasma sintering*, Materials Science and Engineering A 475 [1-2] (2007), 92-95.
- ⁶² J. Jiang, L. Chen, S. Bai, Q. Yao, Q. Wang, *Fabrication and thermoelectric performance of textured n-type Bi₂(Te, Se)₃ by spark plasma sintering*, Materials Science and Engineering B 117 (2005), 334-338.
- ⁶³ J. Liu, Z. Shen, M. Nygren, Y. Kann, P. Wang, *SPS processing of bismuth-layer structured ferroelectric ceramics yielding highly textured microstructures*, Journal of European Ceramic Society 26 [15] (2006), 3233-3239.
- ⁶⁴ I.A. Rauf, R.F Egerton, M. Sayer, *Texture generation by postdeposition annealing in a temperature gradient*, Journal of applied physics 84 [4] (1998), 2272-2277.
- ⁶⁵ K. Salama, S.P. Athur, U. Balachandran, *Texturing of REBCO using temperature gradient*, Physica C 357-360 (2001), 11-19.
- ⁶⁶ E. Titus, A.K. Sikder, U. Paltnikar, M.K. Singh, D.S. Misra, *Enhancement of (100) texture in diamond films grown using a temperature gradient*, Diamond and Related Materials 11 (2002), 1403-1408.
- ⁶⁷ W. M. Ynag, L. Zhou, Y. Feng, P.X. Zhang, C.P. Zhang, *The effect of temperature gradient on the morphology of YBCO bulk superconductors by melt texture growth processing*, Journal of Alloys and Compounds 415 (2006), 276-279.
- ⁶⁸ S.H. He, C.L. Zha, B. Ma, Z.Z. Zhang, Q.Y. Jin, *Formation of (002) texture in Fe films prepared by thermal treatment*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 (2007), 2656-2658.
- ⁶⁹ X.Y. Lu, A. Nagata, K. Watanabe, T. Nojima, K. Sugawara, S. Hanada, S. Kamada, *Formation and texture of Bi-2223 phase during sintering in a temperature gradient*, Physica C 412-414 (2004), 602-606.
- ⁷⁰ S. Marinel, G. Gesgardin, J. Provost, B. Raveau, *A microwave melt texture growth process of YBa₂Cu₃O_{7-δ}*, Materials Science and Engineering B52 (1998), 47-54.

- ⁷¹ R. Subasri, H. Näfe, *Texture in Na- β -Al₂O₃ due to microwave processing*, Materials Chemistry and Physics 112 (2008), 16-19.
- ⁷² T. Kimura, T. Takahashi, T. Tani, Y. Saito, *Preparation of crystallographically textured Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ ceramics by reactive-template grain growth method*, Ceramics International 30 [7] (2004), 1161-1167.
- ⁷³ Y. Sakuma, T. Kimura, *Effects of processing methods on texture development and densification in SrBi₄Ti₄O₁₅ ceramics*, Journal of materials Science 40 [18] (2005), 4811-4817.
- ⁷⁴ E. Suvaci, K.-S. Oh, G. L. Messing, *Kinetics of template growth in alumina during the process of templated grain growth (TGG)*, Acta Materialia 49 (2001), 2075-2081.
- ⁷⁵ H. Amorin, A.L. Kholkin, M.E.V. Costa, *Texture development and dielectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ ceramics processed by templated grain growth*, Journal of European Ceramic Society 25 [12] (2005), 2453-2456.
- ⁷⁶ Y. Kan, P. Wang, Y. Li, Y.B. Cheng, D. Yan, *Fabrication of textured bismuth titanate by templated grain growth using aqueous tape casting*, Journal of European Ceramic Society 23 (2003), 2163-2169.
- ⁷⁷ T. Sato, T. Kimura, *Preparation of <111>-textured BaTiO₃ ceramics by templated grain growth method using novel template particles*, Ceramics International (2007).
- ⁷⁸ S.-H. Hong, G. L. Messing, *Development of textured mullite by templated grain growth*, Journal of American Ceramic Society 82 [4] (1999), 867-872.
- ⁷⁹ E. Suvaci, M.M. Seabaugh, G. L. Messing, *Reaction-based Processing of Textured Alumina by Templated Grain Growth*, Journal of European Ceramic Society 19 [13-14] (1999), 2465-2474.
- ⁸⁰ M.D. Snel, J. van Hoolst, A.-M. de Wilde, M. Mertens, F. Snijkers, J. Luyten, *Influence of tape cast parameters on texture formation in alumina by templated grain growth*, Journal of European Ceramic Society 29 [13] (2009), 2757-2763.
- ⁸¹ P.H. Xiang, Y. Kinemuchi, K. Watari, *Preparation of c-axis oriented Bi₄Ti₃O₁₂ thick films by templated grain growth*, Journal of European Ceramic Society 27 [2-3] (2007), 663-667.
- ⁸² Q.-X. Bao, L.-H. Zhu, Q.-W. Huang, J. Xv, *Preparation of textured Ba₂NaNb₅O₁₅ ceramics by templated grain growth*, Ceramics International 32 [7] (2006), 745-749.
- ⁸³ Y. Saito, H. Takao, K. Wada, *Synthesis of platelike CaTiO₃ by a topochemical microcrystal conversion method and fabrication of textured microwave dielectric ceramics*, Ceramics International 34 [4] (2008), 745-751.
- ⁸⁴ G. Feng, H. Rong-zi, L. Jia-ji, Y. Yong-hong, T. Chang-sheng, *Effect of different templates on microstructure of textured Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ ceramics with RTGG method*, Journal of the European Ceramic Society 28 [10] (2008), 2063-2070.
- ⁸⁵ F. Gao, X.-C. Liu, C.-S. Zhang, L.-H. Cheng, C.-S. Tian, *Fabrication and electrical properties of textured (Na,K)_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics by reactive-templated grain growth*, Ceramics International 34 [2] (2008), 403-408.
- ⁸⁶ W. Zhao, H. Zhou, Y. Yan, *Preparation and characterization of textured Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO₃ ceramics by reactive templated grain growth*, Materials Letters 62 (2008), 1219-1222.
- ⁸⁷ T. Tani, T. Kimura, *Reactive-templated grain growth processing for lead free piezoelectric ceramics*, Advances in Applied Ceramics 105 [1] (2006), 55-63.
- ⁸⁸ S. Tajima, T. Tani, S. Isobe, K. Koumoto, *Thermoelectric properties of highly textured NaCo₂O₄ processed by the reactive templated grain growth (RTGG) method*, Materials Science and Engineering B86 (2001), 20-25.
- ⁸⁹ I.E. Gönenli, G. L. Messing, *Texturing of mullite by templated grain growth with aluminium borate whiskers*, Journal of European Ceramic Society 21 [14] (2001), 2495-2501.

- ⁹⁰ C. Duran, Y.K Tür, *Templated grain growth of textured mullite/zirconia composites*, Materials Letters 59 (2005), 245-249.
- ⁹¹ M. Wu, Y. Li, D. Wang, Q. Yin, *Highly textured $(Na_{1/2}Bi_{1/2})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ ceramics prepared by the screen-printing multilayer grain growth technique*, Ceramics International 34 [4](2008), 753-756.
- ⁹² J. Zeng, Y. Li, Q. Yang, X. Jing, Q. Yin, *Grain oriented $CaBi_4Ti_4O_{15}$ piezoceramics prepared by the screen-printing multilayer grain growth technique*, Journal of European Ceramic Society 25 [12] (2005), 2727-2730.
- ⁹³ Z.C. Yuan, A.J. Williams, T.C. Shields, S. Blackburn, C. B. Ponton, *The production of Sr hexaferrite thick film by screen printing*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 247 (2002), 257-269.
- ⁹⁴ H. Jantunen, T. Hu, A. Uusimäki, S. Leppävuori, *Tape casting of ferroelectric, dielectric, piezoelectric and ferromagnetic materials*, Journal of the European Ceramic Society 24 [6] (2004), 1077-1081.
- ⁹⁵ M. Holmes, R.E. Newnham, L.E. Cross, *Grain-oriented Ferroelectric Ceramics*, Ceramic Bulletin, (1979), 872.
- ⁹⁶ M. Granahan, M. Holmes, W.A. Schulze, R.E. Newnham, *Grain-oriented $PbNb_2O_6$ ceramics*, Communication of the American Ceramic Society (1981), C68-69.
- ⁹⁷ S-H. Iin, S.L. Swartz, W.A. Sculze, J.V. Biggers, *Fabrication of grain-oriented $PbBi_2Nb_2O_9$* , Journal of the American Ceramic Society 66 [12] (1983), 881-884.
- ⁹⁸ S. Devemy, C. Courtois, P. Champagne, M. Lippert, G. Moreau, F. Petit, A. Leriche, *Textured PZT ceramics*, Powder Technology 190 (2009), 141-145.
- ⁹⁹ G. Garcés, M.C. Cristina, M. Torralba, P. Adeva, *Texture of magnesium alloy films growth by physical vapour deposition (PVD)*, Journal of Alloys and Compounds 309 (2000), 229-238.
- ¹⁰⁰ J.H. Kim, J. Yoo, D. Youm, *Textures of CeO_2 films grown on biaxially textured $Pt_{0.7}Pd_{0.3}$ substrates*, Thin Solid Films 349, (1999), 56-60.
- ¹⁰¹ P. Scardi, M. Leoni, M. D’Incau, *X-ray analysis of texture domains in nonhomogeneous thin films deposited by physical vapour deposition*, Thin Solid Films 467 (2004), 326-333.
- ¹⁰² B. Okolo, P. Lamparter, U. Welzel, T. Wagner, E.J. Mittemeijer, *The effect of deposition parameters and substrate surface condition on texture, morphology and stress in magnetron sputter-deposited Cu thin films*, Thin Solid Films 474 (2005) 50-63.
- ¹⁰³ H. Song, K-H. Shin, S-J. Kwon, *Crystallographic texture evolution of hexagonal CoCrMn thin films depending on the Mn content and processing parameters*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 226&230 (2001), 1666-1668.
- ¹⁰⁴ L. Alberts, R. Leutenecker, G.K. Wolf, *Texture of IBAD TiN films as a function of ion-beam intensity and angular incidence*, Surface and Coatings Technology 84 (1996) 443-447
- ¹⁰⁵ Hui Xia, Li Lu, *Texture effect on the electrochemical properties of $LiCoO_2$ thin films prepared by PLD*, Electrochimica Acta 52 (2007), 7014-7021.
- ¹⁰⁶ H.R. Wenk, A. Chakhmovradian, S. Foltyn, *Quantitative texture measurements of YBCO films on various substrates*, Materials Science and Engineering A205 (1996), 9-22.
- ¹⁰⁷ H-E. Cheng, T-T Lin, M-H. Hon, *Multiple twins induced $\langle 110 \rangle$ preferred growth in TiN and SiC films prepared by CVD*, Scripta Materialia 35 [1] (1996), 113-116.
- ¹⁰⁸ A. Haddad Adel, T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegawa, *Characterization of structure and role of different textures in polycrystalline Si films*, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005), 2107-2114.

-
- ¹⁰⁹ S.B. Sadale, SR Barman, P.S. Patil, *Formation of $\perp c$ texture of tungsten disulfide thin films with nickel*, Applied Surface Science 253 (2007), 3489-3495.
- ¹¹⁰ X.J. Meng, J.G. Cheng, J.L. Sun, J. Tan, H.J. Ye, J.H. Chu, *Dependence of texture development on thickness of single-annealed-layer in sol-gel derived PZT thin films*, Thin Solid Films 368 (2000), 22-25.
- ¹¹¹ E.M. Alkoy, S. Alkoy, T. Shiosaki, *The effect of crystallographic orientation and solution aging on the electrical properties of sol-gel derived $Pb(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O_3$ thin films*, Ceramics International 33 (2007), 1455-1462.
- ¹¹² S.D. Cheng, Y. Zhou, C.H. Kam, X.Q. Han, W.X. Que, Y.L. Lam, Y.C. Chan, J.T. Oh, W.S. Gan, *$LiTaO_3$ films with c -axis preferred orientation prepared on Si(111) substrate by sol-gel method*, Materials Letters 44 (2000), 125-129.
- ¹¹³ M.C. Kao, H.Z. Chen, S.L. Young, *Ferroelectric properties and leakage current mechanisms of $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$ thin films with a -axis preferred orientation prepared by sol-gel method*, Materials Letters 62 (2008), 629-632.

Chapitre 2 : Les Phyllosilicates

I. Les phyllosilicates	46
1. Définition.....	46
2. Classification	46
II. Les minéraux kaolinite et muscovite	48
1. Kaolinite	48
a. Structure.....	48
b. Morphologie	49
c. Kaolin BiP.....	49
2. Muscovite	50
a. Structure.....	50
b. Morphologie	51
c. Mica Blanc.....	52
III. La mullite.....	53
1. Formation	53
a. Réaction	53
b. Mécanismes de croissance de la mullite.....	55
2. Morphologie	55
3. Structure	56
IV. Références bibliographiques.....	58

Les argiles sont des matières premières minérales particulières en raison de l'hétérogénéité de leur composition dont une partie au moins est constituée de phyllosilicates (minéraux argileux) ¹. Les argiles sont issues de processus naturels et complexes, ce qui leurs confèrent des propriétés très spécifiques, dues à leur teneur importante en minéraux argileux. Les spécificités de la morphologie, de la taille, de la composition chimique et des propriétés de surface de ces minéraux permettent de nombreuses utilisations, dont certaines sont très anciennes (comme la poterie) ou plus récemment dans l'industrie céramique, du papier ou des polymères.

Dans le cas des argiles, la relation composition - propriété est fonction de la nature et de la quantité de particules de petite taille présentes dans les phyllosilicates, qui ont pour particularité de favoriser un comportement plastique en présence d'eau, de durcir lors d'un séchage et de présenter une très grande surface réactive vis-à-vis de l'environnement.

Les minéraux argileux sont caractérisés par certaines propriétés spécifiques telles que :

- une structure en feuillets bidimensionnels à l'échelle nanométrique, dont l'épaisseur varie entre ~0,7 et 1,5 nm ;
- des caractéristiques morphologiques et structurales anisotropes ;
- l'existence de plusieurs types de surface dont les propriétés physico-chimiques diffèrent : surfaces basales, surfaces de bord, surfaces inter-feuillets ;
- une plasticité en présence d'eau commune à la plupart des minéraux argileux et un durcissement après séchage. Cette propriété est réversible.

Néanmoins, la définition des caractéristiques spécifiques des minéraux argileux est controversée sur plusieurs notions comme la plasticité et la dimension des particules. En effet, certains minéraux argileux sont peu ou pas du tout plastique. Par conséquent, la caractéristique essentielle qui est généralement acceptée est une forme des particules très anisotrope dont les dimensions ne doivent pas excéder quelques microns.

Tout comme leur définition, la classification des minéraux argileux est très controversée dans la littérature. En général, les propriétés d'usage sont utilisées comme premier critère de classification, dont voici deux exemples :

- la plasticité, pour de nombreux utilisateurs dans le domaine du génie civil ou de la céramique. Celle-ci est mesurée grâce à un indice de plasticité (Plasticity Index PI) lors d'un essai normalisé ;
- les applications industrielles pour des spécialistes de la géologie et de la minéralogie.

Elles peuvent être classifiées en quatre catégories :

- les bentonites avec le minéral montmorillonite comme principal constituant ;
- le kaolin contenant de la kaolinite ;
- la palygorskite et la sépiolite ;
- les argiles communes qui sont des mélanges naturels complexes de minéraux divers et variés dont la kaolinite et le groupe des micas, ainsi que des composés inter-stratifiés comme les illites/smectites.

Les fabricants de matériaux céramiques, quant à eux, considèrent une classification des argiles basée sur leur comportement lors de la fabrication et au cours de la cuisson des produits :

- kaolins blancs après cuisson ;
- argiles kaolinitiques réfractaires ($> 1400^{\circ}\text{C}$) ;
- argiles kaolinitiques plastiques ;
- argiles kaolino-illitiques favorisant la cuisson des matériaux à basse température ($1000-1250^{\circ}\text{C}$) ;
- argiles communes contenant divers minéraux dont la kaolinite, les micas et les smectites, qui sont plastiques et deviennent de couleur rouge après cuisson ;
- additifs plastifiants tels que l'halloysite et la bentonite ;
- additifs actifs lors de la cuisson des matériaux comme le talc, la pyrophyllite...

Ces classifications sont très utilisées puisqu'elles sont directement en relation avec les utilisations des minéraux argileux et viennent en complément d'une classification plus spécifique et plus générale, basée sur les caractéristiques structurales et morphologiques des cristaux. Cette classification est très complexe étant donné la grande diversité et la difficulté de détailler très précisément les structures. Le Tableau I donne une classification simplifiée des minéraux de morphologie planaire qui sont les plus fréquemment utilisés dans les matériaux. Dans cette classification, les minéraux du groupe de la kaolinite et du mica dioctaédrique sont mis en évidence puisque ce sont eux qui sont utilisés dans la suite de cette thèse. Leurs particularités seront précisées dans les paragraphes suivants.

En plus des minéraux argileux, les argiles contiennent des minéraux non-phyllosilicatés, c'est-à-dire de structure et de morphologie tridimensionnelles. Ce sont des carbonates, des feldspaths, du quartz ainsi que des oxydes et des hydroxydes de fer et d'aluminium. Ils sont qualifiés de minéraux associés et modifient les propriétés des argiles, dont la plasticité et le comportement lors du séchage et de la cuisson, ainsi que la couleur des produits. Leur teneur

souvent faible ne doit pas faire disparaître les caractéristiques essentielles des argiles, qui sont des critères importants lors de la commercialisation des matières premières.

Groupe	Dioctaédrique Trioctaédrique	Espèce et charge inter-feuillets (ξ)
Minéraux 1:1		
Serpentine	Tri	H_2O , $\xi \sim 0$
Kaolinite	Di	
Minéraux 2:1		
Talc	Tri	Rien, $\xi \sim 0$
Pyrophyllite	Di	
Smectite	Tri	Cations hydratés et échangeables, $\xi \sim 0,2-0,6$
	Di	
Vermiculite	Tri	Cations hydratés et échangeables, $\xi \sim 0,6-0,9$
	Di	
Mica	Tri	Cations non hydratés mono-valents, $\xi \sim 0,6-1$
	Di	
Micas apparentés	Tri	Cations non hydratés di-valents, $\xi \sim 1,8-2$
	Di	
Chlorite	Tri	OH, ξ variable
	Di	
Interstratifiés 2:1		
Groupes très divers	Tri	ξ variable
	Di	

Tableau I : Classification simplifiée des minéraux phyllosilicates planaires. ξ correspond à la densité de charge de surface du minéral qui s'exprime en électron par maille.

Les paragraphes suivants présentent les généralités sur les phyllosilicates ¹ et les minéraux (kaolinite et muscovite) qui seront utilisés par la suite. La dernière partie traite de la phase cristalline mullite (3:2) qui est la phase principalement cristallisée pendant le frittage du kaolin et du mica à haute température.

I. Les phyllosilicates

1. Définition

Les phyllosilicates, appelés aussi silicates lamellaires, sont des minéraux de la famille des silicates dont la structure est composée d'empilement de feuillets tétraédriques (T) avec pour unité structurale SiO_4^{4-} et/ou éventuellement AlO_4^{5-} , où les tétraèdres partagent trois sommets sur quatre (les oxygènes basaux). Le quatrième sommet (l'oxygène apical) est relié à un feuillet octaédrique (O, unité structurale AlO_6) occupé principalement par le cation Al, et éventuellement par Mg, Fe, Ti, Li ... L'assemblage des feuillets (T) et (O) représente l'unité de clivage des phyllosilicates.

Dans le feuillet (T), les quatre atomes d'oxygène sont répartis de telle sorte qu'ils occupent les quatre sommets d'un tétraèdre régulier dont le centre est occupé par un ion silicium. Dans le cas des micas, l'aluminium peut se substituer partiellement au silicium, ce qui engendre une charge négative du groupement plus élevée.

En ce qui concerne le feuillet (O), deux groupes de phyllosilicates sont possibles :

- les trioctaédriques : les trois sites cationiques sont occupés par des cations divalents ;
- les dioctaédriques : remplissage des 2/3 des octaèdres par des cations trivalents.

Le feuillet (O) lorsqu'il est isolé, est à l'origine de minéraux particuliers, notamment des hydroxydes comme la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ qui est de type trioctaédrique, et la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui est de type dioctaédrique. Les phyllosilicates étant des minéraux lamellaires, leur structure est organisée en plans successifs pour former des domaines cohérents : les cristaux. Macroscopiquement, la morphologie des cristaux se trouve sous forme de plaquettes de faible épaisseur et idéalement développée dans deux directions de l'espace ².

2. Classification

Le tableau I montre que le critère le plus utilisé pour classer les phyllosilicates est le mode d'agencement mutuel des couches tétraédriques et des couches octaédriques. Les minéraux sont classés en premier selon le mode d'agencement des feuillets :

➤ Structure TO

Les minéraux TO ou encore 1:1 sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique (T) associée à une couche octaédrique (O). L'épaisseur globale est comprise entre 7,1 et 7,4 Å. Ce groupe correspond à la kaolinite (dioctaédrique) et à la serpentine (trioctaédrique).

➤ Structure TOT

Les minéraux TOT ou encore 2:1 sont constitués de deux feuillets tétraédriques encadrant une couche octaédrique. L'épaisseur de l'assemblage est d'environ 10 Å. Ce groupe

inclue les groupes des micas (di et tri-octaédrique) et des smectites (di et tri-octaédrique), qui sont les principaux constituants de nombreuses argiles utilisées dans les matériaux silicatés.

➤ Structure TOT:O

Les minéraux TOT:O ou encore 2:1:1 sont constitués de trois feuillets TOT associés à un feuillet (O) isolé. L'épaisseur de la couche est d'environ 14 Å, ce qui correspond au groupe des chlorites.

La formule chimique idéale des minéraux les plus représentatifs est obtenue en partant de celle du feuillet $[\text{Si}_n\text{O}_{4n}]^{4n-}$ et du feuillet trioctaédrique $\text{Mg}(\text{OH})$ ou dioctaédrique $\text{Al}(\text{OH})$ en remplaçant une partie des hydroxyles par des oxygènes apicaux. Les formules structurales des minéraux kaolinite et muscovite sont présentées dans le Tableau I-1.

Type de couche	Région inter-couche	Groupe trioctaédrique	Groupe dioctaédrique
TO ou 1 :1	---	Serpentine $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Kaolinite $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$
TOT ou 2:1	cation M^+ (micas communs)	Phlogopite $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Muscovite $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Tableau I-1 : Formules structurales des minéraux des groupes de la kaolinite et des micas

II. Les minéraux kaolinite et muscovite

1. Kaolinite

La kaolinite se trouve dans les roches argileuses, comme le kaolin. Elle est formée par l'altération de roches magmatiques comme les granites contenant des feldspaths. Le kaolin est une matière première blanche, douce et plastique composée principalement de fines particules lamellaires et généralement employée dans les céramiques, les papiers et les peintures.

a. Structure

La matière première, principalement utilisée dans cette étude, est le kaolin qui est constitué essentiellement de kaolinite. La kaolinite présente une structure de type TO, avec une distance inter-réticulaire de 7,13 Å et est de type dioctaédrique. La couche octaédrique est composée de groupements $Al(OH)_5O$ où l'aluminium est situé au centre. Les OH^- et l'oxygène sont partagés entre les différents octaèdres qui composent la couche. Deux des trois sites de la couche octaédrique sont occupés par deux cations aluminium et le troisième est lacunaire. Quant à la couche tétraédrique, elle est composée de groupements SiO_4 avec un atome de silicium situé au centre (Figure II.1). La formule structurale évolue peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques : $SiAl_2O_5(OH)_4$ avec un rapport SiO_2/Al_2O_3 égal à 2.

La kaolinite présente un système triclinique et son groupe spatial est C1. Les paramètres cristallographiques, d'après l'affinement structural de Bish et de Von Dreele, sont les suivants^{3,4} : $a=5,16$ Å, $b=8,95$ Å, $c=7,41$ Å, $\alpha=91,7^\circ$, $\beta=104,9^\circ$ et $\gamma=89,8^\circ$.

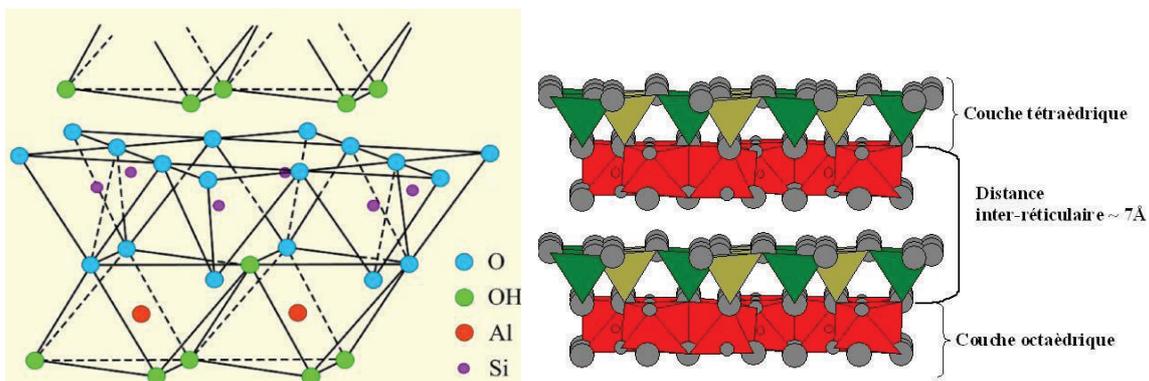


Figure II.1 : Représentation d'un feuillet de kaolinite

Les faces basales sont de deux types, constituées soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH formant un assemblage compact. Dans la kaolinite, l'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne contient pas de cation et l'eau a peu d'affinité pour cet espace. En conséquence, ces minéraux ne sont pas gonflants. Les particules constituant la kaolinite ont

leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan oxygène d'un feuillet se trouve en face des groupements hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la formation de domaines cohérents (de 10 à 100 couches) par liaison hydrogène inter-feuillets. Il en résulte un clivage préférentiel selon les plans (001), produisant des lamelles inélastiques.

b. Morphologie

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (Figure II.2a), souvent allongées et parfois réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), ($1\bar{1}0$) et (020) (Figure II.2b). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre étant compris entre 0,04 et 5 µm et leur épaisseur entre 10 et 200 nanomètres.

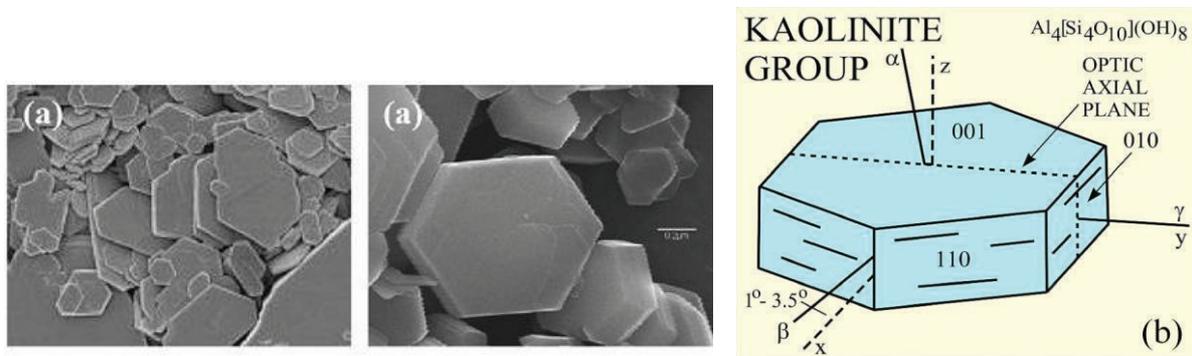


Figure II.2 : (a) Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée et (b) représentation d'une plaquette de kaolinite

c. Kaolin BiP

Le kaolin utilisé au cours de cette étude est le kaolin BiP commercialisé par la société Kaolin de Beauvoir. Sa composition chimique et son analyse granulométrique sont indiqués respectivement dans les Tableau II-1 et II-2 :

Composition chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Li ₂ O
% massique	48,1	36,9	0,26	<0,20	0,17	<0,20	1,90	<0,05	0,27

Tableau II-1 : Composition chimique du kaolin BiP

Analyse granulométrique	Refus à 50 µm	Moins de 0,4%
	% inférieur à :	
	20 µm	96
	10 µm	83
	5 µm	69
2 µm	48	

Tableau II-2 : Etendue granulométrique de la poudre de kaolin BiP

D'après le Tableau II-1, la silice et l'alumine sont les oxydes majoritaires, avec un rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,3 pour le kaolin BiP au lieu d'environ 1,1 pour les kaolins purs. Cet écart suggère la présence de silice sous forme de quartz ou de phyllosilicates de type 2:1.

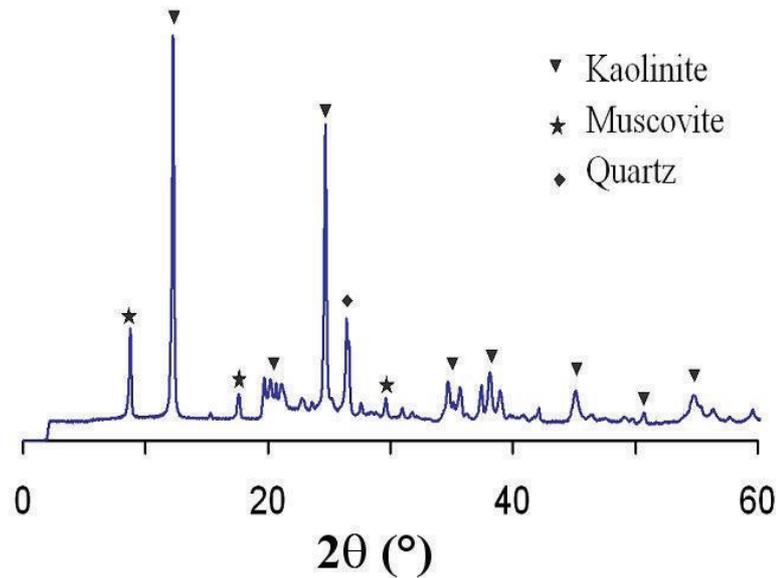


Figure II.3 : Diffractogramme du kaolin BiP

La Figure II.3 présente le diagramme de diffraction du kaolin BiP. Trois phases sont identifiées comme la kaolinite avec des pics caractéristiques à $12,40^\circ$, $20,38^\circ$ et $24,96^\circ$ en 2θ . La muscovite est identifiée à $8,89^\circ$, $17,83^\circ$ en 2θ et le quartz à $26,27^\circ$ en 2θ . La composition minéralogique du kaolin BiP en pourcentage massique est la suivante : 78% de kaolinite, 17% de muscovite et 4% de quartz.

2. Muscovite

La muscovite se trouve souvent comme minéral secondaire dans les roches plutoniques (granite, pegmatite), dans les roches métamorphiques (gneiss, micaschiste) et dans les roches altérées (séricite).

a. Structure

La muscovite est un minéral de couleur argentée dont la formule est celle d'un silicate hydroxylé d'aluminium et de potassium. La muscovite appartient à la famille des micas blancs qui sont des phyllosilicates de structure dioctaédrique TOT avec K^+ comme cation interfoliaire (Figure II.4). La couche tétraédrique (T) est formée de tétraèdres de SiO_4 (Al peut parfois se substituer à Si) associés en feuillet. Chaque tétraèdre partage trois de ses quatre atomes d'oxygène avec trois autres tétraèdres. Deux couches de ce type sont associées de part et d'autre d'une couche octaédrique (O), dite parfois brucitique. Les oxygènes apicaux

tétraédriques sont partagés avec ceux de la couche octaédrique mais cette dernière possède aussi des groupements OH.

Les ions potassium se situent au niveau de l'espace interfoliaire, entre deux feuillets TOT afin de compenser les charges négatives (Figure II.4), dues à la substitution partielle de Si^{4+} par Al^{3+} (Fe^{3+} ou Cr^{3+}) dans les tétraédres. Le taux de substitution varie de 1/4 (1 Al^{3+} et 3 Si^{4+} pour 4 sites tétraédriques) à 1/8.

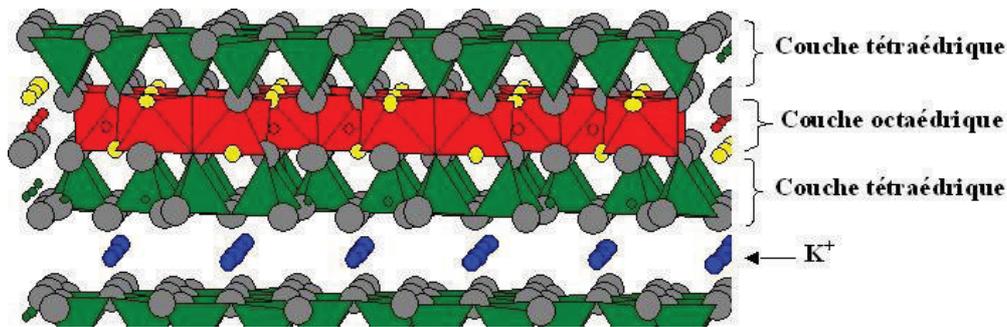


Figure II.4 : Représentation d'un feuillet de mica

La formule structurale de la muscovite est $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Elle cristallise dans le système cristallin monoclinique et le réseau est cubique à faces centrées. Les paramètres cristallographiques ^{5,6}, déterminés par diffraction des rayons X sont : $a = 5,189 \text{ \AA}$, $b = 8,995 \text{ \AA}$, $c = 20,097 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 95,7^\circ$.

La muscovite est en général un polytype 2M₁, c'est-à-dire que deux feuillets sont associés pour former une maille. Chaque feuillet présente un plan de symétrie perpendiculaire et faisant un angle de 60° avec le plan de symétrie macroscopique (010) du cristal. Le cristal présente par conséquent un plan de symétrie avec un glissement selon l'axe c . Ainsi, le groupe cristallographique de la muscovite est $C 2/c$ (monoclinique et prismatique).

b. Morphologie

Comme la plupart des phyllosilicates, le mica se présente sous forme de plaquettes (Figure II.5). Ces dernières sont plus grandes ⁷ que celles de la kaolinite et peuvent même atteindre 15 mm et une épaisseur de 1 mm. La muscovite a la particularité de présenter une anisotropie de certaines propriétés dont les propriétés optiques par exemple, principalement suivant les axes cristallographiques a et b .

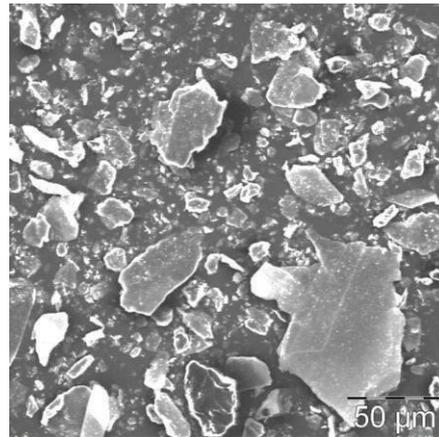


Figure II.5 : Image MEB de la poudre de mica utilisée au cours de l'étude

c. Mica Blanc

La muscovite utilisée au cours de cette étude est un mica blanc composé à 95% de muscovite (Société Comptoir des Minéraux & Matières Première, Mica Micromica 3251). Sa composition chimique (Tableau II-3) est la suivante :

Composition chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
% massique	48,3	32,0	3,5	0,2	0,5	9,5

Tableau II-3 : Composition chimique du mica blanc

Comme pour la kaolinite, les oxydes majoritaires sont la silice et l'alumine. La Figure II.6 présente le diffractogramme du mica. Le spectre est orienté du fait de la morphologie des agglomérats. Toutefois, la phase majoritaire est bien la muscovite (~82% massique) avec une teneur minoritaire en quartz (~12% massique) et une phase contenant du fer qui n'a pas pu être identifiée. Le mica a une masse volumique de 2,9 g/cm³.

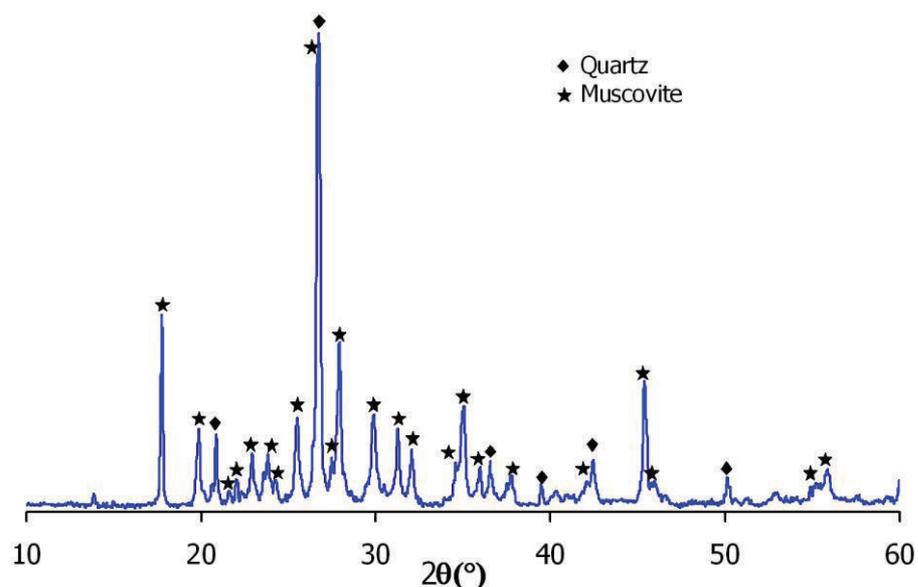


Figure II.6 : Diffractogramme du mica blanc

III. La mullite

La mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$), découverte par Bowen ⁸ en 1924, est un constituant largement utilisé dans la fabrication des pièces céramiques industrielles, notamment dans les matériaux réfractaires ou les composites grâce à ses très bonnes propriétés thermomécaniques ^{9,10,11}, et à sa bonne résistance aux chocs thermiques due à un faible coefficient de dilatation ($<6.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Elle est aussi utilisée comme substrat dans les circuits hybrides multicouches ¹² et possède des propriétés optiques intéressantes dans l'infrarouge ^{8,12}.

La mullite peut être obtenue à partir de matières premières peu onéreuses telles que la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$), la sillimanite, la cyanite ou l'andalousite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$), étant donné que la mullite est l'unique composé cristallin stable dans le diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sous pression atmosphérique normale. Les propriétés de la mullite telles que la haute résistance aux chocs thermiques, la réfractarité et la morphologie des cristaux ont une influence significative sur les propriétés du produit fini.

1. Formation

a. Réaction

La voie de synthèse de la mullite la plus commune est la réaction des oxydes silice et alumine à haute température ($>1600^\circ\text{C}$). La transformation de la kaolinite en mullite est une réaction particulièrement importante (Figure III.1), puisqu'elle est à l'origine de la consolidation des produits céramiques silicatés lors du frittage par la formation d'un squelette rigide de mullite. Dans ce cas, la recristallisation de la mullite ^{13,14,15} se produit en plusieurs étapes et les transformations de phase sont généralement exprimées sous la forme de réactions chimiques simplifiées, mais qui ne sont pas exactement équilibrées. Ce sont des réactions en phase solide, mais la présence d'impuretés dans la composition initiale favorise la formation d'une phase liquide, ce qui modifie la température et la cinétique de formation de chaque phase ainsi que leur quantité.

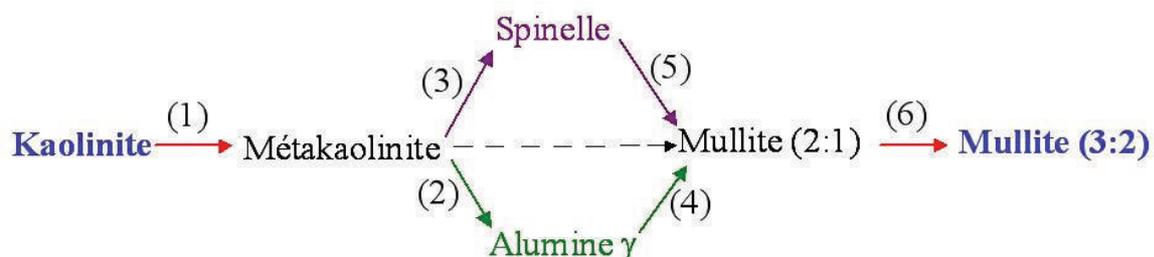
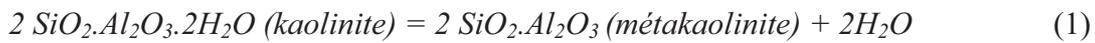


Figure III.1 : Organigramme de la réaction kaolinite-mullite

Dans l'intervalle de température $450\text{-}550^\circ\text{C}$, la kaolinite se transforme en métakaolinite par un processus de déshydroxylation. Le départ des groupements hydroxyles s'effectue par

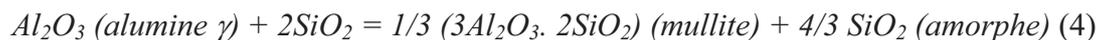
condensation, c'est-à-dire par regroupement de 2OH en H₂O, et par diffusion, notamment dans les plans des feuillets. Ce processus perturbe profondément l'organisation structurale des feuillets octaédriques Al(O,OH)₆. La réaction globale est la suivante :



A une température d'environ 980°C, le début de la recristallisation de la métakaolinite forme soit une structure spinelle ¹⁶ (mullite sur-stœchiométrique en Al₂O₃) soit une phase alumine γ, suivant les réactions suivantes :



Aux températures supérieures à 1100°C, le nombre et la taille des cristaux de la mullite évoluent continuellement et progressivement. La structure de la mullite est en relation avec les structures des phases de réaction et notamment de la phase spinelle. L'axe *c* du cristal de mullite est parallèle à l'orientation <110> de la phase spinelle Al-Si. Les réactions de transformation sont alors :



L'excès de silice à l'état amorphe se transforme progressivement en cristobalite au dessus de 1200°C. A plus haute température (>1300°C), SiO₂ contribue au développement de la phase liquide et donc de la phase vitreuse présente après refroidissement. Simultanément, la mullite subit une transformation morphologique. La mullite dite « primaire » ¹⁷, sous la forme de petits cristaux aciculaires (Figure III.2a) évolue vers une mullite dite « secondaire » ¹⁸ dont les cristaux sont plus grands et de forme plus accentuées (Figure III.2b). La transformation morphologique est accompagnée d'une évolution de la stœchiométrie ¹⁹. Selon Lundin ¹⁸, seules les aiguilles de mullite secondaire (Figure III.2b) peuvent grossir et être observables au microscope optique, tandis que la mullite dite primaire est constituée d'aggrégats de cristaux aciculaires de l'ordre de 100 Å.

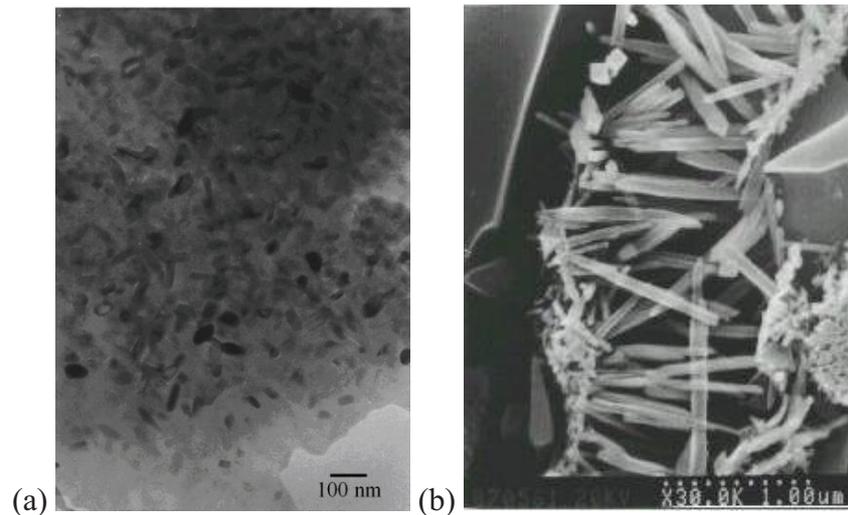
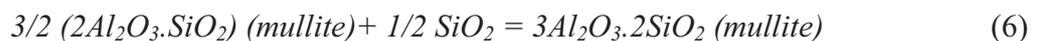


Figure III.2 : Images ²⁰ (a) MET de la mullite primaire et (b) MEB de la mullite secondaire

La transformation de la mullite primaire en mullite secondaire se fait par un apport de silice depuis la phase amorphe environnante.



L'avancement de la réaction (6) dépend de la température et du palier de cuisson ainsi que de la pureté initiale de la kaolinite. Simultanément à la formation de la mullite, la silice amorphe forme de la cristobalite et le taux de conversion dépend aussi de la présence d'impuretés dans la kaolinite comme les oxydes de fer et les composés alcalins qui se combinent avec la silice et forment ainsi une phase liquide. La phase liquide favorise l'avancement des réactions et accélère la croissance des grains. On observe aussi que le taux de transformation en mullite augmente lorsque la taille des particules des poudres initiales diminue ²¹.

b. Mécanismes de croissance de la mullite

La croissance ¹⁴ de la mullite dans le kaolin s'effectue par un mécanisme de nucléation en volume pendant l'étape de cristallisation et par un mécanisme de diffusion pendant la croissance des cristaux. La contribution de la nucléation en volume diminue avec l'augmentation de la rampe de température. De façon générale, la nucléation et le grossissement des cristaux se font par la diffusion du silicium et de l'aluminium aux interfaces des grains. La diffusion de l'aluminium ²² est essentielle dans la croissance anisotrope des grains de mullite et plusieurs facteurs permettent de l'influencer, dont la présence d'une phase liquide.

2. Morphologie

La mullite cristallisée se présente sous la forme de cristaux aciculaires (Figure III.3). La taille et la forme des cristallites de mullite ainsi que le degré d'anisotropie dépendent de la

température (1100-1150°C) et de la rampe de montée en température. Il apparaît que la température a un rôle prépondérant sur la dimension des cristaux, plus que sur leur nombre^{20,23}. De plus, la quantité de mullite développée dans le matériau final dépend également de la température et de la rampe de température²⁰.

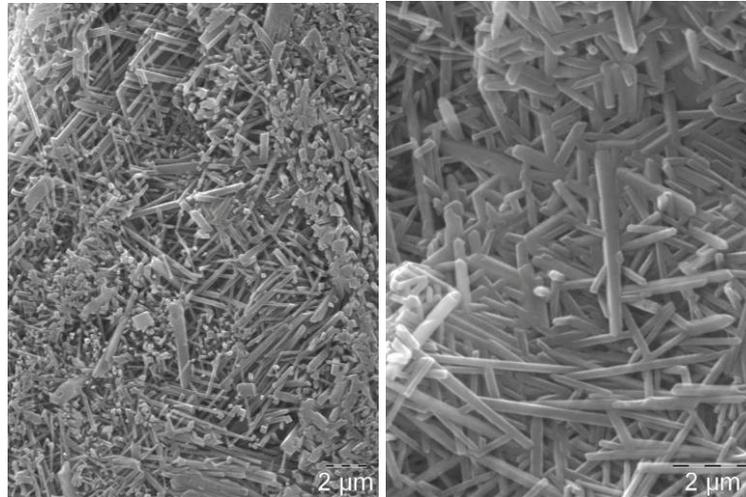
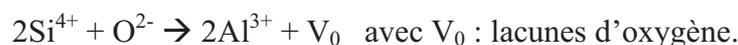


Figure III.3 : Observations MEB d'aiguilles de mullite après une attaque chimique avec HF (10% en volume) pour un matériau fritté à 1410°C

3. Structure

La composition chimique de la mullite s'étend sur un large intervalle du rapport Al/Si. La composition de solution solide $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ varie selon la valeur de x , qui est comprise entre 0,2 et 0,9 soit environ 55-90% mol. d' Al_2O_3 ²⁴. Pour satisfaire à ces variations de composition, la structure de la mullite subit des modifications du taux d'occupation des sites octaédriques et de leur position. La structure cristalline de la mullite est apparentée à celle de la sillimanite de formule Al_2SiO_5 ($x=0$)²⁵. Dans la sillimanite, les chaînes d'octaèdres AlO_6 sont réticulées par des chaînes doubles formées d'une alternance de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 . La transformation²⁶ de la sillimanite en mullite se fait par une substitution partielle de Si^{4+} par des ions Al^{3+} dans les sites tétraédriques, par la réaction suivante :



La valeur de x dans $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ (mullite) correspond au nombre de lacunes d'oxygène par maille élémentaire. Le paramètre de maille c de la mullite est équivalent à la moitié de celui de la sillimanite, étant donné que les atomes Al et Si sont distribués aléatoirement dans les sites tétraédriques de la mullite.

La stœchiométrie²⁷ de la mullite évolue entre une composition 3/2 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), avec $x=0,25$ et $Al_2O_3 \approx 72$ %masse et une composition 2/1 ($2Al_2O_3 \cdot SiO_2$), avec $x=0,40$ et $Al_2O_3 \approx 78$ %masse, alors que la structure est toujours proche d'un système orthorhombique

(Tableau I-1). La forme la plus stable est la mullite 3/2 qui est toujours obtenue à haute température et après un long temps de palier.

Composition x	Name	Space group	Lattice parameters				Réf.
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	
0	Sillimanite	<i>Pbm</i>	7.486	7.675	5.775	331.8	22
0.25	3/2-Mullite	<i>Pbam</i>	7.553	7.686	2.8864	167.6	23
0.40	2/1-Mullite	<i>Pbam</i>	7.588	7.688	2.8895	168.6	24

Tableau III-1 : Données structurales de la sillimanite²⁸, des mullites 3/2²⁹ et 2/1³⁰

Dans la structure de la mullite, les colonnes d'octaèdres AlO_6 liées entre eux par leurs sommets se situent parallèlement à l'axe [001]. Ces colonnes partagent les sommets et occupent les centres des unités orthorhombiques. A la position $z=1/2$ de chaque unité structurale, les colonnes d'octaèdres sont reliées entre elles par des assemblages de tétraèdres occupés par des atomes de Si et Al. Ces tétraèdres forment des doubles chaînes alignées parallèles à l'axe [001] dont l'agencement, représenté schématiquement sur la Figure III.4, permet de distinguer deux types de sites tétraédriques, notés (T) et (T*). La première position (T) est dans un environnement régulier, alors que le tétraèdre qui entoure la seconde (T*) est déformé en raison de la présence d'un atome d'oxygène O^* commun à trois tétraèdres. Le changement de stœchiométrie 2/1 à 3/2 est réalisé grâce au départ d'un atome d'oxygène en position O(3) qui lie deux unités tétraédriques.

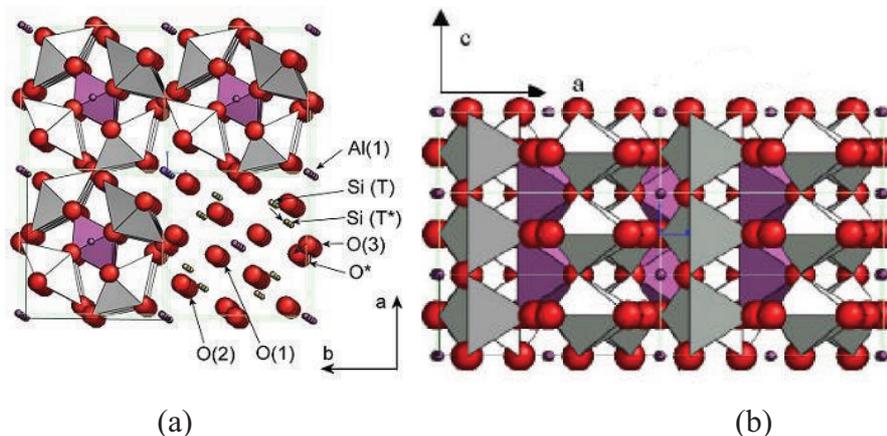


Figure III.4 : (a) Structure de la mullite en projection dans le plan (a,b) et (b) en représentation 3D. Les assemblages violets correspondent aux unités AlO_6 .

IV. Références bibliographiques

- ¹ F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, *Handbook of clays Science*, Developments in Clay Science, Elsevier Science, Vol. 1 (2006).
- ² K.L. Konan, *Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium*, Thèse de doctorat N°32, Université de Limoges (2006).
- ³ D.L. Bish, R. Von Dreele, *Rietveld refinement of non hydrogen atomic positions in kaolinite*, Clays and Clay Minerals, Vol. 3 (1989), 289-296.
- ⁴ M. Sayed Hassan, *Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz*, Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Lorraine (2005).
- ⁵ G.W. Brindley et G.Brown, *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, Mineralogical Society (1980).
- ⁶ H.S. Yoger et H.P. Eugster, *Synthetic and natural muscovites*, Geochimica et Cosmochimica Acta 8 (1955), 225-280.
- ⁷ V. Hanykyr, J. Ederova, Z. Trevicek, J. Srank, *Isothermal dehydroxylation of muscovite mica*, Thermochimica Acta 93 (1985), 517-520.
- ⁸ N.L. Bowen, J.W. Greig, *The System: Al₂O₃-SiO₂*, Journal of American Ceramic Society 7 [4] (1924), 238-54.
- ⁹ P.F. Becher, *Microstructural Design of Toughened Ceramics*, Journal of American Ceramic Society 74 [2] (1991), 255-69.
- ¹⁰ S. Somiya, Y. Hirata, *Mullite Powder Technology and Applications in Japan*, American Ceramic Society Bulletin 70 [10] (1991), 1624-32.
- ¹¹ R.D. Nixon, S. Chevacharoenkul, R.F. Davis, T.N. Tiegs, *Creep of Hot-Pressed SiC-Whisker-Reinforced Mullite*, Vol. 6 (Eds. S. Somiya, R.F. Davis et J. A. Pask), American Ceramic Society (1990), 579-603.
- ¹² S. Prochazka, F.J. Klug, *Infrared-Transparent Mullite Ceramic*, Journal of American Ceramic Society 66 [12] (1983), 874-80.
- ¹³ C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan, *Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts*, Ceramics International 26 (2000), 715-720.
- ¹⁴ Y-F. Chen, M-C. Wang, M-H. Hon, *Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics*, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004), 2389-2397.
- ¹⁵ R. M. Torres Sanchez, E.I. Basaldella, J.F. Marco, *The effect of thermal and mechanical treatments on kaolinite : characterization by XPS and IEP measurements*, Journal of Colloid and Interface Science 215 (1999), 339-344.
- ¹⁶ K. Srikrishna, G. Thomas, R. Martinez, M.P. Corral, S. de Aza, J.S. Moya, *Kaolinite-mullite reaction series : a TEM study*, Journal of Materials Science 25 (1990), 607-612.
- ¹⁷ K.C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, J.S. Moya, S. De Aza, *Mullite formation in kaolinite-alpha-alumina*, Acta Metallurgica et Materialia 42 (1994), 489-495.
- ¹⁸ S.T. Lundin, *Studies on triaxial whiteware bodies*, Stockholm : Almquist and Wiksell (1959).
- ¹⁹ W.E. Lee, G.P. Souza, C.J. McConville, T. Tarvornpanich, Y. Iqbal, *Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics*, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008), 465-471.
- ²⁰ O. Castellein, *Influence de la vitesse de traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide*, Thèse de l'Université de Limoges n°60 (2000).

-
- ²¹ E. Brient, *Synthèse de mullite à partir d'alumine et de silice. Mise en forme par « tape casting »*, Rapport de T.P Recherche 3^{ème} année à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (1987), 3-8.
- ²² N. Tezuka, I-M Low, I.J. Davies, M. Prior, A. Studer, *In situ neutron diffraction investigation on the phase transformation sequence of kaolinite and halloysite to mullite*, Physica B 385-386 (2006), 555-557.
- ²³ O. Castelein, R. Guinebretière, J.P. Bonnet, P. Blanchart, *Shape, size and composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin*, Journal of the European Ceramic Society 21 (2001), 2369-2376.
- ²⁴ H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, *Structure and properties of mullite-A review*, Journal of the European Ceramic Society 28 [2] (2008), 329-344.
- ²⁵ R. Sadanaga, M. Tokonami, Y. Takeuchi, *The structure of mullite, $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ and relationship with the structures of sillimanite and andalusite*, Acta Crystallographica 15 (1962), 65-68.
- ²⁶ C.H. Rüscher, *Thermic transformation of sillimanite single crystals to 3:2 mullite plus melt : investigations by polarized IR-reflection micro spectroscopy*, Journal of the European Ceramic Society 21 (2001), 2463-2469.
- ²⁷ S. Freimann, S. Rahman, *Refinement of the real structures of 2:1 and 3:2 mullite*, Journal of the European Ceramic Society 21 (2001), 2453-2461.
- ²⁸ C.W. Burnham, *Refinement of the crystal structure of sillimanite*, Zeitschrift für Kristallographie 118 (1963), 127-148.
- ²⁹ H. Saalfeld, W. Guse, *Structure refinement of 3:2 mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)*, Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte 4, (1981), 145-150.
- ³⁰ R.J. Angel, R.K. McMullan, C.T. Prewitt, *Substructure and superstructure of mullite by neutron diffraction*, American Mineralogist 76 (1991), 332-342.

Chapitre 3 : Techniques de caractérisation

I. Nanoindentation.....	60
1. Principe.....	60
2. Théorie.....	60
3. Conditions opératoires.....	62
a. Appareillage.....	62
b. Mode opératoire.....	63
II. Echographie ultrasonore en immersion.....	64
1. Principe.....	64
2. Méthodes expérimentales	65
a. Appareillage.....	65
b. Mode opératoire.....	66
III. Flexion biaxiale	67
1. Principe.....	67
2. Méthodes expérimentales	67
IV. Microscopie électronique à balayage (MEB)	68
V. Analyse quantitative de la texture (QTA) : Figures de pôles.....	69
1. Principe.....	69
2. Théorie.....	70
a. Figure de pôles.....	70
b. Fonction de Distribution des Orientations des cristallites (ODF)	71
c. Figure de pôles inverse	73
3. Différents types de texture.....	74
a. Texture planaire	74
b. Textures de fibre	74
c. Texture 3D	75
4. Méthodes expérimentales	75
a. Appareillage.....	75
b. Logiciel MAUD.....	76
VI. Références bibliographiques.....	78

Ce troisième chapitre détaille les différentes techniques expérimentales permettant de caractériser les propriétés structurales, microstructurales et mécaniques des matériaux élaborés.

I. Nanoindentation

Les mesures de nanoindentation ont été réalisées en collaboration avec Christelle Dublanche-Tixier (SPCTS, laboratoire CNRS - Limoges).

1. Principe

La nanoindentation est un essai mécanique dérivé de l'essai de dureté classique consistant en l'enfoncement dans un matériau d'une pointe rigide et de géométrie connue (appelée indenteur), généralement en diamant et de type Berkovich. Elle permet la mesure de la dureté et du module d'élasticité à l'échelle sub-microscopique puisque les charges appliquées sont généralement inférieures à 500 mN. La mesure directe de la taille de l'empreinte résiduelle par microscopie n'étant pas possible, l'essai est instrumenté de façon à mesurer l'évolution de la force avec la pénétration de l'indenteur. Une courbe force-pénétration est donc obtenue à l'issue de l'essai (Figure I.1). La dureté est déduite de l'aire de la surface de contact (A) entre l'indenteur et le matériau, projetée sur la surface de l'échantillon ; cette valeur de A se calcule à partir de la courbe force-pénétration et de la fonction d'aire de l'indenteur. La pente initiale de la courbe de décharge, supposée purement élastique, peut être reliée au module d'Young E de l'échantillon.

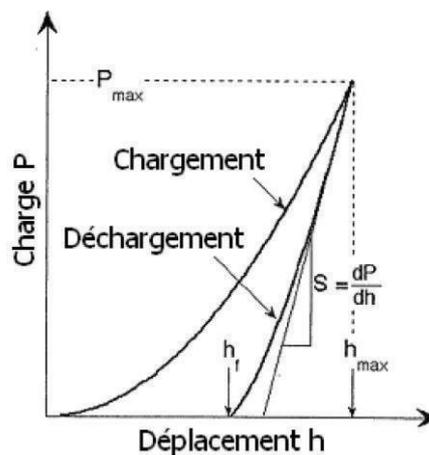


Figure I.1 : Illustration schématique de la courbe charge-déplacement¹ où S est la raideur de contact entre la pointe et le matériau

2. Théorie

Deux modes de mesure peuvent être utilisés :

➤ le mode quasi-statique, qui est le plus souvent employé. Pour ce mode, les propriétés mécaniques sont déduites à partir du début de la courbe charge-déplacement (Figure I.1).

➤ le mode CSM (Continuous Stiffness Measurement ou mesure de la raideur en continu) qui consiste à appliquer à l'indenteur durant le chargement de petites oscillations harmoniques (45 Hz) d'une amplitude de quelques nanomètres. La raideur de contact est alors mesurée en continu, permettant ainsi un suivi du module d'Young et de la dureté en fonction de la profondeur d'indentation.

Le module d'Young est déterminé par la méthode classique d'Oliver et Pharr^{1,2} à partir de la courbe de déchargement.

Dans un premier temps, la raideur de contact S , est définie à partir de la courbe de déchargement, d'après l'équation suivante qui est valable quelle que soit la géométrie de l'indenteur :

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (\text{Eq. I-1})$$

où : P correspond à la charge appliquée,

h au déplacement de la pointe ou encore à la profondeur d'indentation du matériau étudié,

E_r le module d'Young réduit issu du contact entre l'indenteur et le matériau,

A l'aire de contact qui est la surface projetée du contact entre l'indenteur et l'échantillon.

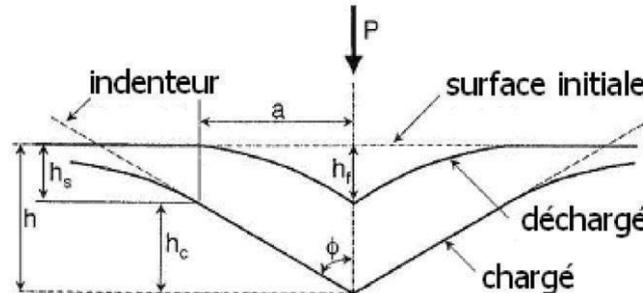


Figure I.2 : Illustration schématique du procédé de déchargement montrant les paramètres caractérisant la géométrie de contact²

L'aire de contact est déterminée par la géométrie de l'indenteur et par la profondeur de contact h_c (Figure I.2) qui est elle-même calculée d'après l'équation suivante :

$$h_c = h - \varepsilon * \frac{P}{S} \quad (\text{Eq. I-2})$$

où ε est une constante, approximativement égale à 0,75.

L'aire de contact est une fonction de la profondeur de contact h_c , en général $A=f(h_c)$. Dans le cas d'une pointe de type Berkovich, $A = 24,56 * h_c^2 + C * h_c$ où C est déterminé en indentant un matériau connu, à environ 150 nm de profondeur.

La dureté est une grandeur intrinsèquement liée à la capacité du matériau à se déformer plastiquement. Elle s'exprime d'après l'équation suivante :

$$H = \frac{P}{A} \quad (\text{Eq. I-3})$$

Quant au module d'Young, il caractérise la réponse élastique du matériau, et il peut être calculé lors de la décharge totale de l'échantillon. Le module d'Young réduit E_r est défini en tenant compte de la déformation de l'indenteur dont le module d'Young et le coefficient de Poisson sont respectivement $E_i = 1017$ GPa et $\nu_i = 0,07$ (Eq.I-4). Le module d'Young E du matériau étudié est finalement calculé à l'aide de l'équation I-4 :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad \text{d'où } E = (1-\nu^2) \left[\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} \quad (\text{Eq. I-4})$$

Cette méthode implique donc que la valeur du coefficient de Poisson ν du matériau étudié soit connue pour pouvoir accéder à son module d'Young.

3. Conditions opératoires

a. Appareillage

L'appareillage utilisé dans le cadre de cette thèse est un appareil NanoXP™ commercialisé par la société MTS Instruments (Figure I.3). Il se compose :

- d'une platine permettant la translation des échantillons sous la pointe ou sous le microscope optique ;
- un applicateur de force comprenant l'axe de la pointe. Dans le cas de la nanoindentation, la charge employée peut atteindre 500 mN ;
- un capteur mesurant la résultante du déplacement (sensibilité : 0,01 nN) ;
- d'une pointe de type Berkovich (forme pyramidale à base triangulaire) ;
- d'un microscope optique ;
- d'une caméra CCD placée devant le microscope optique afin de visualiser la zone à indenter, avec une précision de 0,5 μm .

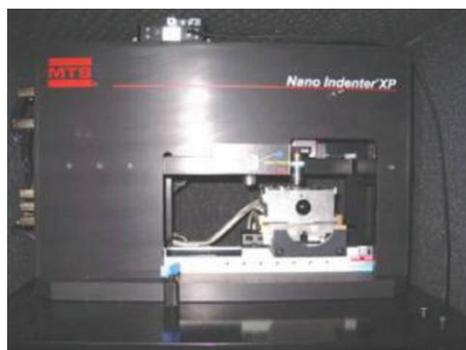


Figure I.3 : Appareil de nanoindentation

b. Mode opératoire

Les échantillons sont collés sur des supports cylindriques en aluminium à la colle cyanolithe. Les supports sont ensuite serrés de façon à ce que les surfaces des échantillons se situent toutes au même niveau.

Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, une procédure de calibration et de vérification est toujours nécessaire. Elle consiste dans un premier temps à effectuer cinq empreintes sur un monocristal d'aluminium afin de vérifier la position de la pointe en x et y, le centre de l'empreinte centrale devant être parfaitement aligné avec le pointeur de la caméra. Ensuite, une série de seize empreintes effectuées sur un échantillon de silice vitreuse dont le module d'Young et la dureté sont parfaitement connus (respectivement 72 GPa et 9,8 GPa) est programmée. En cas d'écart avec ces valeurs, les coefficients de calcul dans la formule de l'aire de contact sont corrigés et la série d'échantillons peut ensuite être testée. Les écarts sont généralement dus à une évolution des paramètres géométriques de la pointe en raison de son usure.

Enfin, au niveau du matériau à étudier, différents paramètres doivent être saisis :

- la profondeur maximale de la zone indentée (h) qui va imposer la charge maximale appliquée au matériau, sachant que la charge maximale de l'appareil est de 500 mN ;
- la valeur du coefficient de Poisson (ν) du matériau à étudier ;
- l'emplacement des empreintes et leur espacement. Dans cette étude, les empreintes seront espacées de 50 μm horizontalement et verticalement.

Le mode choisi lors de cette étude est la mesure de la raideur de contact (CSM). Les données sont interprétées par le logiciel Testworks 4. Afin de caractériser l'anisotropie des propriétés d'élasticité, des mesures effectuées parallèlement et perpendiculairement à la direction de centrifugation des échantillons élaborés sont nécessaires (Figure I.4).

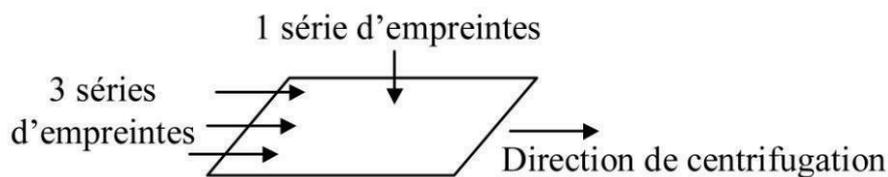


Figure I.4 : Séries d'empreintes effectuées par la technique de nanoindentation pour caractériser les matériaux obtenus par centrifugation

II. Echographie ultrasonore en immersion

La méthode d'échographie ultrasonore en immersion est une méthode non destructive, qui permet de déterminer le module d'Young effectif de l'échantillon étudié. Cette valeur du module élastique tient compte de l'ensemble des caractéristiques microstructurales du matériau, dont la porosité. La mesure est obtenue à partir de la vitesse de propagation d'une onde ultrasonore au sein du matériau. Cette méthode caractérise le matériau à l'échelle macroscopique en complément de la technique de nanoindentation. Il est aussi possible de réaliser une cartographie de la position des défauts proches d'une surface.

1. Principe

Le principe général de l'échographie ultrasonore en immersion est l'interaction entre la matière et une onde ultrasonore émise par un transducteur (céramique piézoélectrique) dans un fluide qui dans ce cas est l'eau.

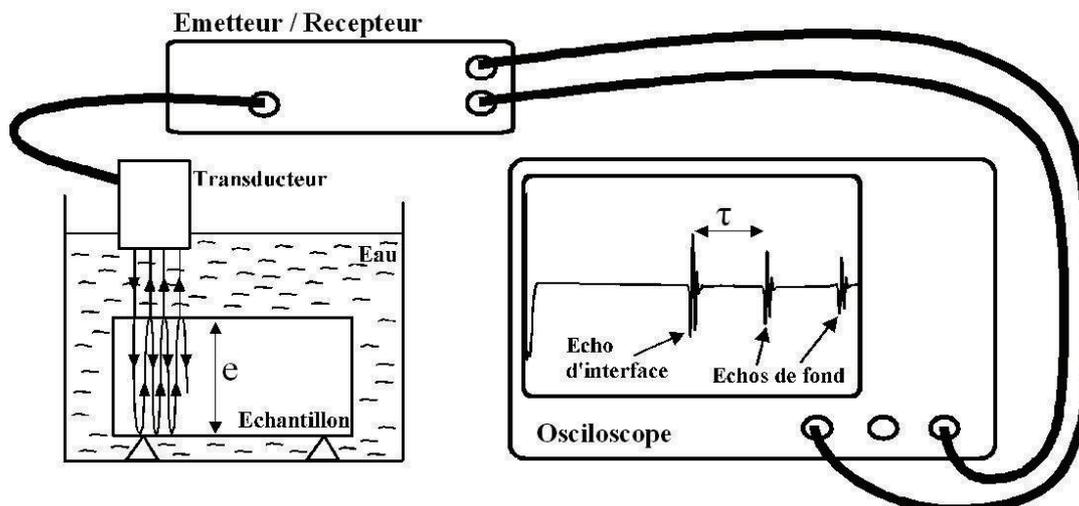


Figure II.1 : Illustration schématique du dispositif d'échographie ultrasonore en immersion

L'onde ultrasonore incidente pénètre dans l'échantillon, et est simultanément réfléchi sur la première interface eau-échantillon. L'onde réfléchi est ensuite détectée par le transducteur qui sert à la fois d'émetteur et de récepteur. Le premier écho de l'onde réfléchi est appelé écho d'interface ou écho de face avant (Figure II.1). Dans le cas où l'onde transmise dans l'échantillon ne rencontre pas de défaut, l'onde se propage jusqu'à la dernière interface échantillon-eau. Une partie de l'onde est réfléchi par cette interface, se propage jusqu'à l'interface eau-échantillon, et une partie va traverser l'interface eau-échantillon pour revenir vers le transducteur. L'écho reçu correspondant à un aller-retour de l'onde dans l'échantillon est appelé écho de fond.

Le temps de parcours τ de l'onde dans l'échantillon, l'épaisseur e de l'échantillon et la vitesse de propagation V_L de l'onde ultrasonore dans le matériau sont reliés par l'équation suivante :

$$V_L = \frac{2e}{\tau} \quad (\text{Eq. II-1})$$

De façon générale, la vitesse de propagation des ultrasons augmente avec la rigidité du matériau. Dans ce cas, il est possible de déterminer le module d'Young du matériau à partir de la vitesse de propagation :

$$E = \rho \cdot V_L^2 \cdot \frac{(1 + \nu) \cdot (1 - 2\nu)}{(1 - \nu)} \quad (\text{Eq. II-2})$$

où ρ est la masse volumique de l'échantillon et ν le coefficient de Poisson.

On remarque que quelle que soit la méthode employée, l'échographie ultrasonore en immersion ou la technique de nanoindentation, il est nécessaire de connaître préalablement le coefficient de Poisson du matériau.

2. Méthodes expérimentales

a. Appareillage

L'appareil utilisé est une cuve à ultrasons équipée d'un support de transducteur motorisé suivant 2 à 6 axes (Société SFT Sofratest, logiciel Ultrasoft XP). Il se compose :

- d'un émetteur qui délivre des impulsions U.S vers les transducteurs ;
- d'un récepteur qui reçoit et traite le signal issu du transducteur ;
- d'un oscilloscope qui permet d'observer l'évolution des signaux électriques issus du récepteur.

La Figure II.2 montre une partie du montage (cuve + transducteur). Le transducteur opère à une fréquence de 20 MHz.

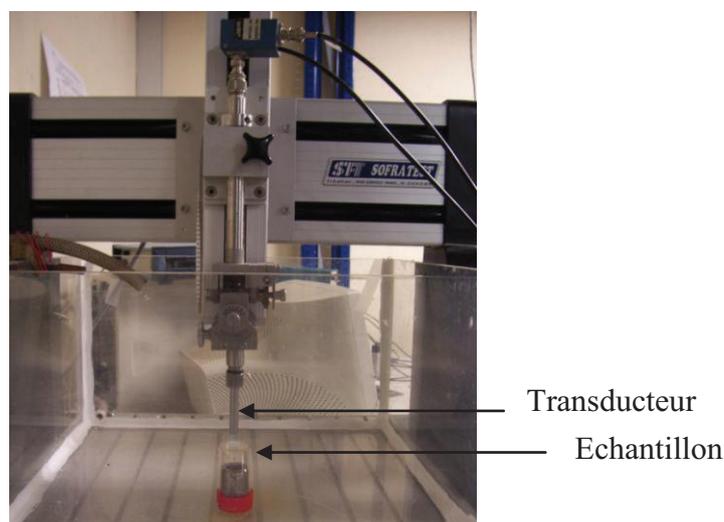


Figure II.2 : Montage d'échographie ultrasonore en immersion

b. Mode opératoire

Comme pour la technique de nanoindentation, le module d'Young est déterminé parallèlement et perpendiculairement à la direction de centrifugation. Pour cela, les échantillons sont polis pour éviter les aspérités de surface et les faces doivent être parfaitement parallèles. L'échantillon est placé sur un support en plastique, et la distance entre le transducteur et l'échantillon ainsi que l'inclinaison du transducteur sont réglées afin que l'intensité de l'écho de fond soit suffisamment forte. Sur l'oscilloscope, deux curseurs sont placés au niveau de l'écho d'interface et du premier écho de fond afin de déterminer le temps de parcours de l'onde ultrasonore (Figure II.3).

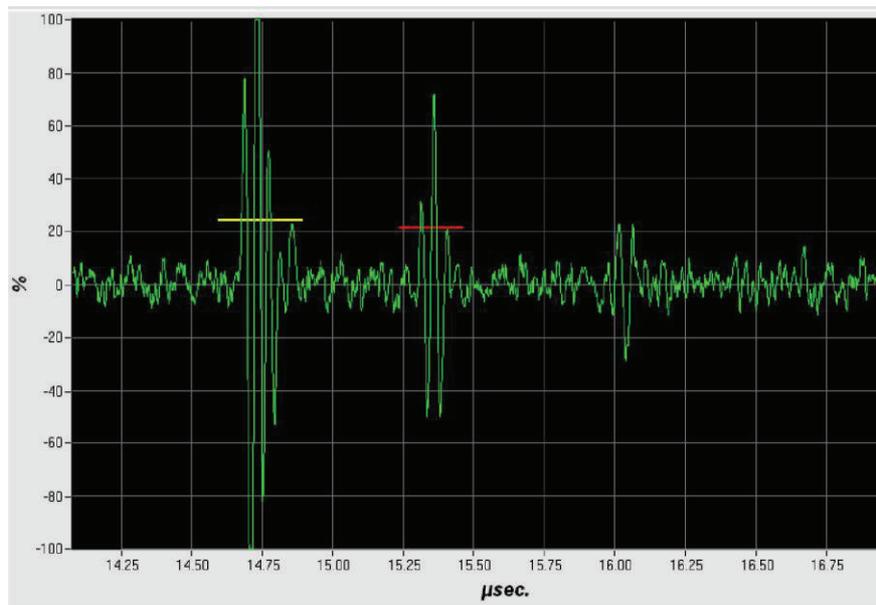


Figure II.3 : Exemple de réponse à une onde émise observée sur l'oscilloscope

III. Flexion biaxiale

La flexion biaxiale de disques permet de déterminer la contrainte à la rupture d'éprouvettes de matériau. Cette méthode est intéressante pour les matériaux céramiques en raison de la relative facilité de fabrication d'éprouvettes cylindriques. Les résultats sont généralement peu dispersés et avec 5 échantillons, une valeur significative de la contrainte à la rupture σ_r peut être obtenue. Cependant, il est difficile d'évaluer le volume sous tension de l'échantillon pour un niveau de contrainte donné. Néanmoins, la flexion biaxiale donne des résultats plus fiables que ceux obtenus par flexion uniaxiale, étant donné que les contraintes maximales de traction se produisent dans la zone de chargement central et que les risques de rupture aux coins sont éliminés.

1. Principe

Dans le cas de cette étude, la flexion biaxiale de disques est utilisée en configuration piston/anneau. La charge P est donc appliquée avec un piston sur une éprouvette reposant sur un anneau et elle est supposée uniformément répartie. D'après Wilshaw³, la valeur de la contrainte maximale (σ_{max}) est déterminée à l'aide de l'équation III-1. Cette méthode a été adoptée par la Société Américaine des tests et des matériaux comme un test standard (ASTM Standard F394)⁴ :

$$\sigma_{max} = \frac{3.P.(1+\nu)}{4.\pi.e^2} \left(1 + 2 \ln \left(\frac{A}{B} \right) + \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)} \left(1 - \frac{B^2}{2A^2} \right) \cdot \frac{A^2}{C^2} \right) \quad (Eq. III-1)$$

dans laquelle P est la force à la rupture, ν le coefficient de Poisson, e l'épaisseur de l'échantillon, A le diamètre de l'anneau, B le diamètre du piston supérieur et C le diamètre de l'échantillon.

2. Méthodes expérimentales

Pour mesurer la contrainte à la rupture, des éprouvettes ont été préparées sous forme de disques de diamètre 30 mm, et des essais de flexion biaxiale ont été effectués à l'aide d'un montage dédié (configuration piston sur anneau) installé sur une machine d'essais mécaniques universelles (Lloyd) (Figure III.1). Les disques sont préalablement polis afin d'assurer leur bonne planéité et une épaisseur régulière.

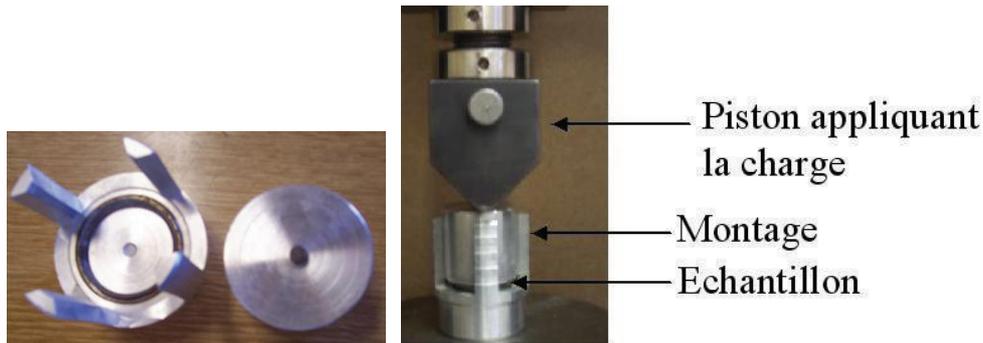


Figure III.1 : Montage de flexion biaxiale

Le logiciel utilisé pour calculer la force de rupture est NEXYGEN paramétré en mode compression à la rupture.

IV. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microstructure des matériaux (porosité, phase vitreuse et aiguilles de mullite) est observée par microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires avec un appareil Hitachi (S-2500) sous une tension de travail de 20 kV.

Les pastilles sont préalablement polies à l'aide de disques SiC, en utilisant l'eau comme lubrifiant, puis avec des suspensions diamantées de tailles respectives 9, 6, 3 et 1 μm .

Afin de révéler les aiguilles de mullite, les échantillons sont attaqués chimiquement par une solution aqueuse de HF (10 % en volume) pendant 15 minutes. Ensuite, un polissage au disque diamantée 1 μm est effectué afin d'enlever les aspérités de surface liées à l'attaque chimique. Dans tous les cas, les échantillons ont été métallisés avec du platine pendant 70s afin de rendre la surface observée conductrice.

V. Analyse quantitative de la texture (QTA) : Figures de pôles

L'organisation de la microstructure des matériaux céramiques permet d'améliorer leurs propriétés d'usage (résistance à la rupture et ténacité). Elles sont non seulement contrôlées par la composition chimique et la structure cristalline des phases présentes mais aussi par leur agencement microstructural. Un développement contrôlé de la texture peut permettre par conséquent d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques de ces matériaux. C'est pourquoi il est essentiel de caractériser les orientations préférentielles des cristallites.

Dans le cadre de ce travail, l'analyse quantitative de la texture (QTA pour « Quantitative Texture Analysis ») est utilisée pour déterminer la texture d'un échantillon polycristallin. La représentation de la texture cristallographique est réalisée à partir de figures de pôles issues des diagrammes de diffraction des rayons X. Cette partie a été effectuée en collaboration avec Daniel Chateigner (CRISMAT, ENSICAEN - Caen).

1. Principe

Dans les diagrammes classiques θ - 2θ , seuls les plans cristallographiques en condition de Bragg-Brentano ^{5,6} diffractent. Par conséquent, cette méthode permet uniquement de montrer les plans (hkl) parallèles à la surface de l'échantillon. Il est donc impossible de déterminer les orientations préférentielles des cristallites à partir d'un diagramme θ - 2θ . Un rayonnement incident sur un cristallite est diffusé sans perte de phase. Un cristallite est donc un domaine cohérent vis à vis de la diffraction. Il correspond à l'arrangement tri-périodique parfait de la maille élémentaire dans l'espace, et est donc généralement plus petit qu'un grain tel que l'on peut le voir en MEB ou en microscopie optique.

La méthode la plus adaptée pour observer la texturation des échantillons consiste à tourner l'échantillon selon deux angles χ et φ afin d'amener successivement tous les plans (hkl) en position de diffraction (Figure V.1).

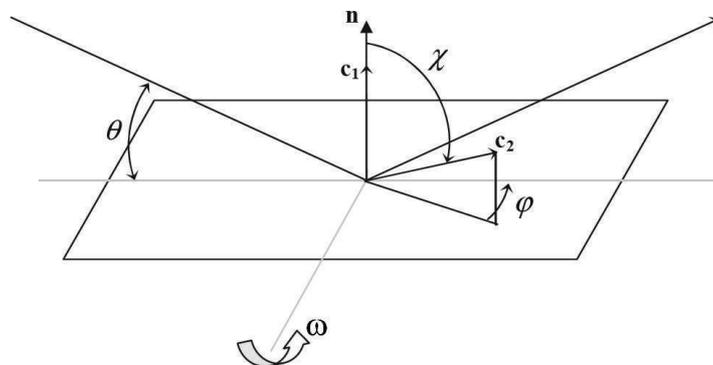


Figure V.1 : Représentation des différents angles utilisés pour l'analyse QTA

Le principe de mesure de la texture cristallographique consiste à enregistrer l'intensité diffractée par une famille de plans cristallographiques donnée $\{hkl\}$ pour chaque direction macroscopique de l'échantillon, en faisant varier les angles de tilt et azimut (χ, φ) . Ces variations enregistrées sur un diffractomètre constituent les données de base pour établir les figures de pôles. Les variations d'intensités $I_h(\chi, \varphi)$ sont extraites du profil total de diffraction en utilisant un affinement cyclique de type Rietveld sur environ 1000 diagrammes mesurés dans autant d'orientations différentes de l'échantillon, en utilisant le formalisme d'analyse combinée ⁷.

2. Théorie

a. Figure de pôles

Un cristallite donné est repéré dans la sphère de pôles de rayon $\|\mathbf{k}\|$ par la normale au plan diffractant \mathbf{h} en utilisant le couple d'angles $\mathbf{y}=(\chi, \varphi)$ (Figure V.2a). Nous n'entrerons pas ici dans les détails de corrections de localisation servant à passer du repère du diffractomètre à celui des figures de pôles, et nous utiliserons ainsi indifféremment (χ, φ) pour les angles diffractomètres et ceux du repère des figures de pôles. Le repère lié au cristallite (Oxyz) est déterminé en fonction de la symétrie cristallographique. L'orientation des cristallites est définie alors par la rotation qui permet d'amener en coïncidence, à une translation près, le référentiel Oxyz avec celui lié à l'échantillon. L'intersection de la direction cristallographique $[hkl]^*$ avec la surface de la sphère de pôles est appelée un « pôle », noté P. Le point P est alors appelé pôle de la famille de plans $\{hkl\}$ et la valeur d'intensité diffractée recueillie à ce point est proportionnelle aux nombres de plans (hkl). Cette représentation permet de mettre en évidence la distribution des normales aux plans (hkl) et pour un polycristal, de visualiser en plus tous les pôles de tous les cristallites de l'échantillon sur une même figure.

Pour cette étude, le pôle $P(\chi, \varphi)$ est projeté sur le plan tangent à la sphère de pôles contenant le pôle nord par rotation autour de l'axe perpendiculaire au segment Op et parallèlement au plan de projection (Figure V.2b). Cette projection est appelé Projection de Lambert ou Schmidt, ou encore à aires égales. L'ensemble des pôles de la sphère \mathbf{k} constitue une figure de pôles.

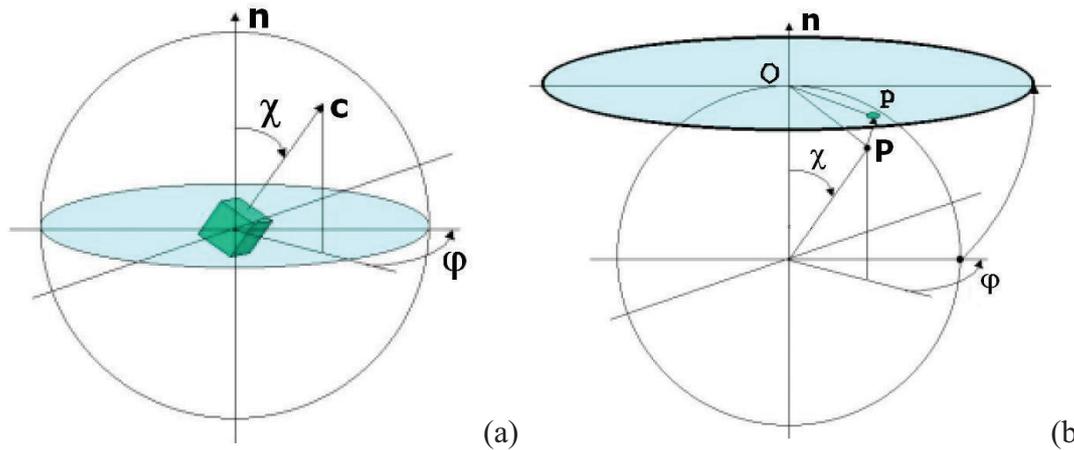


Figure V.2 : (a) Représentation de l'orientation d'un cristallite sur une sphère de pôles, (b) Projection de Lambert d'un pôle P sur le plan tangent contenant le pôle nord

En résumé, les figures de pôles directes permettent de représenter la répartition des intensités diffractées $I_h(\mathbf{y})$ par les plans $\{hkl\}$ de normales $\mathbf{h}=\langle hkl \rangle^*$ dans le repère de l'échantillon où les directions sont repérées par $\mathbf{y}=(\varphi_y, \nu_y)$. Cette intensité dépend des caractéristiques du matériau telles que la porosité, l'état cristallin, l'épaisseur du matériau, la taille des particules.

Pour comparer différents échantillons, il est donc nécessaire de normaliser les figures de pôles en densités de distribution $P_h(\mathbf{y})$ en représentant les densités au lieu des intensités de la sphère de pôles.

$$P_h(\mathbf{y}) = \frac{I_h(\mathbf{y})}{I_h^{\text{random}}} \quad (\text{Eq. V-1})$$

Les figures de pôles normalisées s'expriment en multiple de distribution aléatoire (m.r.d. = multiple of a random distribution). Un échantillon sans texture présente des figures de pôles normalisées homogènes avec une échelle à 1 m.r.d de densité, alors qu'un échantillon texturé montre des maxima et minima de densités, pouvant aller de 0 m.r.d (absence de cristaux orientés dans cette direction) à l'infini (pour un monocristal dans certaines directions). La force globale de texture générale est évaluée à partir de l'indice de texture ⁷.

La normalisation des figures de pôles en valeur de m.r.d est réalisée pendant l'étape de l'affinement de la distribution des orientations (ODF) des cristallites.

b. Fonction de Distribution des Orientations des cristallites (ODF)

L'acquisition de plusieurs figures de pôles permet de calculer la fonction de distribution des orientations des cristallites (ODF) ⁸, $f(g)$ qui fournit une description quantitative sans ambiguïté de la texture car elle représente la densité volumique des cristaux orientés dans un volume dg .

$$\frac{dV(\mathbf{g})}{V} = \frac{1}{8\pi^2} f(\mathbf{g})d\mathbf{g} \quad (\text{Eq. V-2})$$

où $d\mathbf{g} = \sin\beta \, d\beta \, d\alpha \, d\gamma$ est l'élément d'orientation défini par les 3 angles d'Euler ;

V est le volume de l'échantillon. Les cristallites contenus entre \mathbf{g} et $\mathbf{g}+d\mathbf{g}$ occupent le volume $dV(\mathbf{g})$

L'ODF décrit la densité de probabilité, c'est-à-dire la fraction volumique de cristallites par unité d'angle solide. Nous avons affiné cette fonction de distribution en utilisant le logiciel MAUD ⁹, et l'approche E-WIMV ¹⁰ (Extended Williams-Imhoff-Matthies-Vinel). Cet algorithme est basé sur son prédécesseur WIMV ^{11,12}. Comme tous les algorithmes d'analyse de texture, il tend à résoudre l'équation fondamentale de texture. Pour cela, une première estimation de l'ODF est calculée en plaçant dans chaque cellule de l'ODF la moyenne géométrique de $f(\mathbf{g})$ obtenue à partir des valeurs des figures de pôles expérimentales. Les valeurs de cellules de l'ODF sont ensuite calculées par un algorithme itératif de maximisation d'entropie qui inclue les poids des réflexions :

$$f^{n+1}(\mathbf{g}) = f^n(\mathbf{g}) \prod_{\mathbf{h}=1}^I \prod_{m=1}^{M_{\mathbf{h}}} \frac{P_{\mathbf{h}}(\mathbf{y})}{P_{\mathbf{h}}^n(\mathbf{y})}^{r_n \frac{w_{\mathbf{h}}}{M_{\mathbf{h}}}} \quad (\text{Eq. V-3})$$

r_n est un paramètre de relaxation tel que $0 < r_n < 1$, $M_{\mathbf{h}}$ est le nombre de points de mesures pour la figure de pôles \mathbf{h} , I est le nombre de figures de pôles mesurées, $w_{\mathbf{h}}$ représente le « poids » de chaque réflexion.

A partir de l'ODF affinée, il est possible de calculer les figures de pôles normalisées, directes ou/et inverses, de tout plan (hkl) (Figure V.3).

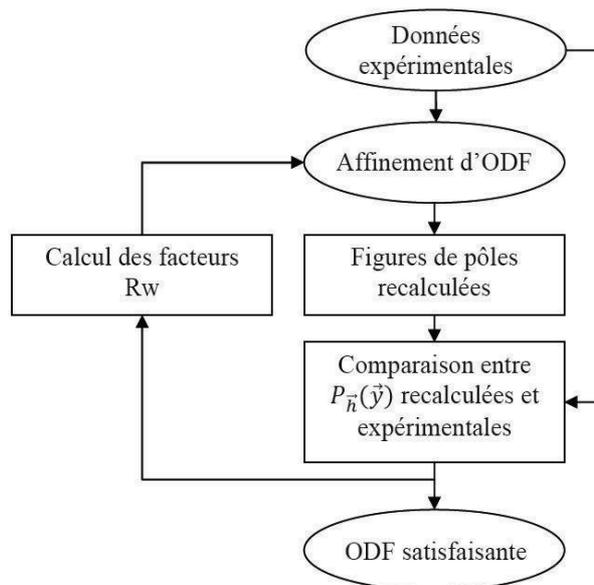


Figure V.3 : Organigramme permettant l'affinement de l'ODF

Pour évaluer l'affinement, plusieurs facteurs de reliabilité ont été introduits :

$$R_B = \frac{\sum_i |y_i - y_{ic}|}{\sum_i y_i} \quad (\text{Eq. V-4})$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum_i \omega_i y_i^2}} \quad (\text{Eq. V-5})$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i \omega_i y_{ic}^2}} \quad (\text{Eq. V-6})$$

$$\text{sig} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (\text{Eq. V-7})$$

y_i et y_{ic} sont respectivement les intensités mesurées et calculées pour une valeur i , ω_i représente le poids statistique correspond au $i^{\text{ème}}$ pas, N est le nombre de points et P le nombre de paramètres affinés.

Le paramètre permettant d'estimer la force de la texture F (m.r.d²) est l'indice de texture^{13,14}. Celui-ci est calculé à partir de l'ODF (Eq.V-8) .

$$F^2 = \frac{1}{8\pi^2} \sum_i f(g_i)^2 \Delta g_i \quad (\text{Eq. V-8})$$

où $\Delta g_i = \sin\beta_i \Delta\beta\Delta\alpha\Delta\gamma$ est le volume de cellule de l'ODF. Cet indice varie de 1 pour une poudre sans orientation préférentielle, à l'infini pour un monocristal parfait et il donne une indication globale sur la force des orientations préférentielles d'un échantillon.

c. Figure de pôles inverse

Une figure de pôles directe détermine l'orientation des cristaux respectant $\mathbf{h} // \mathbf{y}$. Elle peut être définie pour toutes les directions cristallographiques de chaque phase cristallisée. Inversement, la figure de pôles inverse caractérise les cristaux ayant $\mathbf{y} //$ à un \mathbf{h} donné. La figure de pôles inverses est donc aussi calculée à partir de l'ODF. Elle décrit la densité d'orientation de tous les pôles (hkl) orientés dans une direction particulière de l'échantillon, direction normale (ND = axe Z), direction radiale (RD = axe X), direction transverse (TD = axe Y) de l'échantillon qui peuvent correspondre à des directions particulières de la méthode d'élaboration.

3. Différents types de texture

Ce paragraphe présente les différents types de texture mis en évidence dans le chapitre 1 selon les différents procédés permettant d'orienter les cristallites des matériaux céramiques.

a. Texture planaire

Une texture planaire implique que les cristallites possèdent deux degrés de liberté pour s'orienter dans le repère de l'échantillon. Une famille donnée de direction $\langle hkl \rangle^*$ peut s'orienter au hasard dans un plan macroscopique de l'échantillon, toutes les autres familles non parallèles à $\langle hkl \rangle^*$ étant distribuées aléatoirement autour de $\langle hkl \rangle^*$.

Par exemple, si le plan macroscopique est (Y,Z) , de normale X , les directions $\langle 100 \rangle^*$ sont distribuées aléatoirement dans le plan (Y,Z) . Les directions $\langle 100 \rangle^*$ sont alors perpendiculaires à X . Les autres directions sont dirigées aléatoirement par rapport à $\langle 100 \rangle^*$. Par conséquent, leur figure de pôles reste pratiquement homogène (Figure V.4).

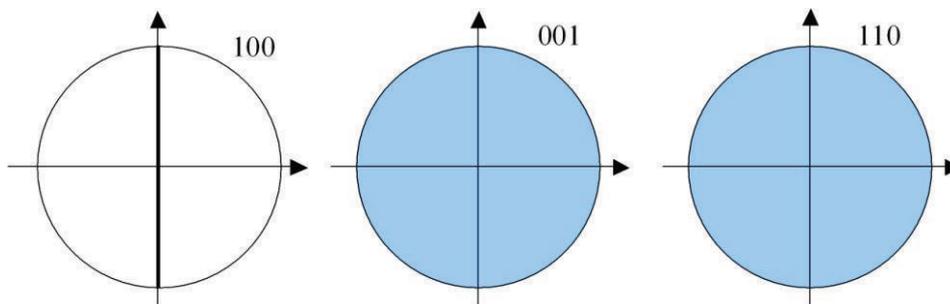


Figure V.4 : Exemple de figures de pôles présentant une texture planaire dans un système orthorhombique. L'axe de rotation de la texture planaire est X , perpendiculaire à (Y,Z) .

b. Textures de fibre

Dans le cas d'une texture de fibre, les cristallites ont seulement un degré de liberté pour s'orienter. Une des directions $\langle hkl \rangle^*$ est obligatoirement alignée avec une direction macroscopique de l'échantillon, toutes les autres directions cristallines étant aléatoirement orientées par rapport à cette direction $\langle hkl \rangle^*$.

Supposons par exemple, que toutes les directions $\langle 001 \rangle^*$ d'un système orthorhombique sont situées le long de la direction $y = (\chi = 45^\circ, \varphi = 45^\circ)$. Les directions $\langle 100 \rangle^*$ et $\langle 110 \rangle^*$ sont alors localisées aléatoirement dans un plan perpendiculaire à y (Figure V.5).

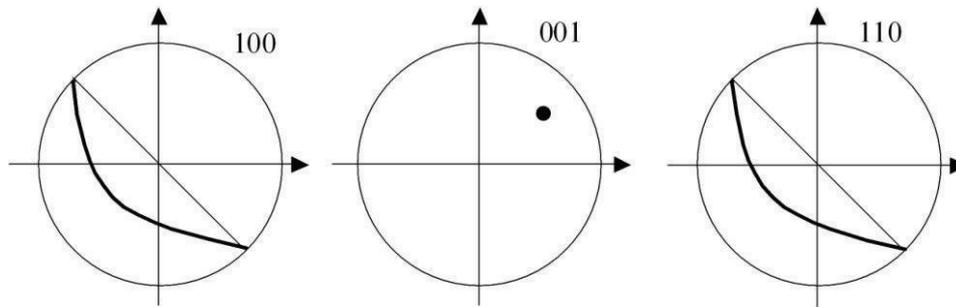


Figure V.5 : Exemple de figures de pôles présentant une texture de fibre dans un système orthorhombique. L'axe de la fibre est $y = (\nu_y = 45^\circ, \phi_y = 45^\circ)$

c. Texture 3D

La texture 3D peut s'écrire par exemple $\{hkl\}\langle uvw \rangle$. Ceci signifie que les plans cristallographiques $\{hkl\}$ sont perpendiculaires à la normale au plan de l'échantillon (ND = Z) et que les directions $\langle uvw \rangle$ sont parallèles à la direction Y (RD). Dans les systèmes cubiques, on rencontre par exemple des orientations dites "cube", $\{001\}\langle 100 \rangle$ (Figure V.6).

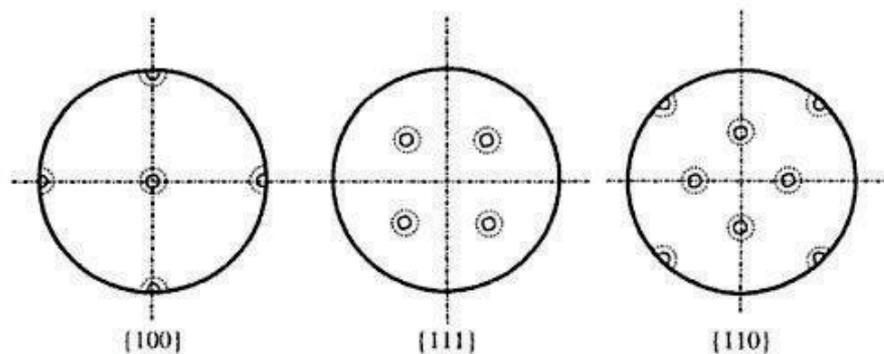


Figure V.6 : Exemple de figures de pôles pour une texture cubique $\{001\}\langle 100 \rangle$ dans un système orthorhombique

4. Méthodes expérimentales

a. Appareillage

Pour caractériser l'orientation des cristaux de mullite, les mesures pour l'analyse combinée ont été effectuées sur un diffractomètre 4 cercles (HUBER) équipé d'un détecteur INEL courbe à localisation de position (CPS 120) couvrant 120° en 2θ (Figure V.7). Il permet une acquisition rapide d'un diagramme de diffraction, pour chaque angle de tilt χ et azimuth ϕ . Les paramètres d'acquisition sont constitués d'un scan en χ jusqu'à 60° avec un pas de 5° et d'un scan ϕ imbriqué dans le précédent, ϕ allant de 0° à 355° avec un pas de 5° . L'angle d'incidence ω de l'échantillon est fixe pour une acquisition donnée, et il est déterminé de façon à correspondre à une raie de diffraction (hkl) de forte intensité (soit dans le cas de la mullite, $2\theta=26^\circ$). La source de rayons X est monochromatisée par un cristal de graphite plan pour sélectionner la raie K_α moyen du Cu à $1,5418 \text{ \AA}$.

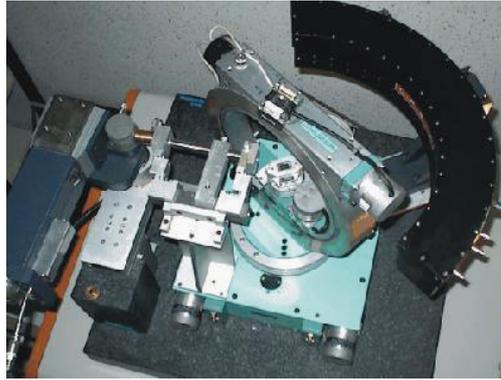


Figure V.7 : Photographie du diffractomètre 4 cercles du CRISMAT pour l'Analyse Combinée

b. Logiciel MAUD

Afin de déterminer la texture des échantillons, le logiciel MAUD ⁹ a été utilisé. Ce logiciel permet d'analyser les diagrammes complets en combinant l'analyse Rietveld et d'autres formalismes qui permettent :

- l'analyse quantitative de la texture par la méthode E-WIMV ou par d'autres méthodes (Voir V.2a) ;
- l'analyse de la structure, des phases et de la microstructure par la méthode de Rietveld ;

La méthode de Rietveld ^{15,16} permet d'affiner les structures cristallographiques en simulant un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique des phases, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré.

- la taille des cristallites anisotropes par la méthode Popa.

Une petite taille des cristallites induit un élargissement des pics. La méthode Popa ¹⁷ permet grâce aux profils des pics de diffraction, considérés comme étant des convolutions de profils gaussiens et lorentziens, d'extraire des informations sur la microstructure comme la taille des cristallites, les micro-déformations, les distributions de taille...

Ces formalismes interagissent entre eux (Figure V.8). Par exemple, un premier affinement de Rietveld est effectué de façon cyclique sur un ensemble de diagrammes de diffraction mesurés dans des orientations différentes. Puis les intensités diffractées sont extraites dans le cycle QTA. Ce résultat doit servir à affiner et à corriger les diagrammes lors du prochain cycle d'affinement de Rietveld.

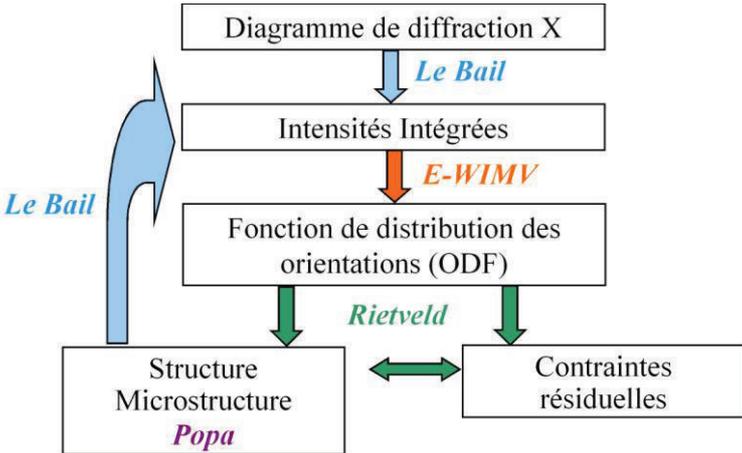


Figure V.8 : Organigramme et relation entre les différents formalismes qu'utilise le logiciel MAUD

VI. Références bibliographiques

- ¹ W.C. Oliver, G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal of Materials Research 7 [6] (1992), 1564-1583.
- ² W.C. Oliver, G.M. Pharr, *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology*, Journal of Materials Research 19 [1] (2004), 3-20.
- ³ T.R. Wilshaw, *Measurement of tensile strength of ceramics*, Journal of American Ceramic Society 51 (1968), 111.
- ⁴ ASTM F 394-78, *Standard test method for biaxial flexural strength (modulus of rupture) of ceramic substrates*, American Society of Testing and Materials Annual Book of Standards, ASTM, West Conshohocken, PA, 15.01 (1995), 469-473.
- ⁵ J.C.M. Brentano, *Parafocusing properties of microcrystalline powder layers in X-ray diffraction applied to the design of X-ray goniometers*, Journal of Applied Physics 17 (1946), 420-434.
- ⁶ B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing (1978), 447.
- ⁷ D. Chateigner, Ed.: *Combined analysis: structure-texture-microstructure-phase-stresses-reflectivity analysis by x-ray and neutron scattering*, Wiley-ISTE, ISBN: 978-1-84821-198-8 (2010), 420.
- ⁸ D. Chateigner, *Reliability criteria in Quantitative Texture Analysis with Experimental and Simulated Orientation Distributions*, Journal of Applied Crystallography 38 (2005), 603-611.
- ⁹ L. Lutterotti, S. Matthies, H-R Wenk, *MAUD (Material Analysis Using Diffraction) : a user friendly Java program for Rietveld texture analysis and more*, National Research Council of Canada, Ottawa, (1999), 1599-1604. <http://www.ing.unitn.it/~luttero/ma>.
- ¹⁰ L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, J. Ricote, *Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis*, Thin Solid Films 450 [1] (2004), 34-41.
- ¹¹ S. Matthies, G. W. Vinel, *On the Reproduction of the Orientation Distribution Function of Texturized Samples from Reduced Pole Figures Using the Conception of a Conditional Ghost Correction*, Physica Status Solidi B 112 (1982), K111-K114.
- ¹² S. Matthies, G.W. Vinel, K. Helming, *Standard Distributions in Texture Analysis*, Edited by S. Matthies, Akademie Verlag, Berlin (1987).
- ¹³ H-J. Bunge, *Texture Analysis in Materials Science*, London: P.R. Morris Transactions, Butterworth, (1982).
- ¹⁴ H-J. Bunge, H-R Wenk, J. Pannetier, *Neutron diffraction texture analysis using a 2 θ position sensitive detector*, Textures and Microstructures 5 (1982), 153-170.
- ¹⁵ H.M. Rietveld, *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*, Acta Crystallographica 22 (1967), 151-152.
- ¹⁶ H.M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, Journal of Applied Crystallography 2 (1969), 65-71.
- ¹⁷ N-C. Popa, *Texture in Rietveld refinement*, Journal of Applied Crystallography 25 (1992), 611-616.

Chapitre 4 : Texturation par centrifugation

I. Technique de centrifugation	79
1. Principe.....	79
2. Mode opératoire	81
II. Influence du cycle thermique	82
1. Température de frittage	82
a. Microstructure des matériaux frittés	82
b. Module d'Young mesuré par nanoindentation et par échographie ultrasonore.....	85
2. Rampe de température : cas du kaolin seul	89
a. Microstructure des matériaux frittés	89
b. Propriétés mécaniques	95
III. Influence des paramètres liés au procédé de fabrication.....	98
1. Teneur en kaolin.....	98
a. Microstructure des matériaux frittés	98
b. Propriétés mécaniques	99
2. Hauteur de suspension.....	100
a. Microstructure des matériaux frittés	101
b. Propriétés mécaniques	108
c. Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques	111
d. Conclusion.....	114
IV. Influence de l'ajout de mica	115
1. Quantité	115
a. Microstructure des matériaux frittés	115
b. Propriétés mécaniques	120
c. Conclusion	123
2. Rampe de température.....	123
a. Microstructure des matériaux frittés	123
b. Propriétés mécaniques	128
V. Discussion et conclusion intermédiaire	130
1. Synthèse des résultats	130
2. Corrélation microstructure-propriétés	133
VI. Références bibliographiques.....	136

Après avoir présenté la technique de centrifugation, l'objectif de ce quatrième chapitre est d'étudier l'influence de différents paramètres sur la microstructure des échantillons élaborés par cette technique à partir de kaolin et avec ou sans l'ajout de mica. La Figure 1 représente un organigramme des principaux paramètres affectant la microstructure finale des matériaux fabriqués (notamment la porosité et l'orientation préférentielle des cristaux de mullite) en relation avec leurs propriétés mécaniques.

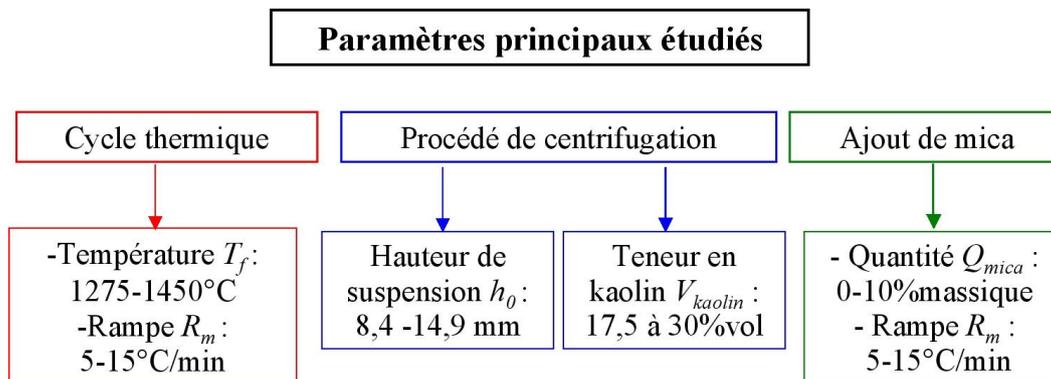


Figure 1 : Organigramme des différents paramètres influençant la microstructure finale

Ces paramètres ont été classés en 3 catégories différentes :

- les paramètres liés au cycle thermique : la température de frittage T_f et la rampe de montée en température R_m peuvent avoir une influence importante sur la microstructure finale des matériaux ;
- les paramètres liés au procédé d'élaboration : la quantité de suspension centrifugée proportionnelle à h_0 ainsi que la teneur en kaolin V_{kaolin} sont des paramètres déterminants dans l'agencement microstructural final ;
- les paramètres liés à l'ajout de mica : la maîtrise de la taille et de la quantité des particules de mica Q_{mica} introduites en tant que «templates» est essentielle en vue de favoriser les orientations des grains dans le matériau.

Dans chacune des parties de ce chapitre, l'impact direct de ces paramètres sur la microstructure et les propriétés mécaniques des échantillons a systématiquement été vérifié.

I. Technique de centrifugation

1. Principe

La technique de centrifugation implique que la suspension soit placée dans un conteneur cylindrique dont l'axe principal de centrifugation est l'axe r , l'axe radial r étant perpendiculaire à z et h_0 correspondant à la hauteur de suspension (Figure I.1). Les échantillons se présentent sous la forme de disques dont l'axe de révolution est

perpendiculaire à l'axe de rotation de la centrifugeuse. Par conséquent, la force centrifuge agit radialement sur les particules en suspension.

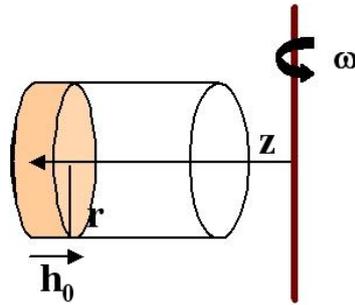


Figure I.1 : Représentation schématique des différents axes de la technique de centrifugation

Pendant le processus, l'état d'équilibre de la poudre compacte résulte de la décantation des particules au fond du conteneur qui est fonction de leur densité, alors que le liquide s'écoule dans la direction opposée. Sous l'effet de la force centrifuge, les particules sont soumises à une pression qui évolue graduellement le long de la direction radiale. La pression compressive moyenne P_m appliquée sur la suspension centrifugée peut être décrite comme une fonction puissance de sa densité moyenne d_m ¹.

$$P_m = \beta d_m^n \quad (\text{Eq. I-1})$$

où P_m est liée aux dimensions de l'appareil employé, à la vitesse de rotation et à la hauteur de suspension dans le conteneur. Les paramètres n et β dépendent de la rhéologie et de la densité moyenne de la suspension et des caractéristiques des particules. L'apparition arbitraire de particules agglomérées peut aussi influencer la densité d_m . Pendant la centrifugation, la teneur en matière sèche du liquide diminue avec le temps et la contrainte de pression est maximale au fond du conteneur à l'instant $t=0$. À l'équilibre, la densité de la couche supérieure de la poudre tend vers celle du liquide.

Le profil de densité $d(r)$ de la poudre compacte peut être décrit par la relation suivante² :

$$\frac{d(r)}{d_{max}} = \left(1 - \frac{r}{r_{max}}\right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (\text{Eq. I-2})$$

où d_{max} est la densité de la couche inférieure de la poudre compacte. Cette équation met en évidence que l'exposant n est un paramètre critique, qui affecte le profil de la courbe $d(r)/d_{max}$. Il indique l'état de floculation du système durant la compaction, c'est-à-dire qu'il décroît généralement quand le degré de floculation augmente.

La rotation de la centrifugeuse induit un mouvement radial des particules qui viennent s'accumuler de façon ordonnée au fond du conteneur. Il est par conséquent possible d'utiliser cette technique pour orienter les particules.

2. Mode opératoire

Les échantillons sont des disques ($\Phi = 36$ mm; $e = 1-5$ mm) obtenus par centrifugation (Appareillage de type Sigma 301) à partir d'une suspension de kaolin BiP (Société Kaolin de Beauvoir). La suspension initiale est broyée dans de l'eau osmosée avec un dispersant (Dolaflux, 0,2% par rapport à la masse sèche), dans un broyeur planétaire (Fritsch, Pulverisette 5, 40 min à 180 tr/min).

La mise en forme par centrifugation nécessite la programmation d'un cycle composé de trois étapes successives :

1. une centrifugation initiale à 3000 tr/min pendant 20 minutes ;
2. un revidage de l'excédent d'eau ;
3. une centrifugation de finition à 3600 tr/min pendant 10 minutes.

Un papier filtre est placé au fond du récipient de centrifugation (Figure I.2) afin d'éviter l'adhésion avec la suspension. Les disques crus sont placés entre 2 plaques de plâtre pour assurer leur planéité au cours du séchage.

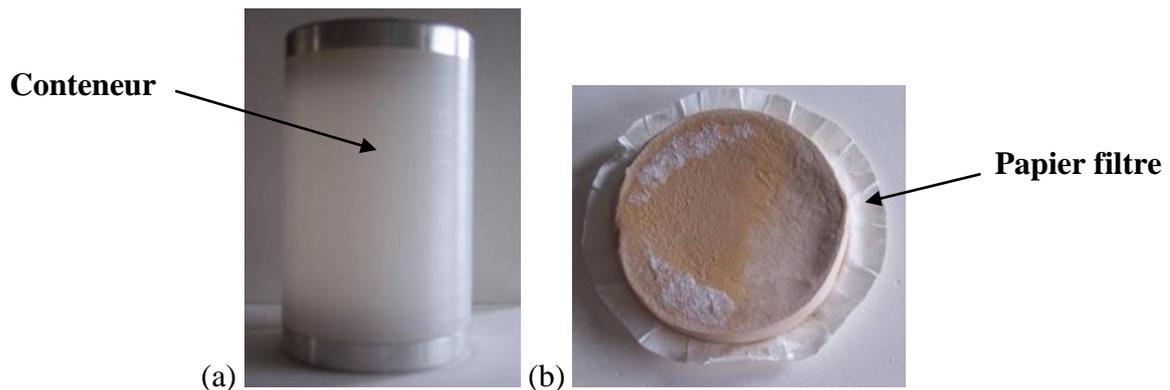


Figure I.2 : (a) conteneur de centrifugation et (b) disque cru posé sur un papier filtre

Après séchage à l'étuve à 100°C pendant 12 heures, les échantillons sont frittés pendant 2 heures à une température et à une vitesse de montée en température bien déterminées.

II. Influence du cycle thermique

1. Température de frittage

Les échantillons qui ont été étudiés dans cette partie présentent les caractéristiques communes suivantes :

- une hauteur de suspension h_0 de 7,0 mm ;
- une teneur en kaolin V_{kaolin} de 30% en volume ;
- une rampe de température R_m de 5°C/min ;
- une absence de mica : $Q_{mica} = 0$ % massique.

La gamme de température T_f varie de 1275°C à 1450°C. Afin de s'affranchir des problèmes éventuels liés à l'utilisation de différents fours (problèmes d'homogénéité de température, différences de modes de chauffage...), tous les essais sont réalisés sous air dans le même four (de type Kanthal).

a. Microstructure des matériaux frittés

Les matériaux à base de kaolinite présentent généralement après frittage une microstructure constituée d'une phase cristallisée de type mullite (3:2), d'une phase amorphe alumino-silicatée (typiquement appelée flux visqueux) et de porosité. La taille des aiguilles de mullite et la porosité (taux et répartition des pores au sein du matériau) sont les paramètres étudiés dans ce paragraphe.

La détermination de la porosité ouverte de chaque échantillon est réalisée après frittage en utilisant le principe de triple pesée par poussée d'Archimède dans de l'eau osmosée. Afin de pouvoir estimer le taux de porosité totale et fermée, la valeur de la densité absolue du matériau fritté est nécessaire. Celle-ci est déterminée à partir d'une pastille broyée finement (afin d'éliminer toute la porosité fermée) analysée au pycnomètre à hélium. La valeur de la densité absolue mesurée est de 2,65 g/cm³. Concernant la taille des pores, des images MEB obtenues après polissage à 1 µm ont été traitées à l'aide du logiciel ScionImage permettant d'estimer le diamètre moyen équivalent à partir de la quantification surfacique individuelle associée à chaque pore. A partir de ces valeurs, une distribution granulométrique cumulée croissante en nombre de ces pores permet de déterminer les valeurs du diamètre médian d_{50} , du premier et du neuvième déciles (d_{10} et d_{90}) ainsi que la taille moyenne des pores.

La Figure II.1 décrit l'évolution du taux de porosité et de la taille des pores en fonction de la température de frittage.

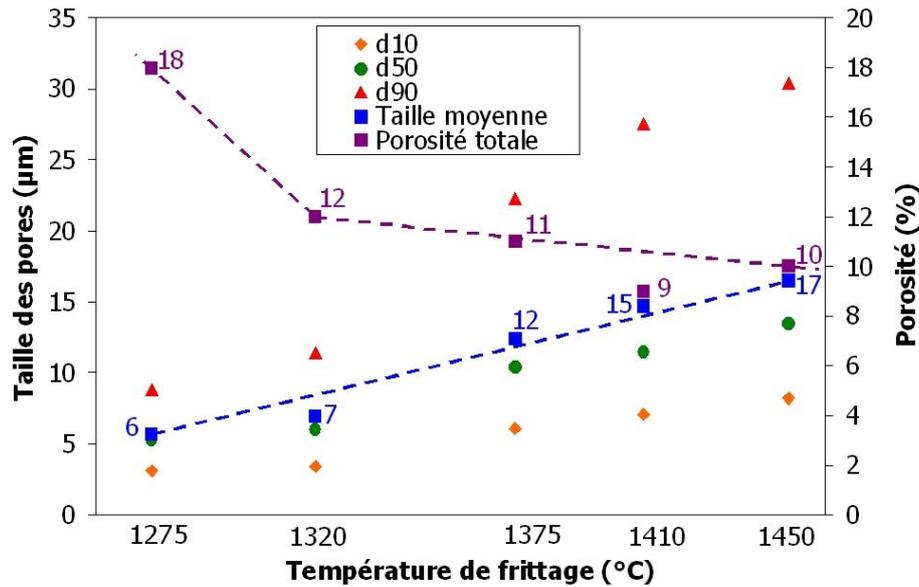


Figure II.1 : Influence de la température de frittage sur le taux de porosité et la taille des pores

Sur la plage de température de frittage T_f explorée, la porosité est essentiellement constituée de pores fermés (le taux de porosité ouvert est constant et systématiquement inférieur à 2%). Le taux de porosité global décroît entre 1275°C et 1320°C, puis se stabilise à plus haute température aux alentours de 11% annonçant une densification quasi-complète du matériau.

La taille moyenne des pores semble croître de manière linéaire lorsque la température de frittage augmente. La masse volumique apparente des échantillons n'évoluant presque pas après 1320°C et étant donné que la taille des pores augmente, il semblerait que la source de matière intervenant dans le processus de frittage provienne de la surface des grains.

En observant l'allure des courbes de distribution en taille des pores dont les maxima se décalent vers les pores les plus grands lorsque la température augmente (Figure II.2), il semble que les petits pores disparaissent de façon progressive au profit de l'augmentation de la taille des plus gros. D'après la littérature, ce grossissement des pores s'accompagne d'un grossissement des grains appelé mûrissement d'Ostwald^{3,4}. Le mécanisme déterminant dans ce processus est l'énergie de surface, qui doit être minimisée en diminuant le nombre de grains du système : un phénomène de coalescence par diffusion des petits grains dans les gros est ainsi observé, et de la même façon, les petits pores disparaissent dans les plus volumineux en contribuant au grossissement de ces derniers.

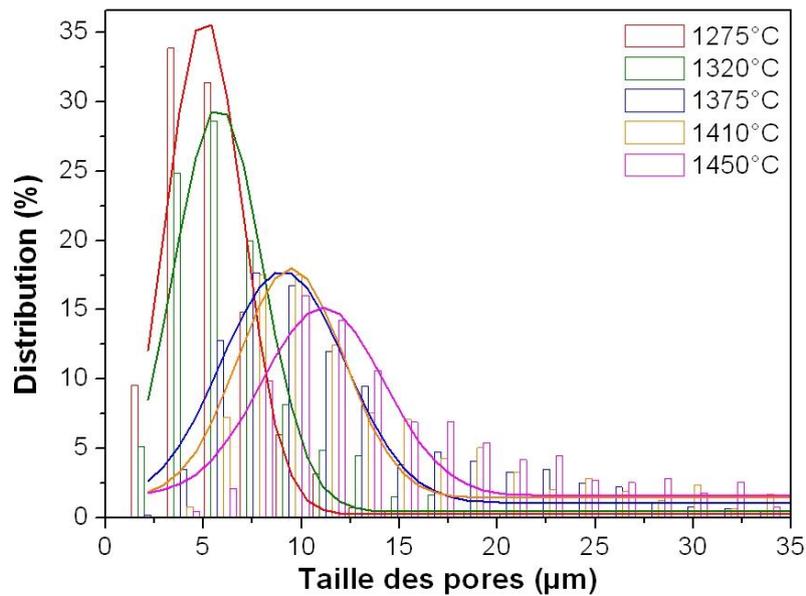


Figure II.2 : Influence de la température sur la distribution en taille des pores (affinement Gaussien)

La Figure II.3 montre les microstructures des échantillons frittés à 1375°C, 1410°C et 1450°C. La phase mullitique a été révélée après polissage et attaque chimique pendant 15 minutes avec de l'acide fluorhydrique dilué à 10% dans l'eau afin de dissoudre la majeure partie de la phase amorphe.

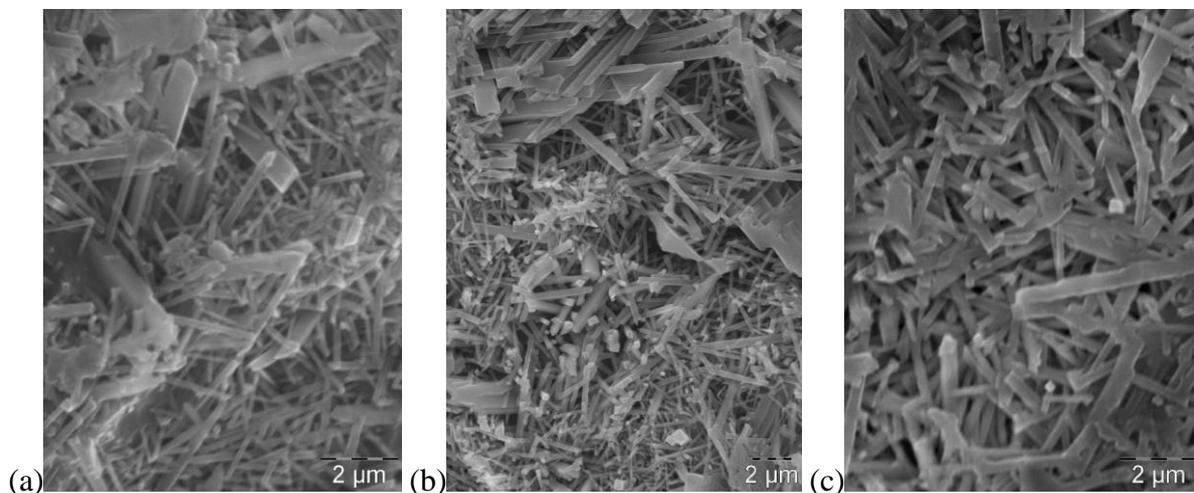


Figure II.3 : Comparaison de la taille des aiguilles de mullite révélées après attaque chimique à HF dilué pour des échantillons frittés à (a) 1375°C, (b) 1410°C et (c) 1450°C

D'après ces images MEB, on observe de manière générale que l'augmentation de la température de frittage engendre une augmentation de la quantité et de la taille des cristaux de mullite au sein du matériau⁵. Quelle que soit la température de frittage, la taille des aiguilles reste tout de même modeste et présente une distribution assez large (typiquement entre 2 et 10 µm de longueur pour un diamètre de l'ordre de 0,2-0,3 µm). De façon qualitative, il semble

que leur taille moyenne soit comparable sur les clichés obtenus à 1375°C et 1410°C (avec une proportion légèrement supérieure à 1410°C), tandis que la Figure II.3c présente des aiguilles de dimensions nettement plus importantes et une taille plus homogène. Au fur et à mesure que la température augmente, les aiguilles les plus petites sont probablement dissoutes dans la phase vitreuse silicatée. Les aiguilles ont tendance à s'agencer en micro-domaines discontinus orientés, comme le montre la Figure II.3b.

b. Module d'Young mesuré par nanoindentation et par échographie ultrasonore

Compte-tenu du fait que les matériaux fabriqués présentent des microstructures fortement hétérogènes, leurs propriétés d'élasticité sont susceptibles de varier en fonction du niveau d'échelle considéré. La technique d'échographie ultrasonore en immersion opère à l'échelle macroscopique (typiquement quelques millimètres correspondants aux dimensions des échantillons caractérisés) tandis que la technique de nanoindentation permet d'estimer le module d'Young à un niveau d'échelle plus localisé (d'une centaine de nanomètres pour les charges les plus faibles à quelques microns pour les plus élevées en fonction des performances de l'appareil utilisé).

Deux profondeurs de pénétration ont été utilisées pour la technique de nanoindentation : une faible valeur (100 nm correspondant à une charge ~2 mN) pour la détermination des propriétés intrinsèques (non contribution de l'effet de la porosité dans la mesure) et une valeur plus importante (2000 nm correspondant à une charge maximale d'environ 0,7 N) afin que la surface indentée puisse prendre en compte un maximum de porosité. La porosité étant en effet à l'origine de la décroissance des propriétés mécaniques (le module d'élasticité, la contrainte à la rupture, la dureté etc...), il est important de pouvoir quantifier son impact. La Figure II.4 propose un exemple de courbe de nanoindentation (environ une vingtaine d'empreintes représentées) montrant l'évolution du module d'Young en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Pour une faible profondeur (inférieure à 300 nm), les valeurs du module sont très dispersées d'une mesure à l'autre en raison de l'instabilité de la pointe à la surface du matériau au cours de la phase d'approche. Cette dispersion résulte de différents paramètres liés à l'hétérogénéité des matériaux :

- la différence de module d'Young intrinsèque des phases en présence (module de l'ordre de 220 GPa⁶ pour la mullite et entre 50 et 90 GPa⁷ pour la phase amorphe dont les pourcentages d'oxydes, susceptibles de faire varier les propriétés d'élasticité, sont difficilement quantifiables) ;

- les fluctuations locales de composition chimique (domaines plus ou moins riches en mullite par rapport à la phase vitreuse) ;
- les fluctuations locales de porosité (taille et quantité des pores) ;
- l'orientation des aiguilles de mullite dont les propriétés individuelles sont anisotropes.

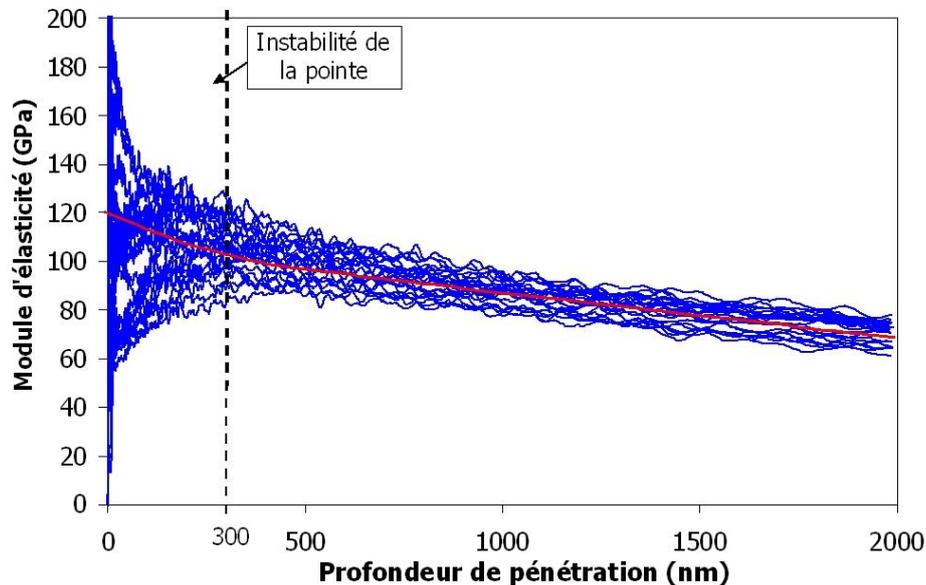


Figure II.4 : Exemple d'évolution du module d'élasticité mesuré par la technique de nanoindentation en fonction de la profondeur de pénétration. La courbe rouge correspond à une moyenne des 30 à 45 empreintes.

Afin que la moyenne des mesures soit la plus représentative possible de l'échantillon testé, 30 et 45 empreintes selon les axes r et z sont respectivement effectuées. De manière générale, seuls les deux tiers des valeurs issues de ces empreintes sont utilisés pour le calcul, le reste donnant lieu à des valeurs erronées.

D'après la Figure II.4, la valeur moyenne du module d'Young calculée décroît en fonction de la profondeur de pénétration dans le matériau. Cette décroissance peut être attribuée à deux effets : l'effet ISE (voir Annexe 1) et/ou l'affaissement de la surface. La valeur moyenne du module d'Young retenue est calculée sur l'intervalle le plus stable : 20 - 90 nm et 750 - 1750 nm respectivement pour les profondeurs de pénétration 100 nm et 2000 nm.

La Figure II.5 présente le module d'Young mesuré par échographie ultrasonore et par nanoindentation d'une part selon l'axe radial r (Figure I.1), donc au niveau de la surface de la pastille du matériau (Figure II.5a) et, d'autre part, selon l'axe de centrifugation z (Figure II.5b), c'est-à-dire dans la section de l'échantillon après l'avoir fracturé.

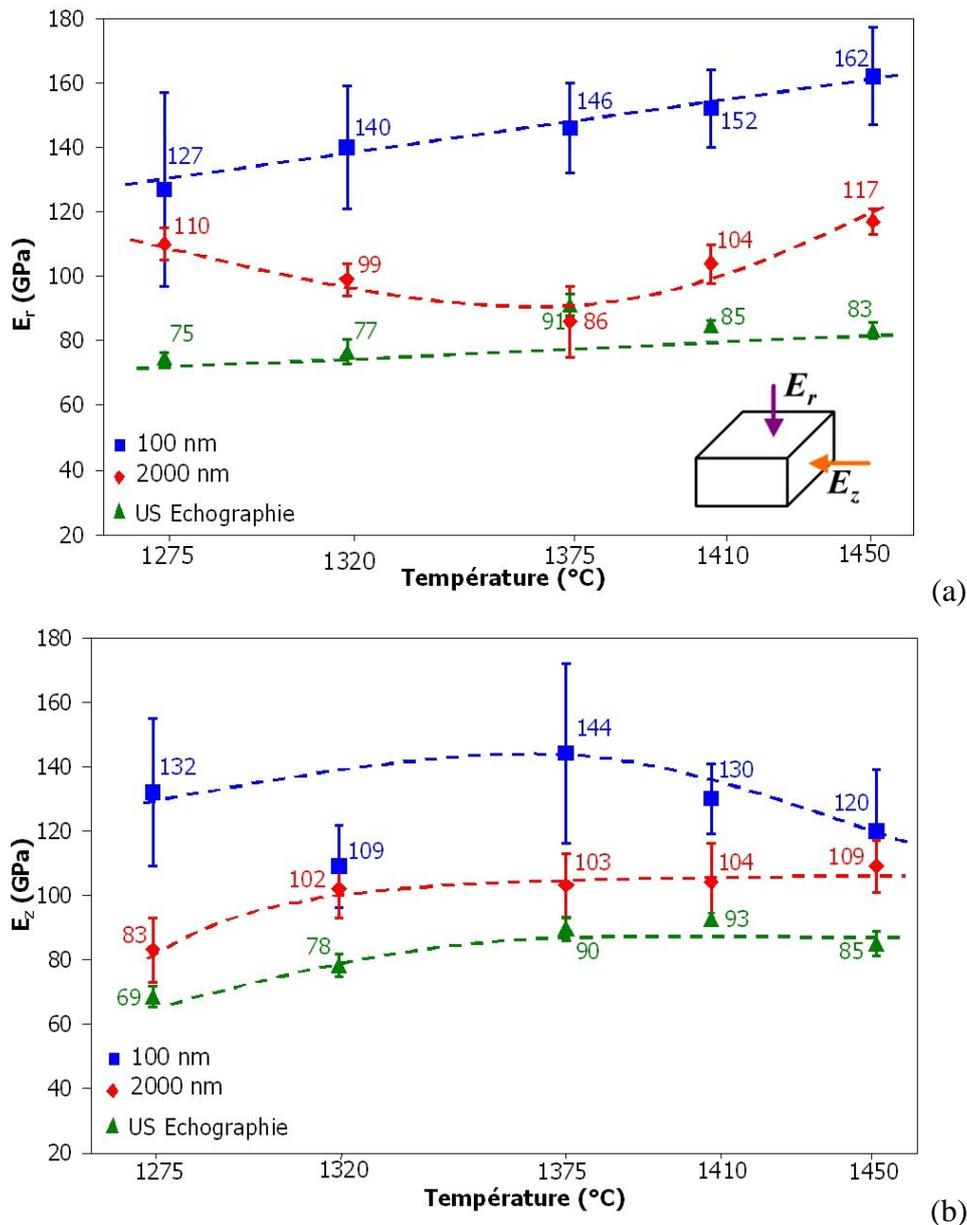


Figure II.5 : Influence de la température sur le module d'Young (a) E_r et (b) E_z pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore

De façon générale, on constate que plus le niveau d'échelle diminue, plus l'écart-type calculé à partir des valeurs du module d'Young obtenues est important et plus les valeurs de E sont élevées ($E_{100\text{nm}} > E_{2000\text{nm}} > E_{\text{Echographie}}$). Ceci est dû au nombre de pores pris en compte dans le volume de matériau analysé par les différentes techniques expérimentales : la technique d'échographie ultrasonore rend compte d'une bonne représentativité de la microstructure globale du matériau puisque la mesure du module d'Young considère un volume exploré important (l'intégralité de l'échantillon, soit plusieurs mm^3). Concernant la technique de nanoindentation mise en œuvre à une profondeur de 2000 nm, les dimensions des diagonales de l'empreinte (de l'ordre de 6 à 8 μm) se situent dans la gamme de la taille moyenne des

pores mesurée préalablement par analyse d'images (Figure II.2). Les valeurs de E sont donc un peu plus élevées que celles obtenues par échographie étant donné qu'on est susceptible de prendre en compte moins de pores lorsque leur taille est supérieure à celle de la diagonale de l'empreinte. Dans le cas des mesures à faible profondeur (100 nm), l'effet de la porosité est en grande majorité occulté dans la mesure de E_{100nm} étant donné que la taille de la diagonale de l'empreinte est de l'ordre de 400 nm, valeur supposée inférieure à la taille des pores les plus petits. Les valeurs de E_{100nm} sont donc globalement les plus élevées car elles sont considérées comme étant intrinsèques au squelette solide du matériau analysé.

La Figure II.5a montre que le module d'Young $E_{100nm}(r)$ augmente avec la température de frittage ce qui est vraisemblablement dû à l'augmentation générale de la quantité de mullite dont le module d'Young est le plus élevé de toutes les phases en présence. Ces valeurs sont assez élevées pour des matériaux céramiques silicatés (jusqu'à 162 GPa à 1450°C) ce qui tend à montrer que la quantité de mullite formée est non négligeable. Étant donné que le module d'Young homogénéisé de la mullite est de l'ordre de 220 GPa, les multiples valeurs mesurées à un faible niveau d'échelle tiennent compte à la fois de la quantité de mullite et de celle de la phase amorphe.

Par échographie ultrasonore, E_r augmente légèrement avec l'augmentation de la température de frittage (de 75 GPa à 1375°C à 85 GPa à 1450°C) ce qui est encore une fois à l'augmentation de la quantité de mullite, étant donné que le taux de porosité reste globalement constant (environ 11%). Les valeurs de E_{2000nm} ne donnent quant à elles pas de tendance bien marquée à cause de la taille des pores qui reste voisine de celle du volume de matériau indenté.

La Figure II.5b montre d'une façon générale que les valeurs de $E_{100nm}(r)$ sont supérieures à celles de $E_{100nm}(z)$ (excepté à 1275°C) témoignant probablement ainsi d'une légère anisotropie des propriétés d'élasticité. Les valeurs augmentent de 1275°C à 1375°C, puis se stabilisent, voire diminuent sensiblement jusqu'à 1450°C. L'étude microstructurale a montré qu'à 1275°C, la densification n'était pas complète. La quantité de mullite formée est donc insuffisante, ce qui expliquerait les plus faibles valeurs de E . Il semblerait que l'anisotropie des propriétés d'élasticité à l'échelle macroscopique s'accroît lorsque la température augmente jusqu'à 1410°C. Elle devient cependant moins marquée à 1450°C probablement en raison de la dissolution des cristaux de mullite les plus petits dans la phase vitreuse qui a pour effet de contribuer à désorganiser la structure.

D'après cette étude préliminaire ayant eu pour objet d'étudier l'impact de la température de frittage sur l'anisotropie des propriétés d'élasticité des matériaux, il semblerait que

l'échantillon fritté à 1410°C présente la texture la plus marquée étant donné que l'écart de module d'Young global mesuré par la technique d'échographie ultrasonore ($E_z - E_r$) est le plus élevé. Dans la suite de l'étude, tous les échantillons caractérisés ont été frittés à 1410°C pendant 2 heures.

2. Rampe de température : cas du kaolin seul

Le cycle thermique a une influence sur la morphologie des aiguilles de mullite. En effet, une étude antérieure ⁸ a montré qu'une variation de la rampe de température modifie le mécanisme de croissance de la mullite ⁹ et donc l'anisotropie de forme ainsi que le nombre de cristallites. Ces changements sont dus à la variation relative des mécanismes de nucléation et de décroissance de la mullite à partir du métakaolin.

Dans la suite de l'étude, seules deux rampes de température R_m ont été étudiées : 5°C/min et 15°C/min. Les échantillons présentent les caractéristiques communes suivantes :

- une teneur de kaolin V_{kaolin} de 25% en volume dans la suspension ;
- une hauteur de suspension h_0 de 11,2 mm ;
- une température de frittage T_f de 1410°C ;
- une absence de mica : $Q_{mica} = 0$ % massique.

Dans le paragraphe IV-2, l'influence de la rampe de température a été étudiée pour des échantillons de kaolinite/mica.

a. Microstructure des matériaux frittés

➤ Porosité

La Figure II.6 montre l'influence de la valeur de la rampe de température fixée à 5°C/min ou 15°C/min sur le taux de porosité final des échantillons.

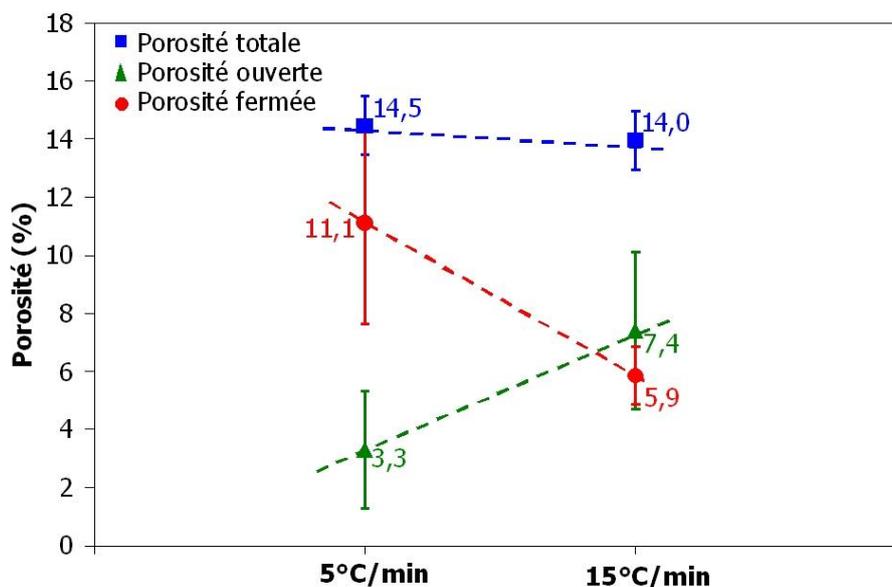


Figure II.6 : Influence de la rampe de température sur le taux de porosité

L'augmentation de la rampe de température modifie seulement le rapport entre la porosité ouverte et fermée. A 5°C/min, la majorité de la porosité est fermée, tandis que pour une rampe plus rapide de 15°C/min, les taux de porosité ouverte et fermée sont quasi-identiques. Généralement, les pores ouverts sont fins, allongés et de forme irrégulière tandis que les pores fermés sont plutôt sphériques. Ceci a été vérifié par l'observation d'images MEB de surface non attaquées chimiquement (Figure II.7).

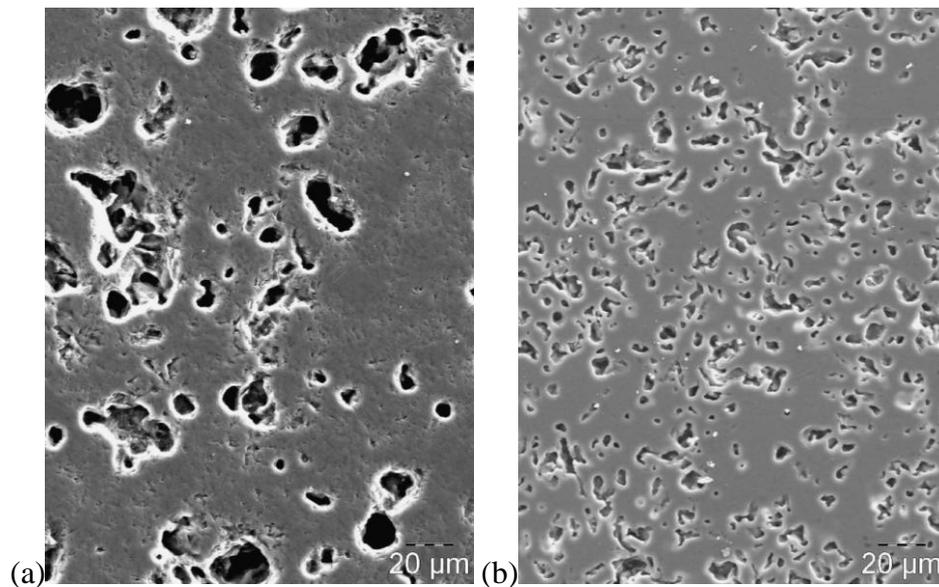


Figure II.7 : Observation des pores dans les échantillons frittés avec des rampes de (a) 5°C/min et (b) 15°C/min

La Figure II.8 présente la distribution en taille des pores en fonction de la rampe de température choisie. Leurs diamètres moyens ont été calculés en les considérant sphériques.

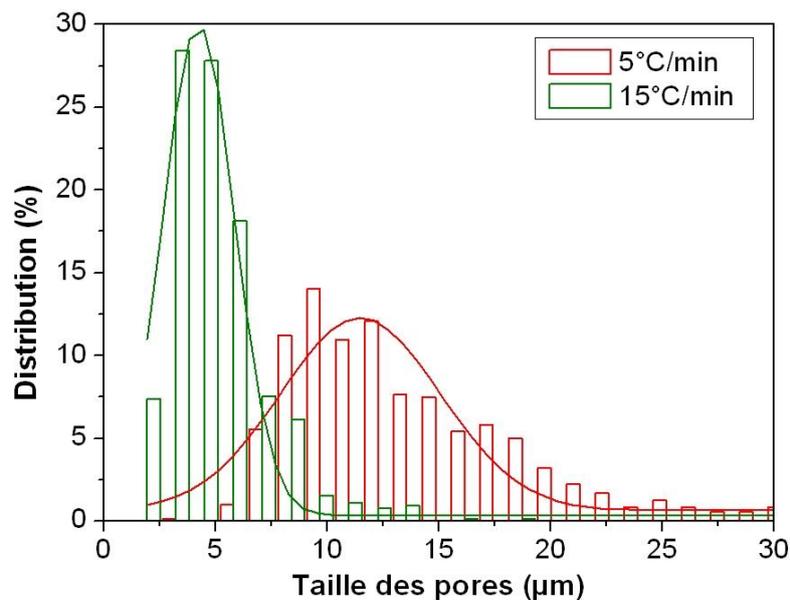


Figure II.8 : Influence de la rampe de température sur la distribution en taille des pores (affinement Gaussien)

Les résultats montrent que lorsque la rampe de température augmente, la taille moyenne des pores diminue significativement. Alors que le maximum de la courbe de distribution se décale vers les pores de petites tailles, l'amplitude de cette distribution plus resserrée augmente pour atteindre 30%. Pour une rampe de 15°C/min, la porosité apparaît plus homogène en taille. Ceci est vérifié par la mesure des largeurs des distributions qui est de 15µm à 5°C contre 3 µm à 15°C/min.

➤ **Morphologie de la mullite**

La Figure II.9 illustre l'évolution de la taille des aiguilles de mullite lorsque la rampe de température augmente.

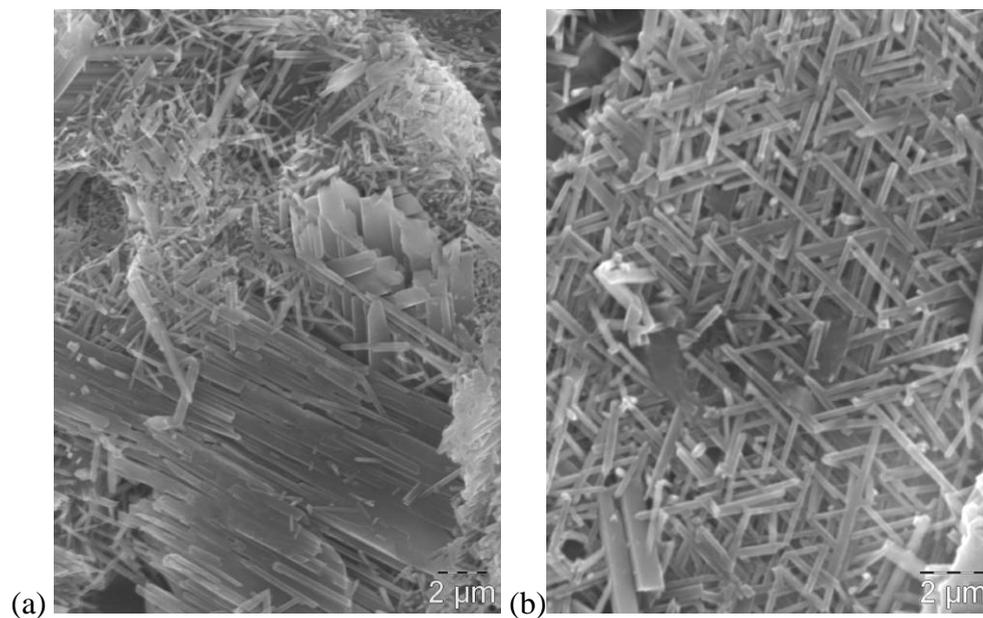


Figure II.9 : Observations MEB des échantillons frittés avec des rampes de (a) 5°C/min et (b) 15°C/min

Comme le suggère les études antérieures réalisées par O. Castelein et al. ⁸, la taille des cristaux de mullite augmente avec la rampe de température. Malgré la grande variabilité d'orientation de la mullite, l'augmentation de la taille des cristaux (qui semble homogène) avec la vitesse de rampe est bien observée (Figure II.9(a, b)).

➤ **Analyse quantitative de la texture**

L'analyse combinée par diffraction des rayons X (Voir Chapitre 3-VI) révèle que les échantillons centrifugés contiennent à la fois une phase amorphe et une phase cristallisée identifiée comme étant de la mullite (3:2) (Figure II.10). Afin d'estimer le degré et la direction principale d'orientation des aiguilles, la phase amorphe est ici considérée en première approximation comme étant similaire à une phase amorphe constituée entièrement de silice. Cette hypothèse est assez robuste puisqu'en réalité, le verre contient une teneur en

alumine qui peut être extrêmement variable en fonction du traitement thermique utilisé. De plus, il existe des impuretés sous forme d'oxydes telles que du fer et du potassium par exemple, issus du kaolin initial. Les paramètres de maille ont également été affinés à partir des données de la littérature ^{10, 11} ($a=7,553\text{\AA}$, $b=7,686\text{\AA}$, $c=2,8864\text{\AA}$). La qualité d'affinement des diagrammes est jugée à partir des différents facteurs de fiabilité (Tableau II-1). L'échantillon $15^\circ\text{C}/\text{min}$ présente un affinement plus précis, et plus représentatif de la réalité par rapport à l'échantillon $5^\circ\text{C}/\text{min}$. De plus, les paramètres de maille sont également affinés avec des déviations standards de quelques 10^{-4}\AA .

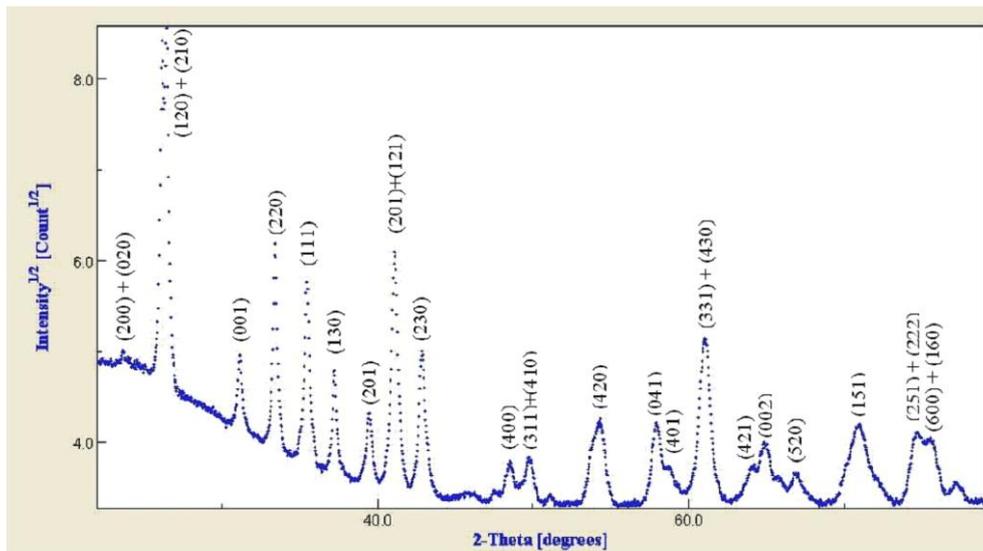


Figure II.10 : Diagramme de diffraction de l'échantillon 11,2 mm. Tous les pics sont indexés par la structure mullite.

Rampe de température		5°C/min	15°C/min
Affinement de Rietveld	sig	0,8	1,1
	R _{exp}	25,7	15,2
	R _w	20,8	16,2
	R _B	18,2	12,8
Affinement de la fonction de distribution de l'orientation (ODF)	R _w	19,8	8,7
	R _B	18,9	10,2
Paramètres de maille (Å)	a	7,5228(1)	7,5095(1)
	b	7,66045(8)	7,6523(1)
	c	2,87482(2)	2,87204(2)

Tableau II-1 : Facteurs de fiabilité pour les échantillons frittés avec des rampes de 5°C/min et de 15°C/min

La Figure II.11 représente les différents repères choisis pour présenter les figures de pôles. Le repère principal des figures de pôles est toujours celui lié à l'échantillon $K_A=(X,Y,Z)$, avec Z le centre de ces figures. Afin de mieux appréhender les orientations préférentielles de la mullite, le repère lié au procédé de centrifugation est ajouté, avec l'axe radial r dans la direction de pression de centrifugation.

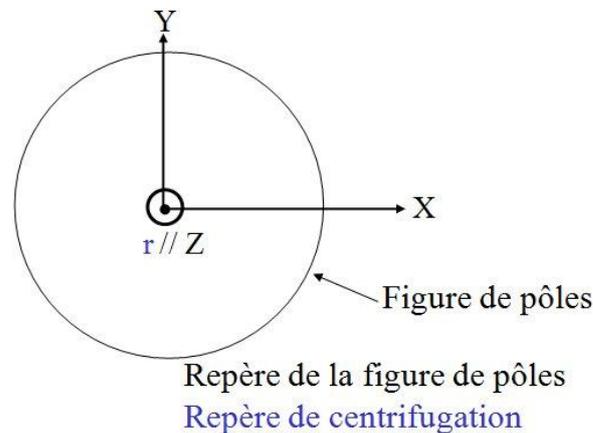


Figure II.11 : Représentation schématique des différents repères sur une figure de pôles

Les figures de pôles $\{001\}$, $\{020\}$ et $\{200\}$ (Figures II.12 et 13) illustrent respectivement les axes **c**, **b** et **a** de la mullite pour les échantillons obtenus par centrifugation avec des rampes de température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et de $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

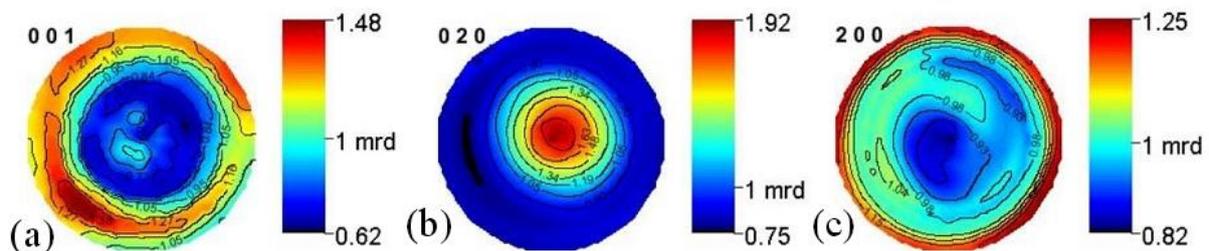


Figure II.12 : Figures de pôles (a) $\{001\}$, (b) $\{020\}$ et (c) $\{200\}$ de la mullite pour l'échantillon obtenu par centrifugation avec une rampe de température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$

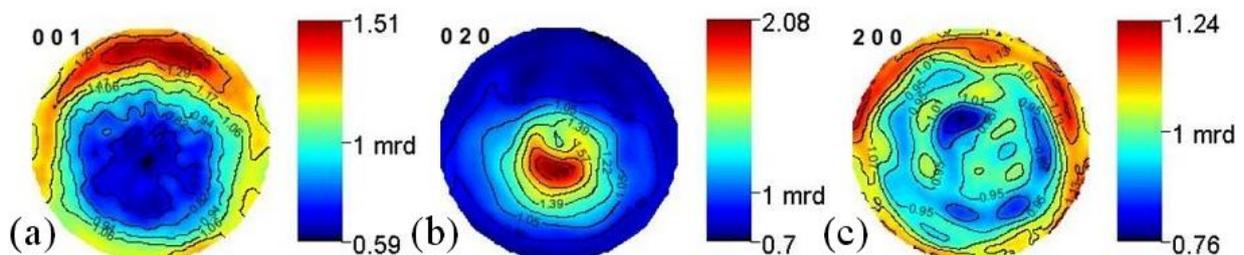


Figure II.13 : Figures de pôles (a) $\{001\}$, (b) $\{020\}$ et (c) $\{200\}$ de la mullite pour l'échantillon obtenu par centrifugation avec une rampe de température de $15^\circ\text{C}/\text{min}$

Les indices de texture de l'ODF sont respectivement 1,22 et 1,17 mr.d^2 pour les échantillons frittés à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $15^\circ\text{C}/\text{min}$, révélant une texturation globale plutôt faible mais

significativement présente. Les différentes figures de pôles étant similaires, une augmentation de la vitesse de rampe de température n'affecte que très légèrement l'orientation préférentielle de la mullite. En effet, dans les deux cas, les figures de pôles {001} (Figures II.12a et 13a) présentent des axes **c** principalement alignés parallèlement au plan de l'échantillon et donc à la direction de centrifugation **r**, ce qui représente une texture soit de type fibre, soit planaire selon l'orientation des autres axes. De plus, certains de ces axes **c** se retrouvent plus fortement représentés sur le plan équatorial dans l'échantillon centrifugé à 5°C/min. Par conséquent, le procédé de centrifugation est dans ce cas plus favorable à l'orientation. La densité d'orientation maximale est localisée à la périphérie des figures de pôles et atteint respectivement 1,48 et 1,51 m.r.d pour les échantillons frittés à 5°C/min et 15°C/min. Toutefois, un léger angle d'inclinaison (lié à l'inclinaison du récipient de centrifugation en cours de rotation) est observé mais dans des directions opposées pour les deux échantillons. Cet effet est peut-être dû à une inhomogénéité de densité d'échantillon.

Pour déterminer si la texture est planaire ou de type fibre (ou avec les deux composantes éventuellement), il est nécessaire de regarder d'autres figures de pôles, par exemple celles correspondant aux axes **a** et **b** de la mullite. Les figures de pôles {020} des deux échantillons (Figures II.12b et 13b) présentent un renforcement au centre de la figure, ce qui est cohérent soit avec une texture de type fibre $\langle 020 \rangle$, soit avec une texture planaire avec les directions $\langle 001 \rangle$ parallèles au plan (X,Y). On retrouve aussi un décalage opposé des centres des figures de pôles {020}. Pour les deux rampes de température 5°C/min et 15°C/min, les figures de pôles {200} (Figures II.12c et 13c) présentent un renforcement de leur équateur. Ce renforcement est homogène pour l'échantillon 5°C/min peut être à cause de la différence de taille des aiguilles de mullite observées (Figure II.9). Ces deux échantillons présentent une seule composante de texture cohérente avec une texture de type fibre $\langle 020 \rangle$.

La proportion de chacune des composantes de la texture est généralement mieux appréciée sur les figures de pôles inverses (Figure II.14) calculées à partir de l'ODF pour les directions principales de l'échantillon $\mathbf{ND} = \mathbf{Z} // \mathbf{r}$, $\mathbf{RD} = \mathbf{Y}$ et $\mathbf{TD} = \mathbf{X}$.

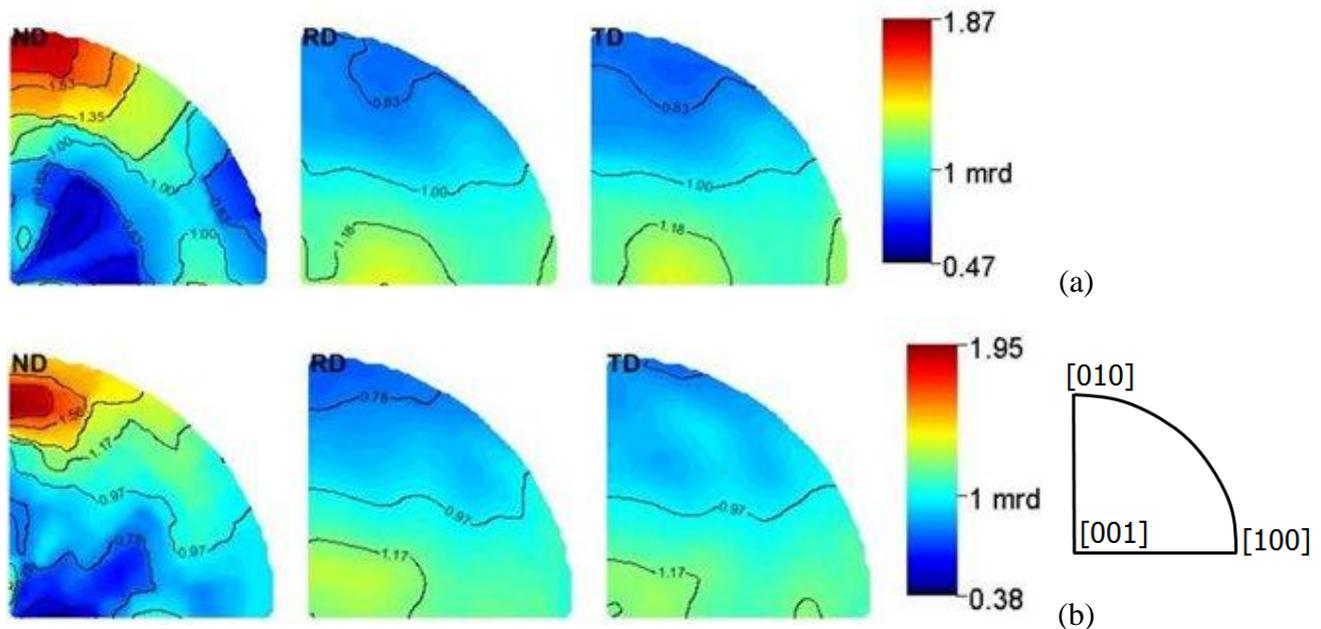


Figure II.14 : Figures de pôles inverses pour les échantillons obtenus par centrifugation avec des rampes de (a) 5°C/min et (b) 15°C/min

Dans les figures de pôles inverses **ND** (Figures II.14a et b), on observe un seul pôle centré sur $\langle 010 \rangle$, dont la largeur et la densité maximale ne varient pas significativement lorsque la rampe de température augmente. Ces deux échantillons présentent donc une seule composante de texture de type fibre $\langle 020 \rangle$ indiquant que les axes **b** de la mullite sont parallèles à **r**. Simultanément, l'échantillon 15°C/min présente une répartition de densités d'orientations plus homogène sur tout le plan ($\langle 001 \rangle$, $\langle 100 \rangle$). Cet effet provient du léger désalignement de l'axe de fibre dans l'échantillon 15°C/min.

b. Propriétés mécaniques

Le module d'Young a été déterminé dans les 2 directions, c'est à dire selon les axes *r* et *z* (Figure II.15).

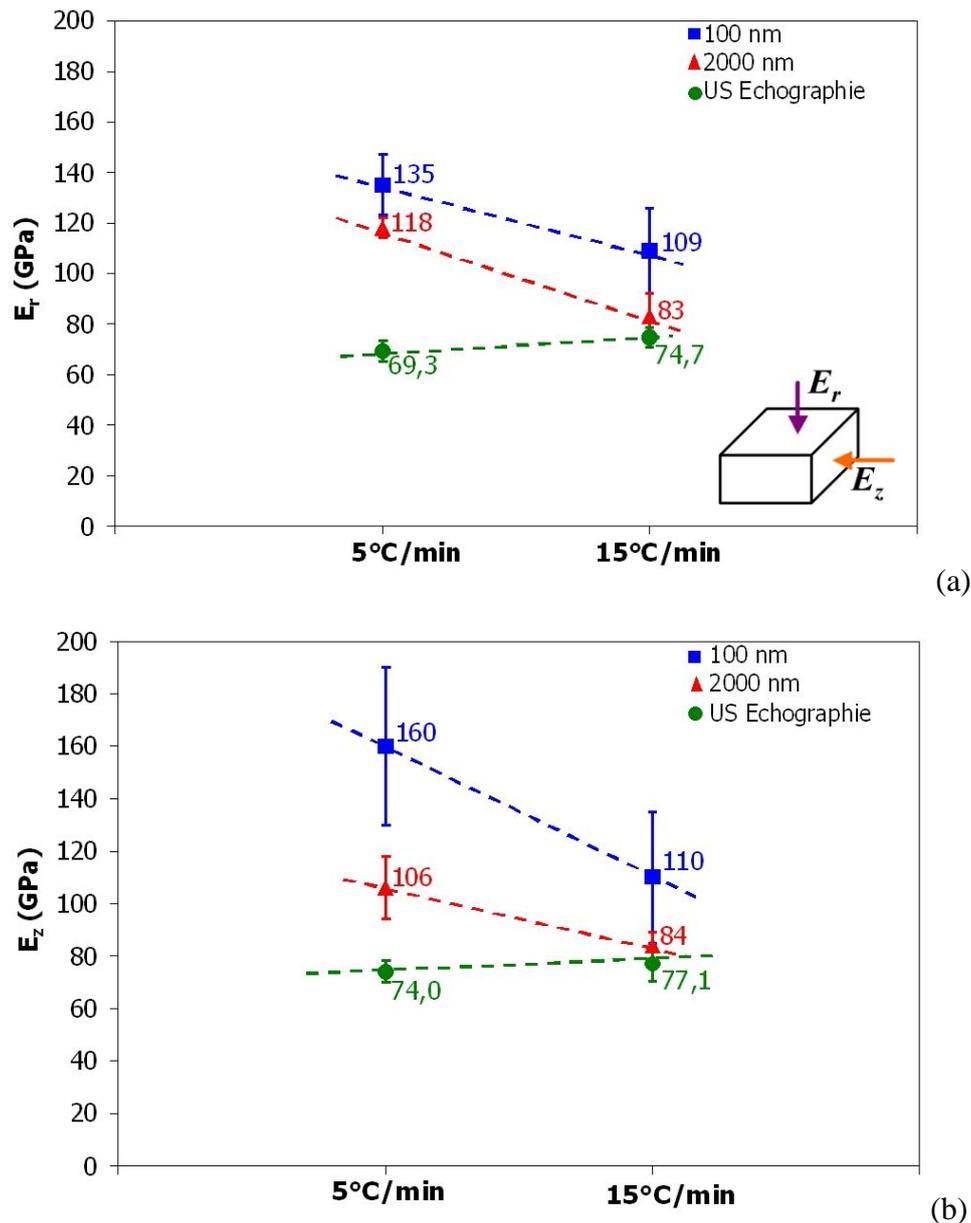


Figure II.15 : Influence de la rampe de température sur le module d'Young (a) E_r et (b) E_z pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore

Le module d'Young de l'échantillon 15°C/min mesuré par la technique de nanoindentation présente, dans tous les cas, des valeurs inférieures à celle de l'échantillon 5°C/min (Figure II.15). Les matériaux frittés à 15°C/min ne présentent pratiquement pas d'anisotropie des propriétés : en effet, la différence dans les valeurs de E_r et E_z se situe seulement entre 1 et 3 GPa en fonction du niveau d'échelle auquel a été effectuée la mesure. De plus, le module d'Young mesuré par échographie ultrasonore est supérieur à celui de l'échantillon traité à 5°C/min. De façon générale, on remarque à nouveau que les valeurs de E diminuent avec le volume concerné par l'indentation.

Des essais de flexion biaxiale ont par ailleurs été effectués sur des éprouvettes de section circulaire afin de déterminer la valeur moyenne de la contrainte à la rupture. La moyenne des σ_R a été calculée en considérant au moins 5 éprouvettes. Cette valeur augmente de 25 à 70 MPa avec l'augmentation de la rampe de température. D'après le paragraphe II-2a, l'orientation préférentielle de la mullite (quasi-parallèle à la direction de centrifugation, et par conséquent, perpendiculaire à la direction de charge appliquée en flexion biaxiale) induit une diminution de la contrainte à la rupture. Cet effet peut être attribué à la rampe de température qui lorsqu'elle augmente, conduit à une diminution du degré d'orientation global F^2 de la mullite. Toutefois, une rampe élevée permet d'augmenter la taille et la quantité de la mullite tout en favorisant une diminution significative de la taille des pores. Si l'on considère que la rupture fragile est directement reliée à la taille de la plus grosse porosité, la contrainte à la rupture ne peut être que plus élevée également pour un matériau fritté à 15°C/min d'autant plus que la quantité de mullite est plus élevée au détriment de la phase amorphe, mécaniquement moins résistante.

III. Influence des paramètres liés au procédé de fabrication

1. Teneur en kaolin

Dans un premier temps, l'influence de la teneur en kaolin V_{kaolin} dans la suspension centrifugée a été étudiée. Pour cela, la masse de kaolin a été fixée à 11g pour tous les échantillons centrifugés, en faisant varier pour chacun d'eux la quantité d'eau. Le Tableau III-1 met en évidence la relation entre la teneur en kaolin V_{kaolin} et la hauteur de suspension h_0 dans le récipient de centrifugation.

Teneur en kaolin V_{kaolin} (% vol)	17,5	20	22,5	25	30
Hauteur de suspension h_0 (mm)	14,6	13,2	12,1	11,2	9,8

Tableau III-1 : Hauteur de suspension associée à chaque teneur en kaolin

On constate que plus la suspension est diluée, plus la hauteur de suspension (et donc l'excédent d'eau à évacuer) est importante.

a. Microstructure des matériaux frittés

L'évaluation du taux de porosité des échantillons a montré que la porosité totale reste constante (approximativement égale à 14%). Toutefois, aucune tendance significative n'a été observée du point de vue de l'évolution de la porosité ouverte ou fermée et de la taille des pores en fonction de la teneur en kaolin. La Figure III.1 présente la microstructure des échantillons avec une teneur de kaolin de 17,5%, 25% et 30% en volume.

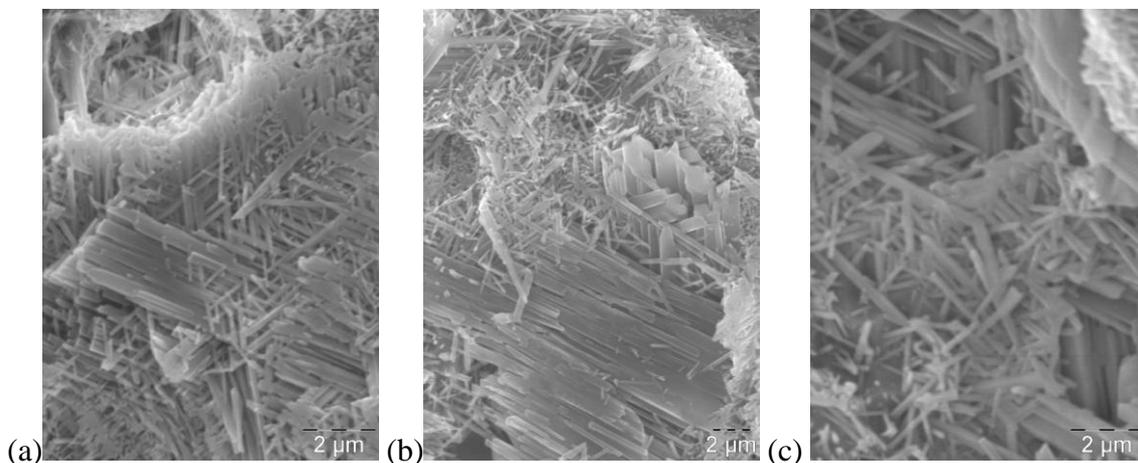


Figure III.1 : Influence de la teneur en kaolin à (a) 17,5%, (b) 25% et (c) 30% en volume sur la taille des cristaux de mullite

D'après la Figure III.1, il semblerait que la teneur en kaolin affecte la taille et la répartition des aiguilles de mullite. En effet, pour 30% en volume (Figure III.1c), une augmentation de la taille des cristaux est observée. Les échantillons présentent une orientation préférentielle des aiguilles de mullite légèrement inclinée dans le plan et dans des domaines non contigus.

b. Propriétés mécaniques

La Figure III.2 montre l'influence de la dilution sur le module d'Young mesuré selon les axes r et z de centrifugation.

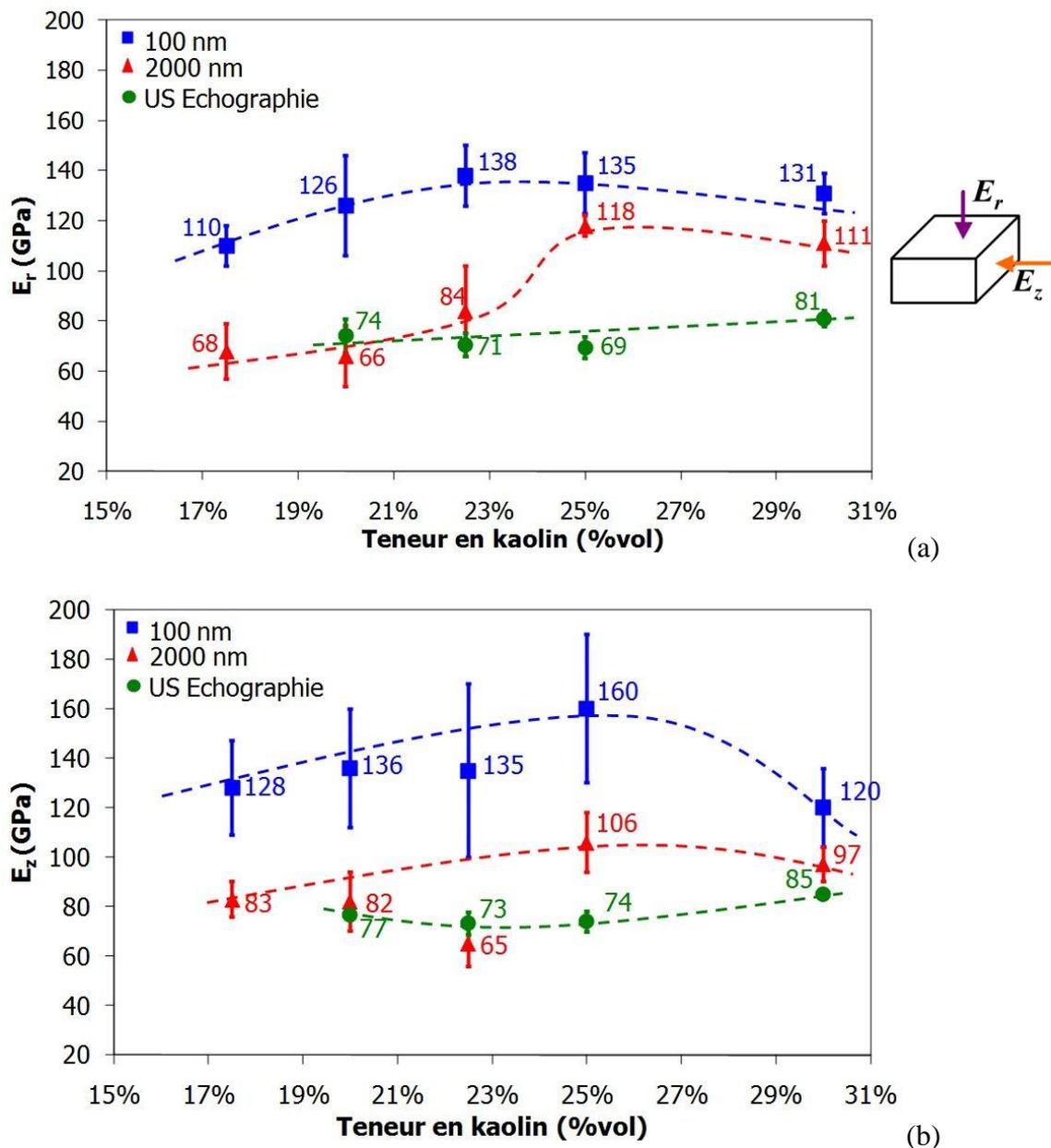


Figure III.2 : Influence de la teneur en kaolin sur le module d'Young (a) E_r et (b) E_z pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore

Dans le cas d'une dilution à 17,5% en volume, le module d'Young n'a pu être mesuré par la technique d'échographie ultrasonore. La présence de macrodéfauts (détachement de matière sur l'épaisseur des échantillons) empêche les ondes ultrasonores de se propager correctement.

Dans le cas de la mesure par nanoindentation, une croissance de E_{nano} est observée aux deux profondeurs de pénétration jusqu'à 25% en volume, puis celui-ci décroît à 30% en

volume. Cette décroissance peut être attribuée à une mobilité plus réduite des particules lorsque la suspension devient plus concentrée et donc a une orientation moins marquée localement. C'est l'échantillon 25% en volume qui présente ici, à l'échelle locale, les propriétés et l'anisotropie élastique les plus élevées.

Dans le cas de la technique d'échographie ultrasonore, E_{US} croît quasi-linéairement lorsque le taux de dilution augmente. Les échantillons 25% et 30% en volume présentent une anisotropie macroscopique identique, si bien qu'il est difficile de les départager.

Une étude supplémentaire consistant à faire varier la hauteur de suspension h_0 en fixant la teneur en kaolin V_{kaolin} à 25 et 30% en volume a été réalisée. En comparant les deux hauteurs de suspensions obtenues (8,4 mm et 9,8 mm), on a constaté qu'une dilution à 25% en volume permettait d'accentuer l'anisotropie et d'obtenir des meilleures propriétés d'élasticité.

Par la suite, toutes les suspensions étudiées ont donc été diluées à 25% en volume.

2. Hauteur de suspension

Le paragraphe précédent a montré l'importance d'étudier l'influence de la hauteur de suspension dans le récipient de centrifugation sur la microstructure et les propriétés mécaniques. Les échantillons étudiés dans cette partie présentent les caractéristiques communes suivantes :

- une teneur de kaolin V_{kaolin} de 25% en volume dans la suspension ;
- une température de frittage T_f de 1410°C ;
- une rampe R_m de 5°C/min ;
- une absence de mica : $Q_{mica} = 0$ % massique.

La hauteur de suspension h_0 dans le récipient de centrifugation varie de 8,4 à 14,9 mm. Il est possible de calculer le temps d'équilibre t_{eq} nécessaire pour atteindre la hauteur à l'état d'équilibre d'une suspension ¹². Ce temps est proportionnel à la hauteur initiale de la suspension h_0 et inversement proportionnel à l'accélération centripète $\omega^2 R$ où R est le rayon de la centrifugeuse.

$$t_{eq} = \frac{h_0}{\omega^2 R} \text{ avec } \omega^2 R = 1,119 * 10^{-5} * r * N^2 \quad (Eq. III-1)$$

avec r est la distance à l'axe de rotation et N le nombre de tours par minutes (rpm)

Les paramètres du mode opératoire (Voir I.2) ont été choisis de façon à ce que le temps d'équilibre t_{eq} soit systématiquement atteint pour toutes les hauteurs de suspensions testées afin d'évacuer l'intégralité de l'excédent d'eau.

a. Microstructure des matériaux frittés➤ Porosité

La Figure III.3 montre l'évolution du taux de porosité en fonction de la hauteur de suspension h_0 dans le récipient de centrifugation.

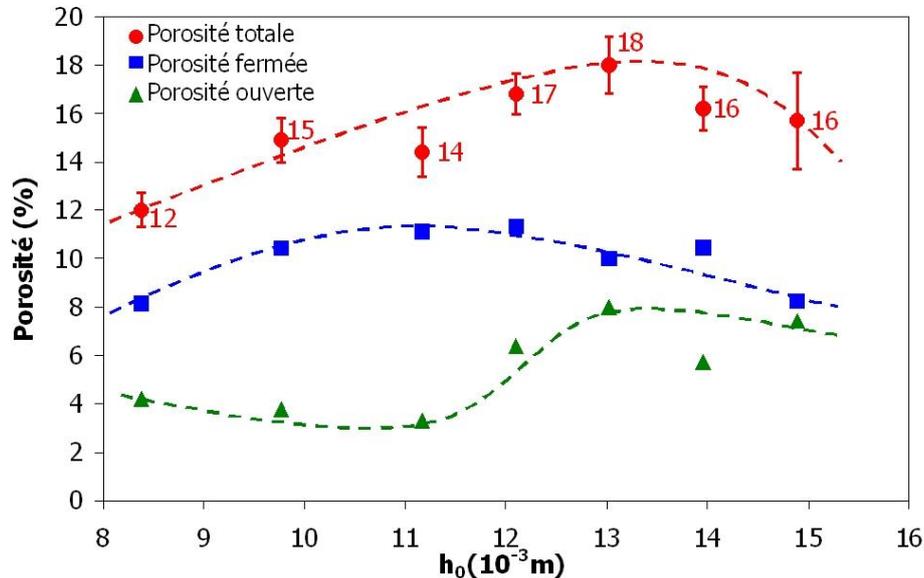


Figure III.3 : Influence de la hauteur de suspension h_0 sur le taux de porosité

La hauteur de suspension affecte peu le taux de porosité totale (celui-ci n'augmente que légèrement de 12 à 18%). Tous les échantillons présentent une majorité de pores fermés en raison de leur frittage effectué à une température de 1410°C. L'écart entre la porosité ouverte et fermée se réduit au fur et à mesure que la hauteur de suspension augmente. Entre 8,4 et 11,2 mm, la teneur en porosité ouverte est approximativement de 4%, puis augmente jusqu'à 7%. Il semblerait qu'une hauteur de suspension trop élevée empêche la fermeture des pores lors du frittage.

La Figure III.4 représente l'influence de la hauteur de suspension h_0 dans le récipient de centrifugation sur la distribution en taille des pores.

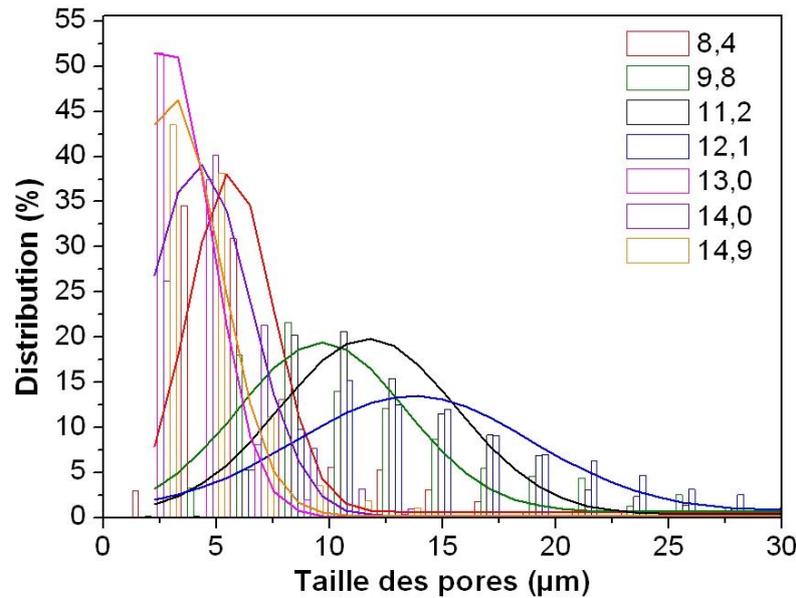


Figure III.4 : Influence de la hauteur de suspension sur la distribution en taille des pores (affinement Gaussien)

Entre 9,8 et 12,1 mm de hauteur, un léger décalage vers les pores de grande taille est observé, puis lorsque la hauteur de suspension continue de croître, une majorité de pores de petite taille est obtenue. La taille moyenne des pores est approximativement de 4,4 μm contre 13,3 μm pour les échantillons 9,8 et 11,2 mm. D'après la Figure III.3, la quantité de pores ouverts est fortement augmentée lorsque la hauteur de suspension dépasse 12,1 mm. Une modification de la teneur en pores ouverts s'accompagne d'une diminution de leur taille. Les pores de petite taille sont supposés être en majorité des pores ouverts tandis que les pores de grande taille (moins nombreux) seraient plutôt des pores fermés.

La Figure III.5 montre l'évolution du rapport entre la porosité ouverte et la porosité totale avec l'augmentation de la taille moyenne des pores.

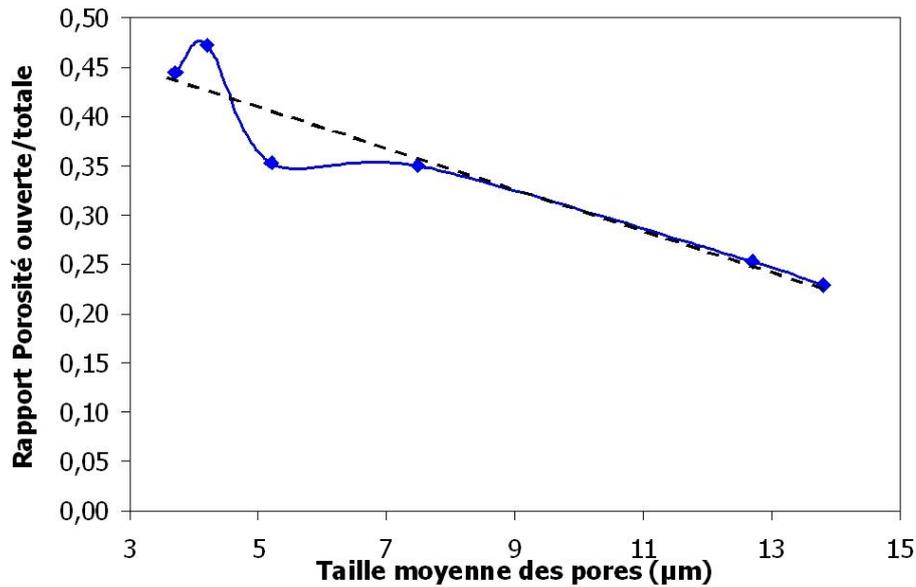


Figure III.5 : Evolution de la taille des pores en fonction du rapport porosité ouverte sur la porosité totale de l'échantillon centrifugé

Lorsque la taille moyenne des pores augmente, le ratio décroît quasi-linéairement.

La densité moyenne de l'échantillon centrifugé après élimination de l'excédent d'eau peut également être tracée en fonction de la hauteur de suspension h_0 (Figure III.6).

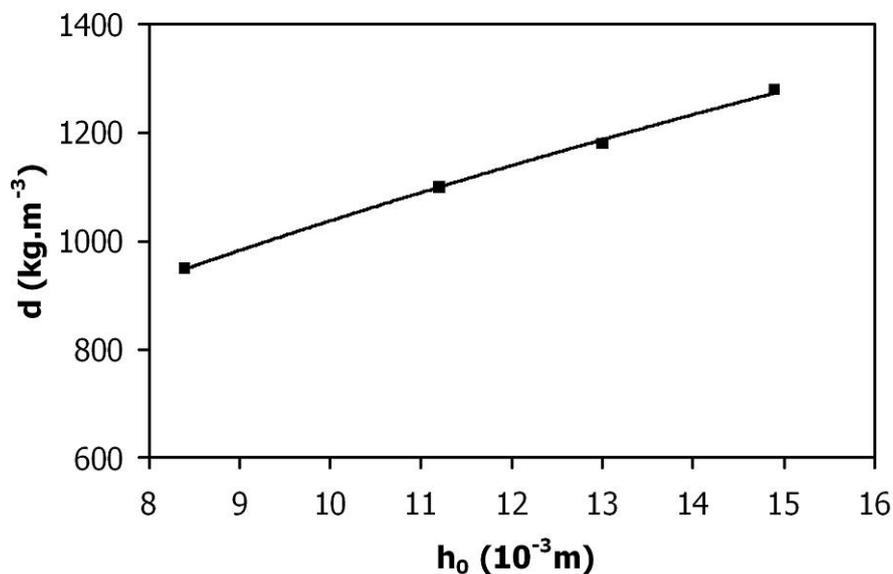


Figure III.6 : Evolution de la densité moyenne de l'échantillon centrifugé après élimination de l'excédent d'eau par rapport à la hauteur de suspension initiale

Lorsque la densité augmente de $950 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($h_0 = 8,4 \text{ mm}$) à $1280 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($h_0 = 14,9 \text{ mm}$), l'épaisseur du dépôt varie respectivement de 5,5 à 7,4 mm. A partir de ces données expérimentales, il est possible de calculer les paramètres n et β définis par l'équation I-1. Les valeurs calculées pour ces paramètres sont $\beta = 2870 \text{ Pa}$ et $n = 1,94$. Un tel résultat suppose une

augmentation continue de la densité avec la hauteur de suspension, mais l'apparition d'un gradient de densité dans l'épaisseur de la poudre compacte a été mis en évidence par l'analyse des images MEB (Figure III.7). En effet, la densité relative diminue de façon continue du fond du récipient à l'interface liquide-solide. Il existe une relation étroite^{13,14} entre la porosité de l'échantillon centrifugé et le matériau fritté. L'augmentation de la taille des pores entre la couche inférieure (fond) et la couche supérieure du matériau fritté est corrélée à un gradient de densité à travers le dépôt de poudre.

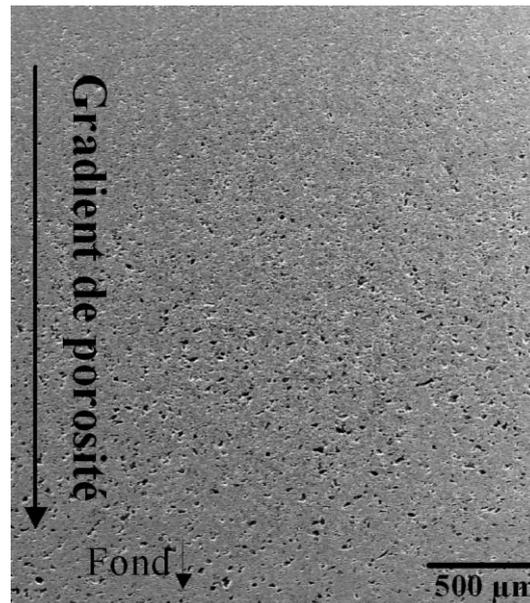


Figure III.7 : Microstructure d'un échantillon fritté à partir d'une poudre compacte obtenue avec une hauteur de suspension de 9,8 mm

Pour résumer, nous observons que la porosité totale et la taille des pores présentent une valeur maximale pour des hauteurs respectives de 12,1 - 13 mm et 9,8 - 11,2 mm (Figure III.3 et 4). Par conséquent, les caractéristiques microstructurales (taux et taille de la porosité) des échantillons centrifugés passent par une valeur optimale à des hauteurs intermédiaires de suspension, tandis que l'équation I-1 suppose une augmentation continue de la densité.

➤ **Analyse quantitative de la texture**

La procédure d'affinement utilisée ici est identique à celle décrite dans le paragraphe II.2a. La qualité d'affinement des diagrammes est jugée à partir du facteur de fiabilité obtenu avec une bonne fiabilité des facteurs (Tableau III-2). Celle-ci est satisfaisante, à la fois pour l'affinement de Rietveld et celui de l'ODF. Les paramètres de mailles sont également affinés avec des déviations typiques de quelques 10^{-5} \AA .

Hauteur de suspension		9,8 mm	11,2 mm
Affinement de Rietveld	sig	0,4	0,8
	R _{exp}	29,0	25,7
	R _w	11,8	20,8
	R _B	9,3	18,2
Affinement de la fonction de distribution de l'orientation (ODF)	R _w	7,8	19,8
	R _B	8,7	18,9
Paramètres de maille (Å)	a	7,51184(3)	7,5228(1)
	b	7,65320(3)	7,66045(8)
	c	2,87260(1)	2,87482(2)

Tableau III-2 : Facteurs de reliabilité pour les échantillons de hauteur 9,8 et 11,2 mm

Les figures de pôles {001}, {020} et {200} (Figures III.8 et 9) illustrent respectivement la distribution des axes **c**, **b** et **a** de la mullite dans les échantillons de hauteur 9,8 mm et 11,2 mm.

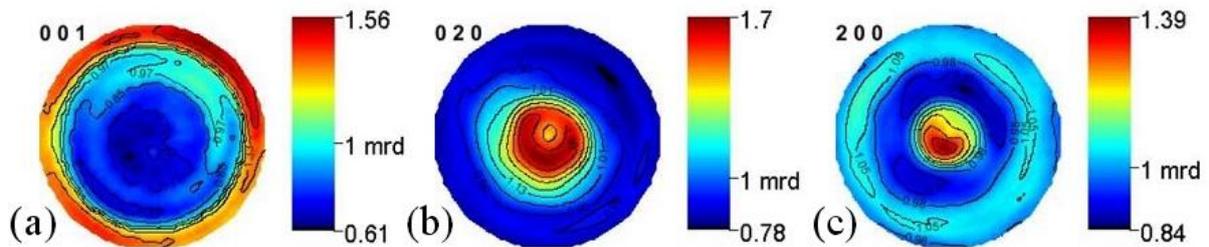


Figure III.8 : Figures de pôles (a) {001}, (b) {020} et (c) {200} de la mullite de l'échantillon centrifugé à 9,8 mm

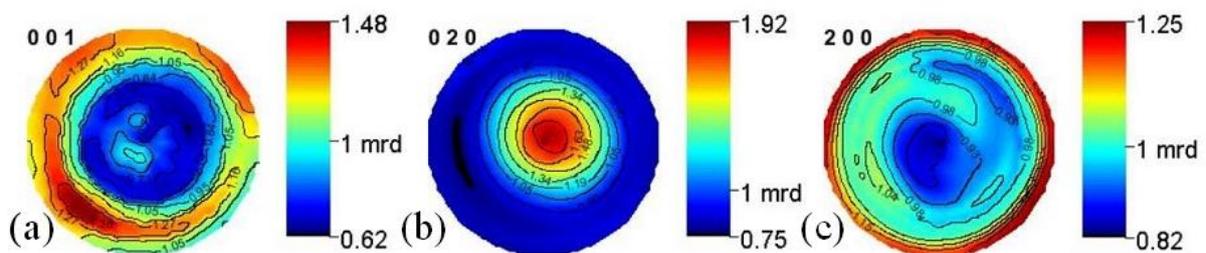


Figure III.9 : Figures de pôles (a) {001}, (b) {020} et (c) {200} de la mullite de l'échantillon centrifugé à 11,2 mm

Dans les deux cas, les figures de pôles {001} (Figures III.8a et 9a) présentent des axes **c** principalement alignés parallèlement au plan de l'échantillon et aléatoirement dans ce plan de l'échantillon, ce qui représente une texture soit de type fibre, soit planaire selon l'orientation des autres axes. La densité d'orientation maximale est localisée à la périphérie des figures de pôles {001} et atteint respectivement 1,56 et 1,48 m.r.d pour les échantillons de hauteur 9,8

mm et 11,2 mm. Les indices de texture globaux de l'ODF ont été évalués à 1,14 et 1,22 m.r.d², révélant une force globale de texture plutôt faible, mais significative. On peut donc dire que la texture observée d'après les axes **c** (soit de type fibre, soit planaire) correspond à un réalignement des axes **c** parallèlement à la direction radial de centrifugation **r**. Un léger angle d'inclinaison est perçu, surtout pour l'échantillon de hauteur 9,8 mm, en raison de la spécificité du processus de centrifugation. Plus important encore, la valeur minimale des figures de pôles {001} indique que près de 60% du volume de l'échantillon de 9,8 mm et 11,2 mm n'est pas orientée dans cette composante de la texture de type fibre ou planaire.

Les figures de pôles {020} des deux échantillons sont très similaires (Figures III.8 b et 9b), avec un renfort au centre de la figure, indiquant que les directions $\langle 020 \rangle^*$ sont en moyenne parallèles à **r**. Ceci est cohérent avec une texture de type fibre $\langle 020 \rangle$, mais pourrait aussi convenir à une texture planaire telle que $\langle 001 \rangle // (X, Y)$. Toutefois, l'échantillon centrifugé à 9,8 mm présente un léger écart au niveau des directions $\langle 020 \rangle^*$ qui sont parallèles à **r**, le centre de la figure de pôles {020} présentant une moindre densité d'orientation. La densité maximale sur ces figures est similaire (1,7 pour 1,9 m.r.d). La figure de pôles {200} de l'échantillon centrifugé à 11,2 mm (Figure III.9c) montre bien un renforcement de son équateur, cohérent avec une texture de type fibre $\langle 020 \rangle$, que l'on peut considérer par conséquent comme seule composante de texture de cet échantillon. En revanche, la figure de pôles {200} pour l'échantillon 9,8 mm (Figure III.8c) montre un renforcement de son centre, superposé à un renfort de sa périphérie (ou presque-périphérie, ce qui est cohérent avec le décalage de $\langle 020 \rangle^*$ par rapport à **r**). Il existe donc une seconde composante de texture de cet échantillon pour expliquer le renfort du centre de {200}. En fait, quelles que soient les figures de pôles (non montrées ici) de directions cristallines perpendiculaires à $\langle 001 \rangle$ (de type $\langle hk0 \rangle$), nous obtenons quasiment la même signature. Nous pouvons conclure que nous sommes en présence d'une deuxième composante de texture, planaire cette fois, telle que $\langle 001 \rangle // (X, Y)$. On peut remarquer d'autre part deux légers renforts de l'anneau équatorial de {200}, qui correspondent à une tendance légère à l'alignement des axes **a** dans le plan de l'échantillon, autour de **Y**, et $-Y$, à 180 ° l'une de l'autre, dans la composante de type fibre.

La Figure III.10 montre les figures de pôles inverses des échantillons centrifugés à une hauteur de 9,8 mm (a) et de 11,2 mm (b).

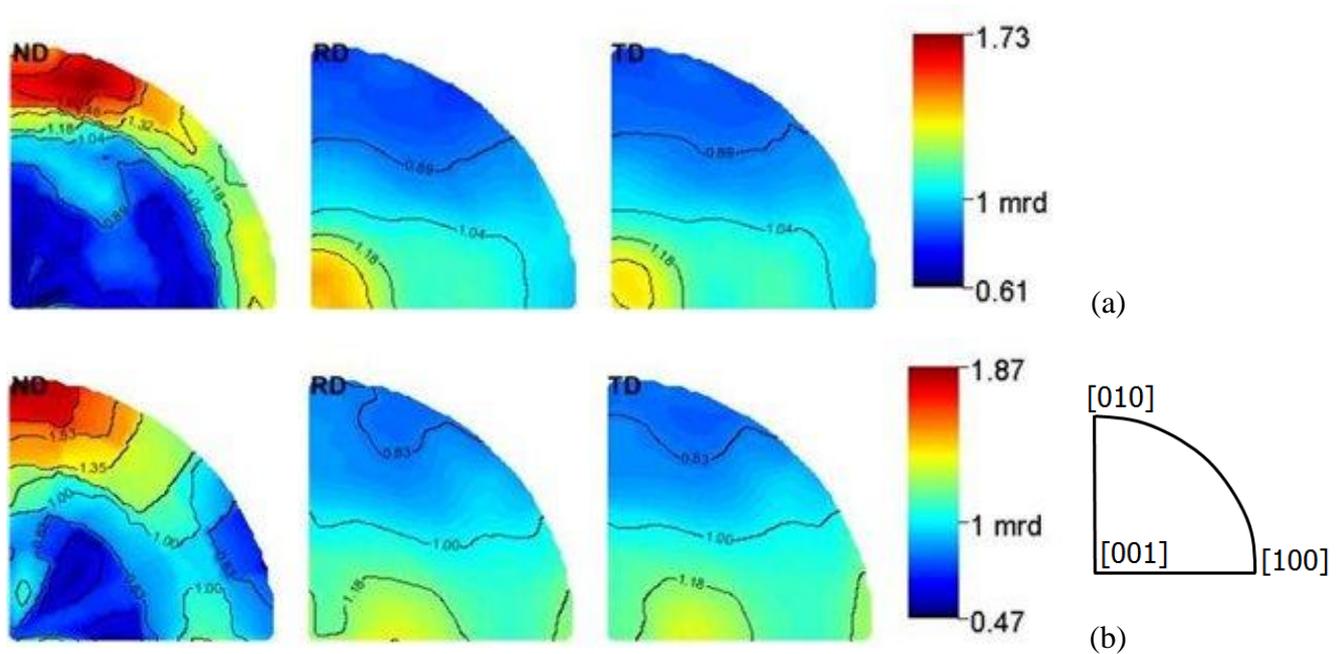


Figure III.10 : Figures de pôles inverses pour les échantillons centrifugés avec une hauteur de (a) 9,8 mm et (b) 11,2 mm

Dans les figures de pôles inverses **ND** (Figure III.10), il apparaît clairement que la large périphérie dans l'échantillon 9,8 mm, disparaît dans l'échantillon de 11,2 mm, ne laissant place qu'à une seule composante de texture de type fibre dont les directions $\langle 010 \rangle$ sont parallèles à **r**. Simultanément, le pôle $\langle 001 \rangle$ plus marqué de l'échantillon 9,8 mm sur les figures de pôles **X** et **Y**, tend à s'homogénéiser sur tout le plan ($\langle 001 \rangle$, $\langle 100 \rangle$) dans l'échantillon 11,2 mm. La composante de texture planaire de l'échantillon 9,8 mm devient alors clairement mineure dans l'échantillon 11,2 mm, de composante principale avec les axes **b** de la mullite alignés parallèlement à l'axe **r**. Cette évolution de la composante est développée au détriment des cristaux orientés aléatoirement, qui passe de 30% du volume de l'échantillon 9,8 mm à seulement 20% pour l'échantillon 11,2 mm (déterminé par l'ODF).

Afin de conforter ces résultats, les deux échantillons sont observés au microscope électronique à balayage (Figure III.11).

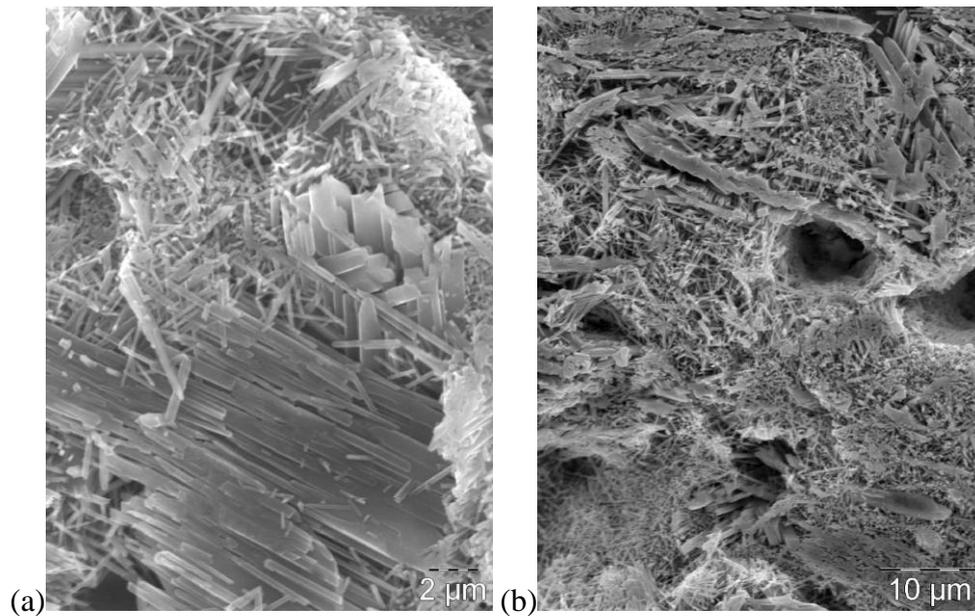


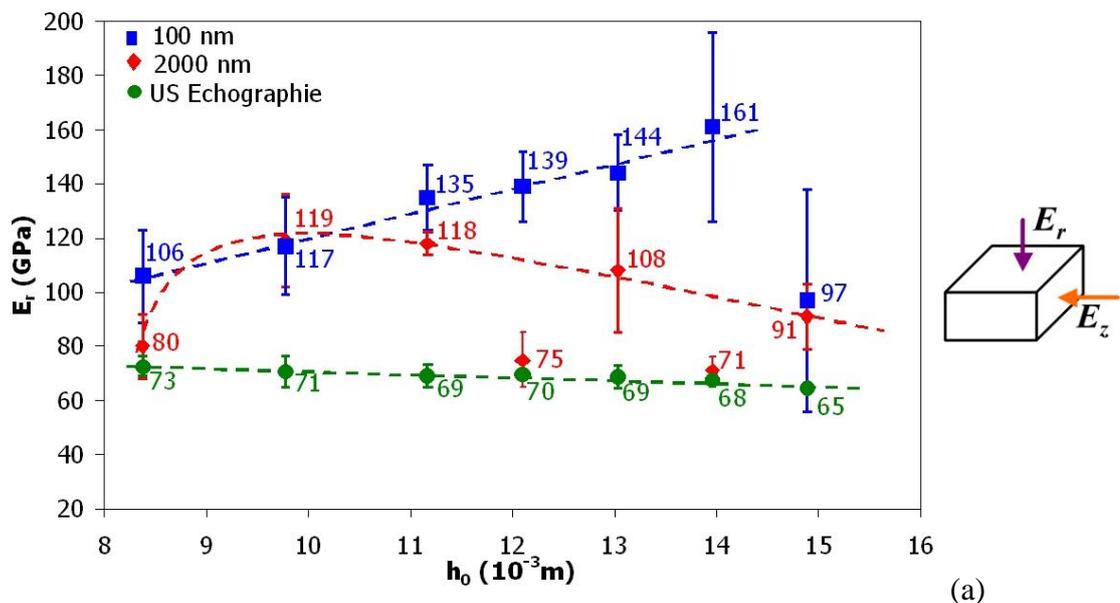
Figure III.11 : Observations MEB des aiguilles de mullite (a) selon l'axe r et (b) selon l'axe z de centrifugation de l'échantillon de hauteur 11,2 mm

La Figure III.11a montre que la mullite se présente sous forme d'aiguilles ainsi que sous forme de plaquettes présentant leurs plans (a,c). De plus, au vu de la Figure III.11b, il semblerait que certains axes c de la mullite soient dans le plan de centrifugation, et que certains axes b soient parallèles à l'axe r , ce qui pourrait expliquer la naissance d'une texture de type fibre dans ces échantillons.

b. Propriétés mécaniques

➤ **Module d'Young**

La Figure III.12 montre l'évolution des modules d'Young mesurés selon 2 directions (axes r et z) en fonction de la hauteur de suspension h_0 .



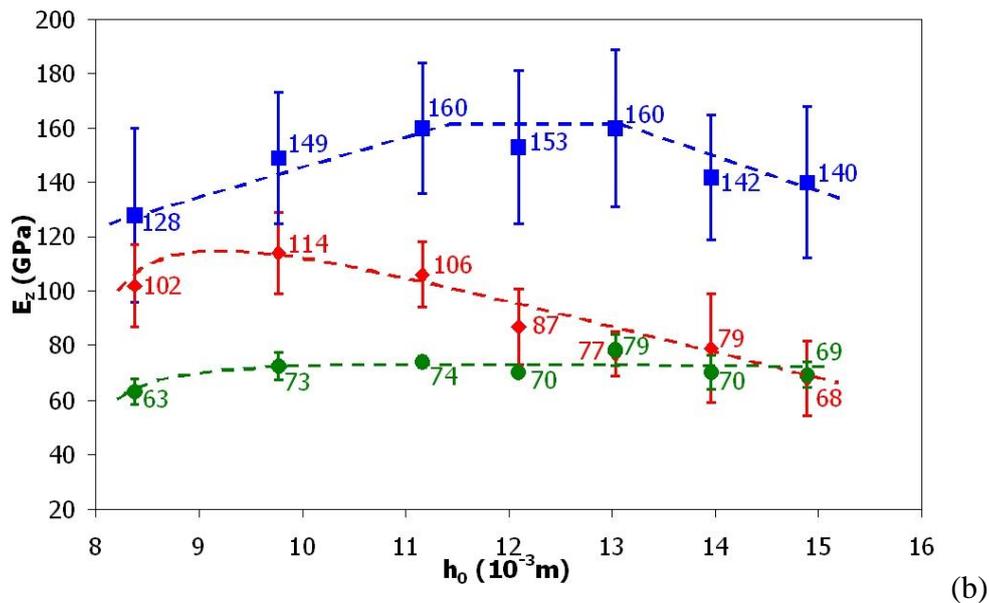


Figure III.12 : Influence de la hauteur de suspension dans le récipient de centrifugation sur le module d'Young (a) E_r et (b) E_z pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore

L'anisotropie des propriétés mécaniques est principalement liée aux paramètres inhérents au procédé de centrifugation, et par conséquent à la hauteur de suspension dans le récipient (Figure III.12). Lorsque la hauteur de suspension augmente de 8,4 à 14,0 mm, le module d'Young mesuré à une profondeur de pénétration de 100 nm augmente progressivement le long de l'axe r . La comparaison entre la Figure III.12a et 12b montre que jusqu'à 13 mm, les valeurs de E_z mesurées le long de l'axe z des échantillons sont plus élevées que celles obtenues selon l'axe r . Pour les échantillons 14,0 et 14,9 mm, la hauteur de suspension ne semble pas être favorable à l'orientation des cristaux de mullite. La différence entre le module d'Young mesuré le long des axes r et z est corrélée à la nature des phases présentes et à l'orientation préférentielle des aiguilles de mullite. La différence significative des valeurs de E_r et de E_z mesurées pour une hauteur de suspension de 11,2 mm dans le récipient met bien en évidence l'anisotropie de cet échantillon et donc la présence d'une texture plus organisée que celle des échantillons élaborés avec d'autres hauteurs de suspension.

Selon les axes r et z , le module d'Young mesuré à une profondeur de 2000 nm décroît lorsque la hauteur de suspension augmente, excepté pour $h_0 = 8,9$ mm. Les valeurs de module d'Young mesurées par la technique d'échographie ultrasonore en immersion selon les deux axes r et z semblent peu évoluer en fonction de la hauteur.

Les échantillons 11,2 et 13,0 mm présentent la plus forte anisotropie au niveau de E mesuré par échographie. Toutefois l'échantillon 13,0 mm possède un très fort écart-type sur les valeurs de E mesurées selon l'axe r et à 100 nm, et un faible module d'Young selon l'axe z et à 2000 nm.

A une échelle microscopique (2000 nm), l'écart-type des résultats de nanoindentation met en évidence une forte hétérogénéité des échantillons.

➤ Contrainte à la rupture

La Figure III.13 montre les résultats de contrainte à la rupture en flexion biaxiale. Les faces des éprouvettes ont été rectifiées de façon à ce qu'elles soient parallèles. La rupture fragile a montré un départ de fissures au point de contact avec le piston supérieur. Elle conduit à l'obtention de 3, 4 ou 5 morceaux d'échantillon sous forme de quartiers.

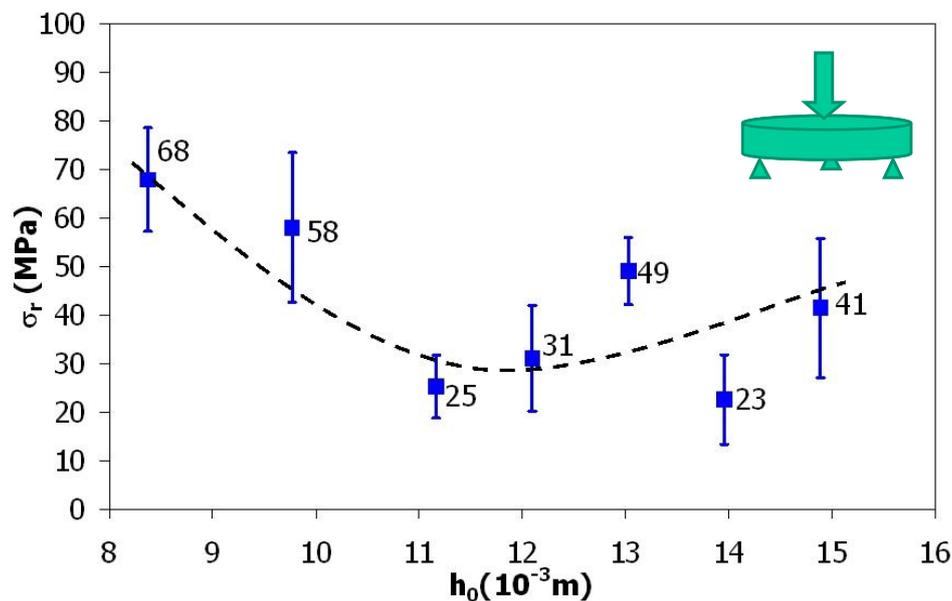


Figure III.13 : Influence de la hauteur de suspension sur la contrainte de rupture (σ_R) mesurée par flexion biaxiale

En général, la valeur de la contrainte à la rupture σ_R diminue lorsque la hauteur de suspension augmente (Figure III.13). En effet, la probabilité de trouver un défaut critique est favorisée quand le volume sollicité de l'échantillon augmente (donc quand la hauteur initiale de la suspension augmente). La décroissance de σ_R ne peut pas être corrélée au taux de porosité puisque sa variation en fonction de la hauteur de suspension est limitée. La valeur moyenne de σ_R mesurée pour les éprouvettes dont la hauteur est de 11,2 mm (25 MPa) est la plus faible tandis que ces échantillons présentent l'anisotropie des propriétés d'élasticité la plus importante (Figure III.12). Il semblerait donc que l'orientation préférentielle des aiguilles de mullite dans la direction z affaiblisse sensiblement les propriétés mécaniques déterminées

par flexion biaxiale. Cette valeur de 25 MPa reste tout de même largement inférieure à la contrainte moyenne généralement obtenue pour une porcelaine ¹⁵ (entre 40 et 70 MPa).

c. Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques

➤ Porosité

Les résultats précédents montrent que les propriétés mécaniques de matériaux frittés sont fortement influencées par les éléments de la microstructure, et en particulier par la porosité. Le rôle de la porosité a été étudié de façon plus précise puisque son augmentation conduit à une diminution de la contrainte à la rupture et du module d'Young. La relation entre le module élastique et la porosité peut être décrite par l'équation suivante ¹⁶ :

$$E_0 = \frac{E_{exp}}{\exp(-A.p/1-p)} \quad (Eq. III-2)$$

où E_0 est le module d'Young intrinsèque du matériau dense (sans porosité), A est un paramètre empirique généralement égal à 2,2, et p est le taux de porosité. La valeur de E_0 peut être calculée en utilisant comme E_{exp} , les valeurs de E_r et de E_z mesurées par la technique d'échographie ultrasonore en immersion dans les deux directions (c'est-à-dire parallèlement et perpendiculairement à la direction de centrifugation).

h_0 (mm)	8,4	9,8	11,2	12,1	13,0	14,0	14,9
p (%)	10,9 (0,1)	14,9 (0,9)	14,5 (0,7)	16,8 (0,8)	18,0 (1,2)	16,2 (0,9)	15,7 (2,0)
$E_0(r)$	98	104	100	109	112	103	97
$E_0(z)$	85	107	107	109	127	107	104

Tableau III-3 : Influence de la porosité sur le module d'Young

Dans le Tableau III-3, la variation de $E_0(r)$ calculée en fonction de h_0 est faible. $E_0(r)$ et $E_0(z)$ augmentent avec la porosité, et atteignent une valeur maximale pour $h_0 = 13$ mm (correspondant à l'anisotropie la plus marquée) puis diminuent au-delà. Les résultats montrent aussi que la porosité n'est pas le paramètre prédominant sur la valeur du module d'Young global mesurée puisque le degré d'orientation des cristaux de mullite semble aussi l'influencer.

➤ Orientation des cristaux de mullite

Le module d'Young global, E , du matériau est lié aux propriétés intrinsèques de chacun de ses constituants ¹⁷. L'ordre de grandeur de E de la mullite (3:2) dense polycristalline est d'environ 227 GPa à température ambiante ⁶. Cette valeur est relativement proche de la valeur homogénéisée (225 GPa environ) obtenue à partir de la mesure des constantes d'élasticité d'un monocristal par des méthodes de résonance acoustique ¹⁸ (Voir Annexe 2). Quant au module d'Young de la phase amorphe ¹⁹ à 20°C, sa valeur est susceptible de varier de 50 à

120 GPa en fonction de sa composition chimique. Pour la suite de l'étude, la phase amorphe sera considérée comme étant un verre de silice pur dont la valeur du module d'Young est proche de 69 GPa.

Afin d'estimer l'influence de l'orientation des aiguilles de mullite sur le module d'Young global, celui-ci peut être calculé à l'aide d'une formule proposée par Boccaccini et al.²⁰ qui met en évidence un facteur d'orientation $\cos^2 \alpha$. En effet, Boccaccini et al. ont déterminé le module d'Young équivalent de matériaux composites en considérant un modèle de matériau constitué d'une matrice homogène et d'inclusions sphéroïdales. Ces inclusions sphéroïdales, réparties aléatoirement dans le matériau, ont été modélisées sous la forme d'ellipsoïdes dont la forme et l'orientation sont considérées comme proches de celles des grains distribués dans la matrice. Après homogénéisation des contraintes et des déformations moyennes du modèle initial par la méthode de l'Ellipsoïdale Moyen Equivalent (EME), on obtient une formule analytique²¹ qui a été modifiée par Boccaccini et al. en introduisant un facteur de forme (z/x) et un facteur d'orientation préférentielle ($\cos^2 \alpha$) pour finalement obtenir l'équation III-3 suivante :

$$E_{\text{comp}} = E_{\text{mat}} \left(1 - \frac{\pi}{A} \left(1 - \frac{1}{9 \left(1 + \frac{1,99}{B} \left(\frac{E_{\text{mat}}}{E_{\text{inclu}}} - 1 \right) \right)} - \frac{1}{3 \left(1 + \frac{1,68}{B} \left(\frac{E_{\text{mat}}}{E_{\text{inclu}}} - 1 \right) \right)} - \frac{1}{5 \left(1 + \frac{1,04}{B} \left(\frac{E_{\text{mat}}}{E_{\text{inclu}}} - 1 \right) \right)} \right) \right)$$

$$\text{où } A = \frac{\left(\frac{4\pi}{3c_{\text{inclu}}} \right)^{2/3} \left(\frac{z}{x} \right)^{-1/3}}{\sqrt{1 + \left(\left[\frac{z}{x} \right]^{-2} - 1 \right) \cos^2 \alpha}} \text{ et } B = \left(\frac{4\pi}{3c_{\text{inclu}}} \right)^{1/3} \left(\frac{z}{x} \right)^{1/3} \sqrt{1 + \left(\left[\frac{z}{x} \right]^{-2} - 1 \right) \cos^2 \alpha} \text{ (Eq. III-3)}$$

E_{comp} , E_{mat} et E_{inclu} sont respectivement les modules du matériau composite, de la matrice et de la phase particulière, et c_{inclu} est la fraction volumique des inclusions. (z/x) se réfère au rapport axial des inclusions sphéroïdales et $\cos^2 \alpha$ décrit leur orientation avec la direction de la contrainte. D'un point de vue théorique, l'angle α correspond à l'angle entre l'axe de rotation des sphéroïdes, qui sont de forme et de taille identiques aux particules réelles, et la direction du gradient du champ de contraintes, qui correspond à l'axe z . Dans le cas où les inclusions sphéroïdales sont orientées aléatoirement (pas d'orientation), on considère que le rapport axial moyen dans les 3 plans (a , b et c) est identique, la valeur du $\cos^2 \alpha$ étant alors égale à 1/3. $\cos^2 \alpha$ vaut 1 ou 0 lorsque les inclusions sont orientées respectivement parallèlement ou perpendiculairement à la direction de la contrainte. La

pertinence de ce modèle a été vérifié expérimentalement avec succès pour des matériaux de mullite contenant 44% en volume de particules d'alumine tabulaire²².

Dans le cas de cette étude, nous avons considéré que E_{comp} correspond soit à $E_0(r)$ soit à $E_0(z)$ afin de ne prendre en compte que l'orientation préférentielle de la mullite. E_{mat} est le module d'Young de la phase amorphe (69 GPa) et E_{inclu} celui de la mullite (224,7 GPa). Quant à c_{inclu} et (z/x) , ils correspondent respectivement à la quantité de mullite estimée et au facteur de forme des cristaux. La valeur de ce dernier a été évaluée à 0,13 à partir de mesures effectuées sur les aiguilles de mullite à partir des images MEB (Figure III.11a). Pour estimer la quantité de mullite, la méthode quantitative par diffraction des rayons X nécessitant l'utilisation d'un échantillon étalon s'est avérée peu précise (problèmes de reproductibilité des résultats en fonction des pics choisis, vraisemblablement à cause des orientations et de la très faible taille des aiguilles de mullite). Finalement, on a considéré qu'environ 80% volumique de l'alumine présente dans les matières premières initiales (kaolinite et muscovite) contribue à la formation de la phase de mullite, ce qui est généralement le cas pour la porcelaine. Par conséquent, la quantité volumique de mullite est estimée à environ 49%.

La Figure III.14 montre qu'il existe une relation entre la hauteur de suspension h_0 , le module d'Young E_0 du matériau composite et la valeur de $\cos^2 \alpha$ pour $E_{comp}=E_0(r)$ (Figure III.14a) et $E_{comp}=E_0(z)$ (Figure III.14b). E_0 est le module d'Young intrinsèque du matériau dense (sans porosité) calculé à partir des modules E_r et E_z mesurés par échographie ultrasonore.

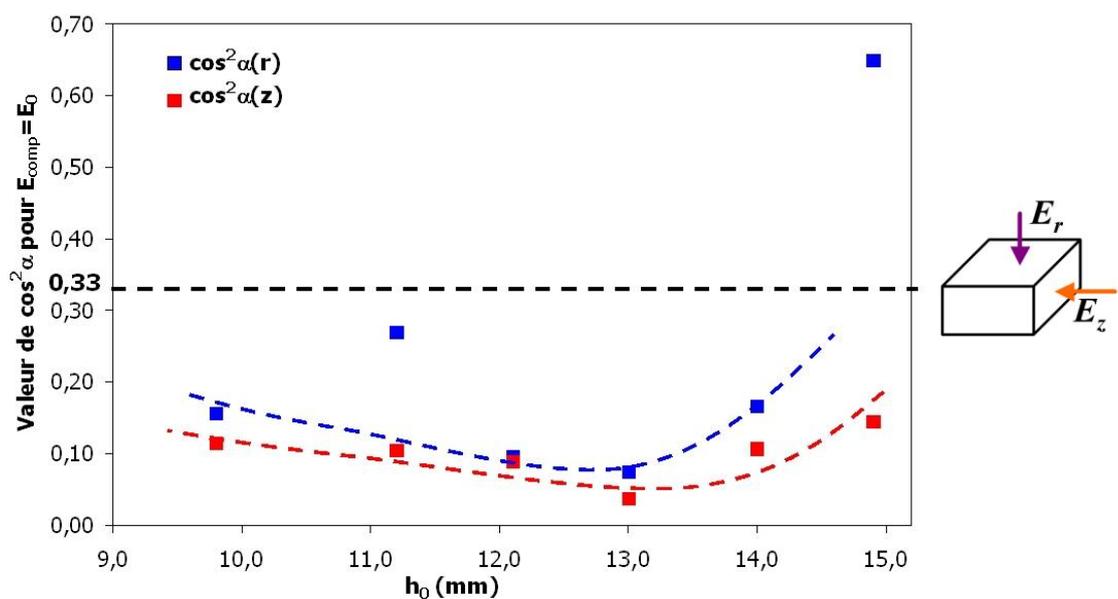


Figure III.14 : Relation entre la hauteur de suspension h_0 et la valeur de $\cos^2 \alpha$ selon les axes r et z . La valeur 0,33 correspond à une répartition parfaitement aléatoire des cristaux de mullite dans le matériau.

On peut remarquer sur la Figure III.14 que $\cos^2\alpha(r)$ et $\cos^2\alpha(z)$ varient de façon parabolique. Les valeurs de $\cos^2\alpha$ diminuent jusqu'à 13 mm puis augmentent. Excepté pour la valeur de $\cos^2\alpha(r)$ à une hauteur de 14,9 mm, toutes les valeurs de $\cos^2\alpha$ sont inférieures à 0,33 (inclusions orientées aléatoirement). Quelle que soit la hauteur de suspension, $\cos^2\alpha(r)$ est supérieur à $\cos^2\alpha(z)$, ce qui indique que les orientations sont plus accentuées selon l'axe z .

Selon l'axe r , deux hauteurs (11,2 mm et 14,9 mm) ont des valeurs de $\cos^2\alpha(r)$ fortement dispersées par rapport à la tendance des autres, du fait de leur fort écart entre $E_0(r)$ et $E_0(z)$ (Tableau III-3). L'échantillon 13 mm présente l'écart et les valeurs de E_0 les plus élevés. C'est pourquoi cet échantillon présente les valeurs de $\cos^2\alpha$ les plus proches de 0 mais présente aussi un écart entre $\cos^2\alpha(r)$ et $\cos^2\alpha(z)$ relativement faible, puisqu'au voisinage de 0, la valeur de $\cos^2\alpha$ varie très fortement.

d. Conclusion

Compte tenu des différents résultats obtenus, il a pu être démontré que le procédé de centrifugation offre des possibilités intéressantes quant à l'orientation préférentielle des aiguilles de mullite dans des matériaux composés initialement de minéraux argileux. D'après l'analyse QTA effectuée dans le cas d'échantillons de hauteur 11,2 mm, seulement ~80% du volume de matériau est considérée comme présentant une composante de texture. Le problème majeur reste cependant l'hétérogénéité significative de la microstructure dans l'épaisseur de l'échantillon (induite par le gradient de porosité survenant lors de la centrifugation) et dans le plan de l'échantillon à cause de la formation de nombreux domaines orientés juxtaposés les uns aux autres et non contigus. Ces hétérogénéités sont fortement préjudiciables pour les propriétés mécaniques (module d'Young et contrainte à la rupture). Les valeurs limitées de la contrainte à la rupture sont aussi liées à la faible taille des aiguilles de mullite (2-5 μm de longueur et 0,2-0,3 μm de diamètre). Afin d'augmenter leurs dimensions et le degré d'orientation, deux solutions peuvent être proposées :

- l'augmentation de la rampe en température (Voir II-2) ;
- l'ajout de particules de mica destinés à jouer le rôle de templates.

IV. Influence de l'ajout de mica

1. Quantité

Dans le cadre de cette étude, des particules de mica, destinées à jouer le rôle de templates, sont ajoutées à la suspension aqueuse de kaolin afin d'être cristallisées sous forme de mullite (Voir Chapitre 1-IV.2) et de contribuer à l'orientation des cristaux de mullite issus de la kaolinite après traitement thermique. Cette dernière situation ne peut se produire qu'à condition que ces particules introduites soient initialement de forme anisotrope, de taille supérieure et de composition voisine de celle de la matrice (c'est-à-dire de la kaolinite). Dans cette partie de chapitre, l'influence de l'ajout de mica sur les propriétés du matériau a été étudiée. Les caractéristiques communes à la préparation des échantillons sont les suivantes :

➤ une teneur de 25% en volume de poudre sèche (kaolin avec ou exempt des 10% massique de mica) dans l'eau ; $Q_{mica} = 0-10$ % massique.

Dans ces conditions, l'échantillon de kaolinite/mica est dilué à 23,3% en volume de kaolin ;

- une hauteur de suspension h_0 de 11,2 mm ;
- une température de frittage T_f de 1410°C ;
- une rampe R_m de 5°C/min.

Une étude préalable a montré que le fait de ne pas contrôler la granulométrie de la poudre de mica est préjudiciable pour les propriétés mécaniques finales des échantillons fabriqués. Ceci est dû à la sédimentation préférentielle des plus grosses particules de mica au fond du récipient de centrifugation qui modifie ultérieurement le processus de croissance organisée de la mullite pendant le frittage.

A partir d'un lot initial de granulométrie étendue (de 10 à 400 μm), la poudre de mica est préalablement tamisée à 63 μm afin d'éliminer les particules de plus grandes dimensions avant d'être ajoutée à la suspension de kaolin.

a. Microstructure des matériaux frittés

➤ Porosité

La Figure IV.1 montre que le taux de porosité décroît avec l'ajout de mica. Quelle que soit la teneur en mica, la porosité est essentiellement fermée. Lors de la déstabilisation du mica, une porosité fermée est créée par la formation de pores piégeant une faible quantité d'eau issue de la déshydroxylation des phyllosilicates.

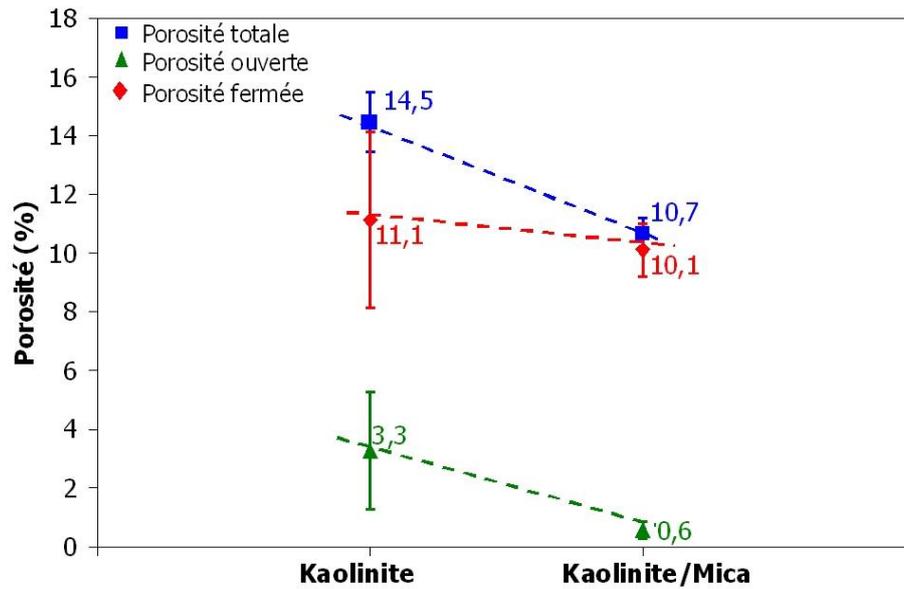


Figure IV.1 : Influence de l'ajout de mica sur la porosité

La Figure IV.2 présente l'évolution de la distribution en taille des pores en fonction de l'ajout de mica.

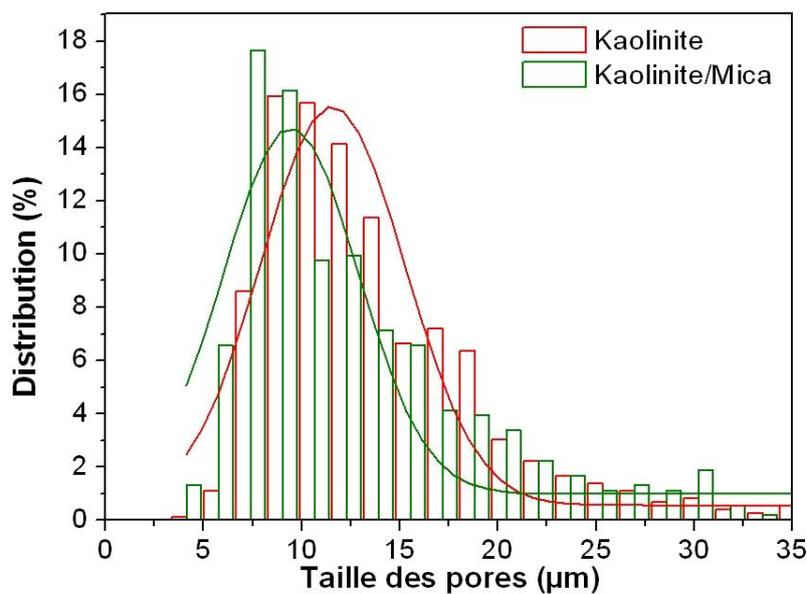


Figure IV.2 : Influence de l'ajout de mica sur la distribution en taille des pores (affinement Gaussien)

L'ajout de mica modifie légèrement la distribution en taille des pores qui a pour valeurs moyennes 13,8 et 14,9 µm respectivement pour les échantillons de kaolinite et de kaolinite/mica. Cependant, l'ajout de mica induit une distribution plus large de la taille des pores.

➤ **Morphologie des phases**

Les Figures IV.3(a,b) montrent la microstructure finale des échantillons de kaolinite et de kaolinite/mica obtenus par centrifugation.

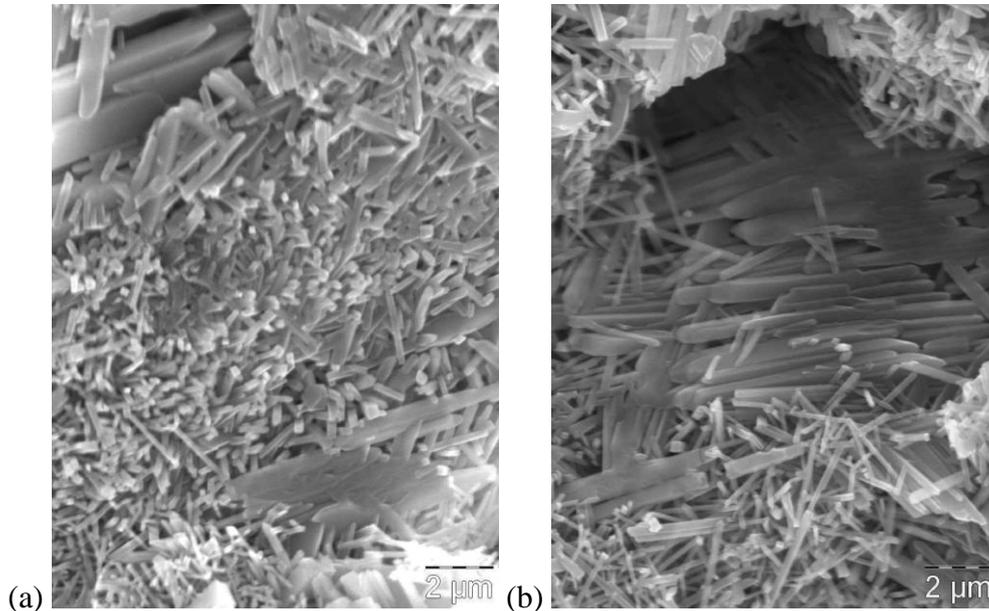


Figure IV.3 : Observations MEB des échantillons (a) de kaolinite et (b) de kaolinite/mica obtenus par centrifugation

D'après les images MEB (Figure IV.3), on observe des morphologies bien distinctes des cristaux de mullite pour les échantillons de kaolinite et de kaolinite/mica. En comparant les microstructures des deux échantillons, il apparaît que les aiguilles de plus petite taille proviennent de la transformation de la kaolinite, alors que les plus grands cristaux seraient plutôt issus de la cristallisation à haute température de la muscovite (mica).

Afin de comparer la structure des deux types de mullite, les échantillons ont été analysés par EDS (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry) couplé au MEB (Cambridge Stereoscan S260). On observe sur la Figure IV.4 que le rapport Al/Si des petits cristaux est de 0,3 alors que celui des grands cristaux atteint 0,43. Néanmoins, ces mesures restent approximatives étant donné le volume concerné par l'interaction du faisceau électronique, notamment dans le cas des petits cristaux.

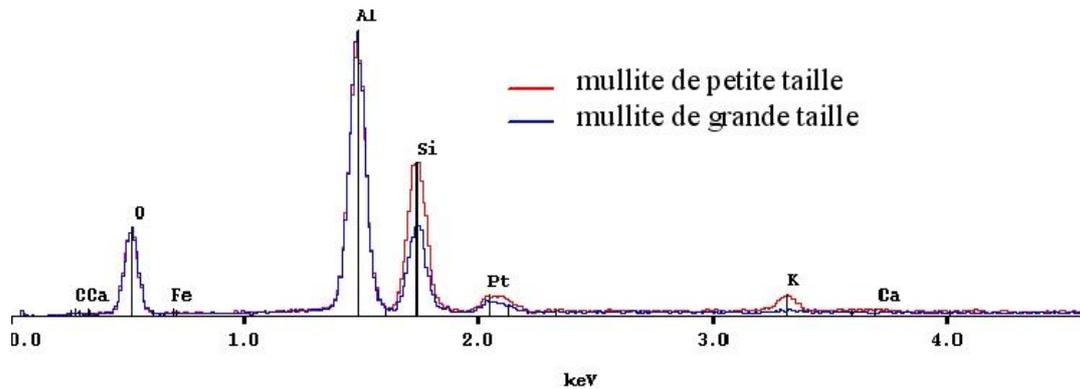


Figure IV.4 : Analyse chimique EDS des aiguilles de mullite

➤ Analyse quantitative de la texture

D'après les résultats obtenus par l'analyse chimique, les caractéristiques structurales de l'échantillon de kaolinite/mica ont été affinées en assimilant la phase amorphe à un composé silico-aluminate alcalin. La qualité de l'affinement des spectres est déterminée d'après la valeur des facteurs de fiabilité (Tableau IV-1). Ces facteurs sont satisfaisants à la fois pour l'affinement de Rietveld et celui de l'ODF. De plus, à part pour le facteur sig, l'échantillon de kaolinite/mica présente un meilleur affinement.

Ajout de mica		kaolinite	kaolinite/mica
Affinement de Rietveld	sig	0,8	1,07
	R_{exp}	25,7	14,7
	R_w	20,8	15,8
	R_B	18,2	12,5
Affinement de la fonction de distribution de l'orientation (ODF)	R_w	19,8	10,0
	R_B	18,9	11,0
Paramètres de maille (Å)	a	7,5228(1)	7,5203(1)
	b	7,66045(8)	7,6630(1)
	c	2,87482(2)	2,87420(4)

Tableau IV-1 : Facteurs de fiabilité pour les échantillons de kaolinite et de kaolinite/mica obtenus par centrifugation

Les Figures IV.5 et 6 représentent respectivement les figures de pôles {001}, {020} et {200} de l'échantillon de kaolinite et de kaolinite/mica.

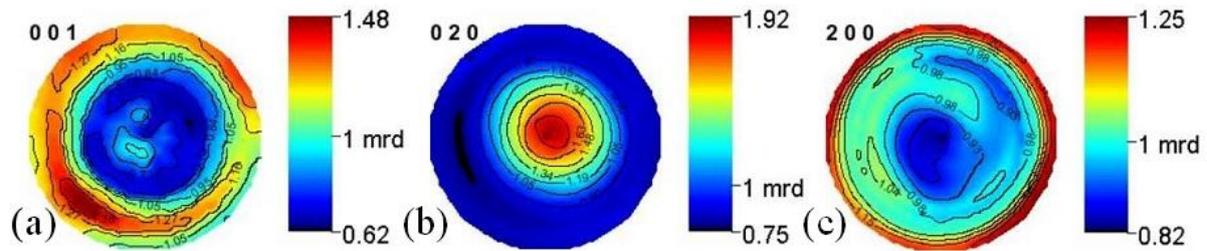


Figure IV.5 : Figures de pôles (a) {001}, (b) {020} et (c) {200} de la mullite de l'échantillon de kaolinite obtenu par centrifugation

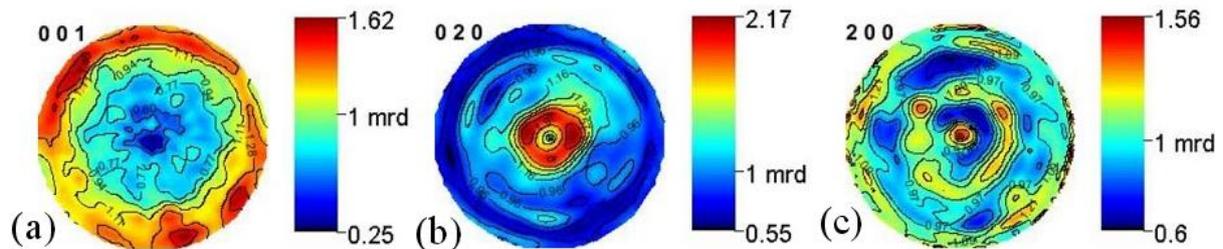


Figure IV.6 : Figures de pôles (a) {001}, (b) {020} et (c) {200} de la mullite de l'échantillon de kaolinite/mica obtenu par centrifugation

Lors de l'ajout de mica, les axes **c** principalement alignés parallèlement à la direction de centrifugation **r** dans les deux échantillons, se retrouvent plus fortement sur le plan équatorial. La densité maximale est localisée à la périphérie des figures de pôles et atteint respectivement 1,48 m.r.d et 1,62 m.r.d pour les échantillons de kaolinite et de kaolinite/mica (Figures IV.5a et 6b). L'ajout de mica semble favoriser l'orientation préférentielle de la mullite. En effet, les indices de texture de l'ODF passent respectivement de 1,22 à 1,77 m.r.d² pour les échantillons de kaolinite et de kaolinite/mica. De plus, la valeur minimale des figures de pôles {001} indique que seulement 25% du volume de l'échantillon de kaolinite/mica n'est pas dans cette composante de texture contre 62% pour l'échantillon de kaolinite.

Les deux échantillons présentent des figures de pôles {020} similaires (Figures IV.5b et 6b) avec un renfort au centre de la figure, par conséquent les directions $\langle 020 \rangle^*$ sont en moyenne parallèles à **r**. L'échantillon de kaolinite/mica présente un centre de la figure de pôles déformé, donc cet échantillon est moins homogène, ceci est peut être du à la présence de deux distributions en taille des aiguilles de mullite (Figure IV.3). Toutefois, ces deux échantillons présentent des figures de pôles {200} très différentes. En effet, pour l'échantillon de kaolinite (Figure IV.5c), un renforcement de son équateur est observé, ce qui indique une seule composante de texture : une texture de type fibre $\langle 020 \rangle$. Alors que pour l'échantillon de kaolinite/mica (Figure IV.6c), la figure de pôles {200} est très hétérogène parce que les axes **b** ne sont pas parfaitement alignés parallèlement à **r** et plusieurs composantes de texture co-existent. Toutefois, la composante majoritaire correspond aux directions $\langle 010 \rangle$ parallèles à **r**.

La Figure IV.7 montre les figures de pôles inverses recalculées à partir de la fonction ODF pour les 3 directions principales pour la centrifugation des échantillons de kaolinite (Figure IV.7 a) et de kaolinite/mica (Figure IV.7b).

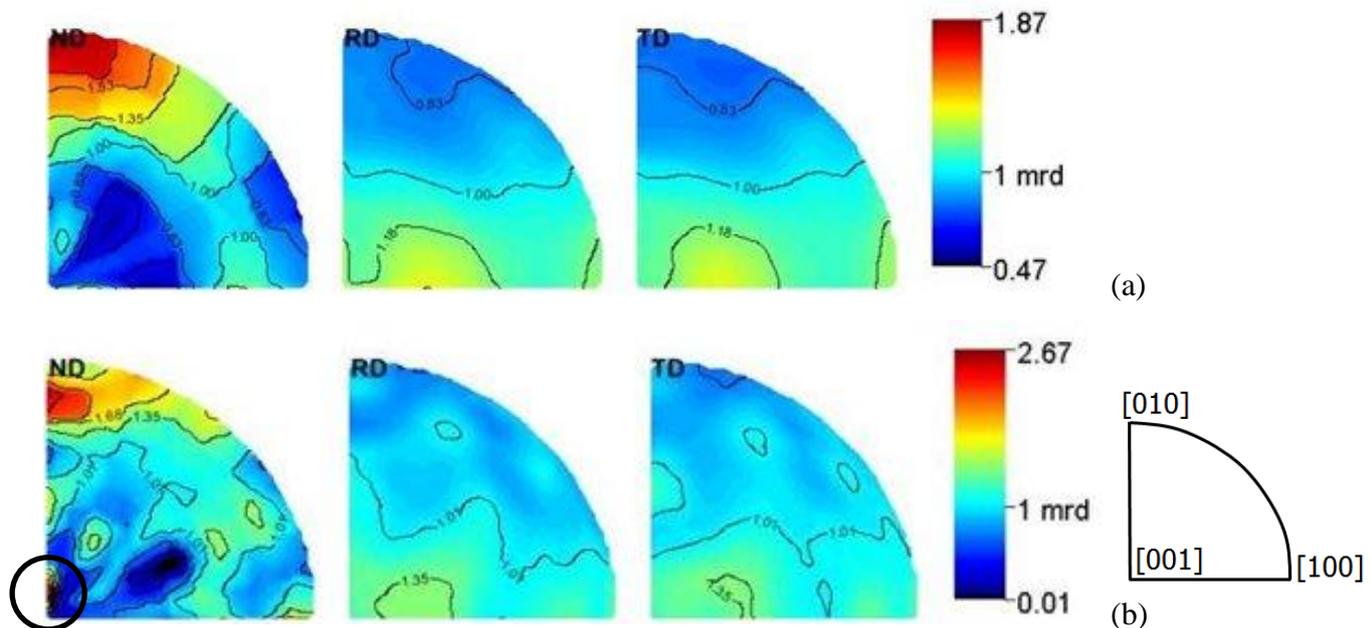


Figure IV.7 : Figures de pôles inverses pour les échantillons (a) de kaolinite et (b) de kaolinite/mica obtenus par centrifugation

D'après la figure de pôles inverse **ND** (Figure IV.7a), il apparaît que l'échantillon de kaolinite ne présente qu'une seule composante de texture de type fibre avec les directions $\langle 010 \rangle$ parallèles à **r**. Alors que l'ajout de mica (Figure IV.7b) induit en plus une seconde composante correspondant aux axes **c** parallèles à **R** (Figure II.11). Ces différences de microstructure peuvent s'expliquer par le fait que les échantillons de kaolinite/mica contiennent deux types de mullite (Figures IV.3 et 4), dans les deux cas, la composante principale reste uniquement selon les axes **b** de la mullite qui sont alignés parallèlement à l'axe **r**.

b. Propriétés mécaniques

➤ Résultats

La Figure IV.8 présente l'évolution du module d'Young mesuré par nanoindentation à deux profondeurs de pénétration (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore en immersion en fonction de l'ajout de mica.

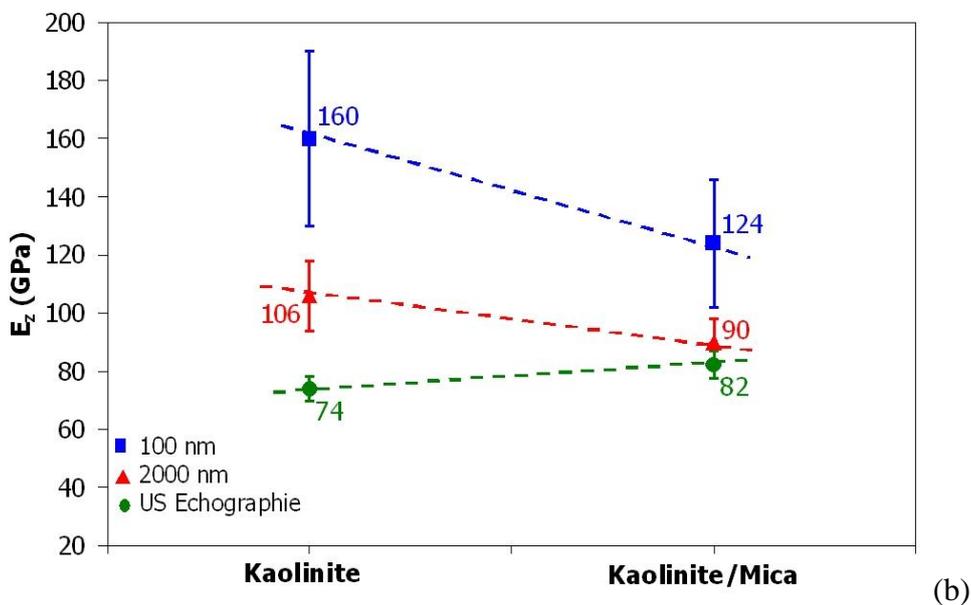
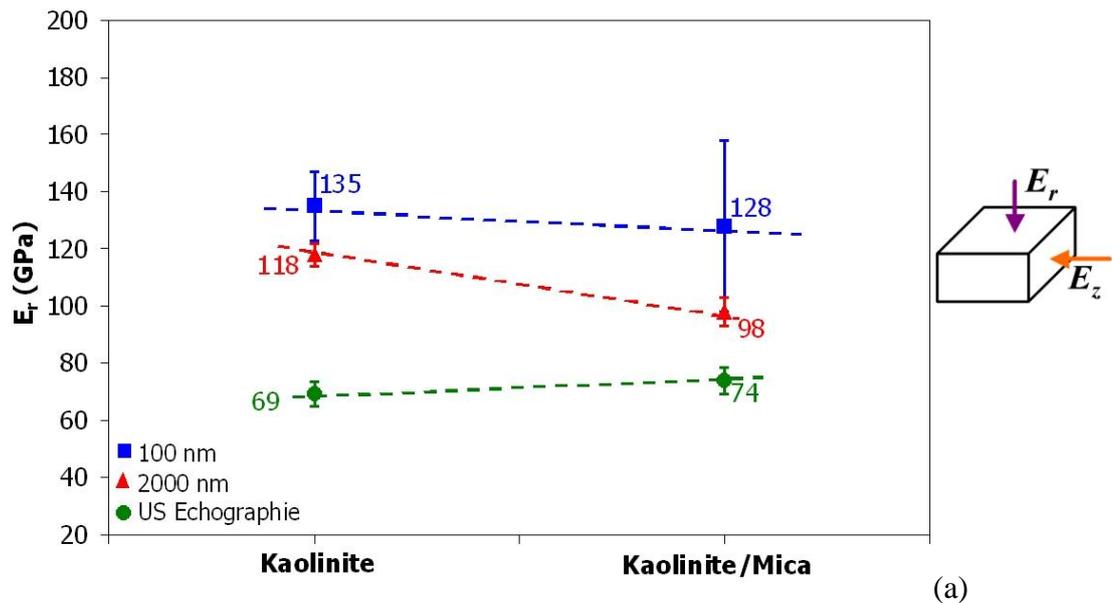


Figure IV.8 : Influence de l'ajout de mica sur le module d'Young (a) E_r et (b) E_z pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore

Les valeurs du module d'Young mesurées par nanoindentation de l'échantillon de kaolinite sont toujours supérieures à celles de l'échantillon de kaolinite/mica et on observe que E_r est supérieur à E_z , sauf pour les valeurs de E mesurées à une profondeur de 100 nm pour l'échantillon de kaolinite. Toutefois, l'hétérogénéité en cristallites (Figures IV.3a et b) permettrait d'expliquer les fortes barres d'erreurs, qui recouvrent les mesures E_{100nm} entre E_r et E_z . L'anisotropie élastique semble plus marquée pour l'échantillon de kaolinite à une profondeur de 100 nm, alors qu'elle est similaire à une profondeur de 2000 nm.

Dans le cas des mesures réalisées par échographie ultrasonore, l'ajout de mica favorise l'augmentation du module d'Young et E_z est supérieur à E_r . L'anisotropie des propriétés élastiques est aussi plus marquée.

L'ajout de mica a pour effet d'augmenter fortement la valeur de contrainte à la rupture mesurée par flexion biaxiale puisqu'elle est multipliée par environ un facteur 3 (71 MPa contre 25 MPa sans mica). D'après la Figure IV.1, le taux de porosité décroît avec l'ajout de mica. Toutefois, la forme et la taille des pores reste quasiment identique (Figure IV.2). Par conséquent, la probabilité de trouver un défaut critique diminue. De plus, l'échantillon de kaolinite/mica présente des aiguilles de mullite de taille plus importante ce qui est dû à l'interaction kaolinite-muscovite pendant le frittage.

➤ Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques

En suivant le même raisonnement que dans le paragraphe IV.3, il est possible d'estimer un facteur d'orientation $\cos^2 \alpha$ (Tableau IV-2). La quantité de mullite est calculée pour l'échantillon de kaolinite/mica. Celle-ci est égale à ~49% et ~48% respectivement pour les échantillons de kaolinite et de kaolinite/mica (quantité de mullite calculée un peu moins importante pour ce dernier). Les deux suspensions de départ ont la même fraction volumique de poudre par rapport au volume total (eau + poudre), soit 25%. De plus, le kaolin et la muscovite ont une masse volumique presque identique (environ 2,9 g/cm³). D'après la composition minéralogique des poudres, celle à base de kaolin est composée de 95% de phases (78% de kaolinite et 17% de muscovite) susceptibles de former de la mullite pendant le frittage, alors que celle de mica en possède seulement 82% (muscovite seule), ce qui pourrait expliquer cette faible différence.

	kaolinite	kaolinite/mica
$E_0(r)$	100,6	96,3
$E_0(z)$	107,5	107,1
E_{comp} pour $\cos^2 \alpha = 0,33$	99,7	99,2
Valeur de $\cos^2 \alpha$ pour $E_{comp} = E_0(r)$	0,270	0,880
Valeur de $\cos^2 \alpha$ pour $E_{comp} = E_0(z)$	0,105	0,103

Tableau IV-2 : Estimation de l'orientation des cristaux de mullite à partir du facteur $\cos^2 \alpha$

E_0 est le module d'Young intrinsèque du matériau dense (sans porosité) calculé à partir du module d'Young mesuré par échographie ultrasonore (Voir Eq. III-2). Le Tableau IV-2 montre que l'ajout de mica ne modifie pas la valeur de $E_0(z)$ et donc celle de $\cos^2 \alpha(z)$ non

plus. Les deux échantillons ont une orientation préférentielle de la mullite similaire selon l'axe z .

Quelle que soit la composition des échantillons, les valeurs de E_{comp} calculées en supposant que les inclusions sphéroïdales sont orientées aléatoirement (c'est-à-dire avec $\cos^2\alpha=0,33$) sont similaires et on observe que $\cos^2\alpha(r)$ est supérieur à $\cos^2\alpha(z)$.

L'ajout de mica diminue $E_o(r)$. Dans le cas de l'échantillon de kaolinite, $\cos^2\alpha(r)$ est inférieur à 0,33, alors que pour l'échantillon de kaolinite/mica, la valeur de $\cos^2\alpha(r)$ est proche de 1, indiquant une modification de l'orientation lors de l'ajout du mica. Cette conclusion rejoint les résultats obtenus par QTA.

c. Conclusion

D'après ces résultats, l'ajout de particules de mica comme « templates » favorise l'orientation préférentielle des aiguilles de mullite. En effet, seulement 25% du volume de l'échantillon se situe en dehors de la composante planaire selon l'axe c contre 62% du volume pour l'échantillon de kaolinite. De plus, les indices de texture correspondant à l'ODF sont 1,22 et 1,77 mrd^2 respectivement pour l'échantillon de kaolinite et de kaolinite/mica. Cette conclusion est aussi corrélée avec l'anisotropie des propriétés élastiques observée lors des mesures du module d'Young par la technique d'échographie ultrasonore en immersion.

Une étude complémentaire a été réalisée afin d'analyser l'impact de la quantité de mica (10 et 15% massique) sur l'orientation des cristaux de mullite. Le taux de porosité n'est pas affecté par la quantité de mica. Toutefois la distribution en taille des pores est décalée vers les pores de petite taille. L'anisotropie élastique est aussi diminuée lorsque la quantité de mica augmente.

2. Rampe de température

Comme mentionné dans le paragraphe II.2a, une augmentation de la rampe de température devrait engendrer une augmentation de la taille, de la quantité de mullite. Les caractéristiques communes des échantillons sont les suivantes :

- une teneur de 25% en volume de poudre sèche (kaolin + mica) : $Q_{mica}=10\%$ massique;
- une hauteur de suspension h_0 de 11,2 mm ;
- une température de frittage T_f de 1410°C.

a. Microstructure des matériaux frittés

➤ Porosité

La Figure IV.9 montre l'évolution de la porosité en fonction de la rampe de température R_m .

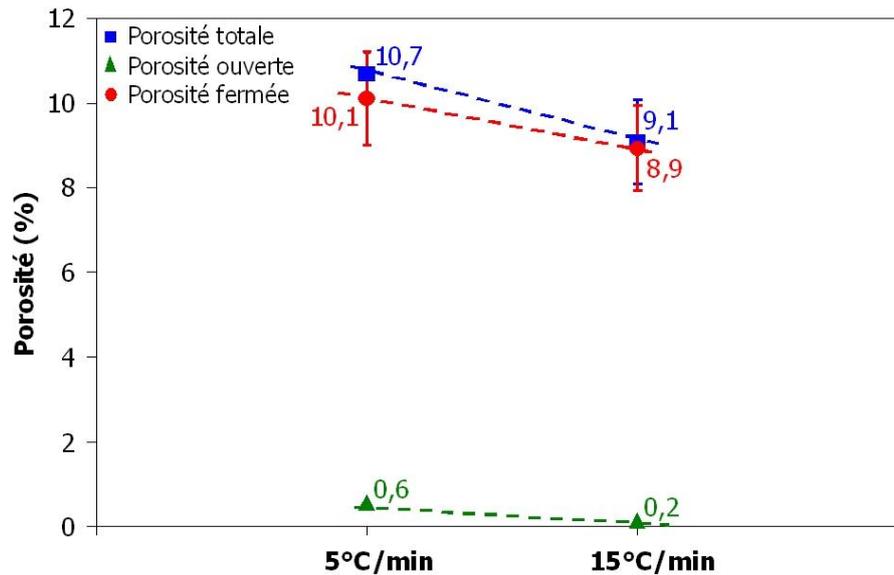


Figure IV.9 : Influence de la rampe de température sur la porosité

Dans le cas de l'ajout de mica, l'augmentation de la rampe de température diminue légèrement le taux de porosité. D'après la Figure IV.9, la porosité est majoritairement fermée quelle que soit la rampe de température.

La Figure IV.10 présente l'évolution de la distribution en taille des pores par rapport à la rampe de température.

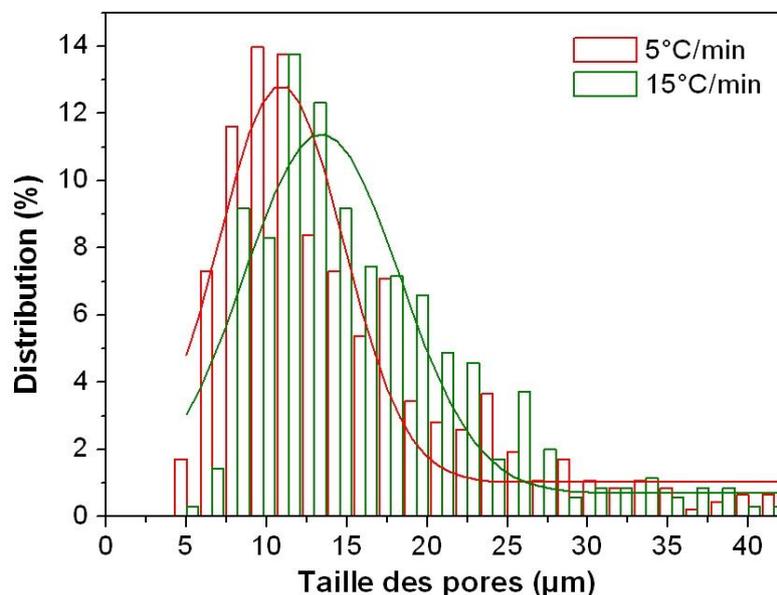


Figure IV.10 : Influence de la rampe de température sur la distribution de taille des pores (affinement Gaussien)

On pourrait supposer qu'une augmentation de la rampe de température favoriserait la diminution de la taille des pores, en raison des phénomènes de coalescence. La Figure IV.10 indique une tendance inverse puisque la distribution de taille de l'échantillon 15°C/min est

décalée légèrement vers les pores de grande taille. Les valeurs moyennes sont respectivement 14,9 et 16,7 μm pour les échantillons 5°C/min et 15°C/min. Toutefois, la distribution en taille des pores dans les deux cas n'est pas homogène, ce qui indique que certaines tailles de pores sont sur-représentées au sein du matériau.

➤ **Morphologie de la mullite**

La Figure IV.11 illustre l'évolution de la taille des aiguilles de mullite lorsque la rampe de température augmente.

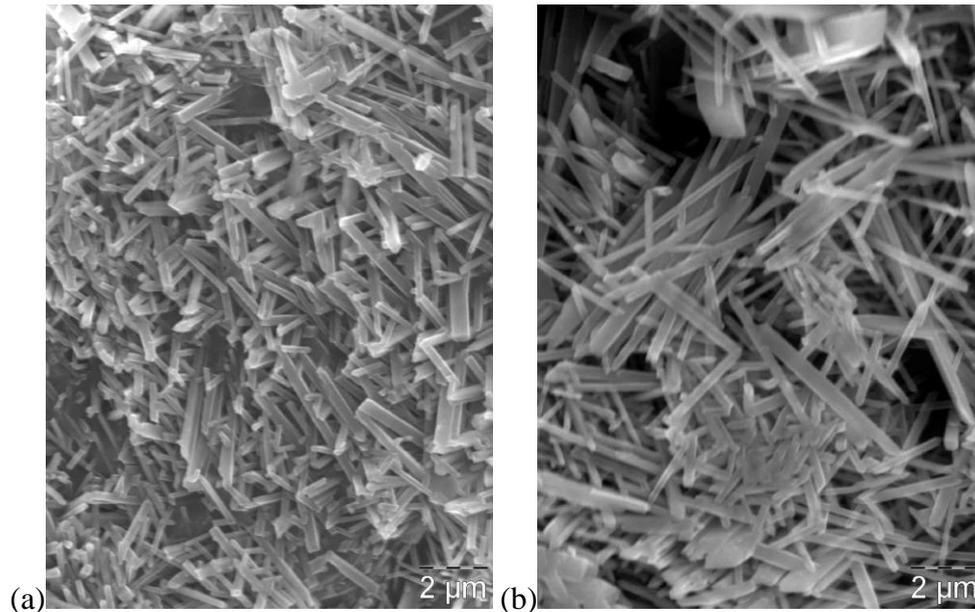


Figure IV.11 : Observations MEB des échantillons frittés avec des rampes de (a) 5°C/min et (b) 15°C/min

L'augmentation de la rampe de température favorise l'augmentation de la taille de la mullite. Cette conclusion est identique à celle constatée pour les échantillons de kaolinite (Paragraphe II.2). La rampe de température favorise la croissance de la kaolinite et de la muscovite haute température.

➤ **Analyse quantitative de la texture**

La procédure d'affinement utilisée ici est identique à celle décrite dans le paragraphe IV.1a. La qualité d'affinement des diagrammes est jugée à partir des différents facteurs de fiabilité (Tableau IV-3). Ceux-ci sont satisfaisants et similaires à la fois pour l'affinement de Rietveld et celui de l'ODF lorsque la rampe de température augmente. Les paramètres de mailles sont également affinés avec des déviations standards de quelques 10^{-5}\AA .

Rampe en température		5°C/min	15°C/min
Affinement de Rietveld	sig	1,07	1,09
	R _{exp}	14,7	14,5
	R _w	15,8	15,7
	R _B	12,5	12,4
Affinement de la fonction de distribution de l'orientation (ODF)	R _w	10,03	9,0
	R _B	11,03	9,9
Paramètres de maille (Å)	a	7,5203(1)	7,5471(2)
	b	7,6630(1)	7,6957 (2)
	c	2,87420(4)	2,88688(7)

Tableau IV-3 : Facteurs de reliabilité pour les échantillons frittés avec des rampes de 5°C/min et 15°C/min.

Les figures de pôles {001}, {020} et {200} (Figures IV.12 et 13) illustrent respectivement la distribution des axes **c**, **b** et **a** de la mullite dans les échantillons de kaolinite/mica frittés à une rampe de 5°C/min et 15°C/min.

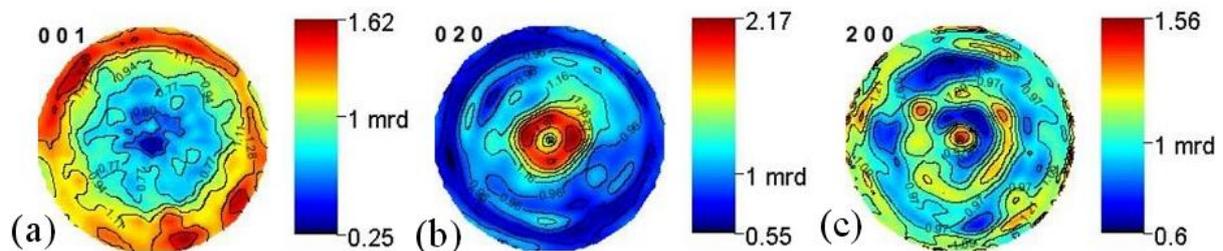


Figure IV.12 : Figures de pôles (a) {001}, (b) {020} et (c) {200} de la mullite de l'échantillon fritté à une rampe de température de 5°C/min

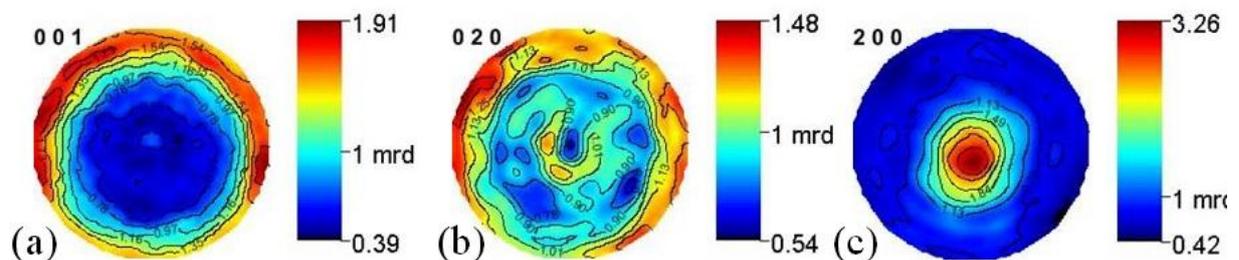


Figure IV.13 : Figures de pôles (a) {001}, (b) {020} et (c) {200} de la mullite de l'échantillon fritté à une rampe de température de 15°C/min

Lorsque la rampe de température augmente, les axes **c** principalement alignés parallèlement à **r** pour les deux échantillons (Figures IV.12a et 13a), se retrouvent plus fortement sur le plan équatorial dans l'échantillon centrifugé 15°C/min, synonyme d'une centrifugation améliorée ou d'une forme de cristallites différentes. La densité d'orientation

maximale est localisée à la périphérie des figures de pôles et atteint respectivement 1,62 et 1,91 m.r.d pour les échantillons 5°C/min et 15°C/min, tout en conservant des indices de texture similaires (1,77 et 1,68 m.r.d² respectivement), et des valeurs minimales de densités sur ces figures de pôles évoluant à l'inverse (25 et 39% respectivement).

L'échantillon 15°C/min montre également un renfort de la périphérie de sa figure de pôles {020} (Figure IV.13b), et un renfort du centre de sa figure de pôles {200} (Figure IV.13c). Ceci est cohérent avec une texture de type fibre avec les directions <100> parallèles à **r**, culminant à 3,26 m.r.d d'après la figure de pôles {200}. Dans le cas de l'échantillon 5°C/min, la figure de pôles {200} (Figure IV.12a) est beaucoup plus dispersée, en partie à cause des axes **b** non parfaitement alignés parallèlement à **r** (Figure IV.13b), mais aussi à cause de l'existence de plusieurs composantes différentes et plus diffuses. La composante majoritaire de cet échantillon reste néanmoins avec les directions <010> sont parallèles à **r**, même si cette composante est moins strictement définie.

La Figure IV.14 montre les figures de pôles inverses recalculées à partir de la fonction ODF pour les 3 directions principales pour la centrifugation des échantillons frittés à 5°C/min (Figure IV.14a) et 15°C/min (Figure IV.14b).

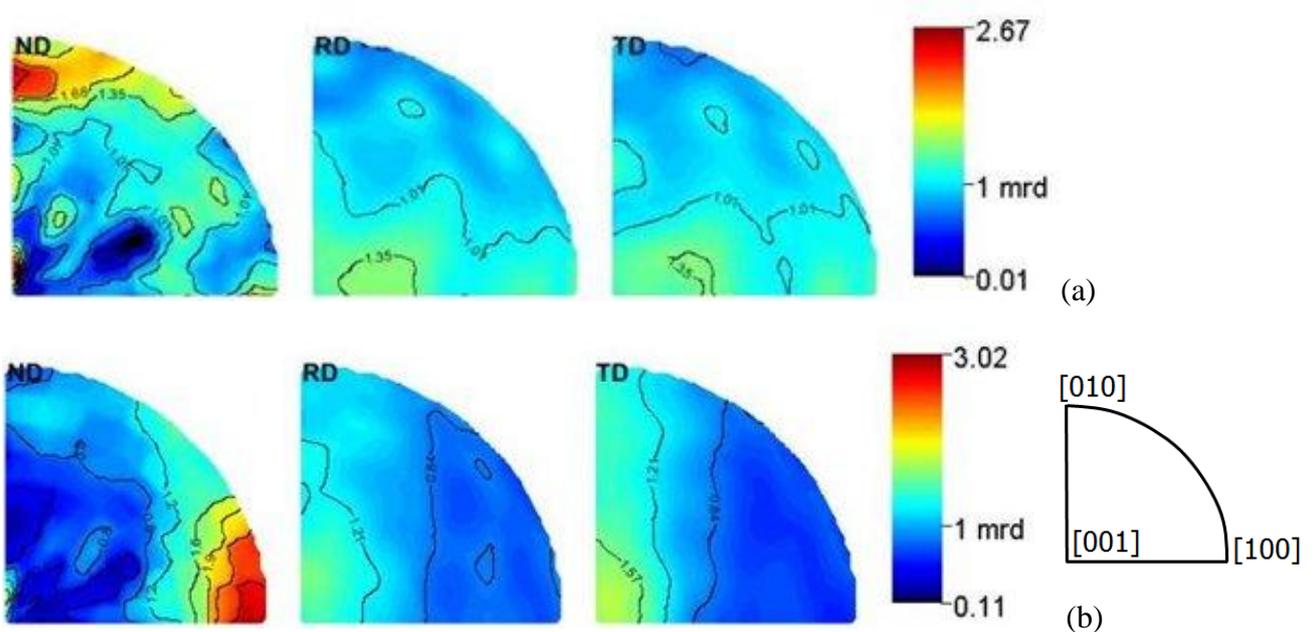


Figure IV.14 : Figures de pôles inverses pour les échantillons centrifugés avec des rampes en température de (a) 5°C/min et (b) 15°C/min

On retrouve les orientations sur les figures de pôles inverses (Figure IV.14), montrant clairement un renfort selon 010 et 100 respectivement pour les échantillons 5 et 15°C/min. Il apparaît donc que la rampe en température modifie la composante de texture : les axes **b** et **a** de la mullite sont respectivement parallèles à **r** lorsque la rampe augmente mais les

échantillons ont des forces globales similaires. L'échantillon 5°C/min est moins homogène à cause de l'existence de plusieurs composantes de texture.

b. Propriétés mécaniques

Quelle que soit la rampe de température, la mesure de la contrainte à la rupture déterminée par flexion biaxiale donne une valeur constante de 68 MPa. Toutefois, une différence significative au niveau de la valeur de l'écart-type est observée, qui diminue de 19 à 8 MPa pour les échantillons 5°C/min et 15°C/min.

La Figure IV.15 montre l'évolution du module d'Young (a) E_r et (b) E_z mesuré par nanoindentation à deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore en fonction de la rampe de température.

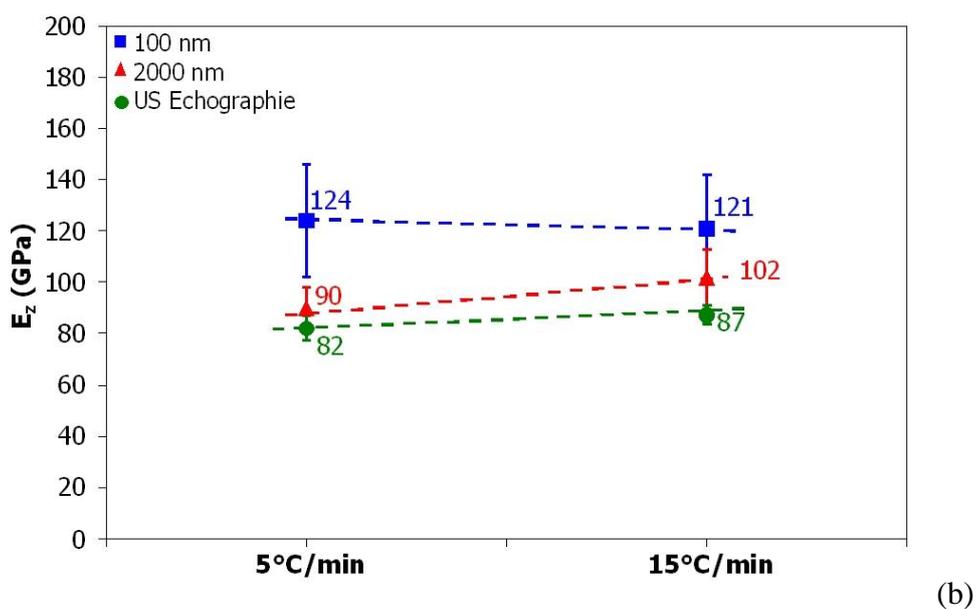
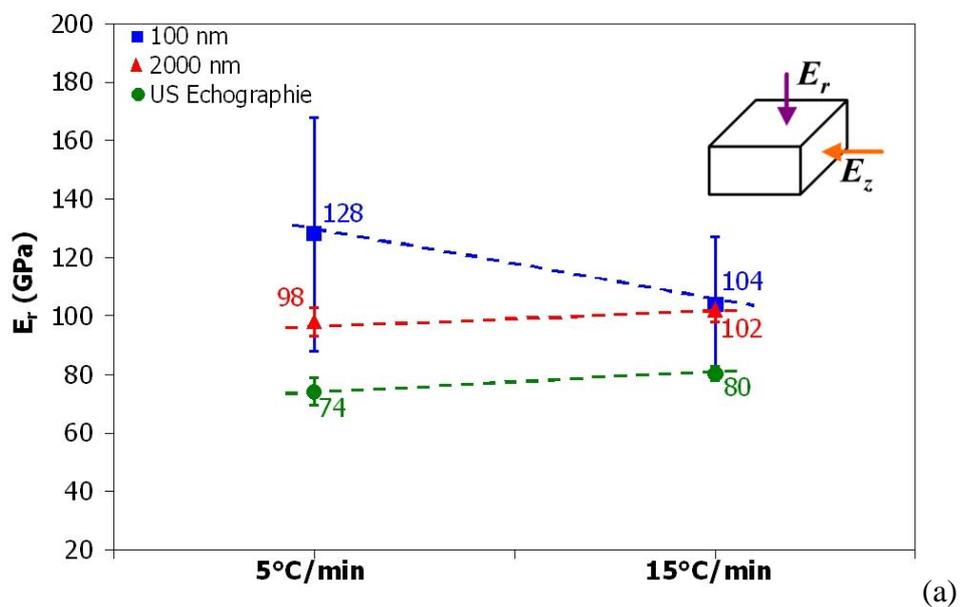


Figure IV.15 : Influence de la rampe de température sur le module d'Young (a) E_r et (b) E_z pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore

Des tendances contradictoires sont observées. D'une part, les valeurs de E_{2000nm} et de E_{US} augmentent avec la vitesse du cycle thermique, alors que les valeurs de E_{100nm} diminuent. On observe aussi que l'écart E_z-E_r est significatif dans le cas des mesures US, et que cet écart est faible dans le cas des mesures locales, excepté pour l'écart E_z-E_r à 100 nm et à 15°C/min. On en déduit que les matériaux frittés à 15°C/min présentent une anisotropie de leurs propriétés élastiques plus accentuée aux échelles globales et locales.

V. Discussion et conclusion intermédiaire

Tout au long de ce chapitre, nous avons démontré qu'il existe une relation entre la microstructure (et plus particulièrement la porosité et l'orientation préférentielle des cristaux de mullite) et les propriétés mécaniques. Toutefois, au cours de cette discussion, seuls les échantillons ayant donné lieu aux résultats les plus pertinents seront cités. Tous les échantillons centrifugés ont une hauteur de suspension h_0 de 11,2 mm et sont frittés à $T_f = 1410^\circ\text{C}$.

1. Synthèse des résultats

La Figure V.1 présente l'influence de la rampe de température pour les échantillons de kaolinite et de kaolinite/mica sur la porosité.

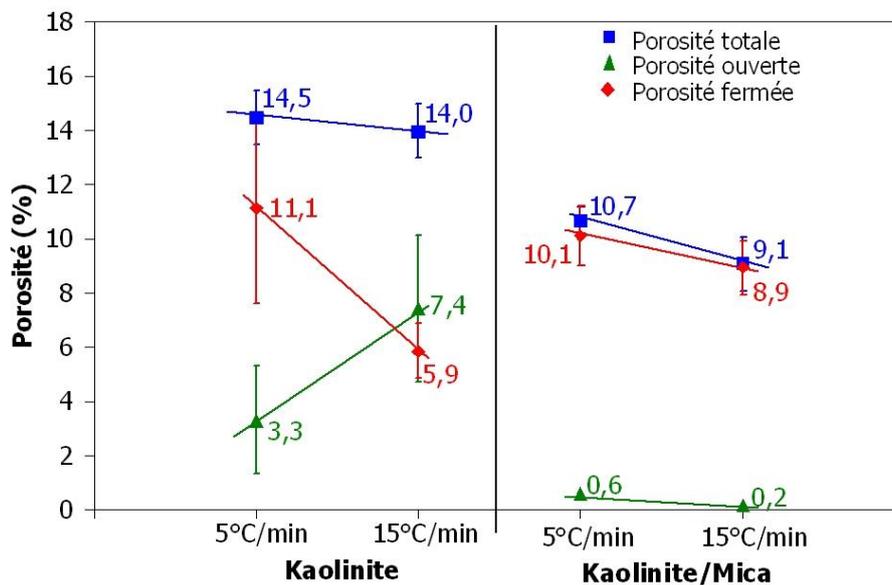


Figure V.1 : Influence de l'ajout de mica et de la rampe de température sur le taux de porosité

Le taux de porosité décroît lors de l'ajout de mica et la porosité est essentiellement fermée. Dans le cas de l'échantillon de kaolinite, l'augmentation de la rampe de température modifie seulement le rapport entre la porosité ouverte et fermée.

La Figure V.2 présente les valeurs de module d'Young à deux échelles respectivement microscopique et macroscopique par la technique de nanoindentation (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore.

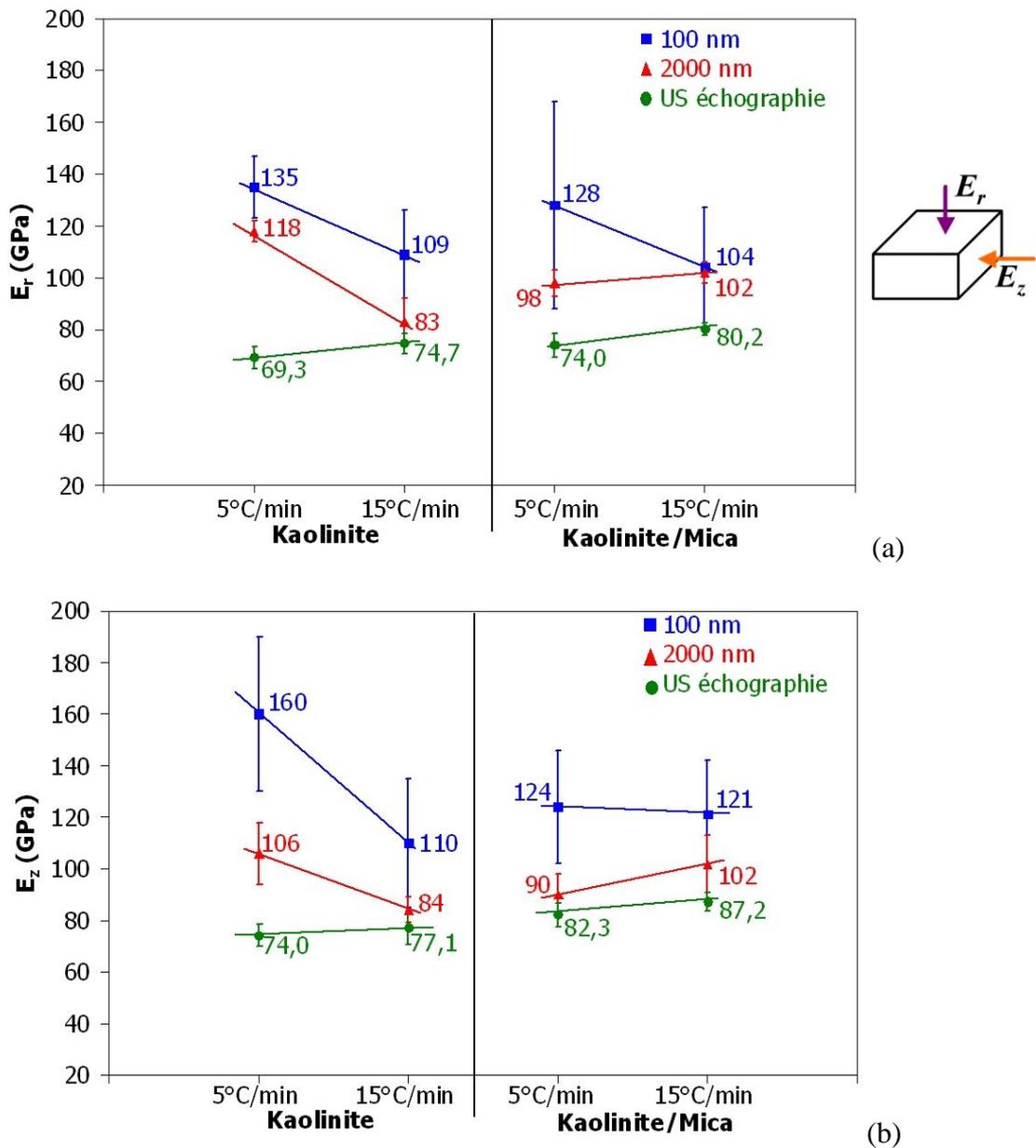


Figure V.2 : Influence de l'ajout de mica et de la rampe de température sur le module d'Young (a) E_r et (b) E_z pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et en échographie ultrasonore

A 100 nm, aucune tendance significative n'est observée, excepté que E diminue lorsque la rampe de température augmente.

A 2000 nm, une première remarque est qu'aucune anisotropie élastique n'est observée pour les échantillons frittés à une rampe de 15°C/min. Des tendances contradictoires sont constatées au niveau de l'influence de la rampe de température. En effet, pour les échantillons de kaolinite, une diminution des propriétés élastiques est observée, tandis que pour les échantillons de kaolinite/mica, E augmente lorsque la rampe de température augmente. On remarque un comportement similaire pour l'influence de l'ajout de mica. L'ajout de mica à

une rampe de 5°C/min induit une diminution de E , alors que celui-ci augmente pour une rampe de 15°C/min.

Dans le cas de l'échographie ultrasonore, quel que soit le type d'échantillon, E_z est supérieur à E_r . L'ajout de mica ne modifie pas le comportement de E . Lorsque la montée de rampe augmente, E croît. E est d'autant plus élevé que la quantité de mica est importante. L'ajout de mica favorise aussi l'orientation préférentielle de la mullite puisqu'une anisotropie plus marquée est constatée. Dans les deux cas, l'anisotropie élastique est plus accentuée pour les échantillons frittés à 5°C/min.

La Figure V.3 présente les valeurs de E_0 calculées en utilisant l'équation III-2 où E_{exp} égal à E_r et E_z mesuré par la technique d'échographie ultrasonore dans les deux directions, c'est-à-dire parallèlement et perpendiculairement à la direction de centrifugation.

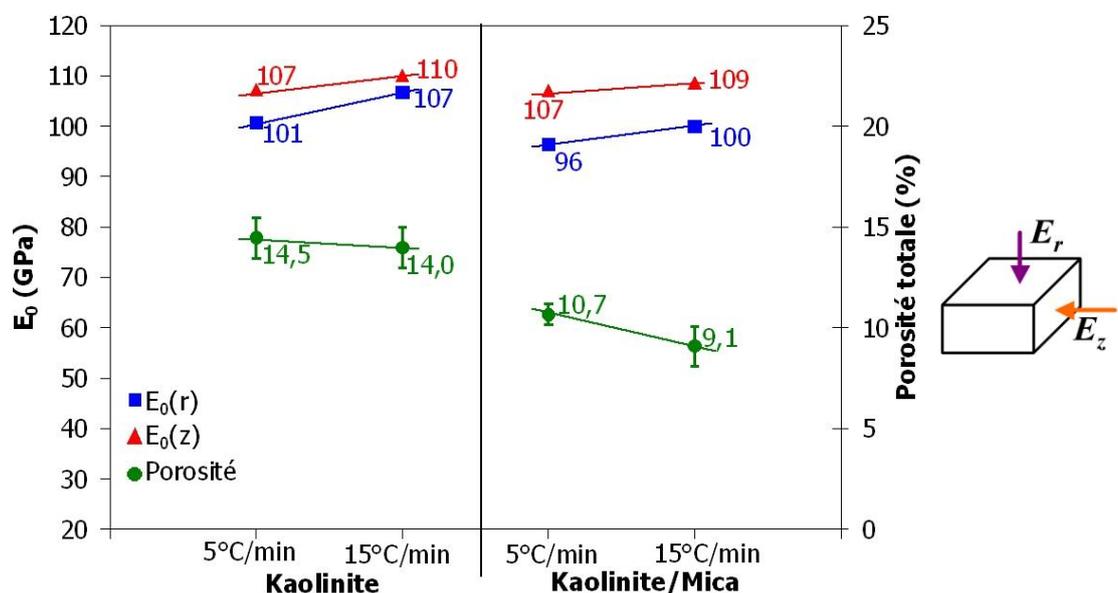


Figure V.3 : Influence de la porosité sur le module d'Young mesuré par US échographie

Quel que soit l'échantillon, $E_0(z)$ est toujours supérieur à $E_0(r)$ et reste identique pour une rampe de température donnée. Une différence est observée au niveau des valeurs de $E_0(r)$; elles augmentent avec la rampe de température et diminuent avec l'ajout de mica. Ceci peut s'expliquer par le fait que la porosité diminue aussi avec l'ajout de mica.

La Figure V.4 présente la dépendance de la contrainte à la rupture mesurée par flexion biaxiale aux différents paramètres pertinents de l'étude.

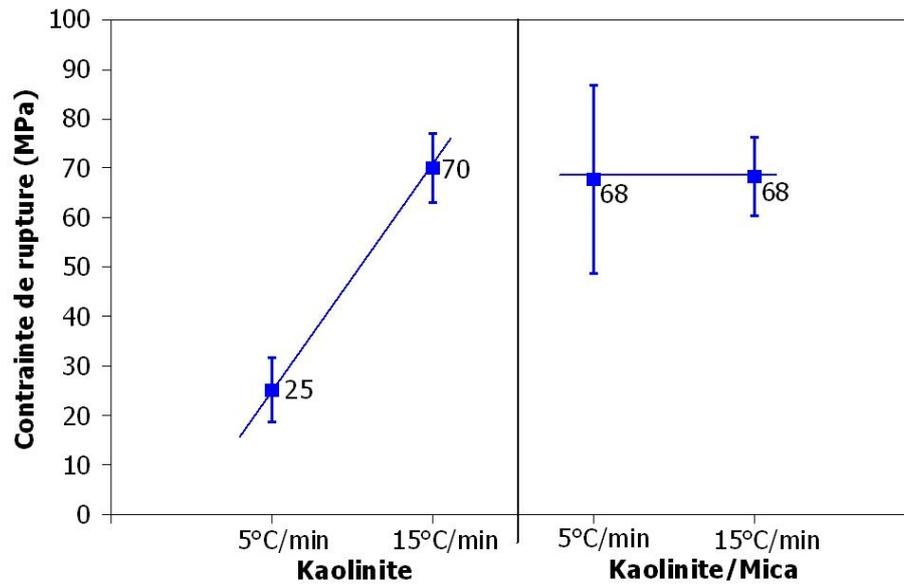


Figure V.4 : Influence de l'ajout de mica et de la rampe de température sur la contrainte à la rupture

La première constatation est que l'augmentation de la rampe de température pour l'échantillon de kaolinite induit une forte élévation de σ_R . Dans le cas des échantillons de kaolinite/mica, la rampe de température ne modifie pas la valeur de σ_R . Seule la valeur de l'écart type est affectée. L'échantillon fritté à 15°C/min semble donc plus homogène. σ_R des échantillons de kaolinite/mica est aussi quasiment égale à σ_R de l'échantillon de kaolinite fritté à 15°C/min.

2. Corrélation microstructure-propriétés

Le paragraphe précédent rassemble les différents résultats obtenus pour les échantillons de kaolinite et de kaolinite/mica obtenus par centrifugation. L'objectif de ce chapitre était de corréler les propriétés mécaniques et microstructurales.

La Figure V.5 montre qu'il existe des relations linéaires entre l'anisotropie des propriétés d'élasticité (E_z-E_r) mesurées par la technique d'échographie ultrasonore et le degré d'organisation microstructurale, représenté par l'indice de texture obtenu par QTA.

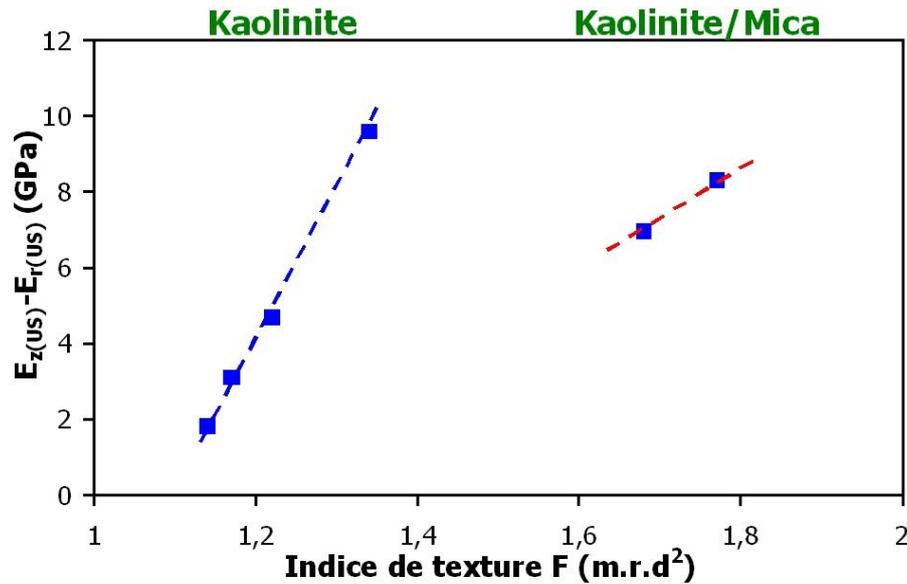


Figure V.5 : Relation entre l'indice de texture et l'anisotropie des propriétés d'élasticité mesuré par la technique d'échographie ultrasonore

D'après la Figure V.5 , l'ajout de mica favorise l'orientation préférentielle de la mullite au sein des matériaux fabriqués si bien que le rôle de templates des particules de mica a bien été mis en évidence. Une relation peut aussi être établie avec la contrainte à la rupture (Figure V.6). Une augmentation de σ_R est observée pour les faibles indices de texture, puis celle-ci diminue légèrement lorsque F est supérieur à 1,3 m.r.d².

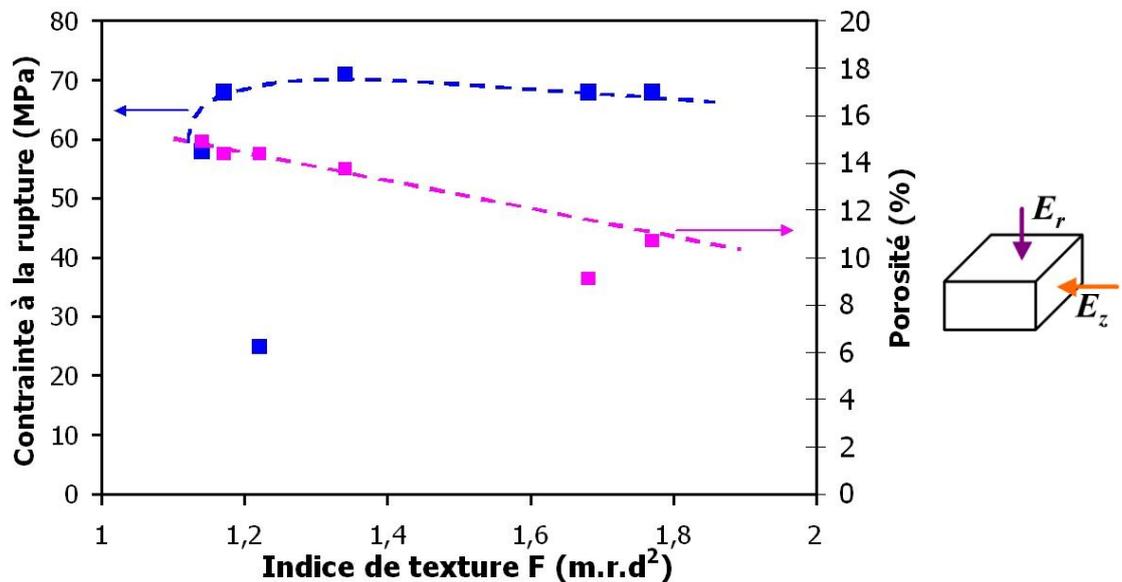


Figure V.6 : Relation entre l'indice de texture, la contrainte à la rupture et la porosité

Toutefois, il ne faut pas oublier l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques. En effet, quel que soit l'échantillon analysé, $E_{100nm} > E_{200nm} > E_{US}$ Echographie (Figure V.2). Le volume mesuré augmente au fur et à mesure et la porosité est alors prise en compte. La

porosité diminue donc les propriétés mécaniques. De plus, d'après la Figure V.6, une augmentation de l'indice de texture entraîne une diminution linéaire de la porosité entraînée des échantillons centrifugés. La tenacité moyenne mesurée a été évaluée à $0,98 \text{ MPa.m}^{1/2}$ pour un échantillon de kaolinite (Voir Annexe 3), ce qui correspond à une valeur classiquement obtenue pour une porcelaine²³ (entre $0,7$ et $1,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$).

D'après les corrélations obtenues, l'échantillon avec l'indice de texture le plus élevé présente aussi la porosité la plus faible et une valeur de σ_R relativement élevée. Les caractéristiques de cet échantillon sont :

- une température de frittage T_f de 1410°C ;
- une vitesse de montée R_m de $5^\circ\text{C}/\text{min}$;
- une teneur en masse sèche $V_{kaolin+mica}$ de 25% en volume ;
- une hauteur de suspension h_0 de $11,2 \text{ mm}$;
- une quantité de mica Q_{mica} de 10% massique.

D'une manière générale, l'échantillon centrifugé dont la phase mullitique est la plus orientée présente un indice de texture maximal de $1,77 \text{ m.r.d}^2$ et une différence de module d'Young dans les deux directions explorées de 8 GPa . Ces valeurs restent plutôt faibles et ont rendu délicate la mise en œuvre des techniques expérimentales de caractérisation des propriétés structurales et mécaniques (prise de soin dans la préparation des échantillons afin de diminuer les écart-types obtenus sur les valeurs expérimentales). L'inconvénient supplémentaire de la centrifugation est qu'un gradient de porosité apparaît dans l'épaisseur des matériaux ce qui accroît leur hétérogénéité et perturbe encore davantage la précision des valeurs mesurées des différents paramètres (indice de texture et propriétés mécaniques).

Afin d'obtenir des orientations plus marquées des cristaux de mullite et de meilleures propriétés mécaniques (porosité plus homogène), d'autres procédés d'élaboration tels que le coulage en bande pourraient être employés.

VI. Références bibliographiques

- ¹ W-H. Shih , S-I. Kim, W. Y. Shih, C. H. Schilling , I.A Aksay, *Consolidation of Colloidal Suspensions*, Materials Research Society Symposium Proceeding 180, (1990), 167-172.
- ² W-H. Shih, W. Y. Shih, S-I. Kim, I. A. Aksay, *Equilibrium-state density profiles of centrifuged cakes*, Journal of American Ceramic Society 77 [2] (1994), 540-546.
- ³ W. Ostwald, *Analytische Chemie*, , 3rd Edition, Engelmann, Leipzig (1901), 23.
- ⁴ P.W Voorhees, *The theory of Ostwald ripening*, Journal of Statistical Physics, 38 [1] (1985), 231-252.
- ⁵ P. Pialy, N. Tessier-Doyen, D. Njopwouo, J.P. Bonnet, *Effects of Densification and Mullitization on the Evolution of the Elastic Properties of a Clay Based Material during Firing*, Journal of the European Ceramic Society **29** [9] (2009), 1579-1586.
- ⁶ T. Kumazawa, S. Ohta, S. Kanzaki, S. Sakaguci, H. Tabata, *Elastic properties of mullite ceramics at elevated temperature*, Journal of Materials Science Letters **8** (1989), 47-48.
- ⁷ F.R. Schilling, S.V. Sinogeikin, *Elastic properties of model basaltic melt compositions at high temperatures*, Journal of Geophysical Research 108 [B6] (2003), 1-13.
- ⁸ O. Castelein, *Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un Kaolin : application au frittage rapide*, Thèse de l'université de Limoges, N°60 (2000).
- ⁹ M. Bellotto, A. Gualtieri, G. Artioli, S. M. Clark, *Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: Kaolinite dehydroxylation*, Physics and Chemistry of Minerals, Vol. 22, N°4 (1995), 207-217.
- ¹⁰ J.A. Kaduk, *A Rietveld tutorial-Mullite*, Powder Diffraction 24 [4] (2009), 351-361.
- ¹¹ S. Grazulis, D. Chateigner, R.T. Downs, A.F.T. Yokochi, M. Quiros, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. Le Bail, *Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures*, Journal of Applied Crystallography 42 [4], (2009), 726-729.
- ¹² W. Huisman, T. Graule, L.J. Gauckler, *Alumina of high reliability by centrifugal casting*, Journal of the European Ceramic Society 15 (1995), 811-821.
- ¹³ T. Hotta , H. Abe, M. Naito, M. Takahashi, K. Uematsu, Z. Kato, *Effect of coarse particles on the strength of alumina made by slip casting*, Powder Technology 149 [2-3] (2005), 106-111.
- ¹⁴ H. Abe, M. Naito, T.,Hotta, H. Kamiya, K. Uematsu, *Pore defects related to slurry character and their relevance to strength distribution in alumina ceramics*, Powder technology 134 [1-2] (2003), 58-64.
- ¹⁵ S.R. Bragança, C.P. Bergmann, *A view of whitewares mechanical strength and microstructure*, Ceramics International 29 (2003), 801-806.
- ¹⁶ W. Pabst, E. Gregorova, G. Ticha, *Elasticity of porous ceramics- A critical study of modulus-porosity relations*, Journal of the European Ceramic Society 26 [7] (2006), 1085–1097.
- ¹⁷ N. Tessier-Doyen, J.C. Glandus, M. Huger, *Experimental and 2D-Numerical Study of Elastic Behaviour of Heterogeneous Model Materials with Spherical Inclusions*, Journal of Materials Science 42 [14] (2007), 5826-5834.
- ¹⁸ B. Hildmann, H. Ledbetter, S. Kim, H. Schneider, *Structural control of elastic constants of mullite in comparison to sillimanite*, Journal of the American Ceramic Society **84** [10] (2001), 2409-2414.
- ¹⁹ T. Rouxel, *Elastic properties of glasses : a multiscale approach*, C.R. Mecanique 334 (2006), 743-753.

-
- ²⁰ A.R. Boccacini, D. Eifler, G. Ondracek, *Determination of the Young's modulus of platelet reinforced composite materials*, Materials Science and Engineering A207 (1996), 228-233.
- ²¹ P. Mazilu, G. Ondracek, in K. Herrman and Z. Olesiak (eds.), *Thermal effects in fracture of multiphase materials*, Proc. Euromech. Colloquium 255, Springer (1989), 214.
- ²² Y. Zhou, J. Vleugels, T. Laouin, O. Van der Biest, *Toughening of sol-gel derived mullite matrix by Al₂O₃ platelets*, Journal of Materials Science Letters 13 [5] (1994), 1089-1091.
- ²³ S.R. Bragança, C.P. Bergmann, *A view of whitewares mechanical strength and microstructure*, Ceramics International 29 (2003), 801-806.

Chapitre 5 : Texturation par coulage en bande

I. Mise en forme par coulage en bande	138
1. Principe.....	138
a. Solvant	139
b. Dispersant	139
c. Liant	140
d. Plastifiant.....	140
2. Mode opératoire.....	141
a. Produits utilisés.....	141
b. Cycle de fabrication.....	142
c. Modes de superposition des bandes.....	144
II. Influence des paramètres associés au coulage en bande	146
1. Microstructure des matériaux frittés.....	146
a. Porosité	146
b. Morphologie de la mullite	148
c. Analyse quantitative de la texture.....	149
2. Propriétés mécaniques	151
a. Module d'Young.....	151
b. Contrainte à la rupture	154
3. Discussion.....	157
a. Propriétés d'élasticité à l'échelle macroscopique	157
b. Propriétés d'élasticité à l'échelle microscopique	159
c. Organisation de la microstructure.....	162
III. Comparaison des propriétés des matériaux mis en forme par coulage en bande et par centrifugation	166
1. Microstructure des matériaux frittés.....	166
a. Porosité	166
b. Morphologie de la mullite	167
c. Analyse quantitative de la texture.....	168
2. Propriétés mécaniques	171
a. Module d'Young.....	171

b. Contrainte à la rupture	173
3. Discussion.....	174
IV. Références bibliographiques	180

Comme cela a été mentionné dans le chapitre 1-V.5, la technique de coulage en bande permet de fabriquer des matériaux céramiques texturés. Ce procédé est généralement associé à d'autres techniques de texturation comme l'ajout de particules templates, qui doivent s'orienter parallèlement à la direction de coulage. Dans cette étude, des particules de mica seront utilisées.

L'objectif de ce chapitre est dans un premier temps de décrire le procédé d'élaboration de matériaux multicouches par la technique de coulage en bande en voie aqueuse. Ensuite nous discuterons de l'influence des différents paramètres du procédé (Figure 1) sur les caractéristiques des échantillons réalisés à partir de kaolin et avec ou sans ajout de mica. Ces caractéristiques sont la microstructure, la porosité, le degré d'orientation de la mullite et les propriétés mécaniques. Finalement, ces résultats seront comparés aux résultats obtenus par la technique de centrifugation (Chapitre 4).

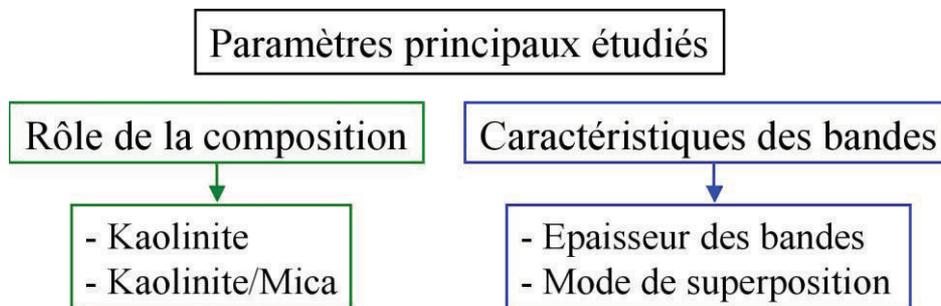


Figure 1 : Organigramme des différents paramètres de la technique de coulage en bande

I. Mise en forme par coulage en bande

La technique de coulage en bande est généralement utilisée dans le domaine de la microélectronique car elle permet de réaliser des feuilles de céramique de faible épaisseur avec un état de surface contrôlé servant à élaborer des matériaux multicouches. Un autre avantage est que les pièces sont de forme et de caractéristiques reproductibles pour un faible coût de fabrication. Dans le cadre de cette étude, ce procédé en voie aqueuse permettra d'orienter préférentiellement les particules de forme lamellaire dans les matériaux silicatés multicouches.

1. Principe

Le coulage en bande ^{1,2,3} consiste à étaler, à l'aide d'un couteau (Doctor Blade Process), une suspension sur un support fixe constitué d'un plan en verre recouvert d'une feuille de mylar siliconée (Figure I.1). La suspension est composée d'une ou plusieurs poudres céramiques dispersées dans un solvant et contenant un certain nombre d'additifs tels qu'un dispersant, un liant et un plastifiant afin que la suspension présente un comportement rhéofluidifiant.

Pour réaliser une bande d'épaisseur homogène, il est nécessaire de contrôler la viscosité de la suspension, entre 0,1 et 5 Pa.s avec une teneur suffisamment élevée en poudre. La hauteur du couteau ainsi que la vitesse du sabot de coulage sont ajustables respectivement entre 0,25 et 1 mm et entre 0,15 et 2,5 cm/s. Ces paramètres déterminent l'épaisseur de la bande qui peut être comprise entre 25 et 1500 μm avec un arrangement homogène des grains. Le séchage de la bande est aussi une étape importante pour éviter l'apparition de fissures. Après l'évaporation du solvant, la bande sèche doit pouvoir acquérir une résistance mécanique et une plasticité suffisantes pour pouvoir être déplacée manuellement et découpée. Pour obtenir un matériau multicouche, les bandes sont ensuite empilées puis thermopressées avant de subir des cycles thermiques de déliantage et de frittage.

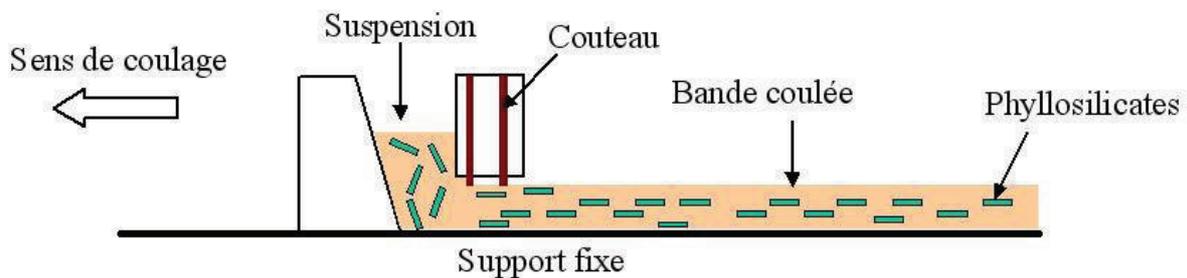


Figure I.1 : Dispositif de coulage en bande

Les paragraphes suivants détaillent le rôle de chaque constituant ainsi que leur rôle dans le comportement de la suspension de coulage en bande.

a. Solvant

Le rôle du solvant est de dissoudre le liant et les additifs, d'assurer l'homogénéité des constituants et de permettre la mise en suspension des poudres céramiques. Le solvant doit être miscible avec tous les constituants organiques mais ne doit pas réagir avec eux. Deux types de solvants peuvent être utilisés :

- les solvants organiques permettant un séchage rapide, une bonne mouillabilité des particules et l'obtention de bandes crues de haute densité. Ils sont généralement toxiques pour l'environnement et forment des gaz inflammables lors du séchage ;
- le solvant aqueux ayant comme inconvénient d'engendrer des problèmes de fissuration en raison de sa vitesse d'évaporation relativement lente et de la diffusivité limitée de la vapeur d'eau dans le compact, créant des matériaux peu homogènes.

b. Dispersant

L'état de dispersion de la poudre est déterminant vis à vis de la densité en cru de la bande et de la microstructure finale. Le dispersant permet une bonne désagglomération de la

poudre afin de stabiliser les suspensions fortement concentrées. Cette stabilisation est assurée par deux mécanismes :

- un mécanisme d'interaction électrostatique (théorie DLVO) ;
- un mécanisme d'interaction de type stérique.

Ces mécanismes ont déjà été abondamment décrits dans la littérature, notamment par Derjaguin, Landau ⁴, Verwey, Overbeek ⁵. Le but du dispersant est de favoriser la désagglomération des agglomérats présents dans la poudre, de permettre au liant d'enrober toutes les particules, et aussi d'empêcher la re-formation de nouveaux agglomérats. Il doit en outre satisfaire aux exigences suivantes :

- compatibilité avec les polymères introduits ultérieurement (liant et plastifiant) ;
- inertie chimique vis-à-vis de la poudre et du support de coulage.

Par ailleurs, il est préférable d'ajouter le dispersant avant les composés organiques afin d'éviter toute compétition entre les mécanismes d'adsorption en surface des particules.

c. Liant

Généralement, le liant est un polymère qui confère à la bande sèche une bonne résistance en cru (cohésion) grâce à la formation après l'évaporation du solvant d'un réseau tridimensionnel de particules liées. Les macro-molécules du liant s'adsorbent en surface des particules, ce qui permet la création de ponts organiques solides lors du séchage. Le type, la quantité ainsi que la masse molaire du liant peuvent fortement influencer le comportement rhéologique de la suspension de coulage qui peut subir une transition de pseudo-plastique à rhéofluidifiante.

Lors de l'étape de séchage, la bande crue peut présenter des fissures si la quantité de liant est insuffisante ou peut voir sa densité diminuée dans le cas contraire. Un compromis entre la cohésion et la densité de la bande est donc nécessaire. Le liant doit en outre satisfaire plusieurs critères :

- être compatible avec le système : solvant, dispersant, poudre céramique ;
- ne pas gêner l'évaporation du solvant ;
- avoir une température de transition vitreuse basse ;
- se déliant à basse température.

d. Plastifiant

Le plastifiant est un polymère de poids moléculaire inférieur à celui du liant. Il assure une bonne flexibilité de la bande, nécessaire lors des manipulations des bandes séchées. Si le plastifiant accroît la plasticité de la suspension, il diminue aussi la contrainte à la rupture en cru en limitant l'action des groupes polaires du liant et en détruisant partiellement les

interactions intermoléculaires responsables de la résistance mécanique. Il doit donc satisfaire à certaines exigences :

- être soluble dans le même solvant que le liant ;
- être utilisé avec un rapport liant/plastifiant qui permet d'ajuster à la fois la cohésion mécanique de la bande et sa souplesse. Un faible rapport, typiquement entre 1 et 2, est favorable au réarrangement des particules lors de l'évaporation du solvant et à l'augmentation de la densité en cru de la bande.

2. Mode opératoire

Ce paragraphe présente de façon détaillée le procédé d'élaboration des matériaux silicatés multicouches à grains orientés obtenus par coulage en bande en voie aqueuse.

a. Produits utilisés

– Solvant :

Le solvant choisi est l'eau. Par conséquent, les autres constituants de la suspension tels que le liant, le dispersant, le plastifiant et l'anti-moussant doivent être solubles dans l'eau et inertes en sa présence.

– Poudre :

Au cours de cette étude, nous avons utilisé un kaolin (BiP) et un mica (Micromica 3251) pour étudier à la fois l'influence de la technique de coulage en bande et la texture des matériaux (Chapitre 5). Ces poudres ont été présentées de façon plus détaillée dans le chapitre 2-II. Les suspensions réalisées pour le coulage en bande sont concentrées à 40% en volume par rapport à la quantité de masse sèche.

– Dispersant :

Le dispersant utilisé est du Dolaflex B. Il s'agit d'un polymère à radicaux carboxyliques soluble dans l'eau, associé à du silicate de sodium. La défloculation de la suspension est obtenue par adsorption des anions et des cations du dispersant sur la surface de la poudre, ce qui permet de contrôler la densité de charges de surface et le gradient de potentiel électrostatique entre la surface et le liquide.

Dans un premier temps, des tests de sédimentation ont été réalisés afin d'estimer la quantité optimale de dispersant dans des suspensions diluées à 40% en volume. A partir de ces différents tests, il a été montré que la quantité optimale est de 0,3% en masse par rapport à la quantité de matière sèche.

– Anti-moussant :

L'anti-moussant utilisé est le CONTRASPUM CONC commercialisé par la société Zschimmer & Schwarz. Il s'agit d'un mélange d'alcools gras. Dans le cadre de cette étude, il

est ajouté préalablement à l'eau (0,1 % en masse par rapport à la quantité de matière sèche) avant d'être introduit dans la suspension de base.

– Liant et plastifiant :

Le liant et le plastifiant utilisés sont respectivement du PVA 22000 (poly(vinyl acétate)) et du PEG 300 (polyéthylène glycol).

Une étude a été réalisée afin d'optimiser le rapport PVA/PEG. Une quantité trop importante de PVA augmente la rugosité de la bande crue et engendre après frittage un décollement des couches ainsi que la présence de nombreuses bulles en surface. Il a été démontré que la quantité optimale de PVA+PEG doit être égale à 10% en masse par rapport à la quantité de masse sèche et avec un ratio PVA/PEG égal à 1.

b. Cycle de fabrication

La Figure I.2 présente le cycle complet de fabrication des matériaux multicouches. Dans son ensemble, on distingue 3 grandes étapes, dont 2 étapes de mise en forme, qui sont décrites en détail.

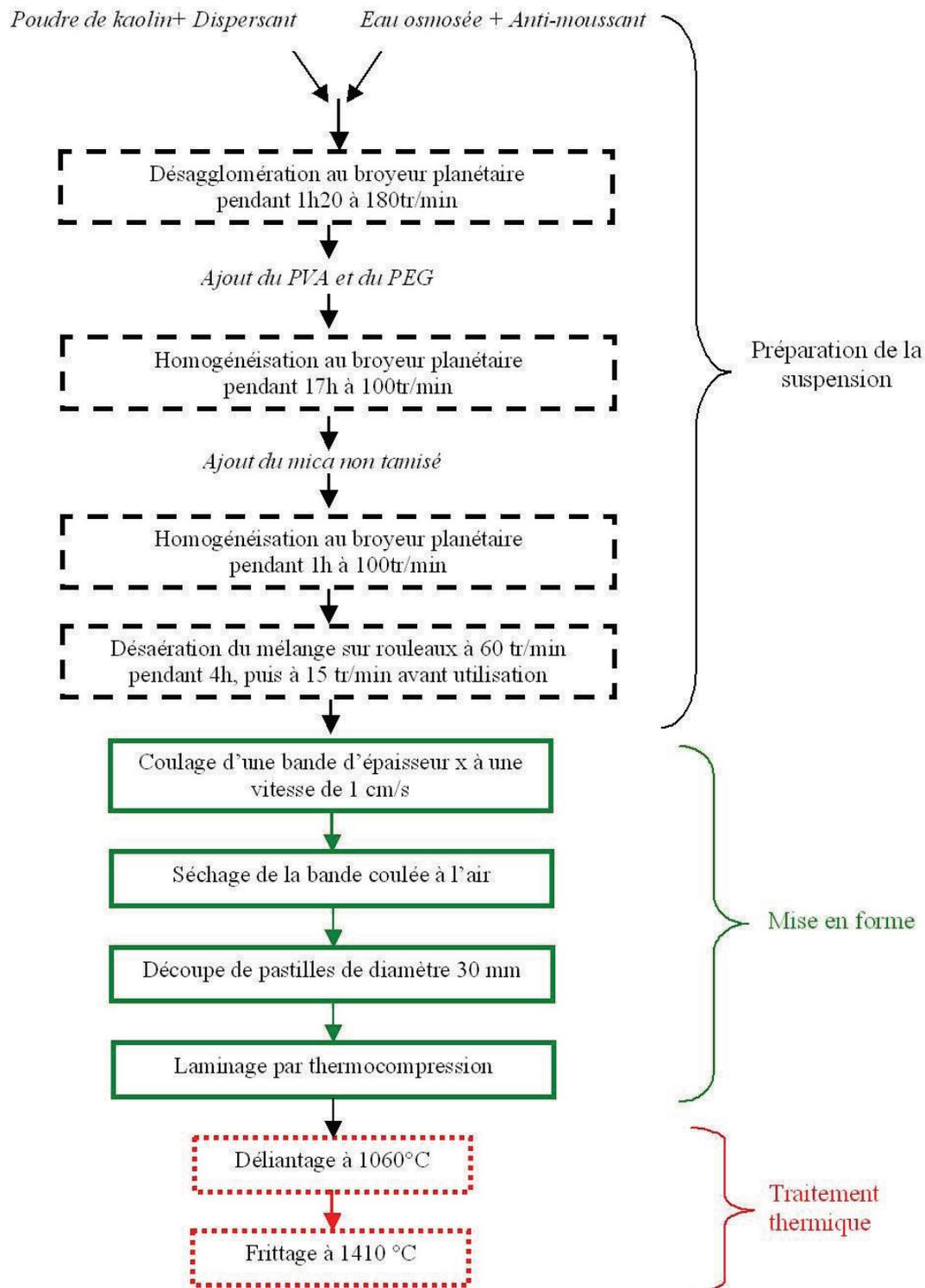


Figure I.2 : Organigramme du cycle de fabrication d'une pastille multicouche

– Mise en forme

Lorsque la suspension atteint la rhéologie souhaitée, celle-ci est coulée à une vitesse de 1 cm/s. Deux épaisseurs de monocouches ont été testées : 1000 et 500 μm . Afin de pouvoir comparer les caractéristiques des matériaux, nous avons réalisé des matériaux multicouches d'épaisseur identique par empilement de 8 et 16 couches. Les empilements sont réalisés à

partir de disques de 30 mm de diamètre, découpés dans les bandes sèches à l'aide d'un emporte-pièce, puis empilés selon l'architecture finale voulue avant d'être thermocompressés à une température de 60°C sous une pression de 50 bars. La température de thermocompression doit être suffisamment élevée, mais doit rester en dessous de la température de transition de la phase organique. Le cycle de pressage doit permettre l'obtention de pastilles homogènes, sans délamination.

– Traitement thermique

Après la mise en forme, les matériaux multicouches sont d'abord déliantés (Figure I.3) sur un engobe d'alumine afin d'éviter que ceux-ci n'adhèrent au support, et sous charge afin d'éviter leur déformation.

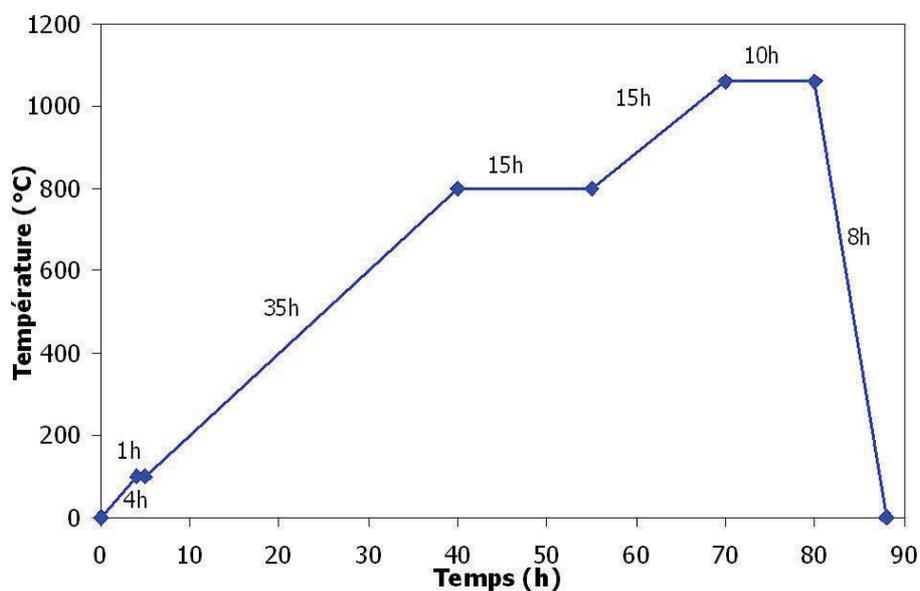


Figure I.3 : Cycle de déliantage

Après déliantage, les matériaux multicouches sont frittés selon un cycle thermique optimisé (Voir chapitre 4-III) : vitesses de montée et de descente de température de 5°C/min, un palier de 2h et une température de frittage de 1410°C.

c. Modes de superposition des bandes

Après l'étape de découpe des pastilles monocouches, celles-ci sont superposées recto-verso et selon 3 orientations différentes (Figure I.4) afin d'évaluer l'effet d'une orientation spécifique des monocouches sur les propriétés mécaniques :

- Cas n°1 : les monocouches sont disposées les unes sur les autres de façon aléatoire afin d'éviter toute orientation préférentielle (matériau nommé "N.O") ;
- Cas n°2 : Toutes les monocouches sont orientées dans la direction de coulage (matériau "0°") ;

➤ Cas n°3 : Une monocouche sur deux est orientée dans la direction de coulage tandis que la seconde monocouche est orientée à 90° par rapport à la direction de coulage (matériau "90°").

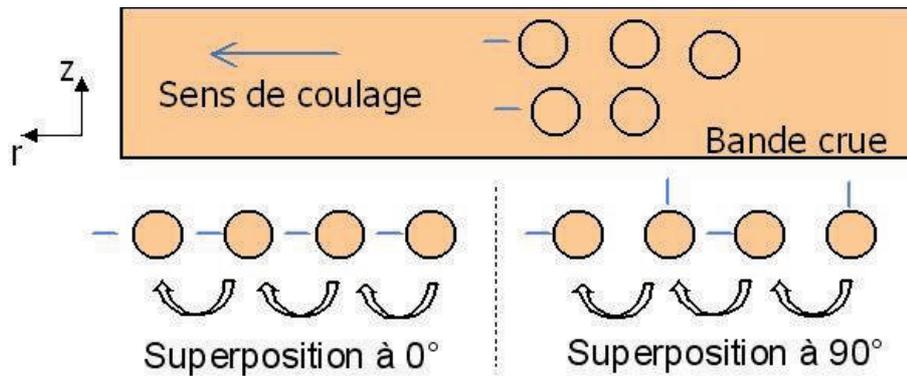


Figure I.4 : Modes de superposition des pastilles monocouches

Les caractéristiques des différents échantillons sont présentés dans le Tableau I-1. Trois paramètres ont été étudiés : l'ajout de mica, l'épaisseur de la monocouche et enfin le mode de superposition des couches.

Echantillon	Composition	Epaisseur de la monocouche (μm)	Mode de superposition
1	kaolinite	500	N.O.
2		1000	N.O.
3	kaolinite/mica	500	N.O.
4			0°
5			90°
6		1000	N.O.
7			0°
8			90°

Tableau I-1 : Récapitulatif des caractéristiques des échantillons obtenus par coulage en bande (N.O. = non orientée)

II. Influence des paramètres associés au coulage en bande

1. Microstructure des matériaux frittés

a. Porosité

La Figure II.1 présente les valeurs de porosité en fonction des 3 paramètres étudiés que sont l'ajout de mica, l'épaisseur de la monocouche et le mode de superposition.

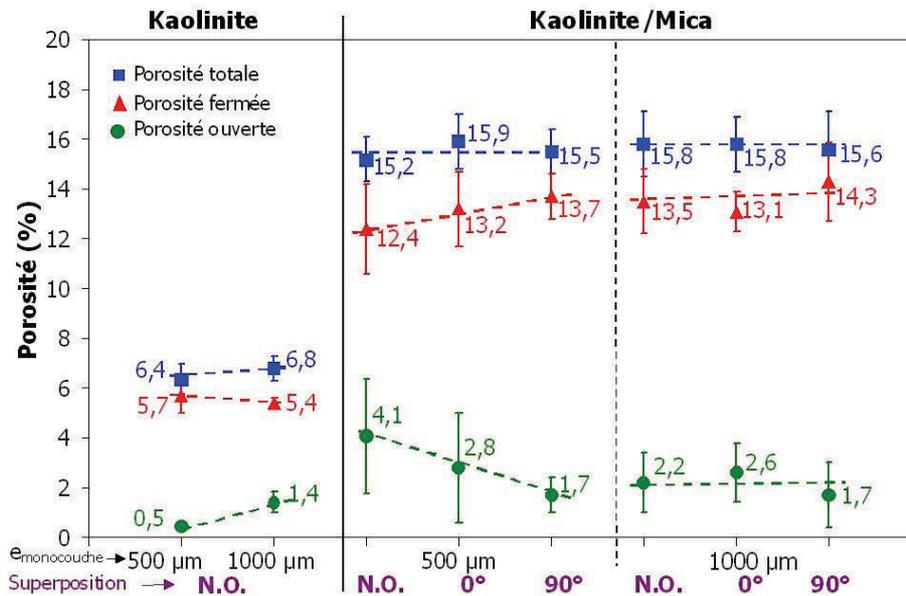


Figure II.1 : Influence de l'ajout de mica, de l'épaisseur de la monocouche et du mode de superposition sur la porosité

– Influence de l'ajout de mica

D'après la Figure II.1, l'ajout de mica favorise l'augmentation de la porosité, qui varie de 6 à 15,5%, quelle que soit l'épaisseur de la monocouche. Cet accroissement de porosité est essentiellement fermée alors que le taux de porosité ouverte reste faible.

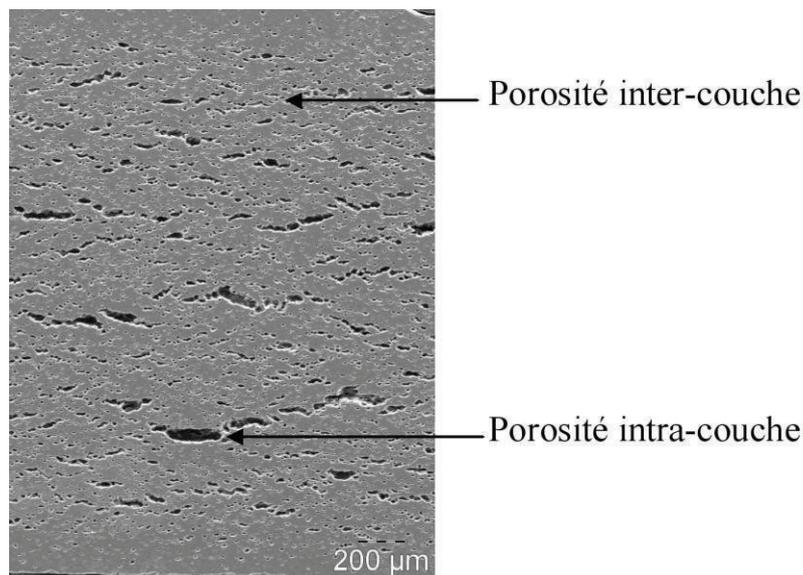


Figure II.2 : Observation MEB de la porosité inter- et intra-couche

Sur la Figure II.2 , on observe deux types de porosité bien distincts :

- une porosité inter-couche due à la présence de micro-bulles d'air emprisonnées entre les couches. Afin de vérifier cette hypothèse, un échantillon a été fritté sous vide primaire. Celui-ci présente seulement une porosité totale de 4,7 %, valeur très inférieure au 15% de la Figure II.1 ;
 - une porosité intra-couche due au mode d'empilement par thermocompression. Cette porosité de forme allongée est située au niveau de l'interface des monocouches.
- Influence de l'épaisseur de la monocouche et du mode de superposition

D'après la Figure II.1, la porosité totale n'est ni affectée par l'épaisseur, ni par le mode de superposition des monocouches. Toutefois, une augmentation du rapport porosité fermée/ouverte est observée lorsqu'on modifie le mode de superposition des monocouches : non orientée ; orientée à 0°; orientée à 90°.

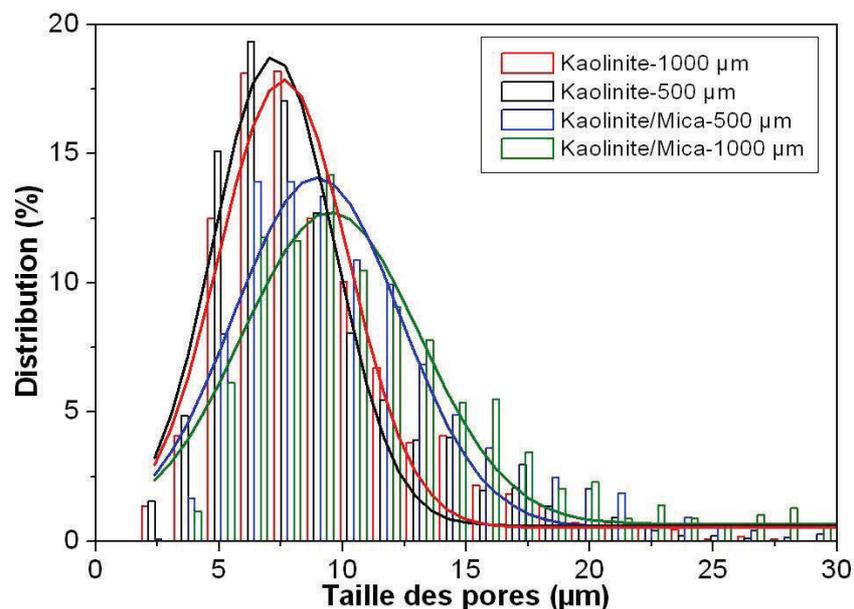


Figure II.3 : Influence de l'ajout de mica et de l'épaisseur de la monocouche sur la taille des pores

La taille des pores a aussi été caractérisée dans la direction perpendiculaire au plan de coulage. On a constaté que le procédé de coulage en bande n'induit pas de gradient de porosité. La Figure II.3 permet d'établir une relation entre la taille moyenne des pores mesurée dans le plan de coulage et à la fois l'ajout de mica et l'épaisseur de la monocouche. On voit que la taille moyenne des pores est toujours comprise entre 8,5 et 12 µm.

- Influence de l'ajout du mica

La Figure II.3 montre que les échantillons de kaolinite présentent des pores de plus petite taille que ceux de kaolinite/mica. Quelle que soit l'épaisseur de la monocouche, l'ajout

de mica induit une légère augmentation de la taille moyenne des pores et présente une distribution de taille un peu plus large (9 μm contre 7 μm pour les échantillons de kaolinite). De façon générale, la distribution des pores des différents échantillons reste étroite.

– Influence de l'épaisseur de la monocouche

Lorsque l'épaisseur de la monocouche augmente, on observe une faible augmentation de la taille des pores et une distribution légèrement plus large. Cette augmentation est moins importante que celle observée lors de l'ajout de mica.

b. Morphologie de la mullite

Les images MEB de la Figure II.4 d'échantillons frittés à 1410°C montrent que les aiguilles de mullite sont de petites tailles, comprises entre 0,5 et 6 μm de long. En comparant la microstructure des échantillons de kaolinite (Figure II.4a) et de kaolinite/mica (Figure II.4b), il apparaît que les aiguilles de plus petite taille proviennent de la transformation de la kaolinite alors que les grandes aiguilles de mullite sont associées à l'interaction entre la forme haute température de la muscovite et la métakaolinite.

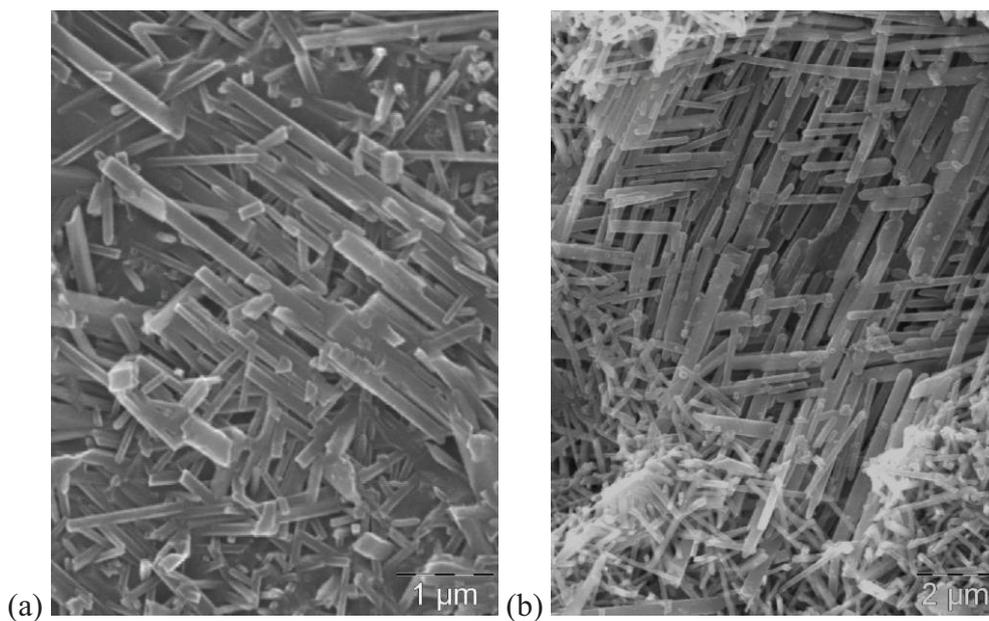


Figure II.4 : Observations MEB dans le plan des aiguilles de mullite pour les échantillons (a) de kaolinite et (b) de kaolinite/mica

La Figure II.5 présente la vue en coupe d'un échantillon de kaolinite/mica dont les couches sont superposées à 0° (Figure II.5a) et 90° (Figure II.5b) par rapport à la direction de coulée. Dans le cas de l'échantillon 0° (Figure II.5a), on observe que la mullite est orientée parallèlement à la direction de coulée. Lorsque la monocouche est superposée à 90° (Figure

II.5b), seules les extrémités des cristaux de mullite sont visibles, ce qui est caractéristique d'une orientation à 90° par rapport au plan de coulage.

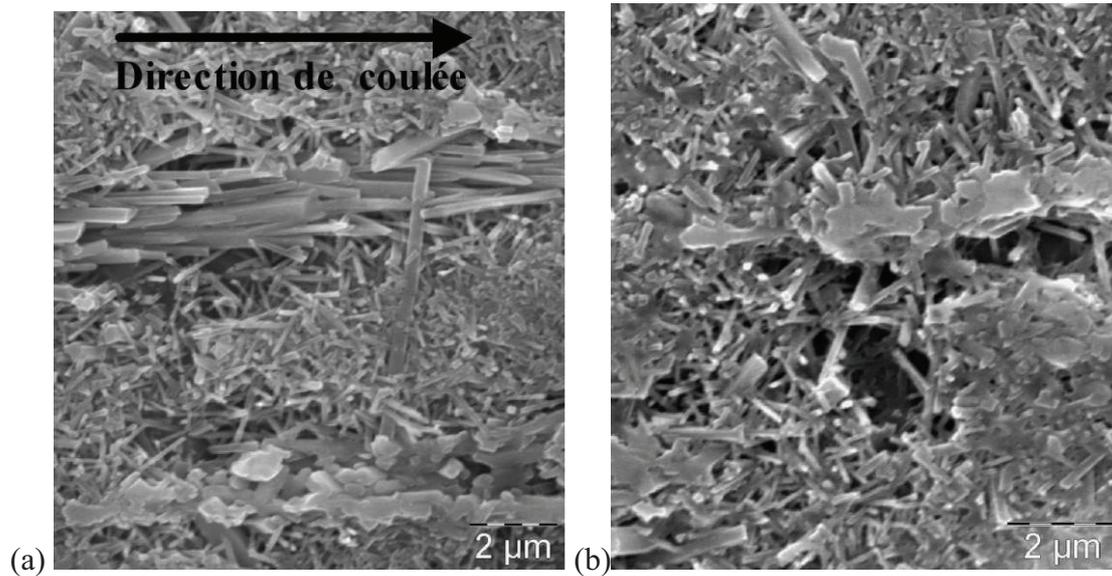


Figure II.5 : Observations MEB des aiguilles de mullite dans le plan de coulage pour les échantillons de kaolinite/mica superposés à (a) 0° et à (b) 90°

c. Analyse quantitative de la texture

La méthode d'analyse quantitative de la texture est identique à celle déjà utilisée dans le chapitre 4-II.2a. La qualité de l'affinement des diagrammes est assurée par les valeurs des facteurs d'affinement de Rietveld du Tableau II-1.

Paramètres étudiés		kaolinite/mica $\epsilon_{\text{monocouche}} = 500 \mu\text{m}$
Affinement de Rietveld	sig	1,1
	R_{exp}	14,0
	R_{w}	15,9
	R_{B}	12,6
Affinement de la fonction de distribution de l'orientation (ODF)	R_{w}	8,2
	R_{B}	8,7
Paramètres de maille (Å)	a	7,51393(4)
	b	7,65734(5)
	c	2,87178(1)

Tableau II-1 : Facteurs de reliabilité pour l'échantillon de kaolinite/mica d'épaisseur 500 µm obtenu par coulage en bande

Dans ce tableau, on voit que les critères d'affinement de la fonction de distribution de l'orientation (ODF) sont satisfaisants et que les paramètres de maille sont similaires à ceux de

la mullite ($a=7,553\text{\AA}$, $b=7,686\text{\AA}$, $c=2,8864\text{\AA}$) comme référencés dans la littérature ^{6,7}. Les paramètres de mailles ont pu être affinés de façon précise et les déviations standards sont de l'ordre de 10^{-5}\AA .

Les figures de pôles $\{001\}$, $\{020\}$ et $\{200\}$ de la Figure II.6 illustrent respectivement la distribution des axes **c**, **b** et **a** de la mullite de l'échantillon de kaolinite/mica d'épaisseur $500\ \mu\text{m}$ obtenu par coulage en bande. L'indice global de texture de l'ODF est de $1,41\ \text{m.r.d}^2$. Bien que cette valeur d'indice de texture soit modérée, elle est néanmoins significative.

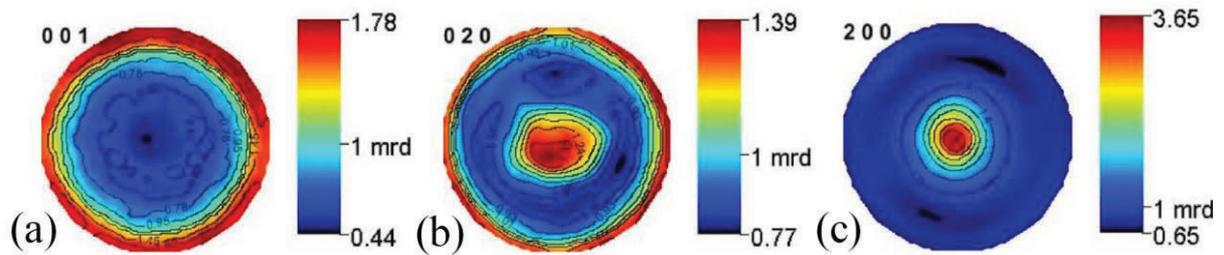


Figure II.6 : Figures de pôles (a) $\{001\}$, (b) $\{020\}$ et (c) $\{200\}$ de la mullite dans le cas de l'échantillon de kaolinite/mica d'épaisseur $500\ \mu\text{m}$ obtenu par coulage en bande

La figure de pôles $\{001\}$ (Figure II.6a) indique que les axes **c** sont essentiellement alignés parallèlement au plan de l'échantillon et donc à la direction de coulage **r**, ce qui correspond à une texture de type planaire. La densité d'orientation maximale est localisée à la périphérie de la figure de pôles et atteint $1,78\ \text{m.r.d}$. Cette valeur de densité est répartie de façon continue sur la périphérie, ce qui montre que le procédé de coulage en bande permet d'orienter la mullite uniformément au sein du matériau. D'après la valeur minimale de la figure de pôles $\{001\}$, on observe que 44% du volume de matériau n'est pas orienté dans la composante planaire.

La figure de pôles $\{020\}$ (Figure II.6b) indique une accentuation modérée de la densité au centre de la figure, ce qui est cohérent avec la texture planaire décrite à partir de la figure de pôles $\{001\}$.

La figure de pôles $\{200\}$ (Figure II.6c) montre une densité maximale au centre qui atteint $3,65\ \text{m.r.d}$, ce qui indique l'existence d'une texture de type fibre $\langle 200 \rangle$. Cette composante est majoritaire et est aussi observable par la densité d'orientation localisée à la périphérie de la figure de pôles $\{020\}$.

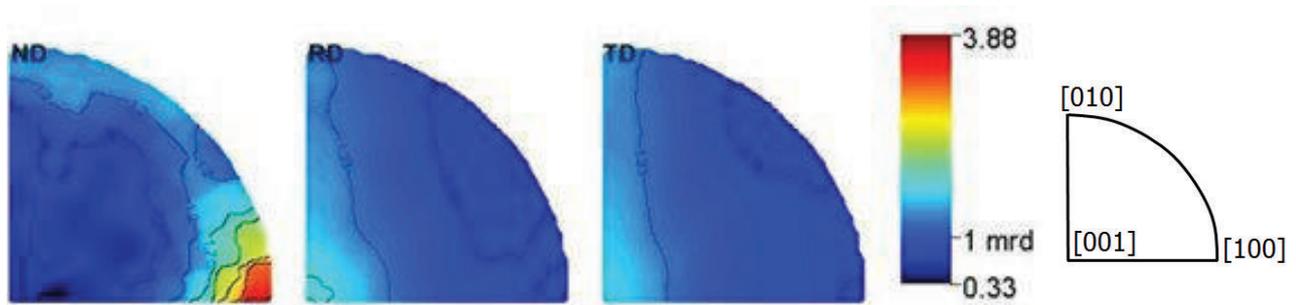


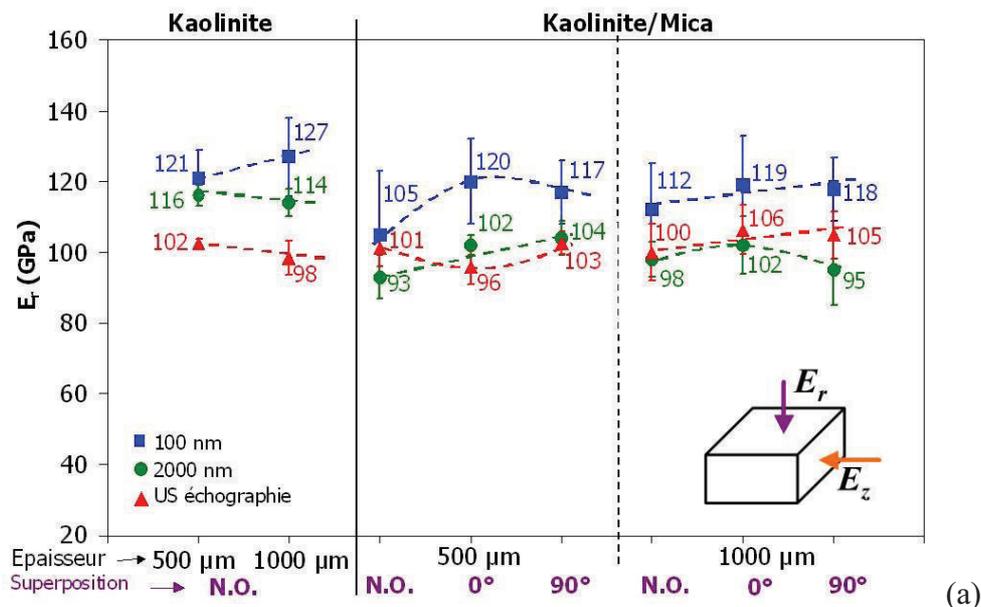
Figure II.7 : Figures de pôles inverses de l'échantillon de kaolinite/mica d'épaisseur 500 μm obtenu par coulage en bande

On retrouve les orientations sur les figures de pôles inverses (Figure II.7) recalculées à partir de la fonction ODF pour les 3 directions des matériaux coulés. Une légère accentuation est aussi observée sur les figures **RD** et **TD** respectivement dans les directions $\langle 001 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$ ce qui est caractéristique d'une texture planaire. Une accentuation de l'indice de texture est observée sur la figure de pôles **ND** (direction normale) dans la direction $\langle 200 \rangle$ ce qui est cohérent avec une texture de type fibre $\langle 200 \rangle$. Les axes **a** de la mullite sont donc parallèles au plan de coulage. La valeur minimale de l'ODF relative à ce matériau indique que presque 33% du volume de matériau correspond à des cristaux non orientés.

2. Propriétés mécaniques

a. Module d'Young

La Figure II.8 présente l'influence de l'ajout de mica, de l'épaisseur de la monocouche et du mode de superposition sur le module d'Young mesuré parallèlement (E_r) et perpendiculairement (E_z) au plan de coulage (Figure I.4).



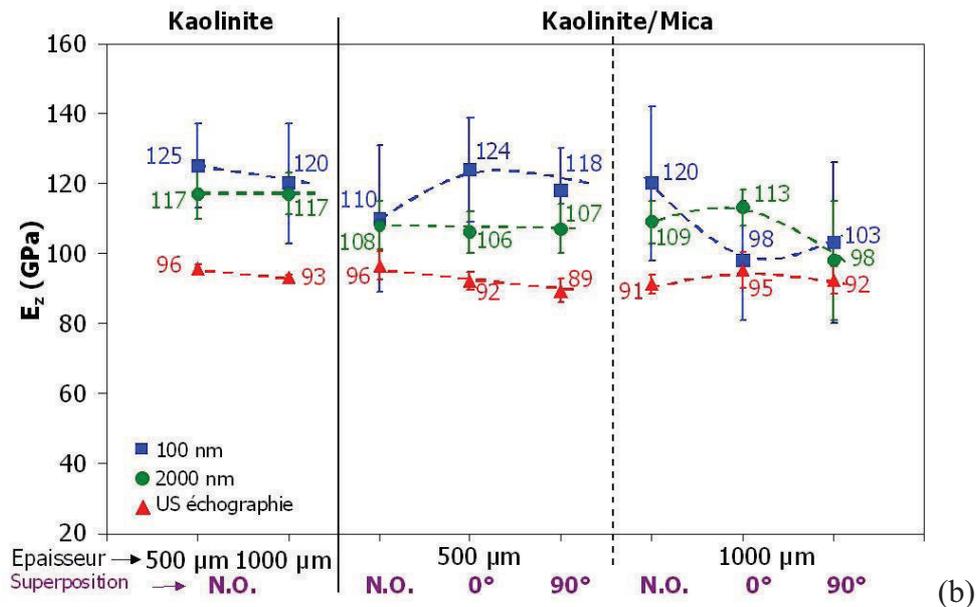


Figure II.8 : Influence de l'ajout de mica, de l'épaisseur de la monocouche et du mode de superposition sur le module d'Young (a) E_r et (b) E_z pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par mesure d'échographie ultrasonore

D'après la Figure II.8(a,b), les valeurs moyennes de E_r et E_z mesurées par nanoindentation à 2000 nm varient peu en fonction des paramètres du procédé de coulage. De façon générale, la distribution des valeurs est limitée, étant donné les faibles valeurs d'écart-type. Ceci indique une bonne homogénéité des matériaux.

– Influence de l'ajout de mica

La Figure II.8(a,b) montre que l'ajout de mica induit une diminution de la valeur de E quelle que soit la technique de mesure employée. On observe aussi des variations contradictoires de l'écart E_r-E_z puisque celui-ci est négatif dans le cas de E_{nano} aux deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et devient positif pour E_{US} . Toutefois, cet écart devient plus significatif pour les échantillons de kaolinite/mica. On en déduit que l'ajout de mica induit une diminution du module d'élasticité mais simultanément est favorable à l'accroissement du degré d'orientation de la mullite. Le rôle de template du mica est ainsi mis en évidence.

– Influence de l'épaisseur de la monocouche

Dans le cas particulier de l'indentation à 100 nm, $E_{100nm}(r)$ croît légèrement lorsque l'épaisseur de la monocouche augmente (Figure II.8a), tandis que la valeur de $E_{100nm}(z)$ décroît excepté pour l'échantillon de kaolinite/mica non orienté (Figure II.8b). Aucune tendance significative sur E_r et E_z n'est observée dans le cas d'une mesure par nanoindentation à 2000 nm ou par la mesure d'échographie ultrasonore.

– Influence du mode de superposition des monocouches

La superposition orientée des monocouches induit une augmentation de $E_{100\text{nm}}(r)$ (Figure II.8a). Néanmoins, les mesures de E_r et E_z à 2000 nm et macroscopique montrent des variations contradictoires avec l'épaisseur de la monocouche. Par ailleurs, on constate que l'écart des valeurs macroscopiques de E_r-E_z est plus élevé dans le cas d'une superposition orientée des monocouches (0° et 90°). On en déduit que les matériaux réalisés par superposition orientée des couches présentent une anisotropie plus accentuée de leurs propriétés d'élasticité.

Quel que soit le paramètre de mise en forme étudié, une contradiction est observée dans l'écart E_r-E_z puisque celui-ci est positif dans le cas des mesures de E_{US} et devient négatif dans le cas des mesures à l'échelle nanométrique E_{nano} aux deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm).

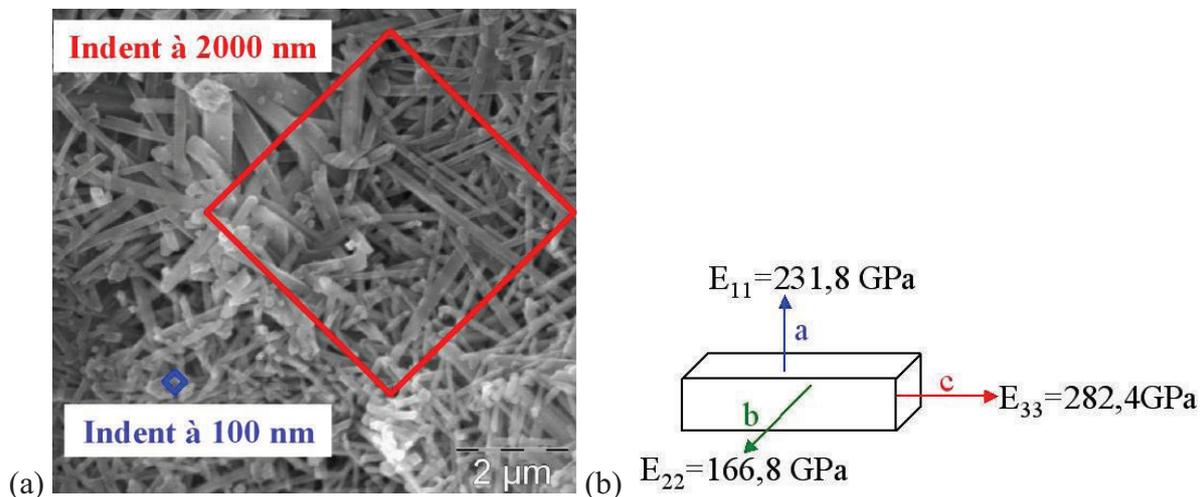


Figure II.9 : Représentation schématique (a) de la taille des empreintes à 100 nm et 2000 nm de profondeur par rapport à la taille de la mullite observée sur un échantillon de kaolinite/mica dans le plan de coulage r , (b) des composantes élastiques d'un monocristal de mullite ⁸

La première explication est l'échelle de mesure. La nanoindentation est une mesure locale (échelle nano et microscopique) alors que l'échographie ultrasonore nous donne une information à l'échelle macroscopique. Dans le cas de mesure par nanoindentation, la Figure II.9a établit une relation entre la profondeur de pénétration et la taille de l'empreinte. Les dimensions des diagonales de l'empreinte sont de l'ordre de 6 à 8 μm pour une indentation à 2000 nm et de l'ordre de 400 nm pour un indentation à 100 nm. D'après les images MEB de la Figure II.4, les cristaux de mullite provenant de la transformation de la kaolinite présentent des dimensions de 0,5 à 3 μm selon l'axe c et 0,1 à 0,2 μm selon les axes a et b . Dans le cas des cristaux provenant de la transformation du composé kaolinite-muscovite, les cristaux ne

dépassent pas 2 à 6 μm longitudinalement selon l'axe c alors que les dimensions latérales n'excèdent pas 0,2 μm selon les axes a et b .

D'après la Figure II.9a, la dimension de l'empreinte pour une profondeur de 100 nm est comparable à celle des dimensions latérales selon les axes a et b des cristaux de mullite. Dans ce cas, une large distribution des résultats du module d'Young est observée, en fonction de la zone indentée.

Lorsque la dimension de l'empreinte augmente (profondeur de 2000 nm), il devient très grand en comparaison des dimensions des monocristaux de mullite (selon les 3 axes). La mesure du module d'Young est alors une mesure relativement globale, à l'échelle de quelques microns, soit quelques dizaines de cristaux de mullite.

Dans le cas des caractérisations par échographie US, le volume de matériau concerné par la mesure est très grand en comparaison de la dimension des cristaux et les valeurs de module d'Young obtenues sont macroscopiques.

D'après la Figure II.9b, les valeurs des composantes d'élasticité d'un monocristal de mullite ⁸ diffèrent selon les axes a , b et c . On voit que la composante E_{33} suivant l'axe c est nettement plus élevée que les composantes E_{11} et E_{22} suivant les axes a et b .

Lorsqu'on réalise une indentation à l'échelle locale à 100 nm, c'est une des composantes selon a et b que l'on fait intervenir de façon préférentielle en fonction de l'orientation du cristal sollicité, alors que la composante selon c est peu sollicitée en raison de la distribution dans le volume des cristaux. Pour une indentation à 2000 nm, il y a une sollicitation préférentielle de l'une ou l'autre des composantes selon a ou b , en fonction de la distribution statistique des quelques dizaines de cristaux concernés par l'indentation.

En somme, par rapport à la technique de nanoindentation dont les valeurs locales du module d'Young peuvent être très dispersées, ce sont les mesures effectuées par échographie ultrasonore qui donnent l'information la plus pertinente sur l'anisotropie des propriétés élastiques macroscopiques du matériau et que l'on peut comparer aux mesures effectuées par QTA.

b. Contrainte à la rupture

La Figure II.10 présente l'influence de l'ajout de mica, de l'épaisseur de la monocouche et du mode de superposition sur la contrainte à la rupture mesurée par flexion biaxiale, perpendiculairement au plan de coulage.

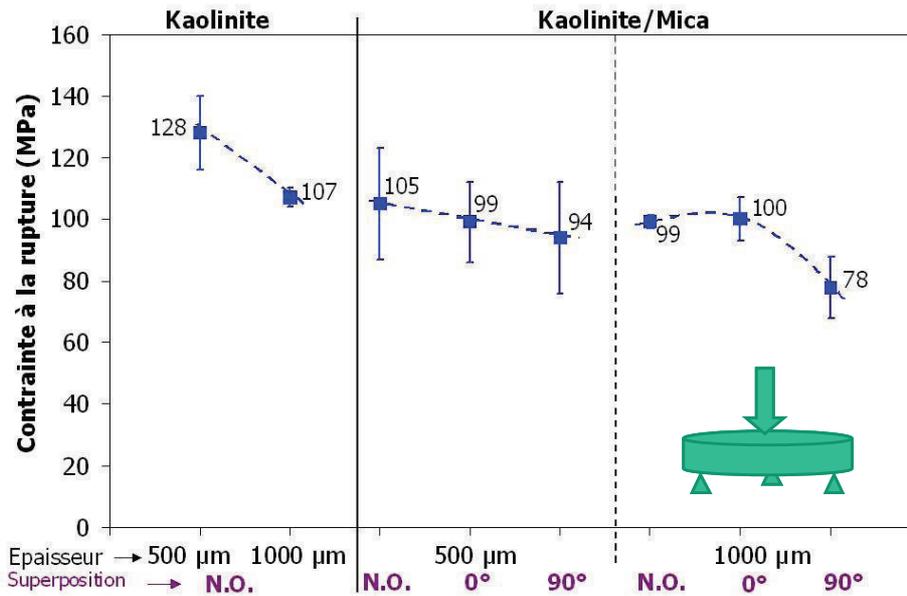


Figure II.10 : Influence de l'ajout de mica, de l'épaisseur de la monocouche et du mode de superposition sur la contrainte de rupture (σ_R) mesurée par flexion biaxiale

– Influence de l'ajout de mica

D'après la Figure II.10, l'ajout de mica favorise la diminution de la valeur de σ_R quelle que soit l'épaisseur de la monocouche. Cette décroissance peut être expliquée par le fait que l'ajout de mica induit aussi une augmentation de la porosité qui varie de 6 à 15% (Figure II.1). Par conséquent, la probabilité de trouver un défaut critique dans le volume augmente ce qui favorise la diminution de σ_R .

– Influence de l'épaisseur de la monocouche

Lorsque l'épaisseur de la monocouche augmente, la contrainte à la rupture décroît excepté dans le cas d'un mode de superposition à 0°. Cette décroissance est peut-être liée au fait que le nombre d'interfaces est divisé par deux lorsque l'épaisseur augmente de 500 à 1000 μm. De façon générale, la propagation d'une fissure dans un matériau homogène se fait suivant une direction perpendiculaire à la sollicitation. Dans les matériaux multicouches, les fissures sont déviées aux interfaces⁹, et dans les matériaux élaborés ici, dans la porosité intra-couche (Figure II.2).

– Influence du mode de superposition des monocouches

Par rapport aux échantillons superposés aléatoirement, les échantillons superposés à 0° et 90° présentent des valeurs de σ_R légèrement plus faibles, excepté pour l'échantillon superposé à 90° et pour une épaisseur de 1000 μm. Dans ce cas, la contrainte à la rupture diminue fortement.

Afin d'établir une relation entre la porosité et la contrainte à la rupture, 3 modèles de régression issus de résultats expérimentaux ont été comparés :

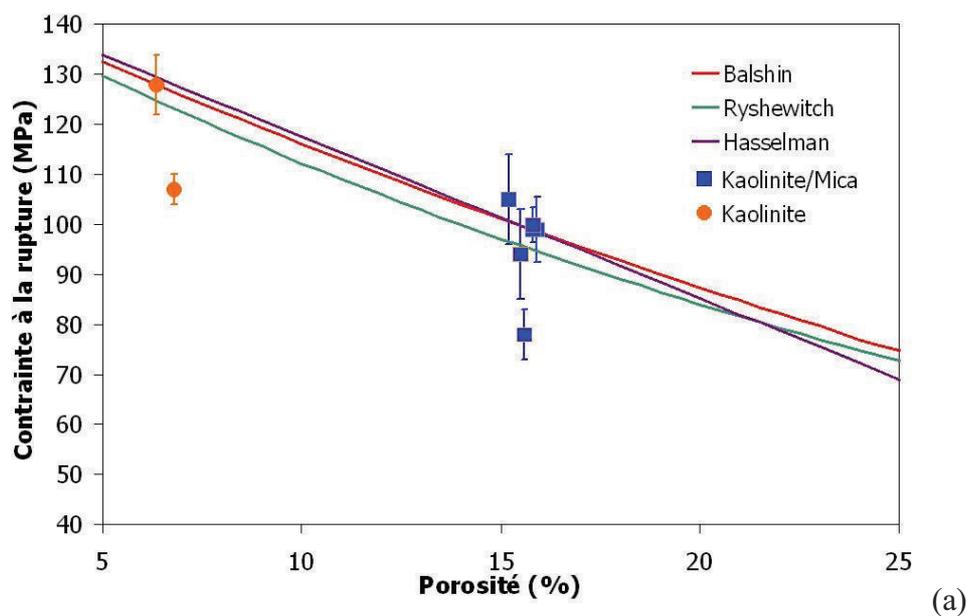
$$\text{Equation de Balshin}^{10} : \sigma = \sigma_{p_0} (1 - P)^{k_B} \quad (\text{Eq. II-1})$$

$$\text{Equation de Ryshkewitch}^{11} : \sigma = \sigma_{p_0} e^{-k_R P} \quad (\text{Eq. II-2})$$

$$\text{Equation de Hasselman}^{12} : \sigma = \sigma_{p_0} - k_H P \quad (\text{Eq. II-3})$$

où σ est la contrainte à la rupture, σ_{p_0} la contrainte à la rupture du matériau exempt de porosité, P le taux de porosité et k_B , k_R , k_H des paramètres empiriques d'ajustement. σ_{p_0} est une valeur constante pour un matériau donné.

On considère ici que ~80% de l'alumine présente dans les matières premières initiales se retrouve dans la phase de mullite. Par conséquent, la quantité de mullite est de ~48 % pour les échantillons de kaolinite/mica. La contrainte à la rupture de la mullite dense est de l'ordre de 200 MPa¹³ tandis que celle de la phase amorphe considérée comme équivalente à un verre de silice pur¹⁴ est plutôt proche de 110 MPa. Par conséquent, si on applique une loi de mélange en première approximation, la contrainte σ_{p_0} des matériaux kaolinite/mica est d'environ 150 MPa. A partir des données expérimentales des échantillons de kaolinite/mica obtenus par coulage, les paramètres k ont ainsi pu être calculés à $k_{\text{Balshin}} = 2,42$; $k_{\text{Ryshkewitch}} = 2,89$ et $k_{\text{Hasselman}} = 323$. La Figure II.11a présente le tracé des 3 modèles dans l'intervalle de porosité totale compris entre 5 et 25 %vol.



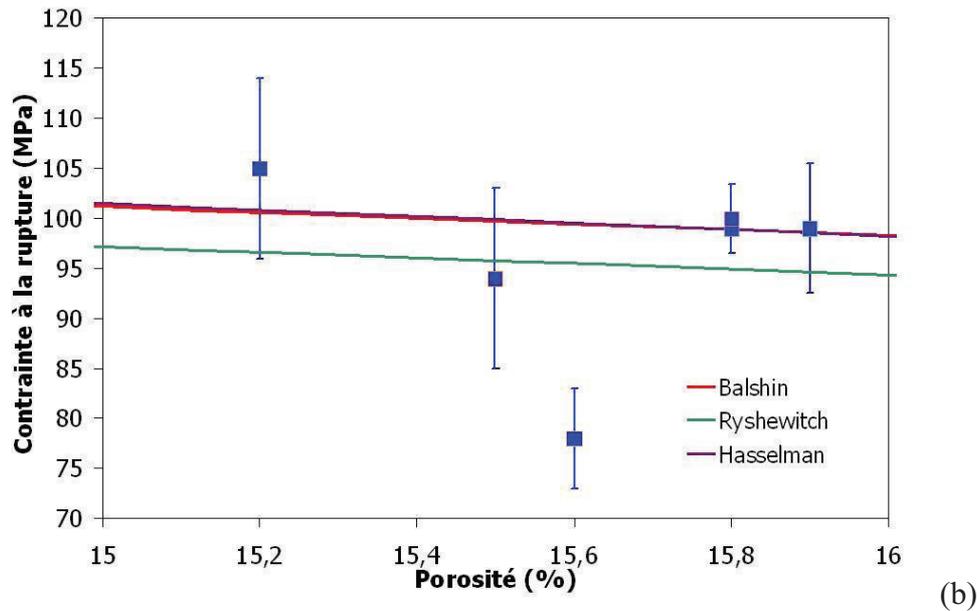


Figure II.11 : Relation entre la contrainte à la rupture et le taux de porosité compris (a) entre 5 et 25% et (b) entre 15 et 16%

D'après la Figure II.11a, et dans le cas des échantillons de kaolinite/mica, jusqu'à approximativement 15% de porosité, le modèle de Hasselman présente les valeurs de σ_R les plus élevées, et ces valeurs diminuent avec la porosité. Au dessus de 15% de porosité, c'est le modèle de Balshin qui présente les valeurs de σ_R les plus élevées. De façon générale, les points expérimentaux se situent dans l'intervalle des modèles (Figure II.11b), excepté pour une porosité égale à 15,6%. Les échantillons de kaolinite/mica ont une résistance à la rupture inférieure à celle des échantillons de kaolinite. La diminution de la résistance à la rupture est en partie liée à l'augmentation de la porosité qui varie de 6 à 15,5%vol. La dimension des pores a aussi une influence puisque dans le cas des matériaux de kaolinite/mica, les pores sont plus grands (présence notamment de pores intra-couches).

On en déduit que la réalisation de matériaux de kaolinite/mica à faible porosité (<5%vol) permettrait d'atteindre une résistance à la rupture supérieure (environ 130 MPa) comme le montre l'extrapolation des modèles (Figure II.11a).

3. Discussion

a. Propriétés d'élasticité à l'échelle macroscopique

Le rôle de la porosité doit être étudié puisqu'une augmentation de la porosité conduit à une diminution de la contrainte à la rupture et du module d'Young. Le paragraphe précédent a montré qu'il existe une relation entre la porosité et la contrainte à la rupture. Il est aussi possible de calculer un module élastique exempt de porosité E_0 ¹⁵, comme cela a été établi dans le chapitre 4-III.2c.

Les valeurs de $E_0(r)$ et $E_0(z)$ sont reportées dans la Figure II.12. On observe que l'ajout de mica augmente très sensiblement la valeur de E_0 . L'écart entre $E_0(r)$ et $E_0(z)$ est quasiment constant (~ 7 GPa) excepté pour l'échantillon de kaolinite/mica d'épaisseur 1000 μm pour lequel l'anisotropie élastique est plus accentuée (13 GPa).

L'influence de l'épaisseur de la monocouche peut être aussi observée. Quel que soit le type d'échantillon (présence de mica et mode de superposition), l'augmentation de l'épaisseur de la monocouche modifie légèrement la valeur de $E_0(r)$ et $E_0(z)$, excepté pour l'échantillon de kaolinite/mica superposé à 0° , pour lequel on observe une augmentation de $E_0(r)$.

L'influence du mode de superposition des monocouches est d'abord mise en évidence dans le cas d'une épaisseur de 1000 μm . Les échantillons superposés de façon aléatoire présentent des valeurs de $E_0(r)$ et $E_0(z)$ plus élevées. Pour une épaisseur de 500 μm , une petite diminution de $E_0(z)$ est observée par rapport à ce qui est obtenu avec un échantillon superposé aléatoirement. Toutefois, quelle que soit l'épaisseur de la monocouche, l'anisotropie d'élasticité est plus accentuée lorsque les échantillons présentent une superposition orientée (0° et 90°).

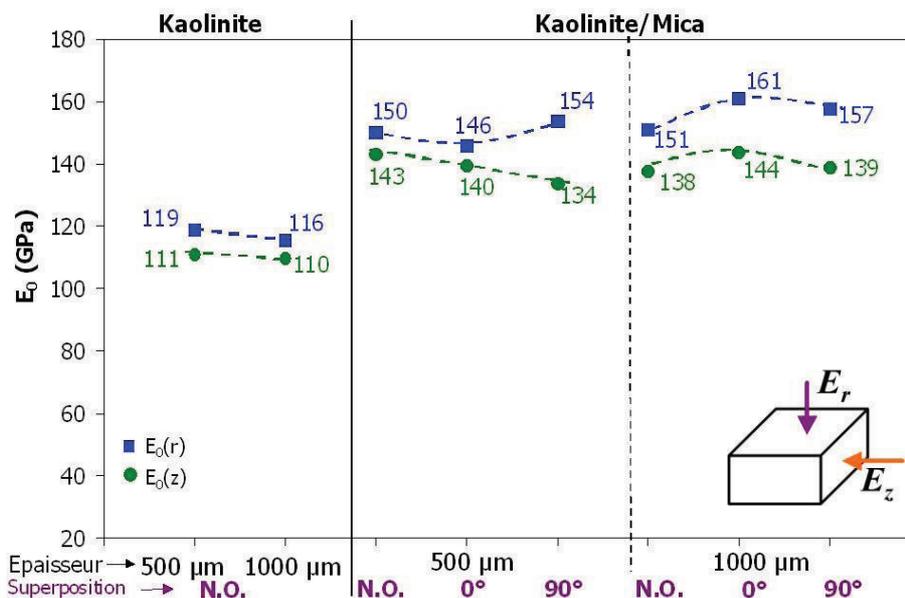


Figure II.12 : Influence de l'ajout de mica, de l'épaisseur de la monocouche et du mode de superposition sur le module d'Young E_0 calculé à partir des mesures d'échographie US

A partir de ces valeurs E_0 , il est possible de calculer un facteur d'orientation de la mullite $\cos^2 \alpha$ ¹⁶, comme cela a été démontré dans le chapitre 4-III.2c. On considère que le module d'Young global E_{comp} doit correspondre à la valeur de E_0 .

La Figure II.13 montre l'influence de l'ajout de mica, de l'épaisseur de la monocouche et du mode de superposition sur le module d'Young calculé E_0 et sur la valeur de $\cos^2\alpha$ nécessaire pour que E_{comp} soit égal à $E_0(r)$ ou à $E_0(z)$.

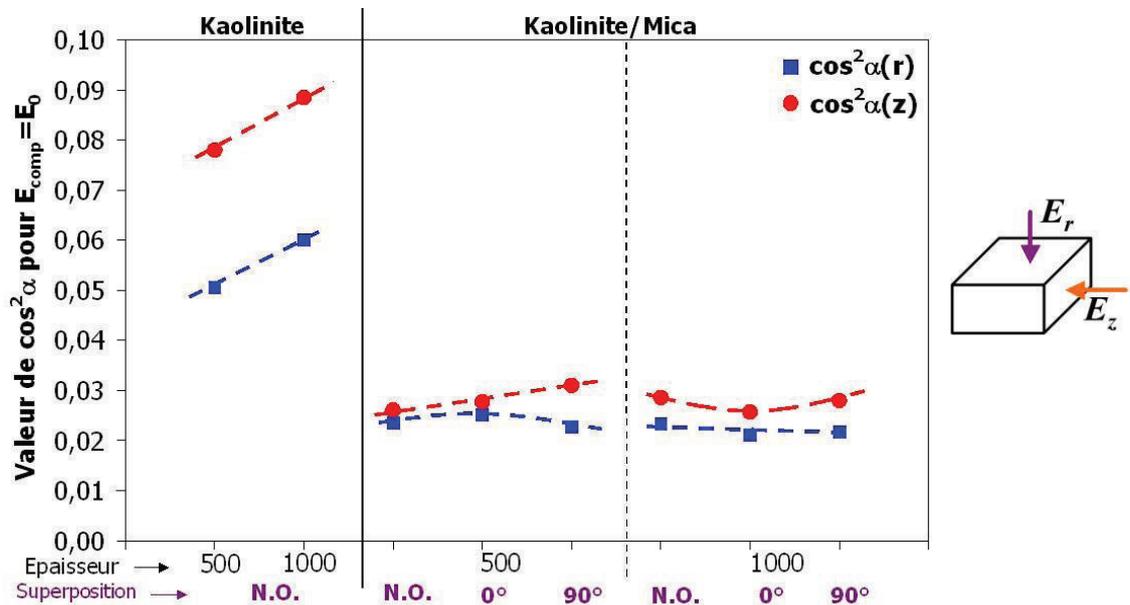


Figure II.13 : Influence de l'ajout de mica, de l'épaisseur de la monocouche et du mode de superposition sur la valeur de $\cos^2\alpha$ selon les axes r et z

D'après la Figure II.13, quels que soient les paramètres, les valeurs de $\cos^2\alpha$ sont très inférieures à 0,33 (0,33 étant la valeur caractéristique du cas où il n'y a pas du tout d'orientation des particules) ce qui montre que les aiguilles de mullite sont majoritairement orientées. D'autre part, les échantillons de kaolinite/mica ayant des valeurs de $\cos^2\alpha$ plus proches de 0 que celles des échantillons de kaolinite, indiquent que l'ajout de mica favorise l'orientation des cristaux de mullite. On observe aussi que dans le cas des échantillons de kaolinite, l'écart $\cos^2\alpha(r) - \cos^2\alpha(z)$ est relativement élevé et reste constant avec l'augmentation de l'épaisseur de la monocouche, alors que dans le cas des échantillons de kaolinite/mica, cet écart est plus faible.

b. Propriétés d'élasticité à l'échelle microscopique

L'élasticité est un paramètre clé pour l'interprétation des relations entre la structure et les propriétés. Dans le cas des matériaux microstructurés, l'anisotropie élastique reflète directement l'anisotropie globale du système.

La Figure II.14 montre la distribution des valeurs de module d'Young mesurées par nanoindentation aux profondeurs de 100 nm (Figure II.14a) et de 2000 nm (Figure II.14b)

pour les matériaux de kaolinite/mica. Approximativement, 400 valeurs ont été considérées. D'après la Figure II.14, il apparaît deux distributions distinctes aux deux profondeurs de pénétration. La première distribution est centrée sur 84 GPa et 69 GPa dans le cas des profondeurs de 100 nm et 2000 nm. La seconde distribution est centrée sur 117 GPa et 105 GPa pour les profondeurs respectivement de 100 nm et 2000 nm (Figure II.14a et b).

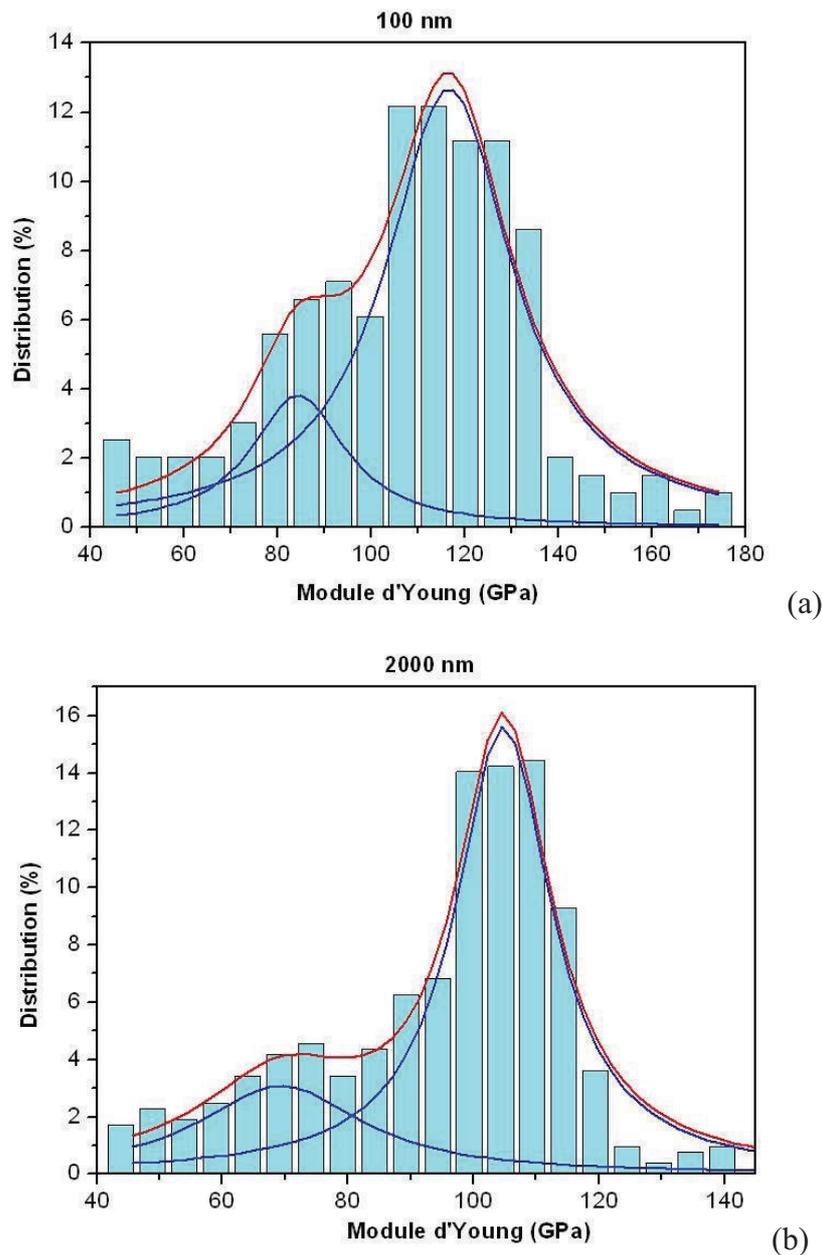


Figure II.14 : Distribution des empreintes réalisés par nanoindentation à une profondeur de (a) 100 nm et (b) 2000 nm (affinement par une fonction lorentzienne)

La première distribution correspondrait donc à la réponse de la phase vitreuse en accord avec les données de la littérature qui fait état de valeurs proches de 69 GPa pour le module d'Young d'une phase vitreuse¹⁷ à base de silice¹⁸. En revanche, la valeur de E déterminée pour le centre de la deuxième distribution est inférieure à celle que l'on peut trouver dans la

littérature puisque pour la mullite, E est compris entre 140 et 230 GPa¹⁹ en fonction de la méthode de mesure, de la température de frittage ainsi que de la morphologie de la mullite.

La Figure II.15 montre la variation du module d'Young de deux mullites polycristallines existantes avec la température.

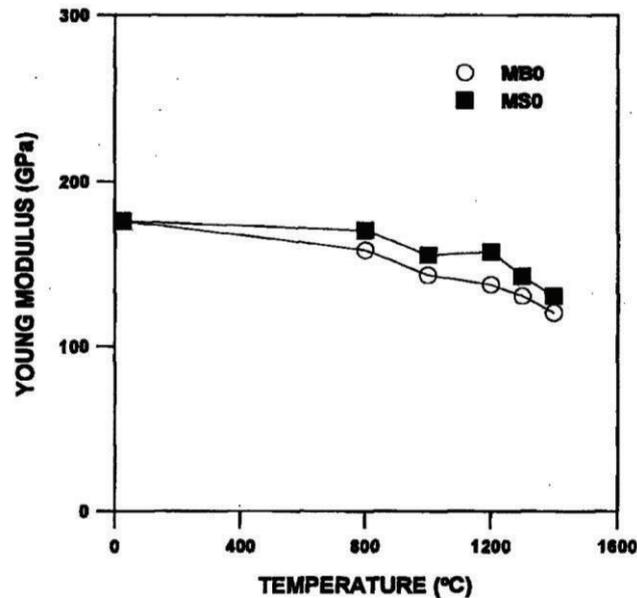


Figure II.15 : Evolution du module d'Young de 2 matériaux de mullite en fonction de la température²⁰. Le module d'Young est mesuré à partir de données de flexion 4 points.

A température ambiante, l'auteur obtient une valeur qui est de 175 GPa²⁰ par flexion quatre points, et d'autres auteurs ont obtenu par indentation Vickers 144 GPa²¹, alors que le module d'Young de la mullite monocristalline dense calculé à partir des constantes élastiques vaut 224,7 GPa^{22,23} (Voir Annexe 2).

Les valeurs moyennes de E de la mullite sont statistiquement plus faibles que prévu même si on atteint dans certaines zones des valeurs maximales proches de 180 GPa (Figure II.14a). Cela est dû à la taille de la diagonale de l'empreinte, qui atteint pour une profondeur de pénétration de 2000 nm, 6 à 8 μm , ce qui est comparable à la taille des cristaux de mullite (3 à 6 μm). A une profondeur de 100 nm, même si la taille de la diagonale de l'empreinte est suffisamment faible (de l'ordre de 400 nm) pour s'affranchir de l'effet des pores et que la probabilité de caractériser de la mullite pure est plus importante (élargissement de la distribution des valeurs de E), il semblerait que l'on perçoive presque systématiquement la réponse de phase amorphe dans la mesure du module d'Young.

c. Organisation de la microstructure

Les transformations microstructurales des matériaux silicatés conduisent souvent à la formation de microstructures de type micro-composite de mullite dans une phase peu organisée structurellement. Les paramètres les plus influents qui gouvernent la formation de ces microstructures sont le type de minéraux phyllosilicatés (kaolinite et muscovite dans cette étude), la nature de leurs transformations thermiques et le type d'interactions mutuelles entre les différentes phases. Dès lors que l'on cherche à organiser les microstructures, il a été montré que les paramètres essentiels sont les suivants :

- l'alternance de couches de kaolinite et de muscovite, dont l'épaisseur n'excède pas 100 μm environ;
- l'orientation des couches par un procédé de mise en forme adapté ;
- le traitement thermique favorisant la croissance de la mullite.

L'étude de ces paramètres a montré qu'il est possible de contrôler à la fois la nature des transformations thermiques et structurales des minéraux kaolinite et muscovite ainsi que leurs interactions mutuelles pour favoriser la croissance orientée de la mullite pendant le frittage. Dans le cas de la kaolinite, sa composition stœchiométrique est en faveur de la formation de la mullite. Ses transformations structurales ont fait l'objet de nombreuses études déjà publiées ^{24, 25,26}, qui mettent en évidence à la fois la complexité des mécanismes et la cinétique limitée de la croissance des cristaux.

Pour la muscovite, la nature très particulière de ses transformations avec la température a nécessité des études complémentaires ^{27,28,29} et notamment lors du travail de thèse de F. Gridi ³⁰. Ces travaux ont été réalisés avec des échantillons multicouches constitués d'empilements de feuillets de muscovite de grandes dimensions et de 50 μm d'épaisseur, alternés avec des couches de kaolin de 50 μm d'épaisseur. La microstructure de ce type de matériau a été observée par MEB-FEG et la Figure II.16 montre des vues suivant leur section.

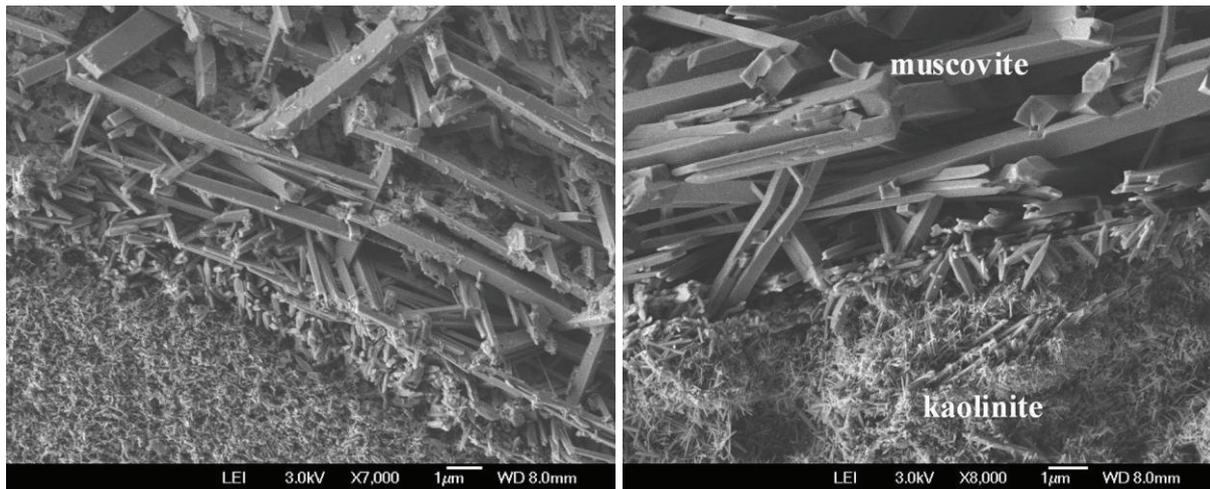


Figure II.16.: Observations MEB-FEG de la section d'un matériau fritté à 1400°C, à l'interface entre 2 couches de muscovite et de kaolinite

La Figure II.16 montre clairement que la mullite obtenue dans la zone de la kaolinite est de petite taille ($\sim 1-2 \mu\text{m}$), alors que dans la zone de la muscovite, la taille de la mullite est beaucoup plus grande ($5-15 \mu\text{m}$). Dans cette zone, on observe aussi une orientation préférentielle des cristaux de mullite dans le plan des interfaces entre couches de kaolinite et de muscovite.

L'orientation préférentielle peut s'expliquer par l'existence d'une organisation structurale résiduelle de la forme haute température de la muscovite. Cela a été étudié par l'analyse structurale de muscovite traitée thermiquement jusqu'à 1095°C . Les affinements des diagrammes de diffraction des rayons X et de neutrons de ces échantillons ont montré que la muscovite conserve une organisation structurale bidimensionnelle, malgré l'existence de modifications locales. En particulier, dans les couches alumineuses, la présence d'unités structurales alumineuses Al-O_r^n ($n=5-6$) alignées dans les directions $[010]$, $[310]$ et $[\bar{3}10]$ de la muscovite initiale a été identifiée. Elles forment les assemblages élémentaires décrits sur la Figure II.17.

L'observation par microscopie de la croissance de la mullite à l'interface d'un dépôt de kaolinite sur des disques fins de muscovite préalablement orientés dans le plan a , b montre que la nucléation et la croissance de la mullite se font suivant les directions préférentielles citées ci-dessus. Les axes c des cristaux de mullite sont parallèles au plan des feuillets de la muscovite et parallèles aux alignements des assemblages d'unités structurales de la couche alumineuse (Figure II.17), comme le montre la photo MEB de la Figure II.18.

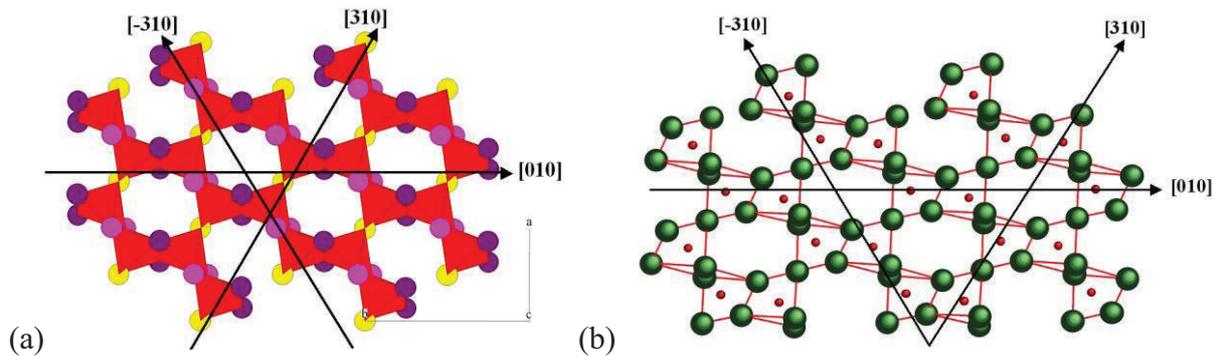


Figure II.17 : Projection (001) de la couche alumineuse de la muscovite après traitement à 980°C (a) et 1095°C (b)

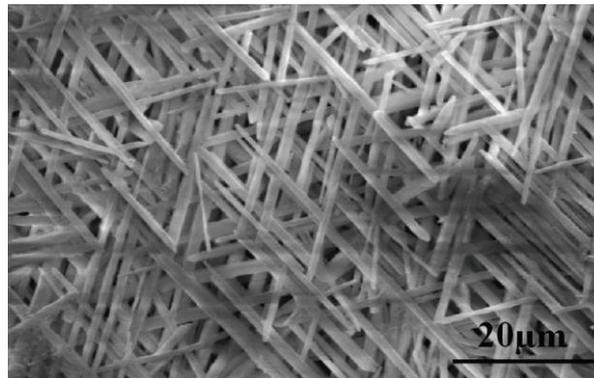


Figure II.18 : Image MEB illustrant l'orientation préférentielle des cristaux de mullite à l'interface d'un dépôt muscovite-kaolinite fritté à 1275°C

De façon similaire, la Figure II.19 illustre une projection (001) des couches tétraédriques de la muscovite à 980°C et 1095°C. La forme hexagonale quasi-idéale des assemblages de tétraèdres dans le plan des feuillets est maintenue jusqu'à 980°C, bien qu'à plus haute température, on observe la déformation de ces assemblages. Les unités tétraédriques restent liées deux à deux par leur sommet en suivant les orientations préférentielles $[010]$, $[310]$ et $[\bar{3}10]$ de la muscovite initiale.

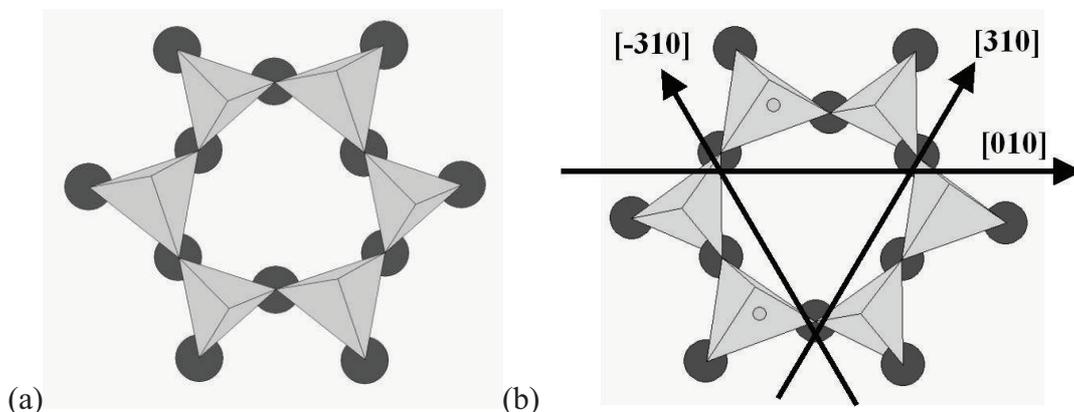


Figure II.19 : Projection (001) de la couche tétraédrique de la muscovite après traitement à 980°C (a) et 1095°C (b)

Ces résultats indiquent clairement le rôle de la forme haute température de la muscovite et notamment des alignements préférentiels des unités tétraédriques et octaédriques. Ceux-ci sont à l'origine du processus de recristallisation orientée de la mullite à l'interface de la muscovite et de la kaolinite. Ce processus d'ordre structural est associé à un effet lié à la différence de stœchiométrie entre la muscovite et la kaolinite. Si la stœchiométrie de la muscovite n'est pas en faveur de la recristallisation de la mullite, la proximité de la couche de kaolinite permet l'enrichissement local en alumine nécessaire au processus de recristallisation.

III. Comparaison des propriétés des matériaux mis en forme par coulage en bande et par centrifugation

L'objectif de ce paragraphe est de comparer les propriétés mécaniques, ainsi que les caractéristiques microstructurales des matériaux obtenus par coulage en bande et par centrifugation. Pour effectuer cette comparaison, 4 échantillons de kaolinite et de kaolinite/mica (10%massique) ont été sélectionnés afin de déterminer l'influence du procédé d'élaboration. Chaque échantillon a été fritté à 1410°C avec des vitesses de montée et de descente de 5°C/min. Les paramètres des procédés associés aux différents échantillons sont :

- Echantillon coulé d'épaisseur 500 µm et avec une superposition aléatoire des bandes ;
- Echantillon centrifugé avec une hauteur de suspension $h_0 = 11,2$ mm.

1. Microstructure des matériaux frittés

a. Porosité

La porosité des différents échantillons est reportée dans la Figure III.1. Des variations contradictoires sont observées. Dans le cas des échantillons de kaolinite, la porosité totale augmente de 6,4 à 14,5% pour les échantillons obtenus par coulage et par centrifugation, alors qu'elle décroît de 15,2 à 10,7% pour les échantillons de kaolinite/mica. Toutefois, quel que soit le procédé utilisé, la porosité totale est essentiellement fermée.

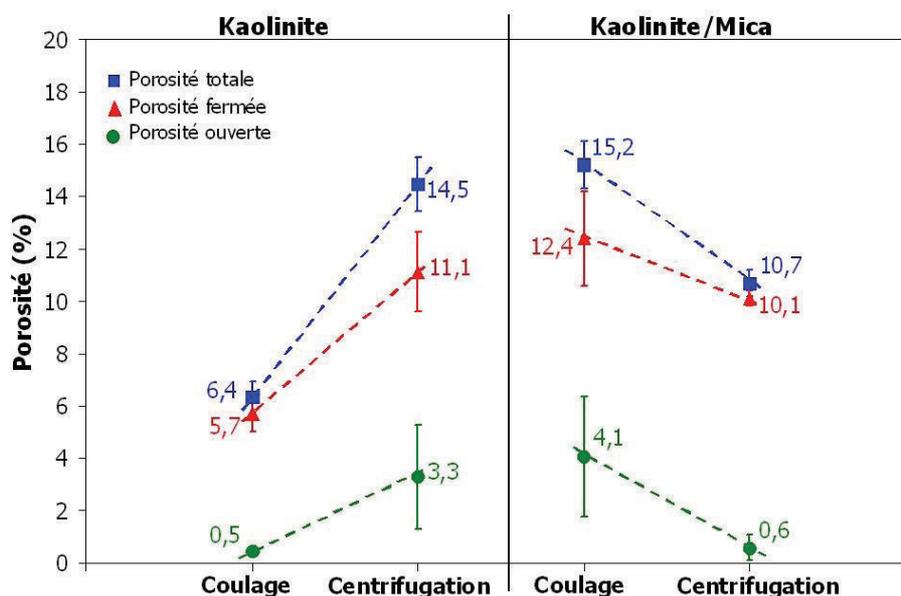


Figure III.1 : Influence du procédé d'élaboration sur la porosité

La Figure III.2 présente la distribution de la taille des pores en fonction du procédé d'élaboration et de l'ajout de mica. Les courbes d'ajustement Gaussien des échantillons obtenus par coulage ont des valeurs moyennes plus faibles que les moyennes obtenues pour les échantillons centrifugés. La taille moyenne des pores des échantillons de kaolinite est de

8,7 et 13,8 μm respectivement pour les échantillons obtenus par coulage et par centrifugation et de 10,8 et 14,9 μm pour les échantillons de kaolinite/mica. La technique de coulage en bande permet d'obtenir des pores de plus petites tailles avec une distribution plus resserrée. La distribution est de 7,2 μm et 8,9 μm respectivement pour l'échantillon de kaolinite et l'échantillon de kaolinite/mica. Dans le cas de la centrifugation, le procédé favorise la formation d'un gradient de porosité et la distribution est plus large puisqu'elle est de 11,7 μm et 11,0 μm pour respectivement l'échantillon de kaolinite et de kaolinite/mica.

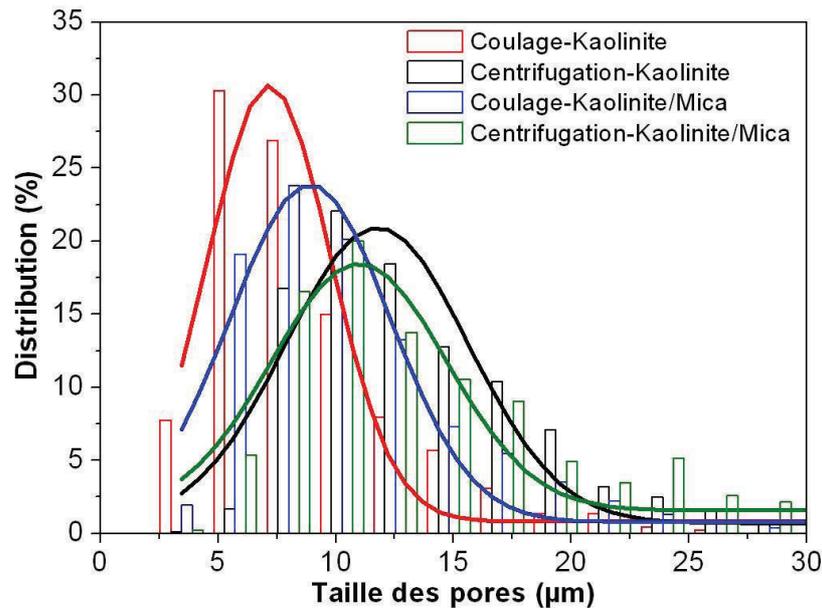


Figure III.2 : Influence du procédé d'élaboration sur la taille des pores (affinement Gaussien)

b. Morphologie de la mullite

La Figure III.3 montre la morphologie des aiguilles de mullite pour les échantillons de kaolinite/mica obtenus par coulage en bande (Figure III.3a) et par centrifugation (Figure III.3b). Il apparaît que le procédé de coulage en bande induit une diminution de la taille moyenne des aiguilles de mullite, bien que celles-ci soient déjà de petite taille dans les échantillons centrifugés (entre 0,5 et 6 μm de long). Toutefois, les images MEB ne permettent pas de comparer le degré d'orientation préférentielle de la mullite, ce qui justifie l'utilisation de la méthode QTA. Toutefois, à cette échelle et sur ces images MEB, le procédé de coulage en bande semble produire une microstructure plus « organisée ».

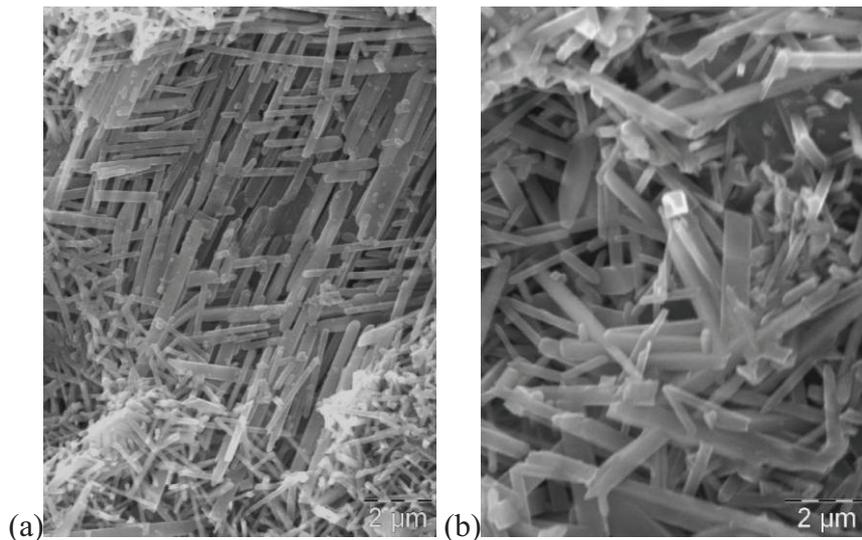


Figure III.3 : Observations MEB des échantillons de kaolinite/mica obtenus (a) par coulage en bande et (b) par centrifugation

c. Analyse quantitative de la texture

La configuration des matériaux pendant le procédé de coulage en bande et de centrifugation est décrite dans la Figure III.4.

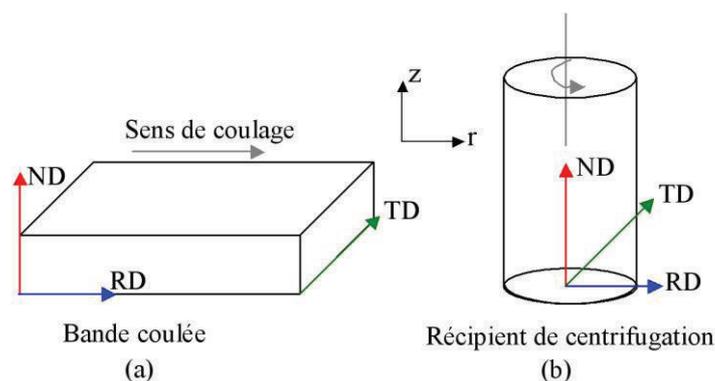


Figure III.4 : Représentation schématique des différents repères utilisés au niveau (a) de la bande coulée et (b) du récipient de centrifugation

Les notations utilisées sont celles des figures de pôles inverses, où **ND** représente la direction normale, **RD** la direction radiale et **TD** la direction transverse de l'échantillon. Ces directions particulières dépendent du procédé d'élaboration comme le montre la Figure III.4(a,b). On constate que pour les deux procédés, les axes **z** et **r** sont respectivement parallèles aux directions **ND** et **RD**. **ND** est parallèle à la normale au plan du disque.

Etant donné que l'ajout de mica, comme template, favorise l'orientation de la mullite, deux échantillons similaires de kaolinite/mica obtenus par coulage et par centrifugation ont été caractérisés. Dans ce cas (Voir chapitre 4-IV.1a), la phase amorphe est assimilée à un composé silico-aluminate alcalin. La qualité de l'affinement des diagrammes de diffraction X est déterminée d'après la valeur des facteurs de reliabilité (Tableau III-1). Ces facteurs sont

satisfaisants à la fois en ce qui concerne l'affinement de Rietveld et celui de l'ODF. D'autre part, ces valeurs sont relativement similaires quel que soit le procédé d'élaboration employé. Les paramètres de mailles ont également pu ainsi être affinés avec des déviations standards typiques de quelques 10^{-5}\AA .

Procédé d'élaboration		Coulage en bande	Centrifugation
Affinement de Rietveld	sig	1,14	1,07
	R_{exp}	14,0	14,7
	R_w	15,9	15,8
	R_B	12,6	12,5
Affinement de la fonction de distribution de l'orientation (ODF)	R_w	8,2	10,0
	R_B	8,7	11,0
Paramètres de maille (\AA)	a	7,51393(4)	7,5203(1)
	b	7,65734(5)	7,6630(1)
	c	2,87178(1)	2,87420(4)

Tableau III-1 : Facteurs de reliabilité pour les échantillons de kaolinite/mica obtenus par coulage en bande et par centrifugation

Dans le cas de l'échantillon obtenu par coulage en bande (Figure III.5), décrit dans le chapitre 5-II.1c, il a été montré que les axes **c** sont alignés parallèlement au plan de l'échantillon et donc à la direction de coulage **r** avec seulement 44% du volume de l'échantillon qui n'est pas orienté dans cette composante. Simultanément à cette composante, une autre composante de type fibre est observée en $\langle 200 \rangle$.

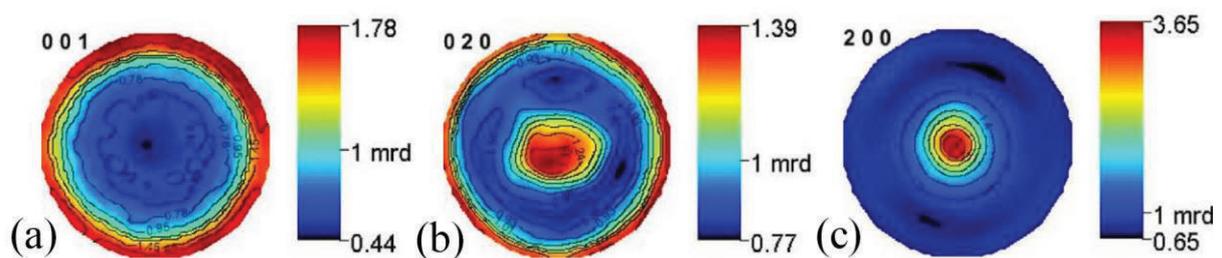


Figure III.5 : Figures de pôles (a) $\{001\}$, (b) $\{020\}$ et (c) $\{200\}$ de la mullite de l'échantillon de kaolinite/mica obtenu par coulage en bande

La Figure III.6 montre les figures de pôles de l'échantillon de kaolinite/mica obtenu par centrifugation, préalablement décrites dans le chapitre 4-IV.1a. Il a été démontré que les axes **c** de la mullite sont principalement alignés parallèlement à la direction de centrifugation **r** et que seulement 25% du volume n'est pas dans une composante planaire. Néanmoins, la composante majoritaire correspond aux directions $\langle 010 \rangle$ parallèles à **r**.

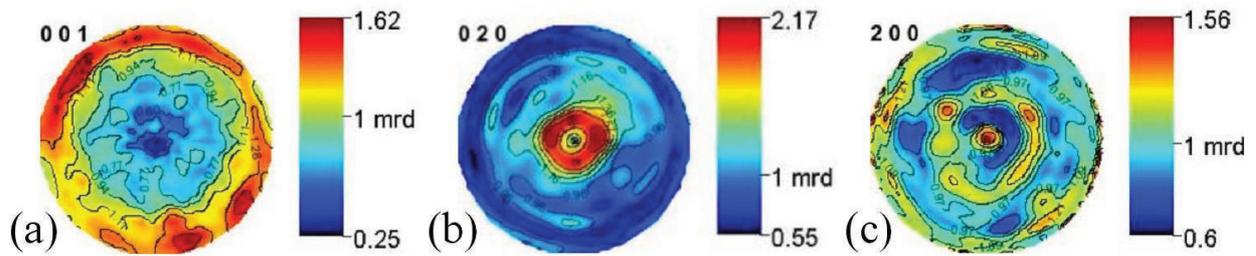
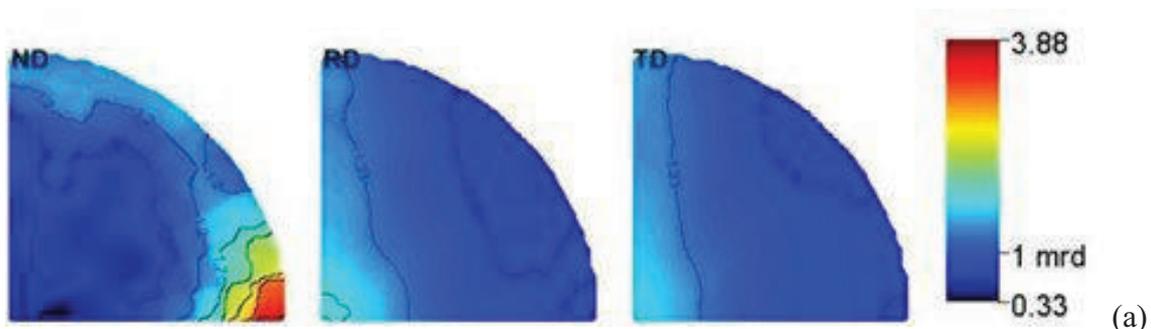


Figure III.6 : Figures de pôles (a) $\{001\}$, (b) $\{020\}$ et (c) $\{200\}$ de la mullite de l'échantillon de kaolinite/mica obtenu par centrifugation

Les indices de texture de l'ODF sont respectivement de $1,41 \text{ m.r.d}^2$ et $1,77 \text{ m.r.d}^2$ pour les échantillons coulés et centrifugés. Ces indices donnent une information globale et dans ce cas, indiquent une texturation limitée. On peut penser à la co-existence de plusieurs composantes de texture au sein du matériau.

L'échantillon obtenu par coulage présente l'indice de texture global le plus faible, bien que la texture de type fibre dans la direction $\langle 200 \rangle$ soit accentuée, puisque la densité d'orientation atteint $3,65 \text{ m.r.d}$, alors que la texture de fibre dans la direction $\langle 020 \rangle$ de l'échantillon obtenu par centrifugation atteint seulement $2,17 \text{ m.r.d}$. Les figures de pôles $\{001\}$ des 2 échantillons ont une densité maximale similaire, alors que 44% et 25% des volumes des échantillons coulé et centrifugé ne sont pas dans une composante planaire. La comparaison des figures de pôles $\{001\}$ (Figures III.5a et 6a) montre que la périphérie du matériau centrifugé est discontinue. On constate aussi que toutes les figures de pôles de l'échantillon obtenu par centrifugation présentent une inhomogénéité due au fait que les axes **b** ne sont pas parfaitement alignés parallèlement à **r**. L'ensemble de ces figures de pôles montrent clairement que le procédé d'élaboration a une influence significative sur l'organisation microstructurale des matériaux.

Les figures de pôles inverses (Figure III.7a,b) calculées à partir de l'ODF décrivent la densité d'orientation de tous les pôles (hkl) orientés dans les directions principales de l'échantillon (Figure III.4).



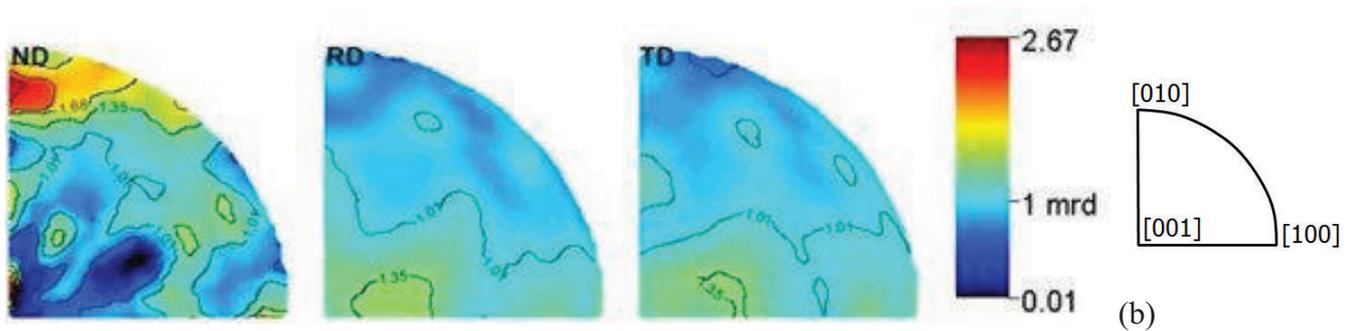


Figure III.7 : Figures de pôles inverses pour les échantillons de kaolinite/mica obtenus (a) par coulage en bande et (b) par centrifugation

Dans la figure de pôles inverse **ND** (Figure III.7b), on observe une large zone périphérique, qui se réduit à une zone étroite et de densité élevée dans la direction $\langle 100 \rangle$ de la Figure III.7a. Simultanément, l'augmentation limitée de la densité dans les figures de pôles inverses **RD** et **TD** de la Figure III.7b se transforme en une densité plus homogène dans le plan $\langle 001 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ de la Figure III.7a. Dans ce cas, la composante planaire de texture apparaît comme minoritaire et la composante de type fibre avec l'axe **a** parallèle à **r** devient la composante majoritaire. Cette évolution est compensée par la diminution de la quantité de cristaux qui ne sont pas orientés. D'après la Figure III.7a, seulement 33% du volume de l'échantillon réalisé par coulage est constitué de cristaux non orientés.

En conclusion, le choix du procédé d'élaboration influe significativement sur l'indice de texture avec la co-existence d'une composante planaire et d'une composante **a** ou **b** de la mullite, parallèles à l'axe **r** (plan de coulage ou axe de centrifugation). Le procédé de coulage en bande permet d'obtenir un degré élevé d'organisation microstructural de la composante planaire selon $\langle 001 \rangle$ et de la composante de type fibre $\langle 200 \rangle$. Les matériaux sont plus homogènes et une meilleure répartition des orientations cristallines de la mullite est observée par l'analyse quantitative de la texture.

2. Propriétés mécaniques

a. Module d'Young

La Figure III.8 montre l'influence du procédé d'élaboration sur les modules élastiques E_r et E_z .

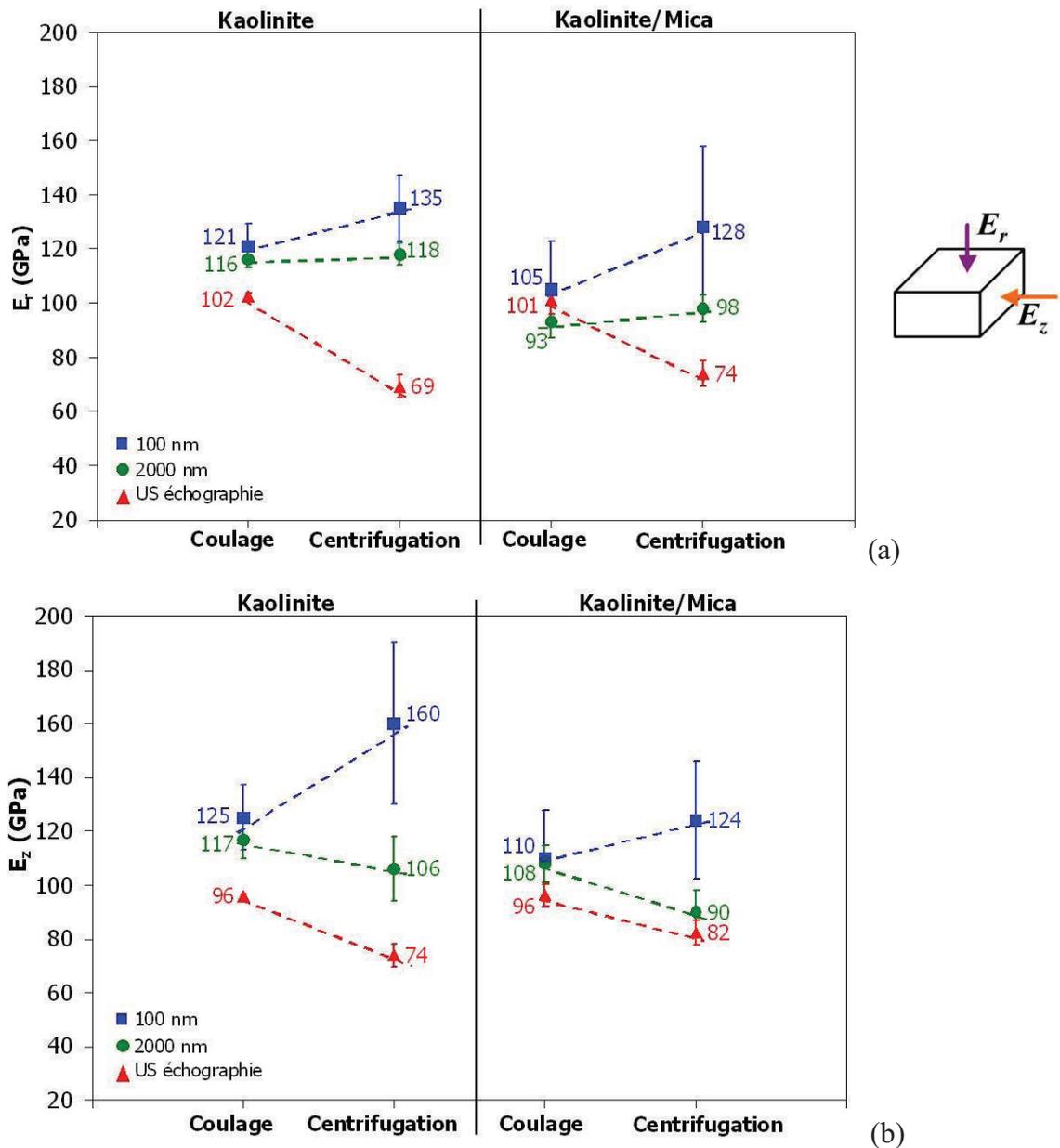


Figure III.8 : Influence du procédé d'élaboration sur le module d'Young (a) E_r et (b) E_z pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par mesure d'échographie ultrasonore

Les variations selon le procédé de coulage et de centrifugation sont similaires dans les directions r et z quelle que soit la technique de mesure. Une augmentation de E_r et de E_z pour l'échantillon centrifugé est observée pour une profondeur d'indentation de 100 nm. Cette croissance peut s'expliquer par le fait que les aiguilles de mullite sont de plus grande taille dans les échantillons centrifugés que dans les échantillons coulés (Figure III.3). Cela augmente la probabilité de réaliser une empreinte qui coïncide exactement avec une aiguille de mullite. Dans le cas des mesures à 2000 nm et US, on observe une diminution de E_r et E_z . Les échantillons coulés présentent des valeurs à l'échelle macroscopique E_{US} plus élevées,

bien que l'ajout de mica ne modifie que peu ces valeurs ($E_r = 101$ GPa, et $E_z = 96$ GPa). Toutefois, des contradictions apparaissent au niveau de l'écart entre E_r et E_z (Figure III.8a, b) à l'échelle macroscopique et microscopique (2000 nm). A l'échelle microscopique, l'écart est positif pour les échantillons centrifugés et devient négatif pour les échantillons coulés, tandis que l'inverse est observé à l'échelle macroscopique. L'écart est positif pour les échantillons coulés et devient négatif pour les échantillons centrifugés, mais ces variations restent tout de même relativement faibles (entre 4,7 et 8,3 GPa).

D'après les analyses QTA réalisées pour les échantillons de kaolinite/mica, le procédé d'élaboration modifie l'orientation préférentielle de la mullite avec respectivement les axes **a** et **b** de la mullite parallèles à l'axe **r** pour les échantillons obtenus par coulage en bande et par centrifugation (Figures III.5 et 6). D'après la Figure II.9b, la composante E_{11} (axe *a*) étant supérieure à E_{22} (axe *b*), il semblerait que quel que soit l'axe de mesure, E_{US} des échantillons obtenus par coulage en bande est plus élevé que celui des échantillons obtenus par centrifugation (Figure III.8).

Les analyses QTA ont aussi montré que l'échantillon de kaolinite/mica obtenu par centrifugation présente un indice global de texture plus élevé que celui de l'échantillon obtenu par coulage en bande (1,77 m.r.d² et 1,41 m.r.d²). D'après la Figure III.8 et les Figures III.5 et 6, cette variation est corrélée à l'anisotropie des propriétés d'élasticité à l'échelle macroscopique (respectivement 5 GPa et 8 GPa pour les échantillons coulés et centrifugés).

b. Contrainte à la rupture

La Figure III.9 montre que quelle soit la composition, les échantillons obtenus par coulage en bande ont une contrainte à la rupture beaucoup plus élevée que les échantillons centrifugés.

Cette différence peut s'expliquer de trois manières :

- d'après la Figure III.2, les échantillons centrifugés présentent des pores de taille plus importante (donc plus critiques) avec une distribution beaucoup plus large que dans le cas des échantillons coulés ;
- les échantillons coulés présentent des zones d'interface entre chaque monocouche (Figure II.2) qui permettent de dévier la fissuration sous contrainte et de dissiper l'énergie de front de fissure. Néanmoins, ces zones peuvent contenir également des pores de forme allongée et de grande dimension, alors que dans le cas des échantillons obtenus par centrifugation, les pores sont généralement plus petits et de forme sphérique ;
- d'après les analyses QTA, le choix du procédé de mise en forme modifie la texture globale (type et quantité des composantes majoritaires) des échantillons. Tout comme les

composantes élastiques E_{ij} , les valeurs de la contrainte à la rupture σ_{ij} dépendent de l'axe de mesure. On peut donc supposer que l'orientation préférentielle des cristaux affecte d'une certaine manière la valeur de la contrainte à la rupture.

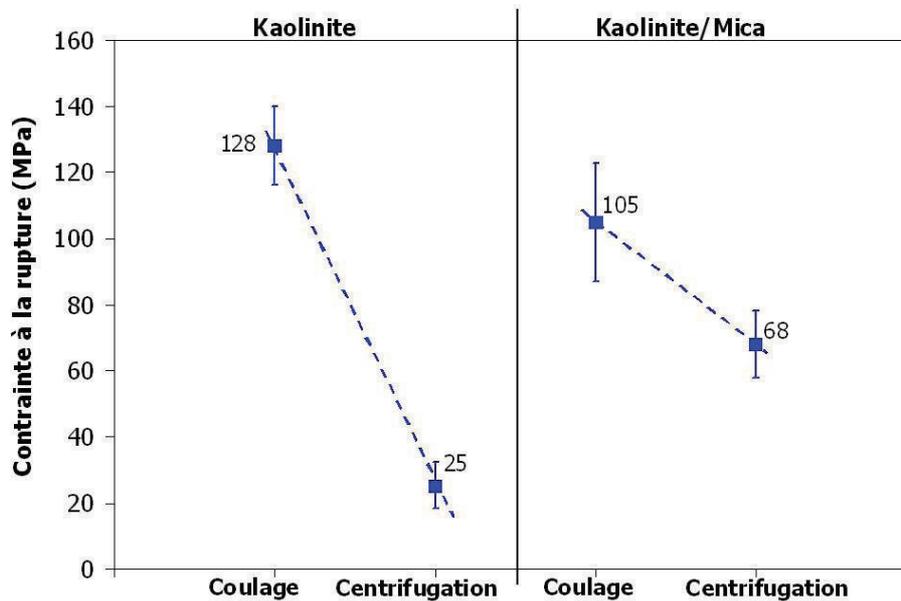


Figure III.9 : Influence du procédé d'élaboration sur la contrainte à la rupture (σ_R) mesurée par flexion biaxiale

3. Discussion

Au cours de cette discussion, les propriétés des matériaux obtenus par coulage en bande seront comparées à celles des matériaux obtenus par centrifugation.

Les propriétés mécaniques des matériaux céramiques élaborés dépendent des matières premières employées, et de la méthode d'élaboration qui fixent les microstructures finales et déterminent aussi la répartition des différentes phases présentes dans le matériau. D'après la Figure III.10, il existe bien des relations entre le degré d'organisation microstructural, notamment l'indice de texture obtenu par QTA, et l'anisotropie du module d'Young ΔE_{US} mesuré par la technique d'échographie ultrasonore en immersion. Les relations sont linéaires et dépendent de l'ajout de mica dans la suspension initiale. L'ajout de mica augmente l'indice de texture en favorisant l'orientation préférentielle de la mullite bien que la variation des propriétés élastiques soit moins accentuée que dans le cas des échantillons de kaolinite. Cette représentation de ΔE_{US} en fonction de l'indice de texture montre que bien plus que la méthode d'élaboration, ce sont surtout les paramètres d'élaboration tels que l'ajout de mica, la vitesse de montée en température ou encore la hauteur de suspension pour les échantillons centrifugés, qui sont essentiels à la formation de microstructure organisée.

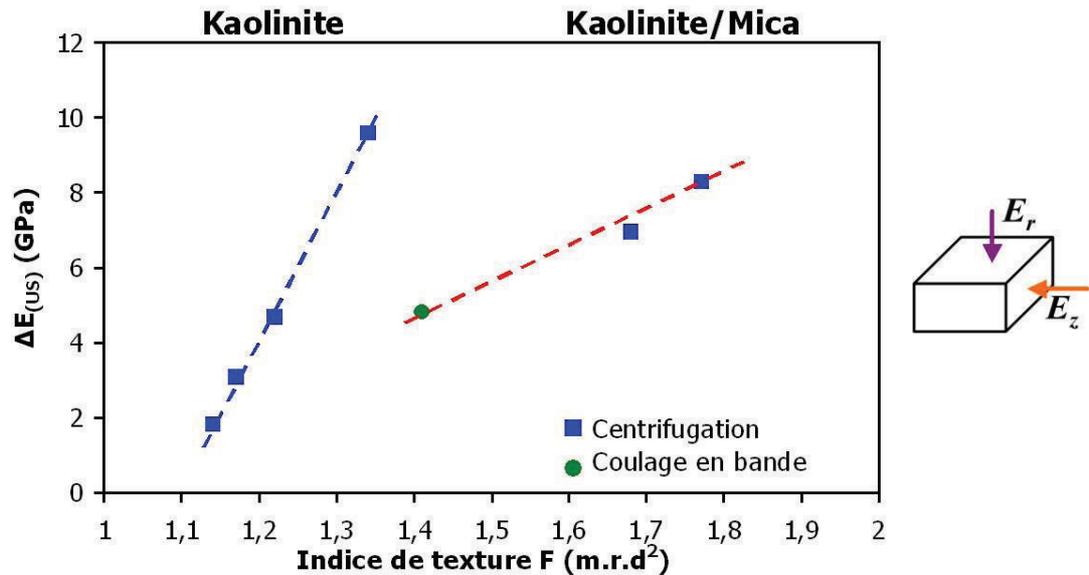


Figure III.10 : Relation entre l'indice de texture et l'anisotropie du module d'Young à l'échelle macroscopique pour les échantillons obtenus par centrifugation et par coulage

La Figure III.10 a montré qu'il existe une relation entre l'indice de texture et l'anisotropie des propriétés d'élasticité. L'objectif est de trouver une corrélation similaire entre les valeurs de modules élastiques E_{US} suivant r et z et l'indice texture. Nous avons testé pour cela des formules simples de type linéaire, exponentielle, logarithmique, et puissance. Le modèle le plus proche des données expérimentales correspond à une loi de puissance. L'équation III-1 permet de déterminer la valeur la plus élevée E_{sup} à partir de la valeur la moins élevée E_{inf} , quel que soit le procédé d'élaboration :

$$E_{sup} = E_{inf} * F^{1/6} \tag{Eq. III-1}$$

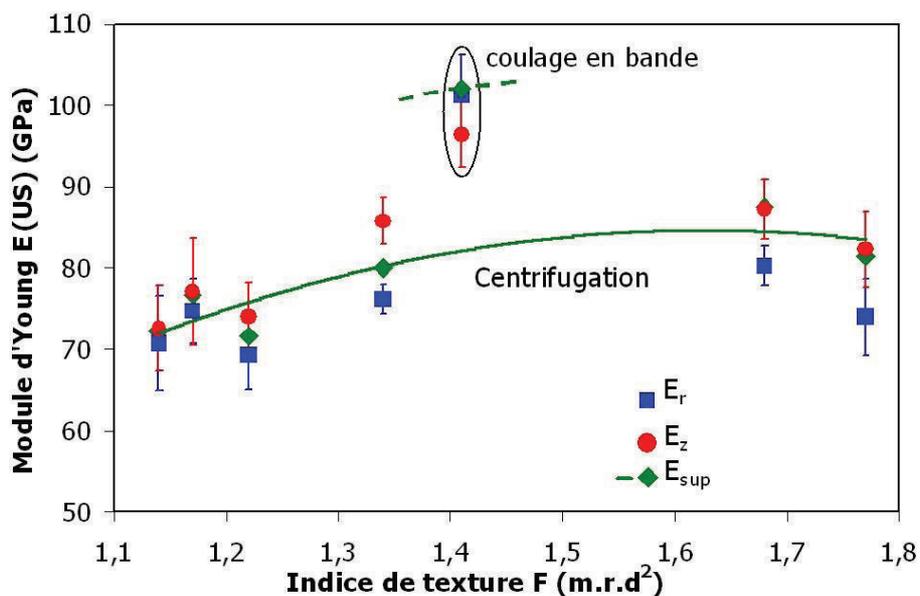


Figure III.11 : Relation entre l'indice de texture et les modules d'Young E_r et E_z mesurés par US échographie. Les valeurs de E_{sup} sont aussi reportées d'après l'équation III-1.

Dans le cas des matériaux obtenus par centrifugation, l'équation III-1 devient :

$$E_{z_{calculé}} = E_r * F^{1/6} \quad (Eq. III-2)$$

La valeur de E_z calculée est liée par une fonction polynomiale d'ordre 2 à l'indice de texture. A partir d'un indice de texture de 1,5 m.r.d², la valeur de E_z calculée atteint un plateau, il est donc intéressant d'obtenir des matériaux avec un indice de texture d'au moins 1,5 m.r.d², pour ce type de composantes de texture.

Dans le cas des échantillons obtenus par coulage en bande, le modèle permet de calculer E_r . Dans ce cas, une seule valeur d'indice de texture a pu être caractérisée, mais on peut supposer une tendance similaire entre E_r et F (Eq. III-1).

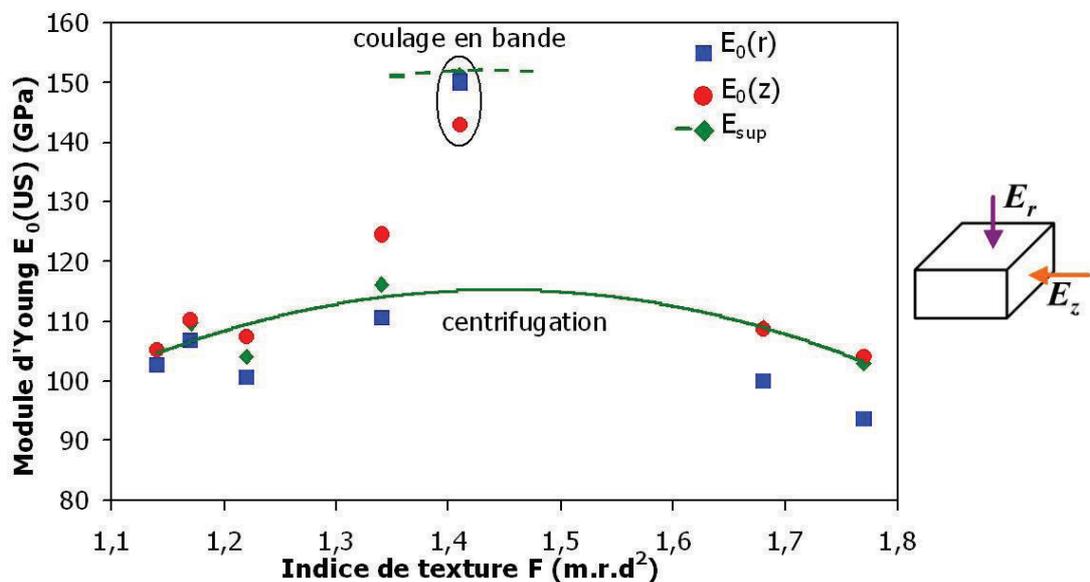


Figure III.12 : Relation entre l'indice de texture et le module d'Young $E_0(r)$ et $E_0(z)$. Les valeurs de E_{sup} sont aussi reportées d'après l'équation III-1.

D'après la Figure III.12, le modèle proposé (Eq. III-1) peut aussi être utilisé pour le calcul de $E_{0(sup)}$ des matériaux centrifugés, E_0 étant le module d'Young du matériau sans porosité. D'après la Figure III.12, $E_0(z)$ varie en fonction de F avec une fonction polynomiale d'ordre 2, qui passe par un maximum pour $F \sim 1.5$ m.r.d². Une variation similaire peut être supposée pour les matériaux réalisés par coulage en bande.

Une fois de plus, il a été démontré que le degré d'orientation de la mullite est le facteur le plus influent sur les propriétés d'élasticité.

Comme cela a été démontré dans le chapitre 4-III.2c et dans le chapitre 5-II.2a, il est possible de déterminer le module d'Young global $E_{comp} = E_0$ en calculant la valeur du facteur d'orientation de la mullite, $\cos^2 \alpha$ de l'équation III-3 dans le chapitre 4. Les paramètres

essentiels sont E_{comp} le module d'Young global du matériau qui correspond soit à $E_0(r)$ soit à $E_0(z)$, E_{mat} et E_{inclu} qui sont respectivement le module d'Young de la phase amorphe (69 GPa) et de la mullite (224,7 GPa). c_{inclu} est la quantité de mullite et (z/x) correspond au facteur de forme des cristaux de mullite. La valeur de ce dernier est de 0,13 d'après les images MEB (Figure III.3a,b). La quantité de mullite est respectivement de ~49% et ~48% pour les échantillons de kaolinite et de kaolinite/mica.

La Figure III.13 montre les variations du paramètre $\cos^2\alpha$ en fonction de l'indice de texture.

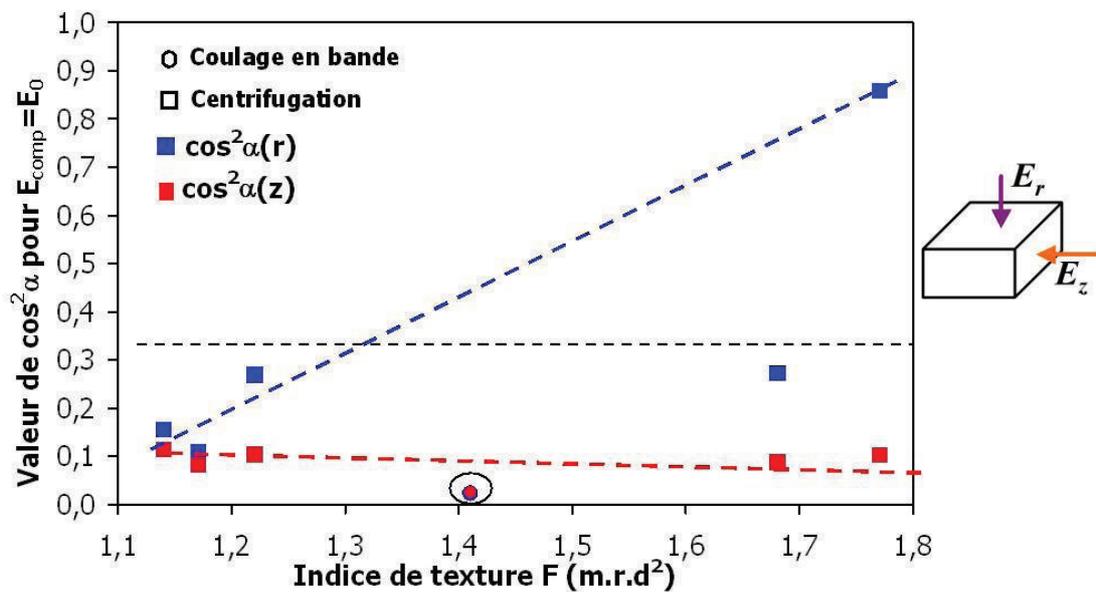


Figure III.13 : Relation entre l'indice de texture et $\cos^2\alpha$ calculé pour que E_{comp} soit égal à $E_0(r)$ ou $E_0(z)$

Dans le cas des matériaux obtenus par centrifugation, la composante $\cos^2\alpha(z)$ décroît avec l'indice de texture, alors que $\cos^2\alpha(r)$ augmente fortement. On remarque que pour $F \sim 1,3$ m.r.d², $\cos^2\alpha(r)$ est supérieur à 0,33.

Le matériau obtenu par coulage en bande présente des valeurs de $\cos^2\alpha$ très faible, et ceci pour les deux composantes $\cos^2\alpha(r)$ et $\cos^2\alpha(z)$. Ces valeurs de $\cos^2\alpha$ sont inférieures à celles qui sont calculées dans le cas de $\cos^2\alpha(z)$ des matériaux centrifugés.

D'après Ondracek ³¹, les valeurs de $\cos^2\alpha=0$ et $\cos^2\alpha=1$ sont obtenues lorsque les particules anisotropes du matériau composite sont perpendiculaires ou parallèles à la direction de contrainte. D'autre part, lorsque $\cos^2\alpha=0,33$, les particules sont supposées être orientées de façon aléatoire.

Avec ces matériaux, on observe que la valeur de $\cos^2\alpha$ s'éloigne de la valeur intermédiaire de 0,33, lorsque l'indice de texture augmente. Ceci montre qu'il est possible de

simplifier le comportement élastique des matériaux en considérant une phase cristalline anisotrope orientée (mullite) noyée dans une matrice amorphe.

D'après la Figure III.14, il existe aussi une relation entre la contrainte à la rupture et l'indice de texture. Une augmentation de σ_R est observée pour les faibles indices de texture puis celle-ci diminue légèrement lorsque F est supérieur à 1,3 m.r.d². Dans ce cas, l'échantillon coulé a une valeur de σ_R plus élevée que celle des échantillons centrifugés. Le procédé de coulage en bande favorise le renforcement des propriétés mécaniques. On peut supposer que la relation entre σ_R et F est similaire quel que soit le procédé d'élaboration puisqu'une relation entre l'anisotropie des propriétés élastiques ΔE_{US} et l'indice de texture F (Figure III.10) a été établie indépendamment du procédé de mise en forme.

Dans cette partie, nous avons montré qu'il existe une relation entre les propriétés mécaniques et le degré d'organisation microstructural. Toutefois, l'influence de la porosité est aussi à prendre en compte, puisque d'après la Figure III.14, la porosité des matériaux obtenus par centrifugation décroît quasi-linéairement lorsque l'indice de texture augmente, alors que la contrainte à la rupture reste la même. Dans le cas du matériau obtenu par coulage, la porosité est plus élevée, mais aussi leur contrainte à la rupture. On en déduit que si la porosité influence a pour effet de diminuer la résistance mécanique, le degré d'organisation microstructural compense largement cette diminution.

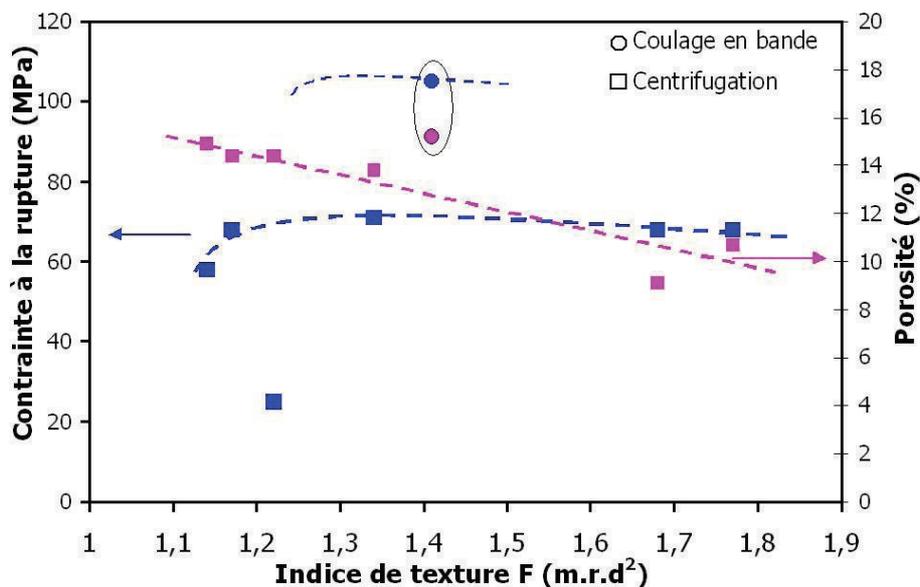


Figure III.14 : Relation entre l'indice de texture, la contrainte à la rupture et la porosité

La Figure III.15 représente un graphique de type radar ou en toile d'araignée, qui permet de comparer des valeurs agrégées de plusieurs séries de données. Dans ce cas, le

Le graphe met en évidence les relations existantes entre l'indice de texture et les propriétés mécaniques et microstructurales des échantillons centrifugés et d'un échantillon coulé. On constate que l'avantage du procédé de coulage en bande est qu'il renforce les propriétés mécaniques malgré une porosité élevée. Cette contrainte à la rupture élevée peut s'expliquer par le fait que l'échantillon présente une faible taille moyenne des pores ($10,8 \mu\text{m}$). Toutefois, l'avantage de la technique de centrifugation est tout d'abord la facilité et la rapidité de mise en œuvre puisque cette technique n'utilise pas de produits organiques. Par conséquent, elle ne nécessite pas d'étape de déliantage. De plus, on constate que plus l'indice de texture est élevé, plus la porosité et la taille des pores décroissent et plus l'anisotropie sur $E_{(US)}$ et σ_R sont élevées.

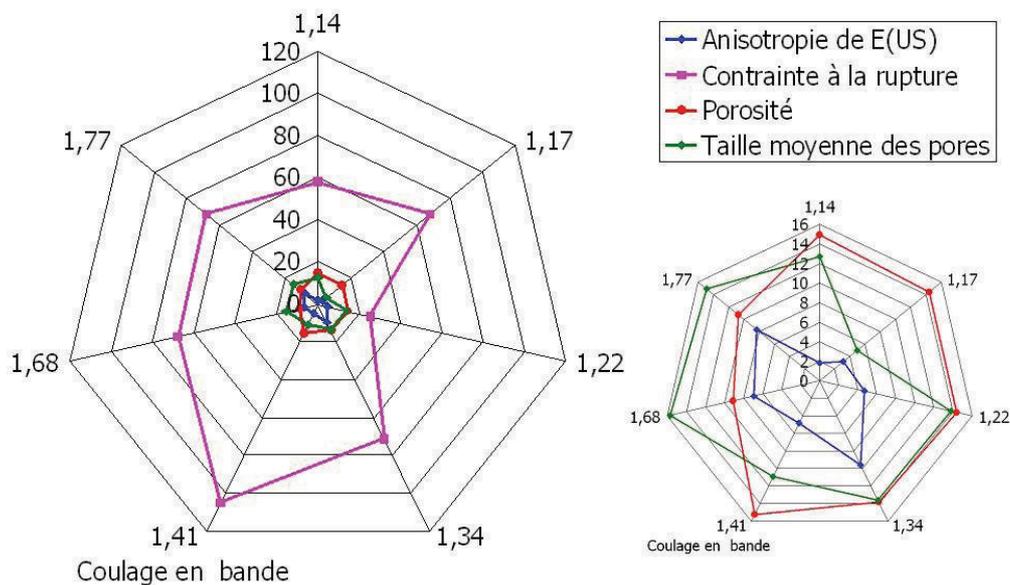


Figure III.15 : Relations entre l'indice de texture F , les propriétés mécaniques (E_{US} et σ_R) et microstructurales (porosimétrie). Le graphe est de type radar ou en toile d'araignée.

IV. Références bibliographiques

- ¹ R.E. Mistler, E.R. Twiname, *Tape casting : Theory and Practise*, Wiley- American Ceramic Society, Westerville, Ohio (2000).
- ² T. Chartier, *Tape casting*, The Encyclopedia of Advanced Materials, Pergamon Press (1994).
- ³ D. Hotza, P. Greil, *Review : aqueous tape casting of ceramic powders*, Materials Science and Engineering A202 (1995), 206-217.
- ⁴ 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 Physico-Chimica (URSS) **14** (1941), 633–652.
- ⁵ E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1948.
- ⁶ H. Saalfeld, W. Guse, *Structure refinement of 3:2-mullite (3Al₂O₃·2SiO₂)*, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte H4 (1981), 145-150.
- ⁷ R.X. Fischer, M. Schmucker, P. Angerer, H. Schneider, *Crystal structures of Na and K aluminate mullites*, American Mineralogist 86 [11-12] (2001), 1513-1518.
- ⁸ J. Schreuer, B. Hildmann, H. Schneider, *Elastic properties of mullite single crystals up to 1400°C*, Journal of the American Ceramic Society 89 [5] (2006), 1624-1631.
- ⁹ S. Pompidou, J. Lamon, *Une condition de déviation des fissures dans les CMC et les multicouches*, C.R. Mécanique 333 (2005), 405-411.
- ¹⁰ M.Y. Balshin, *Dependence of mechanical properties of metal powders on porosity and limiting properties of metal-ceramic materials*, Doklady Akademii Nauk UzSSR 67 [5] (1949), 831-834.
- ¹¹ E. Ryshkewitch, *Compression strength of porous sintered alumina and zirconia*, Journal of the American Ceramic Society 36 [2] (1953), 65-68.
- ¹² D.P.H. Hasselman, *Relation between effects of porosity on strength and on young's modulus of elasticity of polycrystalline materials*, Journal of the American Ceramic Society 46 [11] (1963), 564-565.
- ¹³ H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, *Structure and properties of mullite-A review*, Journal of the European Ceramic Society 28 [2] (2008), 329-344.
- ¹⁴ R.E. Medrano, P.P. Gillis, *Bending strength of silica glass*, Journal of Materials Science 35 (2000), 4649-4652.
- ¹⁵ W. Pabst, E. Gregorova, G. Ticha, *Elasticity and porous ceramics-A critical study of modulus-porosity relations*, Journal of the European Ceramic Society 26 [7] (2006), 1085-1097.
- ¹⁶ A.R. Boccacini, D. Eifler, G. Ondracek, *Determination of the Young's modulus of platelet reinforced composite materials*, Materials Science and Engineering A207 (1996), 228-233.
- ¹⁷ T. Rouxel, *Elastic properties of glasses : a multiscale approach*, C.R. Mecanique 334 (2006), 743-753.
- ¹⁸ C.R. Kurkjian, *Mechanical properties of phosphate glasses*, Journal of Non Crystalline Solids 263&264 (2000), 207-212.
- ¹⁹ W.E. Lee, W.M. Rainford, *Structural Oxides I : Al₂O₃ and Mullite in Ceramic Microstructures : Property Control by Processing*, Chapman and Hall, London (1994), 290-316.
- ²⁰ M.I. Osendi, C. Baudin, *Mechanical properties of mullite materials*, Journal of the European Ceramic Society 16 [2] (1996), 217-224.

-
- ²¹ X. Miao, S. Scheppokat, N. Claussen, M. V. Swaina, *Characterisation of an oxidation layer on reaction bonded mullite/zirconia composites by indentation*, Journal of the European Ceramic Society 18 [6] (1998), 653-659.
- ²² B. Hildmann, H. Ledbetter, S. Kim, H. Schneider, *Structural control of elastic constants of mullite in comparison to sillimanite*, Journal of the American Ceramic Society 84 [10] (2001), 2409-2414.
- ²³ H. Ledbetter, S. Kim, D. Balzar, *Elastic properties of mullite*, Journal of the American Ceramic Society 81 [4] (1998), 1025-1028.
- ²⁴ Y-F. Chen, M-C. Wang, M-H. Hon, *Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics*, Journal of the European Ceramic Society 24 [8] (2004), 2389-2397.
- ²⁵ R. M. Torres Sanchez, E.I. Basaldella, J.F. Marco, *The effect of thermal and mechanical treatments on kaolinite : characterization by XPS and IEP measurements*, Journal of Colloid and Interface Science 215 (1999), 339-344.
- ²⁶ K.C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, J.S. Moya, S. De Aza, *Mullite formation in kaolinite-alpha-alumina*, Acta Metallurgica et Materialia 42 (1994), 489-495.
- ²⁷ G.L. Lecomte, J.P. Bonnet, P. Blanchart, *A study of the influence of muscovite on the thermal transformations of kaolinite from room temperature up to 1,100 °C*, Journal of Materials 42 (2007), 8745-8752.
- ²⁸ S. Guggenheim, Y. Chang, A.H. Foster Van Gross, *Muscovite dehydroxylation : High-temperature studies*, American Mineralogist 72 [5-6] (1987), 537-550.
- ²⁹ E. Mazzucato, G. Artioli et A. Gualtieri, *High temperature dehydroxylation of muscovite-2M1 : a kinetic study by in situ XRD*, Physics and Chemistry of Minerals 26 (1999), 375-381.
- ³⁰ F. Gridi-Bennadji, *Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite-kaolinite*, Thèse de doctorat N°67, Université de Limoges, 2007.
- ³¹ G. Ondracek , *The quantitative microstructure-field property correlation of multiphase and porous materials*, Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics 3 [3-4] (1987), 205-322.

Conclusion générale

La plupart des matériaux céramiques silicatés présentent un comportement fragile et une résistance à la rupture limitée. Une amélioration significative des propriétés mécaniques ne peut être obtenue uniquement par une modification de la nature des composés minéraux introduits dans le mélange initial. En effet, en fonction des procédés de fabrication (et principalement des procédés de mise en forme) employés, les propriétés mécaniques obtenues pour les matériaux fabriqués peuvent être significativement différentes et la maîtrise des ces procédés permet de mieux les contrôler. C'est cette voie de recherche qui a été proposée dans ce travail de thèse.

Les propriétés mécaniques des céramiques sont fortement corrélées à la microstructure des matériaux frittés : le contrôle de la dimension des grains et des pores, de la quantité et de la nature des joints de grains, de l'orientation préférentielle de tout ou d'une partie des grains est très favorable à l'accroissement des propriétés mécaniques.

Ce travail de thèse a consisté à fabriquer et à caractériser des matériaux micro-composites de mullite obtenus par frittage de mélanges de kaolinite et de muscovite (mica). Les orientations préférentielles des particules dans le compact de poudre sont obtenues par deux procédés d'élaboration : la centrifugation et le coulage en bande en voie aqueuse. Ces matériaux crus se transforment spontanément au cours du frittage en matériaux à microstructure organisée de mullite. Cette mullitisation est due à un processus de croissance préférentielle de la mullite, par épitaxie sur la forme haute température de la muscovite. Introduite en faible quantité dans le mélange initial (10%massique), il a été montré que la muscovite avait bien un rôle de «template», c'est-à-dire qu'elle a pour effet de favoriser la cristallisation de la mullite. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Analyse Quantitative de la Texture (QTA). Les propriétés mécaniques mesurées ont été la contrainte à la rupture en flexion biaxiale et le module d'Young par nanoindentation (échelle nano- et microscopique) et par échographie ultrasonore en immersion (échelle macroscopique).

L'observation des microstructures a montré que les cristaux de mullite de plus petite taille (longueur de 0,5 à 3 μm) proviennent de la transformation de la kaolinite, alors que les aiguilles de plus grande dimension (longueur de 3 à 8 μm) sont issues de l'interaction entre la forme haute température de la muscovite et la métakaolinite. Les images MEB montrent également que la mullite est orientée mais qu'il existe des micro-domaines non contigus dont

les dimensions varient de quelques microns à plusieurs dizaines de microns. Le degré d'orientation a été évalué par Analyse Quantitative de la Texture (QTA) à partir de diagrammes de diffraction X. Dans le cas des deux procédés utilisés (centrifugation et coulage en bande), deux composantes principales de texture ont été détectées : une texture planaire dont les axes c sont parallèles au plan de l'échantillon et une composante de type fibre dont la direction diffère en fonction du procédé utilisé. Cette dernière est orientée selon la direction $\langle 010 \rangle$ pour les échantillons obtenus par centrifugation et selon la direction $\langle 200 \rangle$ pour ceux élaborés par coulage en bande. Il a été aussi montré que la teneur en mica (jusqu'à 10% massique) favorise l'augmentation de l'indice de texture obtenu par QTA, et induit donc une augmentation significative du degré d'orientation préférentielle de la mullite. Simultanément, la porosité (essentiellement fermée) est influencée par les paramètres des procédés de mise en forme et par le type de cycle thermique employé. Si ce dernier a pu être optimisé (frittage à 1410°C) de façon à maximiser la quantité et la taille de la mullite recristallisée, c'est plutôt principalement le type de procédé utilisé qui induit un taux de porosité donné indépendamment des paramètres liés à chacun d'eux. Ainsi, si la centrifugation ne permet pas de réduire la porosité au dessous de 12 vol%, le taux de porosité obtenu avec le coulage en bande peut être inférieur à 5%.

La caractérisation des propriétés mécaniques a été réalisée à plusieurs niveaux d'échelle (de quelques centaines de nanomètres à plusieurs centimètres) afin de mieux appréhender l'effet des caractéristiques microstructurales. Lorsque l'échelle de mesure diminue de la dimension de l'échantillon (~10 mm) à la dimension de l'indenteur de nanoindentation (~400 nm), la valeur moyenne du module d'Young E mesurée augmente ainsi que la dispersion des valeurs. Cet effet est du à la prise en compte éventuelle de la porosité dans la mesure et à la nature micro-composite du matériau composé de cristaux de mullite entourés d'une phase amorphe peu organisée structurellement. La plus petite échelle de mesure utilisée (nanoindentation à une profondeur de 100 nm) permet de caractériser des zones dont les dimensions latérales sont de l'ordre de 400 nm. Cette dimension reste inférieure à la taille des pores et à la longueur des cristaux de mullite, mais est comparable à leur largeur ce qui permet de mesurer les propriétés intrinsèques du matériau. La distribution des valeurs expérimentalement mesurées peut être déconvoluée en deux distributions bien distinctes reflétant, d'une part, les propriétés de la mullite, et d'autre part, celles de la phase amorphe.

Lorsque l'échelle de mesure augmente (caractérisation par échographie ultrasonore), on obtient une valeur moyenne représentative de l'ensemble des constituants de la

microstructure et de leur organisation dans le volume. Dans ce cas, l'anisotropie des propriétés d'élasticité diminue (d'environ 9 GPa) mais reste significative. Simultanément, la contrainte à la rupture mesurée par flexion biaxiale décroît naturellement avec le taux de porosité. Néanmoins, le degré d'orientation préférentielle des cristaux de mullite dans le volume reste le paramètre le plus influant.

L'analyse des corrélations entre les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques révèle que les relations entre le degré d'organisation microstructural, défini par l'indice de texture obtenu par QTA, et l'anisotropie du module d'Young mesurée par échographie ultrasonore (échelle macroscopique) sont de type linéaire. Le coefficient directeur de ces relations dépend essentiellement de la teneur initiale en muscovite qui favorise l'orientation préférentielle de la mullite. La contrainte à la rupture varie aussi avec l'indice de texture puisqu'elle atteint une valeur optimale au-delà d'une valeur moyenne d'indice de texture. Ces résultats montrent que pour un type de méthode d'élaboration donné, la bonne maîtrise des paramètres du procédé d'élaboration, la teneur en muscovite et le type cycle thermique sont essentiels à la formation d'une microstructure organisée et surtout à l'optimisation des propriétés mécaniques.

Lorsque les matériaux sont mis en forme par centrifugation, les paramètres les plus influents du procédé sont la hauteur de suspension h_0 , la teneur en masse sèche, le rapport mica/kaolinite et le cycle thermique. Une teneur en mica de 10%massique mica favorise le degré d'orientation de la mullite et l'indice de texture atteint 1,77 m.r.d², alors que l'anisotropie d'élasticité macroscopique suivant r et z est de 8,7 GPa. Une caractéristique remarquable de ces matériaux est liée à l'existence d'un gradient de porosité selon l'axe z du matériau, ce qui induit des caractéristiques microstructurales bien spécifiques. Outre cette particularité, il a été montré qu'à partir de l'analyse détaillée des propriétés élastiques, il est possible de calculer un facteur d'orientation des phases à partir des valeurs de module d'Young à différentes échelles de mesure et dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction de centrifugation. Le facteur d'orientation ainsi obtenu présente des valeurs significativement corrélées aux valeurs de l'indice de texture.

Des matériaux ont aussi été obtenus par le procédé de coulage en bande. L'effet du type de procédé d'élaboration a pu ainsi être évalué par comparaison des propriétés des matériaux obtenus par coulage en bande et par centrifugation. Les matériaux coulés présentent de meilleures propriétés mécaniques (valeurs plus élevées de E et σ_R) à l'échelle

macroscopique malgré le fait que la porosité des échantillons de kaolinite/mica soit plus élevée.

Dans le cas du procédé de coulage en bande, l'indice de texture est aussi corrélé linéairement à l'anisotropie du module d'Young à l'échelle macroscopique. Le type de corrélation dépend surtout de la teneur initiale en mica, mais les paramètres d'élaboration ont aussi un rôle essentiel.

Une relation entre la contrainte à la rupture et l'indice de texture a aussi été établie. Une valeur optimale est obtenue aux valeurs intermédiaires d'indices de texture ($\sim 1,3 \text{ m.r.d}^2$). Bien que la résistance à la rupture des échantillons coulés soit plus élevée que celle des échantillons centrifugés, des variations relativement similaires avec l'indice de texture ont été obtenues pour les deux procédés d'élaboration.

La porosité des matériaux obtenus par centrifugation décroît quasi-linéairement lorsque l'indice de texture augmente, alors que la contrainte à la rupture atteint une valeur optimale. Dans le cas des matériaux obtenus par coulage, une augmentation de la résistance à la rupture a été observée tandis que le taux de porosité s'accroît, ce qui est dû au degré d'organisation microstructural qui renforce significativement la tenue mécanique des matériaux. Corrigées de la porosité, la valeur extrapolée de la résistance à la rupture qui pourrait potentiellement être obtenue pour ces matériaux s'ils étaient denses, indique qu'elle pourrait être particulièrement élevée ($\sim 130 \text{ MPa}$) en comparaison de ce qui est obtenu avec les matériaux silicatés actuels.

Comme dans le cas des matériaux centrifugés, les matériaux obtenus par coulage présentent des propriétés d'élasticité à partir desquelles il est possible de calculer un facteur d'orientation des cristaux. Sa valeur a été corrélée avec l'indice de texture lorsque les paramètres de la composition changent.

ANNEXE 1 : Effet ISE (Indentation Size Effect)

La Figure 1 présente un exemple de courbe de nanoindentation montrant l'évolution du module d'Young en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe.

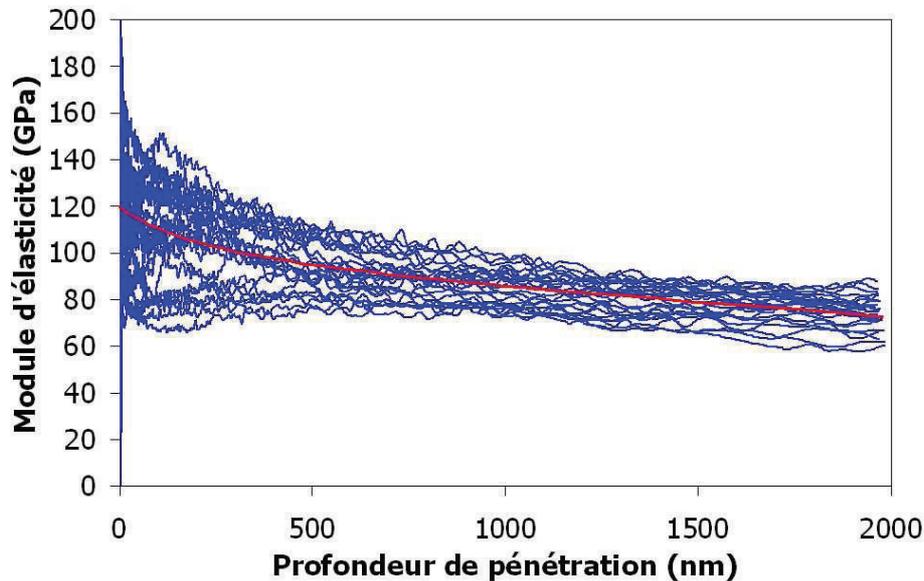


Figure 1 : Evolution du module d'élasticité mesuré par la technique de nanoindentation en fonction de la profondeur de pénétration. La courbe rouge correspond à la courbe moyennée.

Une décroissance du module du module d'Young est observée lorsque la profondeur de pénétration augmente. Ce phénomène peut s'expliquer par l'effet de taille de l'empreinte (ISE = Indentation Size Effect). Son origine provient de plusieurs facteurs structuraux intrinsèques au matériau testé dont le durcissement par écrouissage ¹ durant l'indentation, la charge nécessaire pour initier la déformation plastique ², la reprise élastique après indentation ³, l'énergie d'activation pour déplacer une dislocation ⁴, la rugosité de surface et la variation de composition du matériau. Le durcissement par écrouissage correspond à un renforcement macroscopique du matériau grâce à une déformation plastique. Le matériau se sature en dislocations ce qui empêche le phénomène de nucléation, une résistance à la formation de dislocation se développe. Cette résistance se manifeste comme une résistance à la déformation plastique, par conséquent, un renforcement du matériau est observé.

Différents modèles sont proposés pour décrire la variation de la taille de l'empreinte par rapport à la charge appliquée tels que la loi Meyer ⁵, le modèle de la reprise élastique ⁶, l'approche Hays-Kendall ² et le modèle modifié de la résistance proportionnelle (PSR) ⁷. A part la loi de Meyer, ces approches impliquent la détermination de la dureté réelle H_0 qui est indépendante de la charge. L'objectif de tous ces modèles est d'exprimer la charge P en

fonction d'un paramètre de taille lié à l'empreinte de façon à exprimer seulement la dureté en fonction de ce paramètre.

$$\text{Loi de Meyer : } P_{\max} = Ah_c^n \quad (\text{Eq. 1})$$

où A et n sont des constantes, P_{\max} est la charge maximale, A l'aire de contact et h_c la profondeur de pénétration obtenue à la charge maximale. n est relié à l'érouissage et est appelé indice de Meyer. Il s'obtient en traçant la pente de la courbe $\ln P_{\max}$ en fonction de $\ln h_c$ et représente donc la dépendance de la dureté par rapport à la charge (ISE).

$$\text{Modèle de la reprise élastique : } H_0 = k \frac{P}{(d + d_0)^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

où d_0 est la correction de la taille de l'empreinte d due à la reprise élastique et k est une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur.

$$\text{Approche de Hays-Kendall : } P_{\max} - W = A_1 h_c^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

Selon les auteurs, il existe un niveau minimum de charge appliquée, W , appelé résistance du matériau à la pénétration, en dessous de laquelle seulement la déformation élastique se produit. W et A_1 sont des constantes indépendantes de la charge. Par la suite, cette résistance n'est plus supposée constante comme le suggère Hays-Kendall mais elle augmente proportionnellement avec la taille de l'indentation, d'où le modèle de la résistance proportionnelle.

$$\text{Modèle modifié de la résistance proportionnelle : } P_{\max} = a_0 + a_1 h_c + a_2 h_c^2 \quad (\text{Eq. 4})$$

où a_0 est une constante liée aux contraintes résiduelles de surface. La constante a_1 se compose en deux effets que sont la résistance élastique du matériau et le coefficient de friction entre les faces de l'indenteur et l'interface du matériau qui est une fonction de l'orientation cristallographique et des plans des cristaux, il représente donc la résistance proportionnelle du matériau. La constante a_2 est représentative de la dureté indépendante de la charge.

Bien que ces modèles tendent d'expliquer à leur façon l'origine de l'effet de taille de l'empreinte, la valeur de dureté réelle H_0 reste indépendante du modèle choisi.

¹ B.W. Mott, *Micro-indentation hardness testing*, Butterworths Scientific, London (1956), 101.

² C. Hays, E.G. Kendall, *An analysis of Knopp microhardness*, *Metallography* 6 [4] (1973), 275-282.

³ H. O'Neill, *The hardness metal and its measurement*, Sherwood, Cleveland, OH (1934).

⁴ N. Gane, J.M. Cox, *The micro-hardness of metals at very low loads*, Philosophical Magazine 22 (1970), 881.

⁵ E. Meyer, *Untersuchungen über Härteprüfung und Härte*, Z. Ver. Deutsche Ing. 52 (1908), 645-654.

⁶ M.L. Tarkanian, J.P. Neumann, L. Raymond, *Determination of the temperature dependence of {001} and {112} slip in tungsten from Knoop measurements*, The Science of Hardness testing and its research applications, Edited by J.H. Westbrook, H. Conrad, American Society for Metals, Metal Park, OH (1973), 197-198.

⁷ H. Li, R.C. Bradt, *The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals*, Journal of Materials Science 28 (1993), 917-926.

ANNEXE 2 : Calcul du module d'Young de la mullite

Pour estimer le module d'Young homogénéisé de la mullite polycristalline, celui-ci est calculé à partir des constantes élastiques de la mullite (Tableau 1), en utilisant l'approximation de Hill.

C_{ij}	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{23}	C_{13}	C_{12}
GPa	291,3	232,9	352,1	110,3	77,4	79,9	121,9	96,2	112,9

Tableau 1 : Constantes d'élasticité théorique de la mullite

L'approximation de Hill ¹ est une moyenne géométrique des valeurs calculées à partir des modèles de Voigt ² et Reuss ³. Dans ces deux modèles, les phases considérées sont en état de contrainte ou de déformation constante. Ces modèles dits à bornes permettent de donner un encadrement du comportement mécanique du matériau par des comportements mécaniques limites et sont basés sur la loi des mélanges. Aucune hypothèse n'est faite sur la morphologie du matériau. Pour le modèle de Voigt (borne supérieure, Eq. 1), la déformation est continue à travers le matériau, alors que pour le modèle de Reuss (borne inférieure, Eq. 2), la contrainte est homogène dans les deux phases.

E_V et E_R représentent respectivement les modules d'Young estimés par Voigt et Reuss.

$$\begin{aligned} 3A &= C_{11} + C_{22} + C_{33} \\ 3B &= C_{23} + C_{13} + C_{12} \\ 3C &= C_{44} + C_{55} + C_{66} \end{aligned} \longrightarrow E_V = \frac{(A - B + 3C) * (A + 2B)}{2A + 3B + C} \quad (Eq. 1)$$

$$\begin{aligned} 3A' &= S_{11} + S_{22} + S_{33} \\ 3B' &= S_{23} + S_{13} + S_{12} \\ 3C' &= S_{44} + S_{55} + S_{66} \end{aligned} \longrightarrow \frac{1}{E_R} = \frac{1}{5} (3A' + 2B' + C') \quad (Eq. 2)$$

Les coefficients S_{ij} sont les souplesses, coefficients de la matrice inverse de celle des constantes d'élasticité. A partir de ces données, la valeur homogénéisée du module d'Young de la mullite, calculé par l'approximation de Hill, est $E_m = 224,7 \text{ GPa}$.

¹ R. Hill, *Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles*, Journal of Mechanics and Physics of Solids 11 (1963), 357-372.

² W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Berlin : B. G. Teubner, (1910), 964.

³ A. Reuss, *Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle*, Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, vol. 9, n°1 (1929), 49-58.

ANNEXE 3 :

Ténacité obtenue à partir

de la méthode d'indentation Vickers

La ténacité d'un matériau caractérise son aptitude à résister à la rupture par propagation brutale d'un défaut préexistant. Il existe différentes méthodes pour déterminer la ténacité, mais l'objectif commun est de créer un défaut de taille a sous une contrainte connue. Il y a rupture quand le facteur d'intensité de contrainte atteint la valeur de la ténacité K_{Ic} , qui dépend uniquement du matériau étudié. La ténacité permet de déterminer si une structure est susceptible de rompre soudainement par la propagation rapide d'une fissure. L'indentation Vickers présente de nombreux avantages tels que sa simplicité de mise en oeuvre, son faible coût, sa facilité d'utilisation, son caractère non destructif en première approximation et nécessite des échantillons de faible dimension.

1. Principe

Le principe de l'indentation Vickers consiste à appliquer un indenteur de forme pyramidale à base carrée sur la surface polie du matériau à tester. Lors du chargement, l'indenteur s'enfonce dans le matériau en produisant des déformations plastiques et élastiques au niveau de la zone de contact. Lors du retrait de la pointe, une empreinte résiduelle persiste (Figure 1).

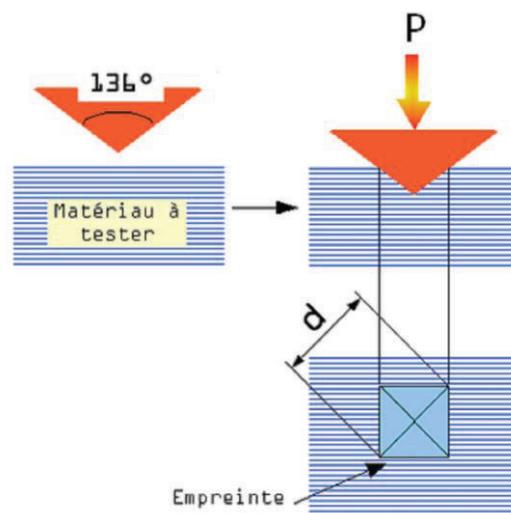


Figure 1 : Indentation Vickers

La ténacité est ensuite déterminée en mesurant la longueur des fissures formées aux extrémités de l’empreinte d’indentation. Les paramètres essentiels sont la charge d’indentation, la longueur et la forme des fissures.

2. Mode de fissuration

Il existe deux types principaux : Palmqvist et médiane (Figure 2). Lorsque la fissure est seulement développée aux extrémités de l’empreinte, elle est dite de type Palmqvist et lorsque l’indentation génère une fissure en demi-disque sous l’empreinte, son nom est « half penny Crack », c’est-à-dire de type médiane (Figure 2). En fonction du mode de fissuration, l’expression de la ténacité est différente. Dans le cas des fissures Palmqvist, elle est évaluée en fonction de la demi-diagonale de l’empreinte a et de la longueur de la fissure mesurée à partir de l’extrémité de l’empreinte l . Dans le cas des fissures médianes ^{1,2}, elle est obtenue en fonction de la longueur de la fissure mesurée à partir du centre de l’empreinte c .

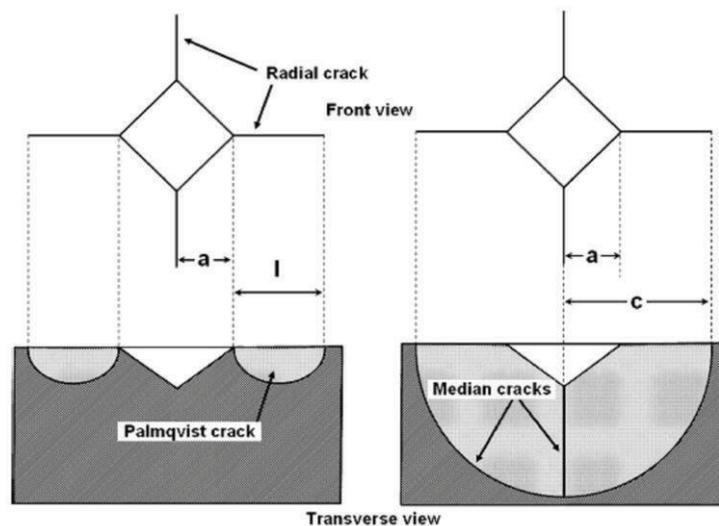


Figure 2 : Mode de fissuration : Palmqvist et Médian induit par l’indentation Vickers

D’après Niihara ³, pour un matériau fragile, les premières fissures formées sont des fissures de type Palmqvist. Elles s’étendent radialement le long de plans médians de l’indentation et restent proches de la surface de l’échantillon. La configuration des fissures de Palmqvist peut être assimilée à une semi-ellipse, et proviennent principalement des contraintes résiduelles liées au déchargement.

Les deux paramètres essentiels sont la charge d’indentation et la longueur des fissures qui est mesurée différemment en fonction de la forme de la fissure (Figure 2). Plusieurs équations ⁴ ont été proposées pour calculer K_{IC} en fonction de la longueur des fissures c par rapport à la taille de l’empreinte a . Niihara ² a démontré que la valeur du rapport c/a détermine le mode de fissuration. Si $c/a < 2,5$, alors la fissuration est de type Palmqvist, sinon elle est de type médian.

Pour les matériaux étudiés et la charge choisie dans le cadre de ce travail, le mode de fissuration est systématiquement de type médian. L'équation utilisée pour le calcul de la ténacité est la suivante ^{2,5} :

$$K_{Ic} = 0,129 \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \cdot \left(\frac{H_V}{E \cdot \Phi}\right)^{-2/5} \cdot \left(\frac{H_V \cdot a^{1/2}}{\Phi}\right) \quad (Eq. 1)$$

où E est le module d'élasticité, H_V est la dureté Vickers, c est la demi-distance entre les deux extrémités opposées des fissures, a est la demi-diagonale de l'empreinte et Φ est un facteur de contrainte (rapport entre la dureté et la limite d'élasticité, $\Phi \approx 3$ pour un matériau élastique parfaitement plastique).

La dureté Vickers est quant à elle définie comme la capacité d'un matériau à résister à la pénétration, d'un autre corps plus dur que lui, sous l'action d'une charge donnée. La dureté est définie comme la charge appliquée divisée par l'aire projetée : $H=P/A$. Connaissant la géométrie de l'indenteur, il est possible de déterminer H_V selon l'équation suivante ^{1,6} :

$$H_V = \frac{1,8544 \cdot P}{d^2} \quad (Eq. 2)$$

où H_V est exprimée en kgf/mm^2 .

3. Méthodes expérimentales

L'appareillage utilisé dans le cadre de cette thèse est un appareil Zwick.

L'échantillon est dans un premier temps poli au disque diamanté jusqu'à $1 \mu\text{m}$, puis un film de platine est déposé pendant 70 s afin d'observer par la suite les empreintes au MEB. Une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer les paramètres optimaux soit une charge de 3 kg avec un maintien de 30s, une empreinte de type médiane est alors visualisable au microscope. Pour corrélérer les résultats, une dizaine d'empreintes est effectuée.

4. Résultats

L'échantillon analysé a été obtenu par centrifugation en respectant les paramètres suivants :

- une teneur en kaolin V_{kaolin} de 25% en volume;
- une hauteur de suspension dans le récipient de centrifugation h_0 de 11,2 mm ;
- une rampe de température R_m de $5^\circ\text{C}/\text{min}$,
- une température de frittage T_f de 1410°C ;
- une absence de mica : $Q_{mica} = 0 \%$ massique.

La Figure 3 présente une empreinte Vickers après observation MEB. Cette empreinte est bien fissurée au niveau des diagonales et la présence de pores ne semble pas dans ce cas avoir stoppé ou dévié les fissures.

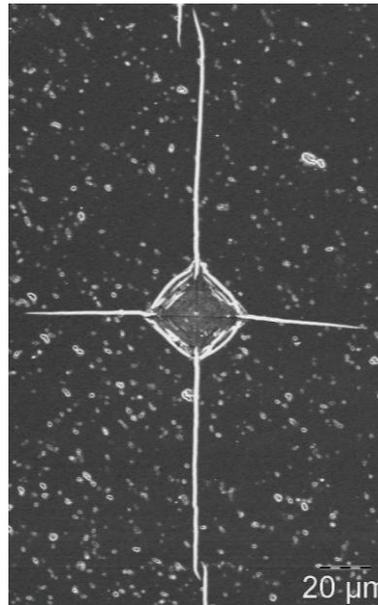


Figure 3 : Empreinte Vickers observée au MEB après l'application d'une charge de 3 kg

Le calcul du rapport c/a (environ 3,8) indique que la fissure est de type médiane. A partir de l'équation 1, on trouve que la ténacité de l'échantillon centrifugé est de $0,98 \pm 0,2$ MPa. m^{1/2}, ce qui correspond approximativement à la valeur de la porcelaine⁷.

¹ A. Pertuz, *L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus : Dureté, ténacité et adhérence*, Thèse, Lille 1 (2003).

² K. Niihara, R. Morena, D.P.H Hasselman, *Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios*, Journal of materials science letters 1 (1982), 13-16.

³ K. Niihara, *A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics*, Journal of materials science letters 2 (1983), 221-223.

⁴ F. Sergejev, M. Antonov, *Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cemented carbides*, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Engineering 12 [4] (2006), 388-398.

⁵ A.G. Evans, T.R. Wilshaw, *Quasi-static solid particle damage in brittle solids-I. Observations, analysis and implications*, Acta Metallurgica 24 (1976), 939-956.

⁶ M. Jin, J. Xu, X. Li, H. Shen, Q. He, *Microhardness and fracture toughness of <111>-oriented $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ single crystal*, Materials Science and Engineering A 472 (2008), 353-357.

⁷ S.R. Bragança, C.P. Bergmann, *A view of whitewares mechanical strength and microstructure*, Ceramics International 29 (2003), 801-806.

ANNEXE 4 : Publication

Available online at www.sciencedirect.com

Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 2427–2434

www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Processing and characterization of textured mullite ceramics from phyllosilicates

S. Deniel^a, N. Tessier-Doyen^a, C. Dublanche-Tixier^b, D. Chateigner^c, P. Blanchart^{a,*}^a *Laboratoire GEMH, ENSCI, 47 à 73, avenue Albert Thomas, 87065 Limoges Cedex, France*^b *SPCTS UMR CNRS 6638, Université de Limoges ENSIL, 87068 Limoges Cedex, France*^c *CRISMAT-ENSICAEN-IUT-Caen, Université de Caen Basse Normandie, 14050 Caen, France*

Received 18 November 2009; received in revised form 6 April 2010; accepted 23 April 2010

Available online 26 May 2010

Abstract

Ceramics are obtained from a kaolinite aqueous suspension and are shaped by centrifugation. It favors preferred orientations of particles in the powder compact. Sintered samples at 1410 °C were analyzed by QTA and SEM to determine mullite orientation and the important role of process parameters in the organization degree is evidenced. The *c*-axes of mullite are mainly aligned parallel, but randomly in the sample plane to form a planar texture. A second texture component is seen with *b*-axes oriented parallel to the centrifugation direction.

Mechanical properties are closely related to the organization degree of mullite crystals that is consistent with the development of an interconnected mullite network within the microstructure. At the microscopic scale, Young's modulus values determined by nano-indentation and by ultrasonic immersion techniques in directions parallel and perpendicular to layers evidence an anisotropic behavior of samples. The specific and important role of residual porosity is also shown with the comparison of mechanical behavior of different centrifuged samples.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Mullite; Centrifugation; Pole figures (QTA); Nano-indentation; Fracture strength

Liste des figures

Introduction générale

Figure 1 : Feuillet de (a) de kaolinite et (b) cristaux de mullite	1
Figure 2 : Feuilles de muscovite	2

Chapitre 1

Synthèse bibliographique sur les procédés permettant d'orienter la structure des matériaux céramiques

Figure I.1 : Illustration schématique du procédé d'extrusion.....	9
Figure II.1 : Etapes de l'orientation de particules en suspension sous l'effet d'un champ magnétique	12
Figure II.2 : Illustration des directions possibles d'application du champ magnétique à un matériau	13
Figure II.3 : Illustration du procédé de la déposition électrophorétique ,	15
Figure III.1 : Schéma de principe du frittage-forgeage	16
Figure III.2 : Schéma de principe d'un équipement SPS	18
Figure V.1 : Illustration schématique du procédé de sérigraphie.....	29
Figure V.2 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	31

Chapitre 2 : Les Phyllosilicates

Figure II.1 : Représentation d'un feuillet de kaolinite	48
Figure II.2 : (a) Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée et (b) représentation d'une plaquette de kaolinite	49
Figure II.3 : Diffractogramme du kaolin BiP	50
Figure II.4: Représentation d'un feuillet de mica	51
Figure II.5 : Image MEB de la poudre de mica utilisée au cours de l'étude.....	52
Figure II.6 : Diffractogramme du mica blanc	52
Figure III.1 : Organigramme de la réaction kaolinite-mullite.....	53
Figure III.2 : Images (a) MET de la mullite primaire et (b) MEB de la mullite secondaire	55

Figure III.3 : Observations MEB d'aiguilles de mullite après une attaque chimique avec HF (10% en volume) pour un matériau fritté à 1410°C	56
Figure III.4 : (a) Structure de la mullite en projection dans le plan (a,b) et (b) en représentation 3D. Les assemblages violets correspondent aux unités AlO ₆	57

Chapitre 3 : Techniques de caractérisation

Figure I.1 : Illustration schématique de la courbe charge-déplacement où S est la raideur de contact entre la pointe et le matériau.....	60
Figure I.2 : Illustration schématique du procédé de déchargement montrant les paramètres caractérisant la géométrie de contact	61
Figure I.3 : Appareil de nanoindentation	62
Figure I.4 : Séries d'empreintes effectuées par la technique de nanoindentation pour caractériser les matériaux obtenus par centrifugation	63
Figure II.1 : Illustration schématique du dispositif d'échographie ultrasonore en immersion	64
Figure II.2 : Montage d'échographie ultrasonore en immersion.....	65
Figure II.3 : Exemple de réponse à une onde émise observée sur l'oscilloscope	66
Figure III.1 : Montage de flexion biaxiale	68
Figure V.1 : Représentation des différents angles utilisés pour l'analyse QTA	69
Figure V.2 : (a) Représentation de l'orientation d'un cristallite sur une sphère de pôles, (b) Projection de Lambert d'un pôle P sur le plan tangent contenant le pôle nord.....	71
Figure V.3 : Organigramme permettant l'affinement de l'ODF	72
Figure V.4 : Exemple de figures de pôles présentant une texture planaire dans un système orthorhombique. L'axe de rotation de la texture planaire est X, perpendiculaire à (Y,Z).....	74
Figure V.5 : Exemple de figures de pôles présentant une texture de fibre dans un système orthorhombique. L'axe de la fibre est $y = (v_y = 45^\circ, j_y = 45^\circ)$	75
Figure V.6 : Exemple de figures de pôles pour une texture cubique $\{001\}\langle 100 \rangle$ dans un système orthorhombique	75
Figure V.7 : Photographie du diffractomètre 4 cercles du CRISMAT pour l'Analyse Combinée	76
Figure V.8 : Organigramme et relation entre les différents formalismes qu'utilise le logiciel MAUD.....	77

Chapitre 4 : Texturation par centrifugation

Figure 1 : Organigramme des différents paramètres influençant la microstructure finale.....	79
Figure I.1 : Représentation schématique des différents axes de la technique de centrifugation	80
Figure I.2 : (a) conteneur de centrifugation et (b) disque cru posé sur un papier filtre	81
Figure II.1 : Influence de la température de frittage sur le taux de porosité et la taille des pores	83
Figure II.2 : Influence de la température sur la distribution en taille des pores (affinement gaussien).....	84
Figure II.3 : Comparaison de la taille des aiguilles de mullite révélées après attaque chimique à HF dilué pour des échantillons frittés à (a) 1375°C, (b), 1410°C et (c) 1450°C.....	84
Figure II.4 : Exemple d'évolution du module d'élasticité mesuré par la technique de nanoindentation en fonction de la profondeur de pénétration. La courbe rouge correspond à une moyenne des 30 à 45 empreintes.....	86
Figure II.5 : Influence de la température sur le module d'Young (a) E_r et (b) E_z pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore.....	87
Figure II.6 : Influence de la rampe de température sur le taux de porosité.....	89
Figure II.7 : Observation des pores dans les échantillons frittés avec des rampes de (a) 5°C/min et (b) 15°C/min	90
Figure II.8 : Influence de la rampe de température sur la distribution en taille des pores (affinement Gaussien)	90
Figure II.9 : Observations MEB des échantillons frittés avec des rampes de (a) 5°C/min et (b) 15°C/min	91
Figure II.10 : Diagramme de diffraction de l'échantillon 11,2 mm. Tous les pics sont indexés par la structure mullite.....	92
Figure II.11 : Représentation schématique des différents repères sur une figure de pôles	93
Figure II.12 : Figures de pôles (a) $\{001\}$, (b) $\{020\}$ et (c) $\{200\}$ de la mullite pour l'échantillon obtenu par centrifugation avec une rampe de température de 5°C/min.....	93
Figure II.13 : Figures de pôles (a) $\{001\}$, (b) $\{020\}$ et (c) $\{200\}$ de la mullite pour l'échantillon obtenu par centrifugation avec une rampe de température de 15°C/min.....	93
Figure II.14 : Figures de pôles inverses pour les échantillons obtenus par centrifugation avec des rampes de (a) 5°C/min et (b) 15°C/min	95

Figure II.15 : Influence de la rampe de température sur le module d'Young (a) Er et (b) Ez pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore...	96
Figure III.1 : Influence de la teneur en kaolin à (a) 17,5%, (b) 25% et (c) 30% en volume sur la taille des cristaux de mullite.....	98
Figure III.2 : Influence de la teneur en kaolin sur le module d'Young (a) Er et (b) Ez pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore.....	99
Figure III.3 : Influence de la hauteur de suspension h_0 sur le taux de porosité.....	101
Figure III.4 : Influence de la hauteur de suspension sur la distribution en taille des pores (affinement Gaussien).....	102
Figure III.5 : Evolution de la taille des pores en fonction du rapport porosité ouverte sur la porosité totale de l'échantillon centrifugé.....	103
Figure III.6 : Evolution de la densité moyenne de l'échantillon centrifugé après élimination de l'excédent d'eau par rapport à la hauteur de suspension initiale.....	103
Figure III.7 : Microstructure d'un échantillon fritté à partir d'une poudre compacte obtenue avec une hauteur de suspension de 9,8 mm.....	104
Figure III.8 : Figures de pôles (a) $\{001\}$, (b) $\{020\}$ et (c) $\{200\}$ de la mullite de l'échantillon centrifugé à 9,8 mm.....	105
Figure III.9 : Figures de pôles (a) $\{001\}$, (b) $\{020\}$ et (c) $\{200\}$ de la mullite de l'échantillon centrifugé à 11,2 mm.....	105
Figure III.10 : Figures de pôles inverses pour les échantillons centrifugés avec une hauteur de (a) 9,8 mm et (b) 11,2 mm.....	107
Figure III.11 : Observations MEB des aiguilles de mullite (a) selon l'axe r et (b) selon l'axe z de centrifugation de l'échantillon de hauteur 11,2 mm.....	108
Figure III.12 : Influence de la hauteur de suspension dans le récipient de centrifugation sur le module d'Young (a) Er et (b) Ez pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore.....	109
Figure III.13 : Influence de la hauteur de suspension sur la contrainte de rupture (s_R) mesurée par flexion biaxiale.....	110
Figure III.14 : Relation entre la hauteur de suspension h_0 et la valeur de $\cos^2\alpha$ selon les axes r et z. La valeur 0,33 correspond à une répartition parfaitement aléatoire des cristaux de mullite dans le matériau.....	113
Figure IV.1 : Influence de l'ajout de mica sur la porosité.....	116
Figure IV.2 : Influence de l'ajout de mica sur la distribution en taille des pores (affinement Gaussien).....	116

Figure IV.3 : Observations MEB des échantillons (a) de kaolinite et (b) de kaolinite/mica obtenus par centrifugation.....	117
Figure IV.4 : Analyse chimique EDS des aiguilles de mullite.....	118
Figure IV.5 : Figures de pôles (a) {001},(b) {020} et (c) {200} de la mullite de l'échantillon de kaolinite obtenu par centrifugation.....	119
Figure IV.6 : Figures de pôles (a) {001},(b) {020} et (c) {200} de la mullite de l'échantillon de kaolinite/mica obtenu par centrifugation.....	119
Figure IV.7 : Figures de pôles inverses pour les échantillons (a) de kaolinite et (b) de kaolinite/mica obtenus par centrifugation	120
Figure IV.8 : Influence de l'ajout de mica sur le module d'Young (a) Er et (b) Ez pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore.....	121
Figure IV.9 : Influence de la rampe de température sur la porosité.....	124
Figure IV.10 : Influence de la rampe de température sur la distribution de taille des pores (affinement Gaussien)	124
Figure IV.11 : Observations MEB des échantillons frittés avec des rampes de (a) 5°C/min et (b) 15°C/min.....	125
Figure IV.12 : Figures de pôles (a) {001}, (b) {020} et (c) {200} de la mullite de l'échantillon fritté à une rampe de température de 5°C/min	126
Figure IV.13 : Figures de pôles (a) {001}, (b) {020} et (c) {200} de la mullite de l'échantillon fritté à une rampe de température de 15°C/min	126
Figure IV.14 : Figures de pôles inverses pour les échantillons centrifugés avec des rampes en température de (a) 5°C/min et (b) 15°C/min.....	127
Figure IV.15 : Influence de la rampe de température sur le module d'Young (a) Er et (b) Ez pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par échographie ultrasonore. .	129
Figure V.1 : Influence de l'ajout de mica et de la rampe de température sur le taux de porosité	130
Figure V.2 : Influence de l'ajout de mica et de la rampe de température sur le module d'Young (a) Er et (b) Ez pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et en échographie ultrasonore	131
Figure V.3 : Influence de la porosité sur le module d'Young mesuré par US échographie ..	132
Figure V.4 : Influence de l'ajout de mica et de la rampe de température sur la contrainte à la rupture	133
Figure V.5 : Relation entre l'indice de texture et l'anisotropie des propriétés d'élasticité mesuré par la technique d'échographie ultrasonore	134

Figure V.6 : Relation entre l'indice de texture, la contrainte à la rupture et la porosité 134

Chapitre 5 : Texturation par coulage en bande

Figure 1 : Organigramme des différents paramètres de la technique de coulage en bande ... 138

Figure I.1 : Dispositif de coulage en bande..... 139

Figure I.2 : Organigramme du cycle de fabrication d'une pastille multicouche..... 143

Figure I.3 : Cycle de déliantage 144

Figure I.4 : Mode de superposition des pastilles monocouches..... 145

Figure II.1 : Influence de l'ajout de mica, de l'épaisseur de la monocouche et du mode de superposition sur la porosité..... 146

Figure II.2 : Observation MEB de la porosité inter- et intra-couche 146

Figure II.3 : Influence de l'ajout de mica et de l'épaisseur de la monocouche sur la taille des pores 147

Figure II.4 : Observations MEB dans le plan des aiguilles de mullite pour les échantillons (a) de kaolinite et (b) de kaolinite/mica 148

Figure II.5 : Observations MEB des aiguilles de mullite dans le plan de coulage pour les échantillons de kaolinite/mica superposés à (a) 0° et à (b) 90° 149

Figure II.6 : Figures de pôles (a) {001}, (b) {020} et (c) {200} de la mullite dans le cas de l'échantillon de kaolinite/mica d'épaisseur 500 µm obtenu par coulage en bande..... 150

Figure II.7 : Figures de pôles inverses de l'échantillon de kaolinite/mica d'épaisseur 500 µm obtenu par coulage en bande 151

Figure II.8 : Influence de l'ajout de mica, de l'épaisseur de la monocouche et du mode de superposition sur le module d'Young (a) E_r et (b) E_z pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par mesure d'échographie ultrasonore..... 152

Figure II.9 : Représentation schématique (a) de la taille des indents à 100 nm et 2000 nm de profondeur par rapport à la taille de la mullite observée sur un échantillon de kaolinite/mica dans le plan de coulage r , (b) composantes élastiques d'un monocristal de mullite 153

Figure II.10 : Influence de l'ajout de mica, de l'épaisseur de la monocouche et du mode de superposition sur la contrainte de rupture (s_R) mesurée par flexion biaxiale..... 155

Figure II.11 : Relation entre la contrainte à la rupture et le taux de porosité compris (a) entre 5 et 25% et (b) entre 15 et 16%..... 157

Figure II.12 : Influence de l'ajout de mica, de l'épaisseur de la monocouche et du mode de superposition sur le module d'Young E_0 calculé à partir des mesures d'échographie US.... 158

Figure II.13 : Influence de l'ajout de mica, de l'épaisseur de la monocouche et du mode de superposition sur la valeur de $\cos^2\alpha$ selon les axes r et z.....	159
Figure II.14 : Distribution des empreintes réalisés par nanoindentation à une profondeur de (a) 100 nm et (b) 2000 nm (affinement par une fonction lorentzienne)	160
Figure II.15 : Evolution du module d'Young de 2 matériaux de mullite en fonction de la température . Le module d'Young est mesuré à partir de données de flexion 4 points.	161
Figure II.16 : Observations MEB-FEG de la section d'un matériau fritté à 1400°C, à l'interface entre 2 couches de muscovite et de kaolinite.....	163
Figure II.17 : Projection (001) de la couche alumineuse de la muscovite après traitement à 980°C (a) et 1095°C (b)	164
Figure II.18 : Image MEB illustrant l'orientation préférentielle des cristaux de mullite à l'interface d'un dépôt muscovite-kaolinite fritté à 1275°C.....	164
Figure II.19 : Projection (001) de la couche tétraédrique de la muscovite après traitement à 980°C (a) et 1095°C (b)	164
Figure III.1 : Influence du procédé d'élaboration sur la porosité.....	166
Figure III.2 : Influence du procédé d'élaboration sur la taille des pores (affinement Gaussien)	167
Figure III.3 : Observations MEB des échantillons de kaolinite/mica obtenus (a) par coulage en bande et (b) par centrifugation	168
Figure III.4 : Représentation schématique des différents repères utilisés au niveau (a) de la bande coulée et (b) du récipient de centrifugation	168
Figure III.5 : Figures de pôles (a) {001}, (b) {020} et (c) {200} de la mullite de l'échantillon de kaolinite/mica obtenu par coulage en bande	169
Figure III.6 : Figures de pôles (a) {001}, (b) {020} et (c) {200} de la mullite de l'échantillon de kaolinite/mica obtenu par centrifugation.....	170
Figure III.7 : Figures de pôles inverses pour les échantillons de kaolinite/mica obtenus (a) par coulage en bande et (b) par centrifugation	171
Figure III.8 : Influence du procédé d'élaboration sur le module d'Young (a) E_r et (b) E_z pour deux profondeurs d'indentation (100 nm et 2000 nm) et par mesure d'échographie ultrasonore	172
Figure III.9 : Influence du procédé d'élaboration sur la contrainte à la rupture (s_R) mesurée par flexion biaxiale.....	174
Figure III.10 : Relation entre l'indice de texture et l'anisotropie du module d'Young à l'échelle macroscopique pour les échantillons obtenus par centrifugation et par coulage	175

Figure III.11 : Relation entre l'indice de texture et les modules d'Young E_r et E_z mesurés par US échographie. Les valeurs de E_{sup} sont aussi reportées d'après l'équation III-1.	175
Figure III.12 : Relation entre l'indice de texture et le module d'Young $E_0(r)$ et $E_0(z)$. Les valeurs de E_{sup} sont aussi reportées d'après l'équation III-1.	176
Figure III.13 : Relation entre l'indice de texture et $\cos^2\alpha$ calculé pour que E_{comp} soit égal à $E_0(r)$ ou $E_0(z)$	177
Figure III.14 : Relation entre l'indice de texture, la contrainte à la rupture et la porosité.....	178
Figure III.15 : Relations entre l'indice de texture F et les propriétés mécaniques (E_{US} et sR) et microstructurales (porosimétrie). Le graphe est de type radar ou en toile d'araignée.	179

ANNEXE 1 : Effet ISE (Indentation Size Effect)

Figure 1 : Evolution du module d'élasticité mesuré par la technique de nanoindentation en fonction de la profondeur de pénétration. La courbe rouge correspond à la courbe moyennée.	186
---	-----

ANNEXE 3 : Ténacité obtenue à partir de la méthode d'indentation Vickers

Figure 1 : Indentation Vickers.....	191
Figure 2 : Mode de fissuration : Palmqvist et Médian induit par l'indentation Vickers.....	191
Figure 3 : Empreinte Vickers observée au MEB après l'application d'une charge de 3 kg ..	193

Liste des tableaux

Chapitre 1

Synthèse bibliographique sur les procédés permettant d'orienter la structure des matériaux céramiques

Tableau I-1 : Exemples de matériaux texturés par forgeage à chaud.....	6
Tableau I-2 : Exemples de matériaux texturés par laminage	7
Tableau I-3 : Exemples de matériaux texturés par pressage	8
Tableau I-4 : Exemples de matériaux texturés par extrusion.....	10
Tableau II-1 : Orientation préférentielle des cristaux sous l'effet de la force de gravité , ,.....	13
Tableau II-2 : Exemples de matériaux texturés par l'application d'un champ magnétique (f = facteur de Lotgering).....	14
Tableau II-3 : Exemples de matériaux texturés par déposition électrophorétique (f = facteur de Lotgering).....	15
Tableau III-1 : Exemples de matériaux texturés par frittage-forgeage	17
Tableau III-2 : Exemples de matériaux texturés par SPS	19
Tableau III-3 : Exemples de matériaux texturés par la combinaison du SPS avec une autre technique (*TCP= tricalcium phosphate).....	20
Tableau III-4 : Exemples de matériaux texturés par un gradient de température (TG = Gradient de température).....	21
Tableau IV-1 : Exemples de matériaux texturés par la technique OCAP	22
Tableau IV-2 : Exemples de matériaux texturés par la technique TGG	25
Tableau IV-3 : Exemples de matériaux texturés par la technique RTGG.....	26
Tableau IV-4 : Tableau comparatif des techniques OCAP, TGG et RTGG	27
Tableau V-1 : Exemples de matériaux texturés par la technique MLGG	29
Tableau V-2 : Exemples de matériaux texturés par coulage en bande (f = facteur de Lotgering).....	30
Tableau V-3 : Exemples de matériaux texturés par une technique de pulvérisation	34
Tableau V-4 : Exemples de matériaux texturés par la méthode sol-gel (f = facteur de Lotgering).....	35

Chapitre 2 : Les Phyllosilicates

Tableau I-1 : Formules structurales des minéraux des groupes de la kaolinite et des micas ...	47
Tableau II-1 : Composition chimique du kaolin BiP	49
Tableau II-2 : Etendue granulométrique du kaolin BiP	49
Tableau II-3 : Composition chimique du mica blanc	52
Tableau III-1 : Données structurales de la sillimanite, des mullites 3/2 et 2/1	57

Chapitre 4 : Texturation par centrifugation

Tableau II-1 : Facteurs de reliabilité pour les échantillons frittés avec des rampes de 5°C/min et de 15°C/min.....	92
Tableau III-1 : Hauteur de suspension associée à chaque teneur en kaolin	98
Tableau III-2 : Facteurs de reliabilité pour les échantillons de hauteur 9,8 et 11,2 mm.....	105
Tableau III-3 : Influence de la porosité sur le module d'Young.....	111
Tableau IV-1 : Facteurs de reliabilité pour les échantillons de kaolinite et de kaolinite/mica obtenus par centrifugation.....	118
Tableau IV-2 : Estimation de l'orientation des cristaux de mullite à partir du facteur $\cos^2\alpha$	122
Tableau IV-3 : Facteurs de reliabilité pour les échantillons frittés avec des rampes de 5°C/min et 15°C/min.	126

Chapitre 5 : Texturation par coulage en bande

Tableau I-1 : Récapitulatif des caractéristiques des échantillons obtenus par coulage en bande (N.O.= non orientée)	145
Tableau II-1 : Facteurs de reliabilité pour l'échantillon de kaolinite/mica d'épaisseur 500 μm obtenu par coulage en bande	149
Tableau III-1 : Facteurs de reliabilité pour les échantillons de kaolinite/mica obtenus par coulage en bande et par centrifugation.....	169

ANNEXE 2 : Calcul du module d'Young de la mullite

Tableau 1 : Constantes d'élasticité théorique de la mullite.....	189
--	-----

Résumé

La mise en œuvre de procédés céramiques favorisant l'organisation de la microstructure à l'échelle des grains et des interfaces est favorable à l'amélioration de leurs propriétés mécaniques. Dans cette étude, des matériaux céramiques de mullite à microstructure organisée sont obtenus par frittage d'un assemblage de couches de phyllosilicates (kaolinite et muscovite). Les orientations préférentielles des particules dans le compact sont obtenues lors de la mise en forme par centrifugation et par coulage en bande. Durant le frittage à 1410°C, un processus de croissance préférentielle par épitaxie sur la forme haute température des phyllosilicates induit la formation d'une microstructure organisée de mullite. Une faible quantité de muscovite est nécessaire (10%massique), et le degré d'organisation de la microstructure dépend fortement des paramètres de mise en forme et du traitement thermique.

Nos résultats montrent une relation entre le degré d'organisation microstructural (orientation et porosité) et les propriétés mécaniques (module d'Young et contrainte à la rupture). Quel que soit le procédé employé, les analyses QTA et MEB révèlent deux composantes de texture : une planaire suivant l'axe **c** de la mullite et une de type fibre suivant les axes **a** et **b** de la mullite qui sont alignés parallèlement aux plans de coulage ou de centrifugation. Le degré d'orientation a aussi une influence sur l'anisotropie des propriétés d'élasticité et la technique de coulage en bande apparaît ainsi plus favorable à l'orientation des cristaux.

Le travail de thèse a été financé par la communauté européenne (Fonds Social Européen et FEDER) et la Région Limousin.

Mots clés : Mullite, Centrifugation, Coulage en bande, QTA, Module d'Young, Contrainte à la rupture

Abstract

The use of ceramic processes that promote the microstructural organization at the grain scale and at grain interfaces is favorable to the improvement of mechanical properties. In this work, mullite ceramics with organized microstructure were obtained by sintering assemblies of layers with phyllosilicates (kaolinite and muscovite). Preferred orientations of particles in powder compacts were favored using specific shaping processes as centrifugation and tape casting. During sintering at 1410°C, mullite recrystallization occurs in preferential directions by epitaxy on the high temperature form of phyllosilicates. It induces the formation of an organized microstructure with mullite. A small amount of muscovite (10 wt%) is necessary, and the organization degree of the microstructure depends strongly on parameters related to shaping processes and on the thermal treatment.

Our results show a relationship between the organization degree of the microstructure (orientation and porosity) and the mechanical properties (Young's modulus and fracture strength). Whatever the used process, QTA and SEM analyses reveal two texture components: a planar texture along the **c** axis of mullite and a fiber component along **a** or **b** axes of mullite, which are aligned parallel to the casting or the centrifugation directions. The orientation degree has an influence on the anisotropy of elastic properties and the tape casting technique has shown a favorable role in mullite orientation.

The PhD was funded by the European Community (European Social Fund and FEDER) and the Limousin Region.

Keywords : Mullite, Centrifugation, Tape casting, QTA, Young's modulus, Fracture strength