

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole doctorale Sciences - Technologie – Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

Thèse N° []

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée par

Kévin BOUSSOIS

Le 05 décembre 2013

Céramiques silicatées à résistance mécanique et ténacité élevées

Thèse dirigée par **Philippe BLANCHART** et **Nicolas TESSIER-DOYEN**

Jury :

Rapporteurs :

Alain PEIGNEY

Professeur des Universités, Université de Toulouse

Jocelyne BRENDELÉ

Professeur des Universités, ENSCMu, Mulhouse

Examineurs :

David Stanley SMITH

Professeur des Universités, GEMH, ENSCI Limoges

Guy ANTOU

Maître de Conférences, SPCTS, IUT Limoges

Philippe BLANCHART

Professeur des Universités, GEMH, ENSCI Limoges

Nicolas TESSIER-DOYEN

Maître de Conférences, GEMH, IUT Limoges

*A mes parents,
Pour leur amour et leur soutien pendant toutes ces années,
Un grand MERCI!*

*A Charlène,
Pour tout l'amour, le soutien et la patience dont elle fait preuve quotidiennement!*

*A ma famille et mes amis,
Pour les bons moments passés ensemble et ceux qui suivront...!*

Cette thèse a été effectuée au sein du laboratoire GEMH (Groupe d'Etudes des Matériaux Hétérogènes), sous la direction de Monsieur BLANCHART Philippe et Monsieur TESSIER-DOYEN Nicolas. Je tiens à les remercier pour m'avoir confié ce travail. Je leur suis très reconnaissant pour la qualité des nombreux conseils, leur attention, et bien évidemment pour les connaissances et leur expérience de la recherche qu'ils ont su me transmettre, et qui j'en suis sûr me seront bénéfiques dans les années futures.

Mes remerciements vont également à Monsieur SMITH David Stanley, Directeur du Laboratoire GEMH pour son accueil.

Je remercie la Région Limousin qui m'a accordé son soutien financier tout au long de ce travail et m'a ainsi permis de réaliser cette thèse.

Je tiens aussi à remercier Madame BRENDLÉ Jocelyne et Monsieur PEIGNEY Alain qui ont accepté de consacrer leur temps pour juger ce travail.

Je remercie également Monsieur ANTOU Guy pour sa participation au jury.

Enfin, je ne saurais terminer sans adresser mes chaleureux remerciements à mes collègues du Laboratoire (Fabrice, Alexandre, Aurélien, Hervé...) et le personnel de l'ENSCI (Jean-Michel, Sylvestre, Bertrand...) qui ont permis de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Je n'oublie pas bien évidemment de remercier mes parents pour leur soutien, leurs encouragements et la préparation de la soutenance de thèse. Mais aussi tous mes amis : Guillaume, Astrid, Rémi, Amar, Franck, Alexia... qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : Composites à matrice céramique.....	9
I. DEFINITION	12
II. LES CONSTITUANTS D'UN COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE.....	15
1. Les fibres	15
2. Le matériau de la matrice	18
a. Les phyllosilicates.....	20
b. La kaolinite	22
c. Du kaolin à la mullite.....	25
d. Morphologie de la mullite.....	28
III. LES PROCEDES D'ELABORATION DES CMCS	30
1. La voie gazeuse	30
2. La voie liquide.....	33
a. Imprégnation et pyrolyse d'un précurseur polymère	33
b. Imprégnation par un métal fondu.....	34
3. La voie céramique	35
IV. ROLE DE L'INTERPHASE ET DE L'INTERFACE	36
1. L'interphase.....	36
a. Transfert de charge.....	37
b. Déviation de fissure	37
c. Contraintes thermiques résiduelles	37
d. Protection contre l'oxydation.....	38
2. L'interface	39
a. Interface liée.....	40
b. Interface intermédiaire	40
c. Interface non liée.....	41
3. Comportement mécanique des composites fibreux.....	42
V. CONCLUSION	43
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44
CHAPITRE II : Procédés d'élaboration et méthodes de caractérisation...49	
I. PROCEDES D'ELABORATION DES MATERIAUX	52
1. Mise en forme par pressage uniaxial.....	52
a. Granulation	53
b. L'opération de pressage uniaxial	54
2. Mise en forme par coulage en bande.....	56

a.	Suspension de coulage	58
b.	Coulage en bande des suspensions de kaolin BIP	60
c.	Découpe et thermocompression	60
3.	Traitement thermique	61
a.	Déliantage	61
b.	Frittage	61
II.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	62
1.	Caractérisation des propriétés microstructurales et du comportement sous l'effet de la température	62
a.	Microstructure et porosité	62
b.	Texturation par diffraction des rayons X (DRX)	63
c.	Comportement au frittage par ATD-ATG et dilatométrie	63
2.	Caractérisation des propriétés mécaniques	65
a.	Propriétés d'élasticité par échographie ultrasonore en mode milieu infini	65
b.	Module d'Young par nanoindentation	67
c.	Contrainte à la rupture par flexion biaxiale	70
d.	Ténacité par essai Vickers	72
e.	Ténacité par méthode SEP/B/SEN/B	75
f.	Notion de courbe R	78
III.	CONCLUSION	81
IV.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	81

CHAPITRE III : Frittage anisotrope de matériaux multicouches à base de kaolin et de fibres silico-alumineuses.....85

I.	GENERALITES SUR LE FRITTAGE DES CERAMIQUES SILICATEES	88
1.	Le frittage en phase solide	88
2.	Le frittage en présence d'une phase liquide	90
II.	RECRISTALLISATION ET CROISSANCE DE LA MULLITE DANS LES COMPOSITES MULTICOUCHES	91
1.	Structure de la mullite	91
2.	Quantité de mullite formée	94
3.	Détermination de la forme et de la taille des cristaux de mullite	96
4.	Orientation de la mullite	100
III.	MODELES CINETIQUES DE TRANSFORMATIONS PENDANT LE FRITTAGE .	104
1.	Modèles cinétiques à partir des courbes ATD	104
2.	Modèles cinétiques à partir des analyses dilatométriques	106
IV.	FRITTAGE DES MATERIAUX COMPOSITES MULTICOUCHES	109

1. Transformations thermiques.....	109
2. Variations dimensionnelles des échantillons.....	112
3. Densification anisotrope des composites lamellaires.....	117
V. CONCLUSION	125
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	126

CHAPITRE IV : Propriétés mécaniques en relation avec la microstructure.....131

I. DEPENDANCE DES PROPRIETES MECANIQUES VIS-A-VIS DE LA POROSITE.....	134
1. Introduction	134
2. Modèles basés sur une approche micromécanique	135
3. Modèles basés sur une approche microstructurale.....	135
4. Modèles empiriques	135
a. Modèle de Duckworth/Modèle d'aire solide minimale	136
b. Modèle de Dutta/Modèle de Wagh	137
II. PROPRIETES D'ELASTICITE EN RELATION AVEC LA MICROSTRUCTURE... 138	
1. Propriétés d'élasticité de chaque constituant du composite.....	138
2. Module d'Young macroscopique des matériaux en relation avec l'anisotropie	142
a. Résultats expérimentaux	142
b. Comparaison des valeurs expérimentales du module d'Young avec les modèles analytiques.....	147
III. PROPRIETES DE RUPTURE EN RELATION AVEC LA MICROSTRUCTURE..... 152	
1. Contrainte à la rupture.....	152
a. Résultats expérimentaux	152
b. Comparaison avec les modèles analytiques.....	157
2. Ténacité.....	159
a. Comparaison ténacité Vickers et ténacité SENB.....	159
b. Discussion concernant la surestimation des valeurs obtenues par la méthode SENB.....	161
c. Anisotropie de ténacité	165
3. Discussion de la ténacité et comportement de courbe R.....	167
IV. CONCLUSION	175
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	175

CONCLUSION GENERALE.....179

ANNEXE : Titres et résumés des publications.....185

Introduction générale

Les céramiques silicatées sont des matériaux de grande diffusion principalement employées dans la fabrication de la vaisselle, du carrelage (sol et mur), du sanitaire et de la terre cuite (bâtiment). Elaborés en grande quantité à partir de mélanges de poudres de matières premières minérales, ces produits peuvent être mis en forme par un procédé de compaction puis traités thermiquement à une température comprise entre 900 et 1450°C. Les terres cuites, les faïences et les grès communs sont des céramiques à pâtes poreuses (porosité de l'ordre de 5 à 20 % volumique). Quant aux vitreux et porcelaines, ce sont des céramiques à pâte dites "vitrifiée" (porosité inférieure à 3 % volumique). Leurs domaines de composition chimique sont caractérisés par des transitions progressives entre les minéraux qui les constituent. Les différences de caractéristiques (porosité, résistance mécanique, fragilité, couleur...) sont principalement dues aux caractéristiques initiales des matières premières minérales introduites, au type de procédé de fabrication et à la température de cuisson.

Les céramiques silicatées sont donc issues principalement de matières premières minérales à haute teneur en minéraux phyllosilicatés comme la kaolinite. En effet, constituant principal des kaolins, la kaolinite est très fréquemment utilisée dans les compositions des céramiques pour le bâtiment et l'équipement de l'habitat. Les kaolins peuvent être aussi utilisés industriellement comme matière première pour la production de céramiques réfractaires ou comme additif dans l'industrie du ciment et du papier.

Le kaolin des compositions céramiques, lorsqu'il est fritté à des températures dépassant 1000°C, se transforme progressivement en un mélange d'une phase recristallisée de mullite et d'une phase liquide qui s'apparente à une phase vitreuse après refroidissement. Ces transformations contribuent grandement au processus de formation des céramiques à partir des mélanges initiaux de poudres et au cours de la cuisson, formant des matériaux présentant des propriétés convenables à la réalisation de carrelages, de produits sanitaires et de vaisselle. Avant cuisson et lors de la mise en forme, les kaolins, comme la plupart des argiles, contribuent significativement à améliorer la résistance mécanique et à la plasticité des mélanges compactés. Cependant, ils entraînent également des variations volumiques des pièces lors du séchage et de la cuisson. Les kaolins présentent aussi une caractéristique essentielle pour leur application dans les compositions de céramiques à usage domestique, puisqu'ils confèrent aux produits une blancheur élevée après cuisson, en raison de leur très faible teneur en oxydes de fer et de titane.

Après cuisson, les céramiques silicatées sont des matériaux fragiles. Bien que relativement modestes, leurs propriétés mécaniques (résistance à la rupture et ténacité) peuvent toutefois être améliorées par modification des matières premières minérales et du

procédé de fabrication. Dans ce contexte, ce travail de recherche s'oriente essentiellement vers l'amélioration des caractéristiques mécaniques des céramiques silicatées, par l'ajout d'une très faible quantité de fibres d'aluminosilicates et par un contrôle de la microstructure après traitement thermique en lien avec le procédé de mise en forme.

Les céramiques silicatées ont très généralement un comportement mécanique en relation avec la nature micro-composite de leurs microstructures. Deux types de phases peuvent être identifiés : (i) une phase matricielle peu organisée structuralement et hétérogène à l'échelle des phases de la microstructure ; (ii) une ou plusieurs phase(s) granulaire(s) et cristallisée(s) distribuée(s) dans la matrice dont la forme des grains qui la constituent peut être anisotrope. La nature, la quantité et le degré d'organisation des phases dans le volume ont un rôle primordial sur les propriétés macroscopiques. La plupart des céramiques silicatées contiennent des phases cristallisées, soit issues des matières premières initialement présentes dans le mélange (comme le quartz ou les feldspaths), soit recristallisées in situ (silicates alcalino-terreux ou silico-aluminates) telles que la mullite sous forme de cristaux aciculaires.

La caractéristique principale des matériaux composites est de présenter de meilleures propriétés par rapport aux constituants pris séparément, et ceci grâce à l'introduction de renforts distribués dans la microstructure (particules, whiskers, fibres...). Pour les composites à matrice organique, il est par exemple possible d'augmenter la résistance et le module d'élasticité des polymères tout en conservant une masse volumique faible. En ce qui concerne les composites à matrice métallique, le renforcement par des fibres améliore les propriétés mécaniques et thermomécaniques. Dans le cas particulier des composites à matrice céramique (CMCs), l'introduction de renforts vise à réduire la fragilité de ces matériaux tout en conservant des valeurs raisonnables de résistance à la rupture et opérant dans un environnement à haute température. Les CMCs sont donc des candidats privilégiés pour toutes les applications en conditions sévères de températures. Dans le domaine de l'aéronautique (propulseurs, turbines, moteurs spatiaux...), leur fiabilité est une caractéristique essentielle du cahier des charges.

L'amélioration significative des caractéristiques mécaniques des CMCs est due à un ensemble de conditions : (i) la maîtrise de l'élaboration par ajout de fibres de faible diamètre permet de contrôler la distribution des défauts microstructuraux (augmentation de la contrainte à la rupture) ; (ii) l'association de deux constituants granulaires ou fibreux ayant des propriétés thermomécaniques différentes peut induire un phénomène de microfissuration distribuée en avant du front de la fissure, permettant ainsi d'éviter sa propagation catastrophique. Ce phénomène est accentué lorsque les constituants subissent des

transformations de phase ou lorsqu'ils présentent des coefficients d'expansion thermique différents ; (iii) l'introduction d'un renfort fibreux favorise la nature "endommageable" à l'échelle locale du matériau, dès lors que différents mécanismes d'endommagement existent simultanément tels que les glissements et les frottements aux interfaces, les décohésions interfaciales entre fibres et matrice, le pontage des fissures par les fibres et le déchaussement des fibres, ou encore les micro-fissurations multiples de la matrice. Bien que souvent préjudiciables aux niveaux de contrainte à la rupture, ces mécanismes contribuent pourtant à augmenter la résistance à l'endommagement catastrophique, et donc la ténacité.

Parmi ces mécanismes, la nature des liaisons entre les fibres et la matrice influence notablement les propriétés des CMCs. Lorsque la liaison est faible, le transfert de charge entre fibre et matrice est limité, favorisant un endommagement local prématuré. Dans le cas de liaisons fortes, un transfert effectif des contraintes vers les fibres induit un comportement mécanique de type linéaire et fragile. Dans ce contexte, une caractérisation précise de l'interface fibre/matrice, ou plus précisément de la zone interfaciale, est nécessaire pour identifier et mieux contrôler au préalable la nature des mécanismes d'endommagement.

Les propriétés macroscopiques des matériaux composites céramiques, résistance à la rupture et ténacité, peuvent aussi être notablement améliorées par le contrôle du degré d'organisation microstructurale et ce à deux niveaux : (i) lors de la mise en forme en utilisant un procédé adapté (coulage en bande, extrusion, centrifugation...) permettant l'orientation préférentielle de particules de forme anisotrope dans le compact de poudre ou suspension ; (ii) au cours du traitement thermique en favorisant la recristallisation orientée de phases cristallines. En particulier, le procédé "Templated Grain Growth" (TGG) est largement employé pour la fabrication de céramiques diélectriques.

Du fait de leur organisation, certaines microstructures rencontrées dans la nature (nacre et écaille de requin, présentées sur la figure 1) présentent des propriétés mécaniques très performantes. Une stratégie possible consiste à reproduire ce type de texturation avec des céramiques silicatées par un procédé de mise en forme spécifique (coulage en bande) et permettant une croissance cristalline préférentielle.

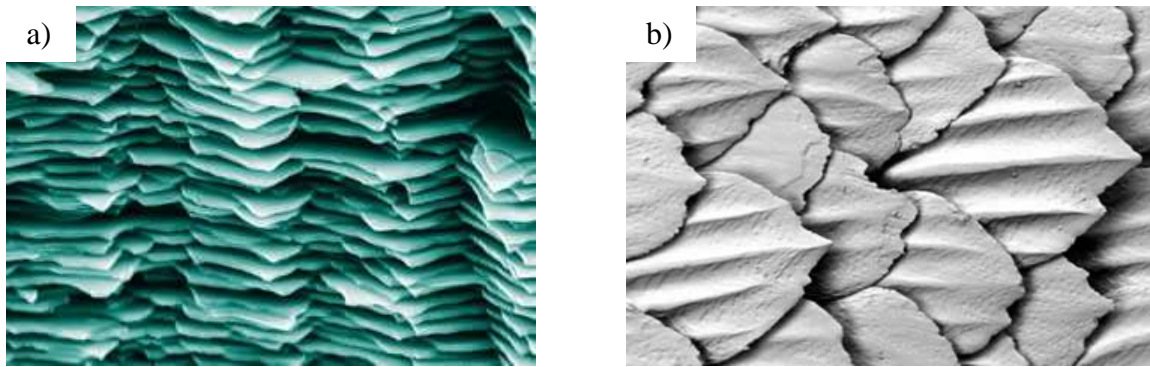


Figure 1 : Exemples de microstructures organisées a) la nacre, b) les écailles de requins

Un certain nombre de travaux relatifs aux céramiques indiquent que la mise en œuvre de procédés qui favorisent le contrôle de l'organisation des phases de la microstructure à différents niveaux d'échelle permet d'améliorer simultanément la plupart des propriétés macroscopiques, dont les propriétés mécaniques (résistance à la rupture et ténacité).

L'objectif de cette thèse est d'élaborer des matériaux silicatés bon marché présentant des propriétés mécaniques plus performantes et une fragilité réduite, à partir de compositions contenant essentiellement une matière première naturelle (la kaolinite) et mis en forme par pressage ou par coulage en bande en voie aqueuse. L'ajout de fibres silico-alumineuses à bas coût et en très faible quantité a un double objectif : (i) renforcer les matériaux ; (ii) agir en tant que "templates" (activateur) afin de favoriser la recristallisation orientée de la mullite au cours du traitement thermique.

Les techniques expérimentales nécessaires à cette étude sont nombreuses et très diverses. Elles visent notamment à réaliser des matériaux de façon contrôlée et reproductible, à caractériser précisément les microstructures et les propriétés mécaniques, et finalement à étudier en détail les relations entre les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques.

Le travail de thèse est rédigé en 4 chapitres :

- Le chapitre 1 présente des généralités sur les composites à matrice céramique ainsi que sur les phyllosilicates, plus particulièrement sur la kaolinite et les fibres silico-alumineuses utilisées. Le processus décrivant en détail les transformations thermiques de la kaolinite conduisant à la recristallisation de la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$) pendant le frittage est présenté.

Une synthèse bibliographique concernant les différents procédés d'élaboration des CMCs ainsi que le rôle des interfaces et interphases y est décrit.

- Le chapitre 2 est consacré à l'ensemble des techniques expérimentales de caractérisation des propriétés structurales, microstructurales et mécaniques utilisées, ainsi qu'aux procédés de mise en forme de l'ensemble des matériaux.
- Le chapitre 3 décrit le comportement spécifique pendant le frittage des matériaux composites à base de kaolin. Dans un premier temps, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée pour obtenir les caractéristiques structurales, ainsi que la quantité, la forme, la taille et l'orientation des cristaux de mullite formés. Dans un second temps, une analyse cinétique des transformations pendant le frittage a été réalisée permettant de caractériser le processus de densification anisotrope des matériaux.
- Le chapitre 4 présente les résultats des propriétés mécaniques (d'élasticité et de rupture) en relation avec les caractéristiques microstructurales. Ces propriétés ont été caractérisées par plusieurs méthodes expérimentales, telles que la flexion biaxiale, l'échographie ultrasonore, l'indentation Vickers et la méthode SENB. Les mécanismes favorisant une augmentation significative de la résistance mécanique et de la ténacité des matériaux composites élaborés ont finalement été mis en évidence.

CHAPITRE I

Composites à matrice céramique

I. DEFINITION	12
II. LES CONSTITUANTS D'UN COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE.....	15
1. Les fibres	15
2. Le matériau de la matrice	18
a. Les phyllosilicates.....	20
b. La kaolinite	22
c. Du kaolin à la mullite.....	25
d. Morphologie de la mullite.....	28
III. LES PROCEDES D'ELABORATION DES CMCS	30
1. La voie gazeuse	30
2. La voie liquide.....	33
a. Imprégnation et pyrolyse d'un précurseur polymère	33
b. Imprégnation par un métal fondu.....	34
3. La voie céramique	35
IV. ROLE DE L'INTERPHASE ET DE L'INTERFACE	36
1. L'interphase.....	36
a. Transfert de charge.....	37
b. Déviation de fissure	37
c. Contraintes thermiques résiduelles	37
d. Protection contre l'oxydation.....	38
2. L'interface	39
a. Interface liée.....	40
b. Interface intermédiaire	40
c. Interface non liée.....	41
3. Comportement mécanique des composites fibreux.....	42
V. CONCLUSION	43
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44

I. DEFINITION

Par définition, un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion mutuelle), réalisé dans le but de constituer un nouveau matériau qui possède des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas. Généralement, il est composé (i) d'une matrice qui a pour but principal de transmettre les efforts mécaniques vers le renfort et d'assurer la protection du renfort vis-à-vis des conditions environnementales et (ii) d'un renfort qui constitue le squelette supportant les efforts mécaniques. Les matériaux composites sont classés en trois familles selon la nature de la matrice [1] :

- Les composites à matrice métallique (CMM) ;
- Les composites à matrice organique (CMO) ;
- Les composites à matrice céramique (CMC).

Dans ces travaux, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux composites à matrice céramique. L'ajout de fibres céramiques dans une matrice elle-même en céramique a pour but d'élaborer un matériau dont les propriétés mécaniques (et notamment le comportement à la rupture et la ténacité) soient supérieures à celles d'une céramique massive.

Deux types de composites céramiques supportant l'endommagement ont été développés. D'une part les composites renforcés par des fibres longues et d'autre part les composites à renforts discontinus tels que les whiskers (fibres courtes). La majeure différence de comportement entre ces deux types de matériaux concerne le comportement à la rupture.

Les matériaux composites à fibres longues ont une rupture contrôlée. Après la fissuration de la matrice, la fibre peut encore supporter un chargement mécanique. La rupture des fibres est statistiquement distribuée et ce type de comportement est proche de celui contrôlant la rupture du bois.

Pour les composites à fibres courtes (whiskers) dans une matrice céramique, la résistance à la propagation de fissures (ténacité) est améliorée, ce qui rend le composite moins sensible aux défauts microstructuraux induits par les procédés.

Ces composites peuvent présenter un comportement non fragile, bien que les fibres et la matrice présentent isolément un comportement fragile. Cette association fibre-matrice, conduisant à un matériau non fragile, est due à l'existence d'un certain nombre de

mécanismes mettant en jeu les propriétés mécaniques et physiques des fibres, de la matrice et également de l'interface fibre-matrice.

Simultanément, l'arrangement tridimensionnel du renfort, qui peut être très complexe, a une influence significative (figure 1) : matériaux bi ou tridimensionnels avec plusieurs variétés de tissage, différentes séquences possibles d'empilements de strates... Cependant, les mécanismes qui gouvernent le comportement du matériau composite peuvent être décrits en considérant une sous-structure unidirectionnelle sollicitée en traction dans le sens des fibres. Le comportement peut être celui d'un solide dans un matériau multidirectionnel en considérant des zones où les fibres sont orientées dans la direction de l'effort.

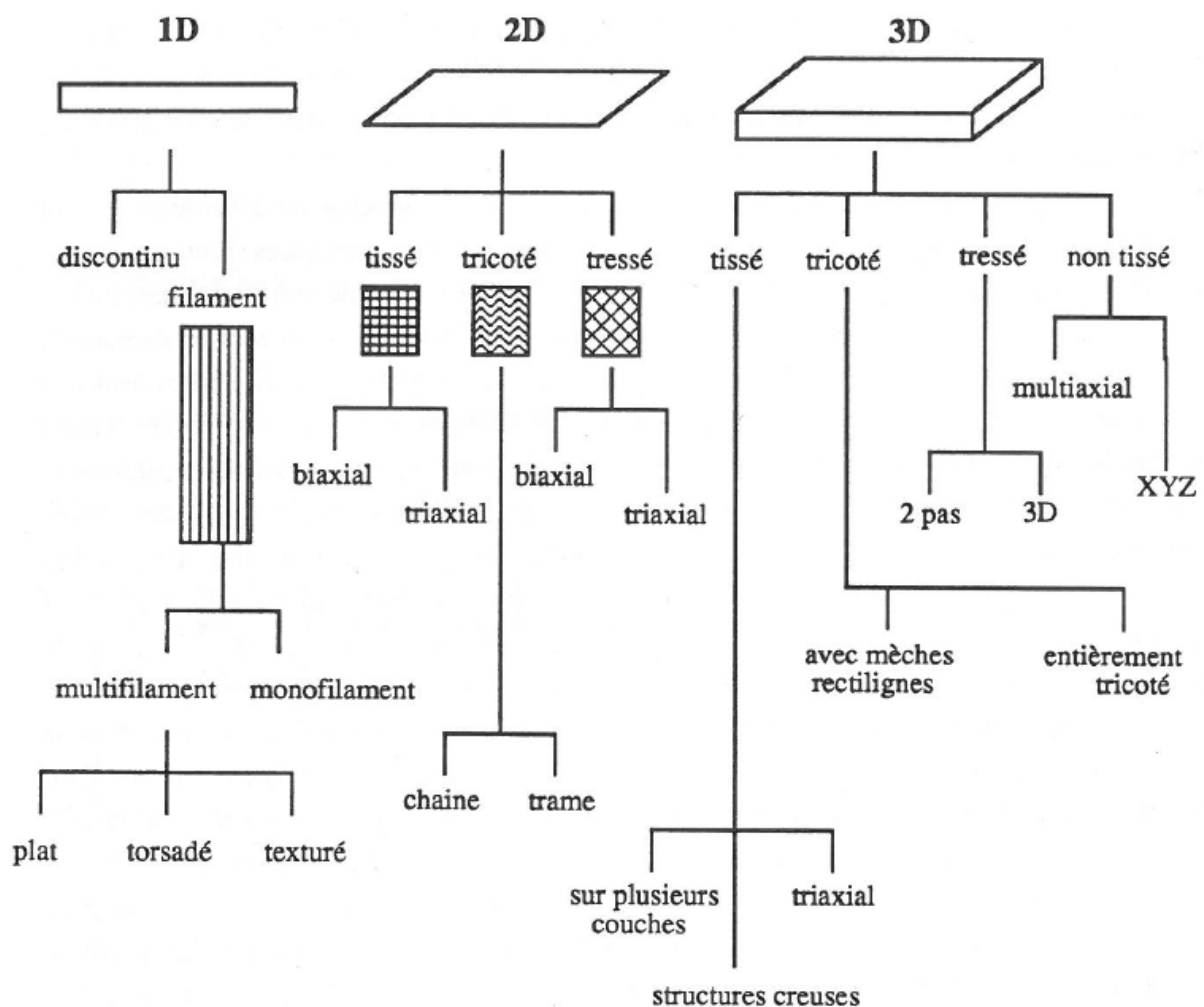


Figure 1 : Classification des architectures possibles de renfort des CMCs [2]

Les CMCs à renfort fibreux sont des matériaux thermostructuraux présentant des propriétés mécaniques intéressantes, une conductivité thermique élevée et une bonne résistance à l'oxydation. Ces propriétés exceptionnelles associées à leur faible densité

apparente font de ces matériaux d'excellents candidats pour la conception de pièces de haute technicité ou opérant à haute température (figure 2), dans des secteurs tels que l'industrie aéronautique, aérospatiale ou encore le nucléaire [3,4,5].

En comparaison des alliages métalliques à haute performance souvent utilisés, les CMCs sont beaucoup plus légers et permettent donc de réduire le poids des produits fabriqués à partir des CMCs [6,7]. Cela permet par exemple de réduire la consommation en carburant d'un avion ou bien d'augmenter la charge d'une fusée lanceur de satellite. Un autre avantage est que leur utilisation peut se faire à des températures de fonctionnement supérieures à celles des superalliages. Ceci présente l'intérêt d'augmenter le rendement du moteur et de diminuer les émissions polluantes [5].

Les composites à matrice céramique oxyde ou non-oxyde se sont donc développés, car ils répondent mieux aux exigences des motoristes.

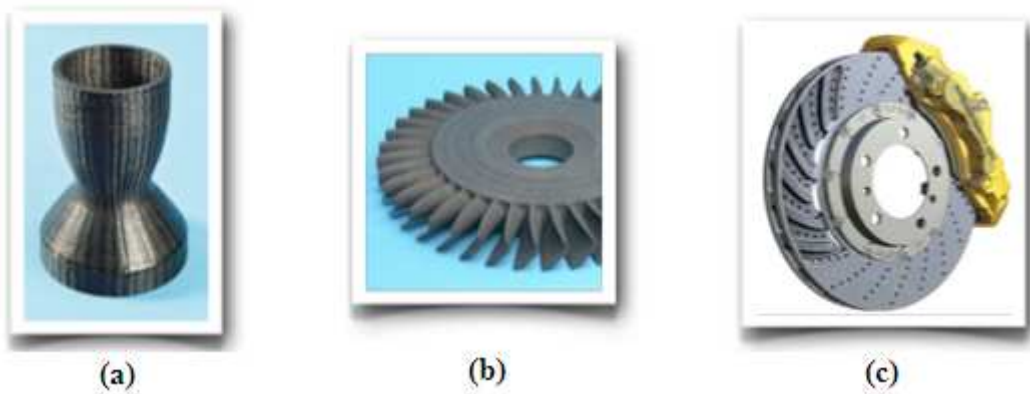


Figure 2 : Quelques applications des CMCs : (a) tuyère d'un moteur spatial (EADS Astrium), (b) disque à aubes d'une turbine (GE Energy), (c) disque de frein haut de gamme

II. LES CONSTITUANTS D'UN COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE

1. Les fibres

Les fibres minérales peuvent se trouver soit sous une forme naturelle (amiante ou basalte) ou soit sous une forme synthétique (fibre de verre, alumine...). La famille des fibres céramiques synthétiques peut se diviser en deux catégories : (i) celle à base d'oxydes (les fibres d'alumine...) et (ii) celle à base de non-oxydes (les fibres de carbure de silicium...)

Les fibres ont des longueurs pouvant aller de quelques dizaines de microns à plusieurs millimètres [8] et ont des diamètres équivalents à la taille des particules de la matrice (quelques microns à quelques dizaines de microns).

La formation de composites associant des fibres plus rigides que la matrice permet l'amélioration des propriétés. Ces améliorations peuvent être induites par plusieurs types de processus associés à l'arrangement microstructural (figure 3) faisant intervenir les quatre mécanismes suivants [9] :

- Le pontage des fissures (bridging) ;
- La microfissuration du matériau (microcracking) ;
- La déviation de la fissure (deflection) ;
- Le déchaussement des fibres (pull-out).

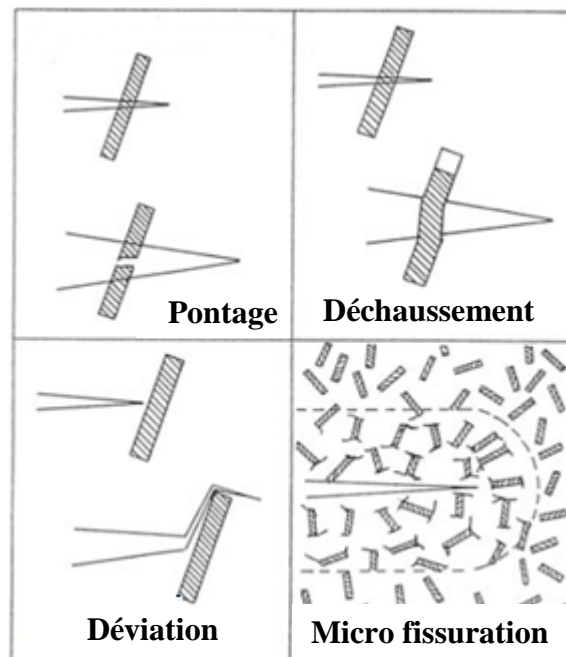


Figure 3 : Mécanismes à l'origine du renforcement des CMCs [10]

Les premières fibres minérales qui sont apparues sur le marché ont été produites dans les années 1930. Il s'agissait alors de fibres de verre utilisées essentiellement dans le domaine textiles. L'apparition dans les années 1950 des matériaux composites et des technologies impliquant de très hautes températures a permis la fabrication de nouvelles fibres. Dans un premier temps, des fibres de bore ou de carbure de silicium de fort diamètre [11] ont été développées au cours des années 1970. Et c'est aussi dans les années 1970 que les premières fibres à base d'alumine de faible diamètre ont été produites. Dans les années 1980, l'apparition des fibres de carbure de silicium à faible diamètre a permis le développement des composites à matrice céramique, ouvrant la voie à des matériaux pouvant être utilisés à des températures supérieures à celles des meilleurs alliages métalliques. Néanmoins, un des problèmes majeurs des fibres de carbure de silicium est leur oxydation sous air à haute température qui limite leur domaine d'utilisation.

Pour éviter l'oxydation, l'utilisation des fibres à base d'oxydes est devenue indispensable puisqu'elles sont stables sous air à haute température. Elles sont actuellement commercialisées sous diverses formes notamment en vrac, nappes... Elles contiennent majoritairement de l'alumine et de la silice et sont initialement de nature vitreuse. Au-delà de 1000°C, les fibres cristallisent pour donner de la mullite et de la cristobalite. Plus la température est élevée et plus cette transformation est rapide.

Les fibres d'oxydes peuvent être séparées en deux catégories. Une première catégorie rassemble les fibres techniques développées afin de pouvoir supporter des contraintes importantes à haute température. Ces fibres sont généralement utilisées comme renfort dans les composites à matrice métallique ou céramique du fait de leur prix de revient élevé. Une seconde catégorie rassemble les fibres d'isolation thermique utilisées à relativement haute température quand les fibres de verre ne suffisent plus (au-delà de 600°C). Elles possèdent de bonnes caractéristiques thermiques, mais supportent mal les contraintes mécaniques. Leur prix de revient est généralement faible.

Il existe de nombreuses fibres céramiques d'oxydes présentant des propriétés variées, notamment les fibres à base de silice, d'alumine, de zircone... Ainsi, la suite de ce chapitre va concerner plus particulièrement les fibres céramiques réfractaires à base d'oxyde d'aluminium utilisées pour nos travaux.

L'alumine présente plusieurs formes allotropiques. Sa production se fait par chauffage d'hydroxyde d'aluminium à 1000°C dans l'air. Durant le chauffage, elle se transforme en alumine par évaporation de l'eau. La structure des cristaux d'alumine ainsi formés évolue jusqu'à la phase alpha qui est la forme allotropique la plus stable. Les premières fibres

continues d'alumine (Fiber FP) ont été développées par Du Pont en 1979 à partir de poudres mélangées, chauffées puis filées et étirées [12]. Une cuisson permettait par la suite d'obtenir la phase d'alumine α . Par la suite, de nouvelles techniques ont permis de fabriquer des fibres d'alumine avec un procédé de filage à partir de voies sol-gel (fibres de plus faible diamètre et de microstructures plus fines). Le principal avantage de ces nouvelles fibres est leur flexibilité élevée. La première fibre d'alumine pure réalisée avec ce procédé est la fibre Nextel610 développée par la société 3M.

Dans cette étude, les fibres Nextel720 qui sont des fibres techniques de grande qualité et de coût relativement élevé ont été utilisées. Par la suite, pour réduire le coût du matériau composite, le choix s'est porté sur la fibre de type ALBF1 de la société Zircar Ceramics.

La fibre Nextel720 contient 85 % massique d' Al_2O_3 , 15 % massique de SiO_2 et environ 0,3 % de Fe_2O_3 comme agent nucléant. La fibre présente une section circulaire et un diamètre d'environ 10 μm (figure 4) Le procédé sol-gel et la température élevée du traitement thermique induisent la recristallisation d'alumine et de mullite. Ce type de fibre est composé approximativement de 60 % volumique de mullite et de 40 % volumique d' Al_2O_3 [13]. La microstructure de la fibre contient un assemblage d'agrégats nanométriques de mullite orientés indifféremment et de grains nanométriques d'alumine α de forme arrondie ou allongée [13]. Après élaboration, la structure de la mullite est dans un état métastable ($2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1SiO}_2$). Vers 1000°C, la stœchiométrie évolue vers une diminution de la teneur en alumine pour atteindre les proportions proches de l'équilibre ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$). A partir de 1300°C, l'alumine α évolue pour former des grains allongés. A 1400°C, les grains passent d'une forme arrondie à une forme plus rectiligne. Une phase silicatée liquide intergranulaire est aussi observée. Lors du refroidissement, elle contribuera à former une phase intergranulaire amorphe. Les propriétés mécaniques de ces fibres sont particulièrement élevées puisque leur module d'Young est de 260 GPa, leur résistance à la traction atteint 2100 MPa et leur coefficient de dilatation thermique est de 6.10^{-6} K^{-1} . Toutes ces données ont été fournies par le fabricant. Dans le chapitre 4, des mesures ont été réalisées pour mesurer le module d'Young réel de la fibre. Une analyse Rietveld a aussi été effectuée pour mieux analyser la microstructure de la fibre.

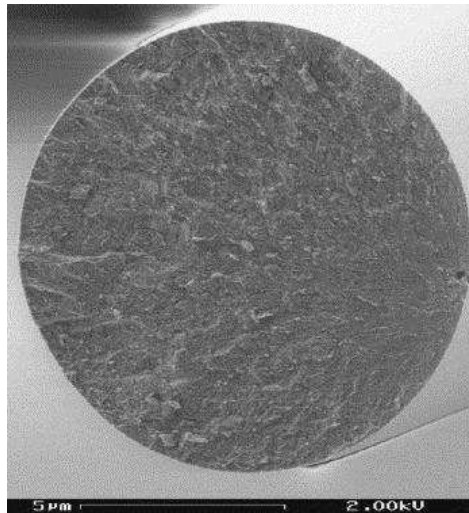


Figure 4 : Micrographie MEB d'une section de fibre Nextel 720 [13]

La fibre ALBF1 est très différente de la fibre Nextel720 puisqu'elle contient 97 % massique d' Al_2O_3 et 3 % massique de SiO_2 . Ces fibres présentent une section circulaire et un diamètre d'environ 3 μm . D'après le fabricant, le taux d'alumine est supérieur à 50 % massique. La silice est aussi présente et a pour rôle d'inhiber la croissance des grains tout en permettant de contrôler la porosité, de diminuer leur fragilité et le retrait pendant la montée en température.

2. Le matériau de la matrice

Le matériau constituant la matrice céramique assure la cohésion du renfort, mais le protège du milieu extérieur tout en transmettant les efforts mécaniques. En particulier, les premiers CMCs étaient composés de fibres et d'une matrice en carbone [14].

Les composites carbone/carbone ont de très bonnes propriétés avec notamment une faible densité et d'excellentes propriétés thermomécaniques, ainsi qu'une bonne résistance à l'ablation, une bonne résistance aux chocs thermiques et un fort coefficient de friction à haute température [15]. En outre, ils possèdent plusieurs autres avantages comprenant un faible coefficient de dilatation thermique, un taux d'usure extrêmement faible par frottement, une insensibilité aux rayons cosmiques, une résistance accrue sous radiations nucléaires [14,16]. Enfin, leur biocompatibilité leur a valu d'être utilisés dans le domaine des biomatériaux [17].

Cependant, un gros problème subsiste lors de l'utilisation de ces composites sous atmosphères neutre ou réductrice, car le carbone s'oxyde rapidement vers 450°C. Ceci rend nécessaire le développement de matrices moins réactives vis-à-vis de l'oxygène dont

notamment les matrices à base de carbures (SiC, TiC, ZrC,...) ou de nitrures (BN, Si₃N₄,...). Le carbure de silicium est le matériau de matrice le plus courant puisqu'il présente une meilleure résistance à l'oxydation et une plus faible densité (3,21 pour le SiC, 4,93 pour le TiC et 6,73 pour le ZrC).

Il existe enfin d'autres matrices intéressantes, dont celles à base d'oxydes comme SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃..., qui sont des matrices à faible coût d'élaboration, mais ayant un domaine d'utilisation limité en température. Dans ce travail, une matrice à base de kaolin a été utilisée qui après frittage se transformera en un matériau de mullite associé à une phase silico-alumineuse peu organisée structurellement.

De façon générale, la matrice choisie doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui du renfort, afin de limiter au maximum les contraintes résiduelles créées lors du refroidissement après frittage [10]. Lorsque le coefficient de dilatation de la matrice est supérieur à celui du renfort, les contraintes engendrées seront à l'origine d'un réseau de fissuration qui affectera considérablement les propriétés mécaniques du matériau. Dans le cas inverse, la matrice sera alors en compression ce qui est favorable pour les propriétés mécaniques.

Dans cette étude, le matériau de matrice est obtenu à partir d'une matière première minérale de type kaolin. Sa composition minéralogique contient majoritairement des minéraux phyllosilicates, dont la kaolinite, le mica muscovite et des minéraux associés comme le quartz.

Les kaolins sont issus de processus naturels à partir des roches, comme le granite, des zones superficielles. Le processus particulier de formation à partir de la dégradation in-situ de la roche mère, confèrent aux kaolins des propriétés spécifiques, notamment au niveau de la morphologie, de la taille et de la composition chimique, qui permettent des utilisations variées et ceci depuis très longtemps.

Les minéraux argileux des kaolins présentent certaines caractéristiques bien identifiables :

- ce sont des fines particules de dimensions inférieures à 2 µm ;
- les particules sont de formes lamellaires et, de ce fait, peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère la plasticité ainsi que la possibilité d'absorber des molécules dont de l'eau ;
- les particules sont susceptibles, dans certaines conditions, de former des suspensions stables dans l'eau.

Enfin, les minéraux argileux présentent des formes structurales particulières constituées d'empilements de feuillets, généralement désignés sous le nom de phyllosilicate.

En plus des argiles, les minéraux argileux peuvent contenir des minéraux non-phyllosilicatés, c'est-à-dire de structure et de morphologies tridimensionnelles telles que des carbonates, des feldspaths, du quartz ainsi que des oxydes et des hydroxydes de fer et d'aluminium. Ces minéraux associés modifient les propriétés physiques des argiles, dont la plasticité et le comportement lors du séchage et de la cuisson, ainsi que la couleur des produits. Leur teneur est souvent limitée ce qui permet de conserver les caractéristiques essentielles des minéraux argileux, qui sont des critères importants lors de la commercialisation des matières premières.

Les paragraphes suivants présentent les généralités sur les minéraux de type phyllosilicates utilisés et notamment la kaolinite contenue dans le kaolin utilisé lors de ce travail. Dans la dernière partie on s'intéressera plus particulièrement à la transformation de la kaolinite en mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$) qui est la phase principalement cristallisée pendant le frittage à haute température et qui constituera la matrice des composites fabriqués.

a. Les phyllosilicates

Définition

Les phyllosilicates sont des composés lamellaires, minéraux appartenant à la famille des silicates. La structure est composée d'empilements de feuillets tétraédriques (T) avec pour unité structurale SiO_4^{4-} et/ou rarement AlO_4^{5-} , les tétraèdres se partageant 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 (figure 5).

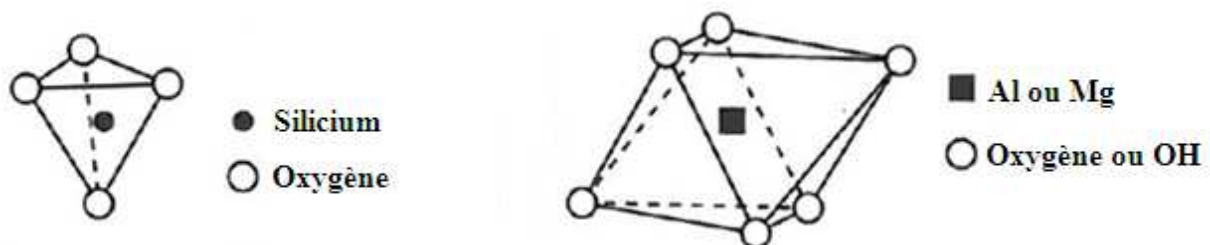


Figure 5 : Tétraèdre et octaèdre dans la structure des phyllosilicates

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.

En ce qui concerne le feuillet (O), deux groupes de phyllosilicates existent dans la nature :

- 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 hydroxyles comme la brucite $Mg(OH)_2$ qui est de type trioctaédrique, et la gibbsite $Al(OH)_3$ 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 la forme de plaquettes de faible épaisseur et idéalement développée dans deux directions de l'espace [18].

Classification

Le tableau 1 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 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 dans l'intervalle 10-16 Å. Cet ensemble inclut les groupes des micas (di et trioctaédrique) 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.

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

b. La kaolinite

La kaolinite est un minéral argileux (groupe des silicates lamellaires microcristallisés) qui a été formée par l'altération de roches magmatiques contenant des feldspaths comme les granites. Le kaolin est une matière première blanche, douce et plastique et généralement employée dans les céramiques, les papiers et les peintures.

Structure

La kaolinite présente une structure de type TO, avec une distance inter-réticulaire de 7,13 Å et est de type dioctaédrique. Chaque feuillet de kaolinite est constitué d'une couche de tétraèdres SiO_4 avec un atome de silicium situé au centre (figure 6) relié dans un même plan par trois de leurs sommets, associés à une couche octaédrique composée de groupements $\text{Al}(\text{OH})_5\text{O}$ où l'aluminium est situé au centre. Deux sites octaédriques sur trois sont occupés par des atomes d'aluminium, l'autre étant lacunaire [19].

La formule structurale évolue peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques: $\text{SiAl}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ avec un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 [19] : $a=5,16 \text{ \AA}$, $b=8,95 \text{ \AA}$, $c=7,41 \text{ \AA}$, $\alpha=91,7^\circ$, $\beta=104,9^\circ$ et $\gamma=89,8^\circ$.

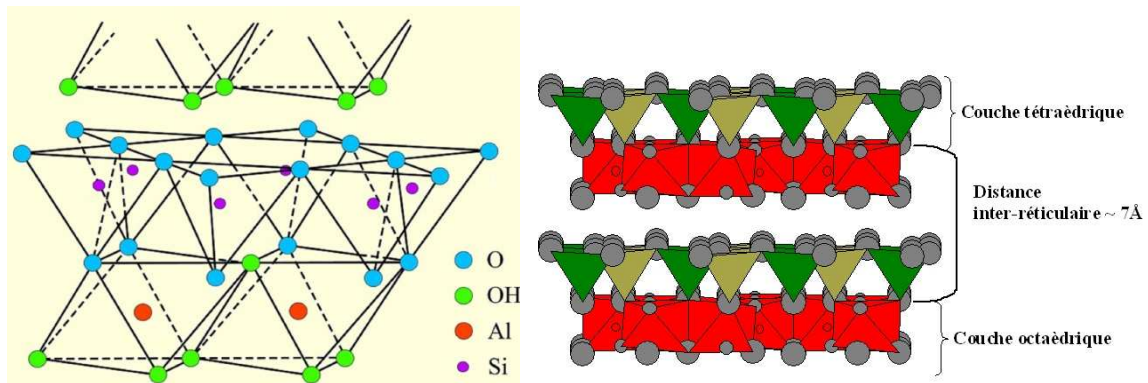


Figure 6 : Représentation d'un feuillet de kaolinite

Dans la kaolinite, l'ensemble des charges et le faible taux de substitution font que le feuillet élémentaire est faiblement chargé. L'espace interfoliaire ne contient pas de cations et l'eau a peu d'affinité pour cet espace.

Morphologie

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (figure 7 a)) 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 7 b)). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur dimension latérale étant comprise entre 0,04 et 5 μm et leur épaisseur entre 10 et 200 nanomètres.

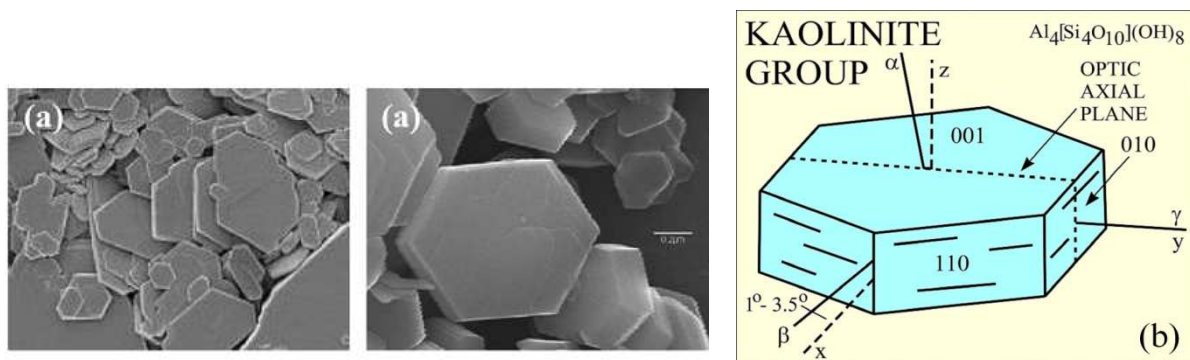


Figure 7 : (a) Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée et (b) représentation d'une plaquette de kaolinite

Kaolin BiP

Le kaolin utilisé au cours de cette étude est le kaolin BiP commercialisé par la société Kaolin de Beauvoir. Sa composition chimique est reportée dans le tableau 2 et le tableau 3 présente son analyse granulométrique :

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 2 : 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 3 : Etendue granulométrique de la poudre de kaolin BiP

D'après le tableau 2, la silice et l'alumine sont les oxydes majoritaires, avec un rapport massique SiO₂/Al₂O₃ 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.

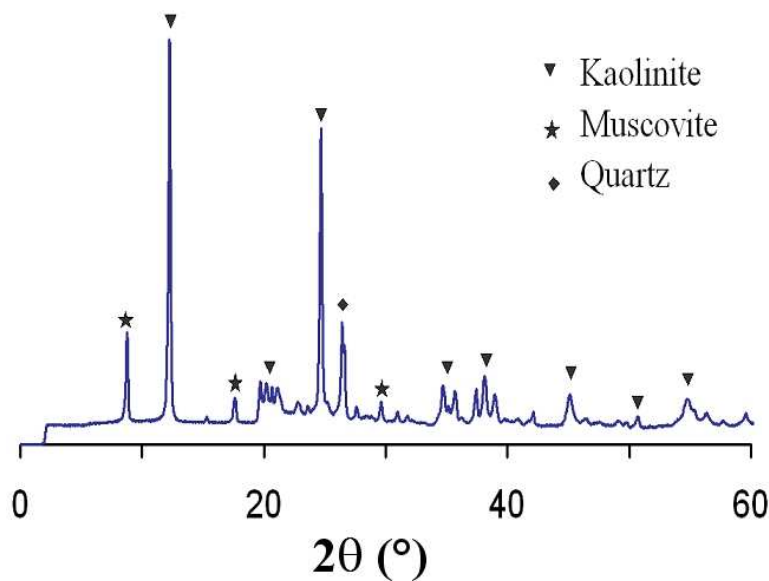


Figure 8 : Diffractogramme du kaolin BiP

La figure 8 présente le diagramme de diffraction des rayons X du kaolin BiP. Trois phases majoritaires sont identifiées comme la kaolinite avec des pics caractéristiques à 12,40°, 20,38° et 24,96°. La muscovite est identifiée à 8,89°, 17,83° et le quartz à 26,27°. La composition minéralogique du kaolin BiP en pourcentage massique est la suivante: 78 % de kaolinite, 17 % de muscovite et 4 % de quartz.

c. Du kaolin à la mullite

La mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$), découverte par Bowen [20] 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 [21], et à sa bonne résistance aux chocs thermiques due à un faible coefficient de dilatation ($<6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

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 ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$), ou par voie sol-gel [22,23]. La mullite est la seule phase stable du diagramme $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

L'apparition de la mullite est très importante dans la consolidation des produits céramiques silicatés car cela crée un réseau de cristaux aciculaires plus ou moins organisé rigidifiant le matériau à haute température et augmentant sa résistance mécanique après cuisson.

Processus de recristallisation de la kaolinite

La voie de synthèse de la mullite la plus commune est la réaction des oxydes silice et alumine à haute température ($>1600^\circ\text{C}$). A partir de la kaolinite, l'organigramme de la figure 9 montre les étapes de transformation en mullite [24,25,26] lors du frittage.

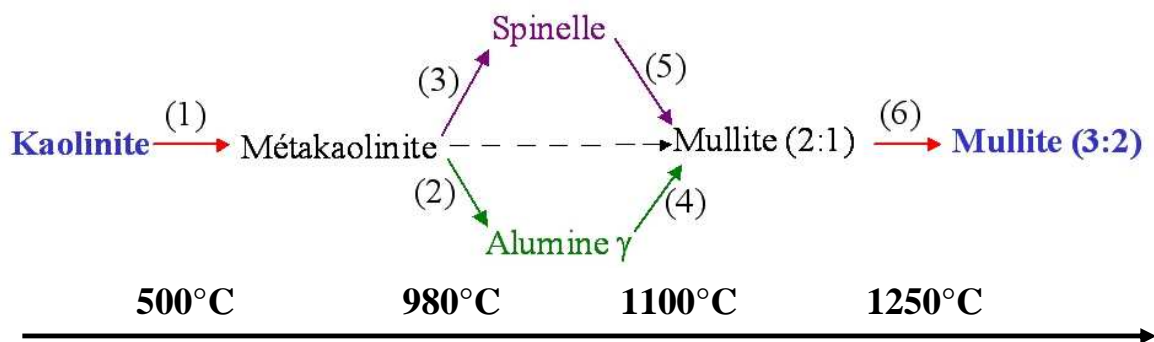
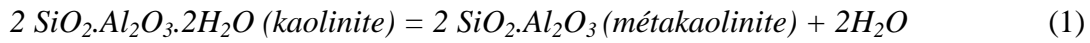


Figure 9 : Organigramme de la réaction kaolinite-mullite

Lors du chauffage d'une kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, la déshydroxylation entre 450 et 550°C est associée à un pic endothermique sur la courbe ATD (figure 10). Ce phénomène se résume à un départ d'eau de constitution par des mécanismes de condensation à partir des groupements hydroxyles et de diffusion dans le plan des feuillets [27]. Il conduit à la

formation de la métakaolinite $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui est une phase peu organisée structurellement. La réaction globale est la suivante :



Le début de la réorganisation structurale de la métakaolinite est à une température d'environ 980°C , avec un pic exothermique de la courbe ATD (figure 10). Le début de la recristallisation de la métakaolinite forme soit une structure spinelle [28] (mullite surstoéchiométrique en Al_2O_3) soit une phase d'alumine γ , suivant les réactions suivantes :

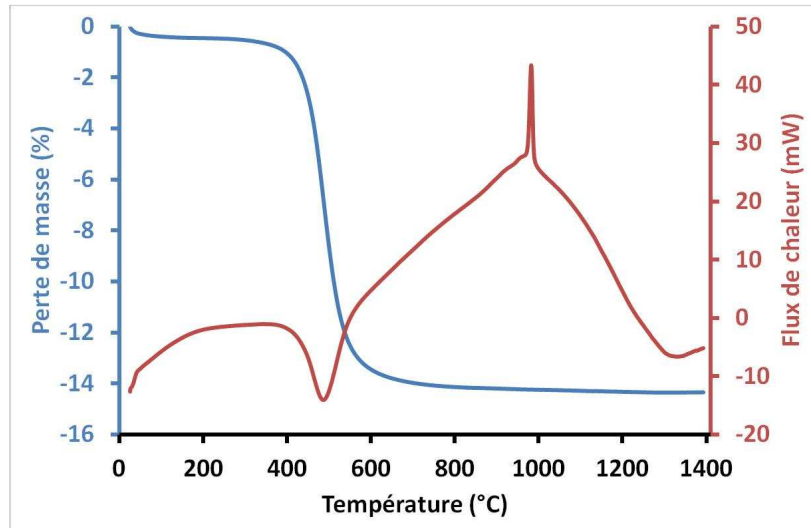
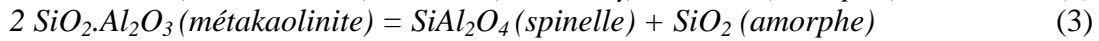
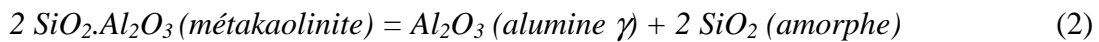
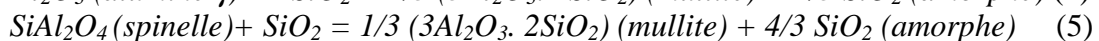
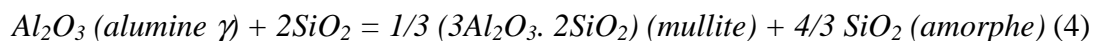


Figure 10 : Courbes ATD/ATG du kaolin Kgl-b

Aux températures plus élevées vers 1100°C , la mullite est formée à partir de l'arrangement structural résiduel de la kaolinite [29]. Au microscope électronique en transmission (MET), cette mullite a la forme de petits cristaux aciculaires de taille de l'ordre de 20-30 nm (figure 11) [30]. Le processus de recristallisation est influencé par la présence d'éléments en faible teneur au voisinage de la métakaolinite [31]. De façon générale, les réactions de transformation sont :



Vers 1200-1250°C, la silice amorphe issue de la métakaolinite se transforme en cristobalite. De plus, les composés minoritaires avec la kaolinite, comme les oxydes de fer et les composés alcalins ou alcalino-terreux vont se combiner avec la silice et la forme résiduelle de la métakaolinite, pour former une phase liquide ou des nouvelles phases recristallisées. Simultanément, la mullite qui est initialement sous la forme de petits cristaux aciculaires de quelques dizaines de nanomètres [29] (Figure 11 a)) évolue vers une mullite de morphologie plus allongée [30] (Figure 11 b)), dont la longueur peut atteindre 5-10 µm.

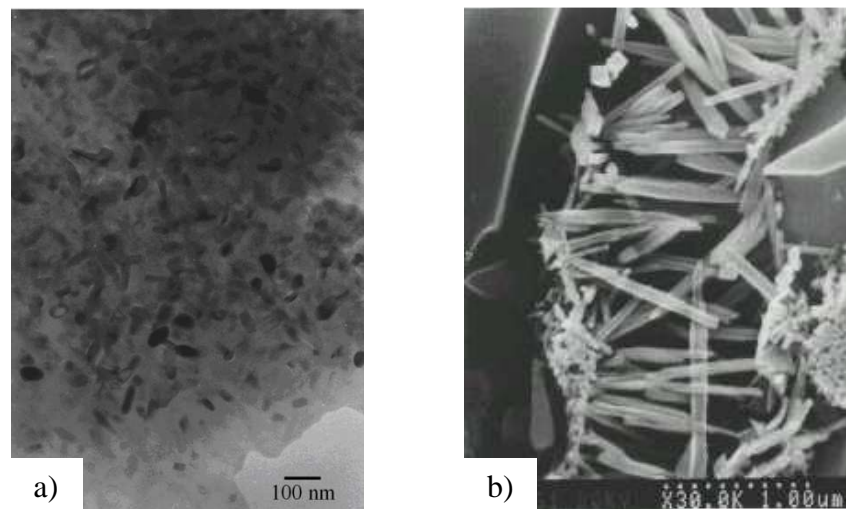
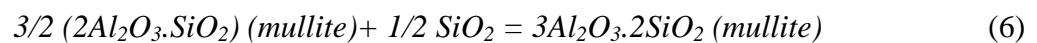


Figure 11 : Images [30] (a) MET de la mullite à 1050°C et (b) MEB de la mullite à 1350°C

La croissance de la mullite se fait au détriment de la forme haute température de la kaolinite et par un apport de SiO₂ et Al₂O₃ depuis la phase liquide selon la réaction :



D'après la réaction (6) et les photos de la figure 11 a) et b), la transformation de la mullite entre 1000°C et 1400°C se fait à la fois par un changement de sa stœchiométrie allant d'un rapport Al/Si=2 vers un rapport Al/Si=3/2 [32], et d'une évolution importante de morphologie. Ces évolutions sont simultanées et continues sans transition structurale ou morphologique.

L'avancement de la réaction (6) dépend de la température, du temps de palier de cuisson, de la pureté initiale de la kaolinite ainsi que de la taille des particules des poudres initiales [33].

Cinétique de réorganisation structurale de la métakaolinite

Le degré d'organisation structural de la métakaolinite influence la cinétique de recristallisation de la mullite. Une kaolinite bien ordonnée conduirait à une ségrégation du métakaolin entre des zones respectivement riches en silice et en alumine [34]. A partir des zones riches en alumine se formerait une phase transitoire de structure spinelle. Dans l'autre cas où la kaolinite est très désordonnée, il y aurait directement formation de la mullite.

La vitesse de montée en température lors de la cuisson joue un rôle majeur puisque si elle est très lente, la ségrégation de la métakaolinite est favorisée et il y a apparition de la phase de structure spinelle. En revanche, si elle est rapide, la ségrégation sera limitée et il y aura directement formation de mullite. La ségrégation joue un rôle très important, car elle influence les quantités de phases de structure spinelle et de mullite au cours de la réorganisation structurale de la métakaolinite.

d. Morphologie de la mullite

La mullite cristallisée se présente sous la forme de cristaux aciculaires (figure 12). La taille, la forme des cristallites de mullite, le degré d'anisotropie ainsi que la quantité de cristaux dépendent de la température maximale 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 [30,33].

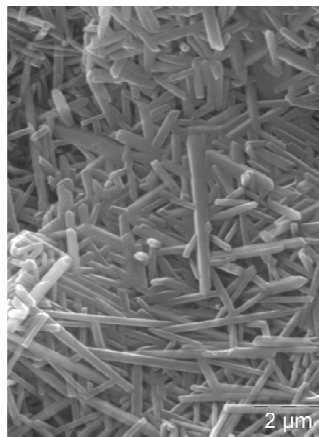


Figure 12 : Observations MEB d'aiguilles de mullite après une attaque chimique à l'acide fluorhydrique (10% en volume) pour un matériau fritté à 1410°C

Structure de la mullite

La composition chimique de la mullite s'étend dans un large intervalle du rapport Al/Si. La stœchiométrie a pour formule générale $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ avec x variant de 0,2 à 0,9 soit environ 55 à 90 mol% d' Al_2O_3 [21]. Pour satisfaire à ces variations de stœchiométrie, la structure de la mullite subit des modifications du taux d'occupation des sites octaédriques et de leur position dans la maille.

La stœchiométrie [35,36] de la mullite évolue entre une composition de type 2/1 ($2Al_2O_3-SiO_2$), avec $x=0,40$ et $Al_2O_3 \approx 78\%$ en masse et une composition de type 3/2 ($3Al_2O_3-2SiO_2$), avec $x=0,25$ et $Al_2O_3 \approx 72\%$. La structure est toujours proche d'un système orthorhombique. La forme thermodynamiquement stable est la mullite 3/2 qui est toujours obtenue à haute température et avec un long temps de palier.

Dans la structure de la mullite, des colonnes d'octaèdres AlO_6 sont liées entre elles par leurs sommets et sont orientées 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 parallèlement à l'axe [001], dont l'agencement est représenté schématiquement sur la figure 13. On y distingue 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.

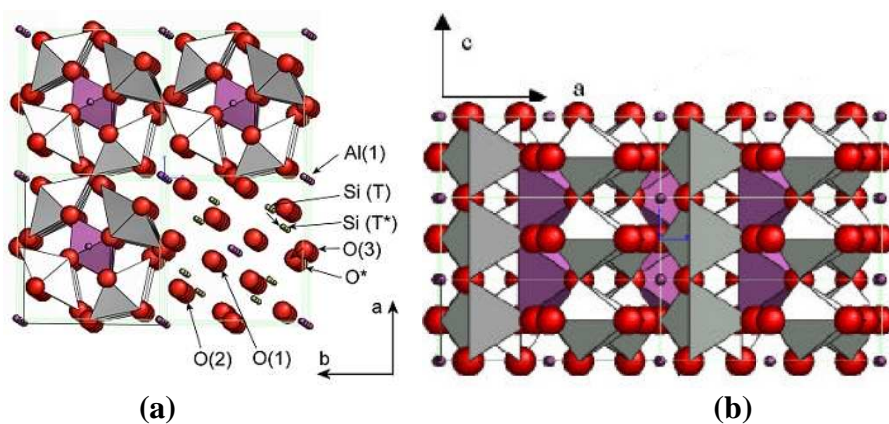


Figure.13 : (a) Structure de la mullite en projection dans le plan (a,b) et (b) en représentation 3D. Les assemblages violets correspondent aux unités AlO_6 .

III. LES PROCÉDES D'ÉLABORATION DES CMCS

Les matériaux composites à matrice céramique peuvent être élaborés selon trois types de méthode suivant que le procédé qui associe les fibres à la matrice se fait par voie solide, liquide ou gazeuse [37]. Les procédés par voie gazeuse sont privilégiés pour obtenir des matériaux à hautes performances. Les deux autres procédés sont utilisés pour obtenir des matériaux moins coûteux.

1. La voie gazeuse

Le dépôt chimique en phase vapeur, ou CVD, est un processus physico-chimique complexe au cours duquel une phase solide se forme, par réaction chimique à partir d'une ou plusieurs espèces gazeuses généralement au contact de la surface extérieure d'un substrat maintenu en température [38]. Le dépôt doit être aussi dense et homogène que possible, quelle que soit la porosité de la préforme.

Lorsque le substrat fibreux est poreux, sa densification est réalisée par infiltration chimique en phase vapeur, ou CVI, qui dérive directement de la technique CVD. Le principal problème de ce procédé réside dans la nécessité de favoriser le dépôt en profondeur (c'est-à-dire à l'intérieur des pores ouverts du substrat) par rapport au dépôt en surface qui contribuerait à la fermeture prématurée de la porosité ouverte et conduirait à des matériaux incomplètement densifiés (figure 14). Il convient donc, par un choix judicieux des conditions expérimentales, de favoriser le dépôt au cœur de la préforme de manière à remplir aussi complètement que possible la porosité ouverte. Une densification préférentiellement à cœur sera obtenue en abaissant la vitesse de dépôt par rapport à la vitesse des transferts de masse dans la phase gazeuse, c'est-à-dire en opérant à basses températures et à basses pressions [39] : il s'agit de la technique ICVI (isotherme/isobare).

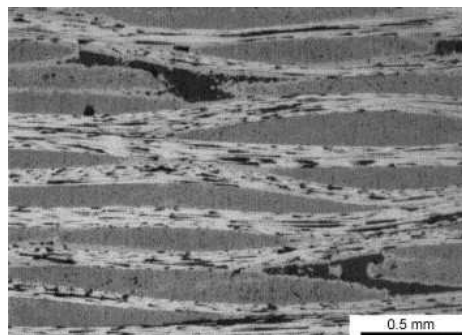


Figure 14 : Micrographie de la section d'un composite obtenu par CVD

L'avantage du procédé ICVI est de permettre la densification simultanée d'un grand nombre de pièces aux formes plus ou moins complexes et d'éviter toute dégradation des fibres compte tenu des basses températures (de l'ordre de 1000°C) employées et de l'absence de pression. Une variante permet de diminuer considérablement le temps d'infiltration en appliquant un gradient de température et de pression (FCVI) ; cependant, elle ne permet de mettre en forme qu'une pièce unique de géométrie simple (tube ou cylindre) [40].

Le dépôt chimique par procédé CVD/CVI est effectué à l'intérieur d'un réacteur. La chambre de dépôt ouverte aux deux extrémités est parcourue par un flux gazeux constitué généralement d'un gaz vecteur et du précurseur du matériau à déposer. Ce type d'installation, généralement utilisé sous pression réduite, permet un contrôle aisé des paramètres opératoires du dépôt, c'est-à-dire la température du substrat, les débits partiels des divers gaz en amont du réacteur et la pression totale prise en aval (figure 15).

Deux types d'appareillage sont utilisés :

- Le réacteur à paroi froide :

Seul le substrat est chauffé. Par conséquent, de forts gradients thermiques règnent au sein de la phase gazeuse. Le contrôle de la composition est alors rendu difficile par d'importants gradients de concentration des espèces. En revanche, aucun dépôt parasite ne se forme sur les parois de la chambre réactionnelle et la consommation du précurseur est moindre.

- Le réacteur à paroi chaude :

Ce type de réacteur conduit à une phase gazeuse homogène mieux définie grâce à l'existence d'une zone isotherme englobant la phase gazeuse qui entoure le substrat. Cependant, il induit la formation d'un dépôt parasite sur les parois internes de la chambre de dépôt.

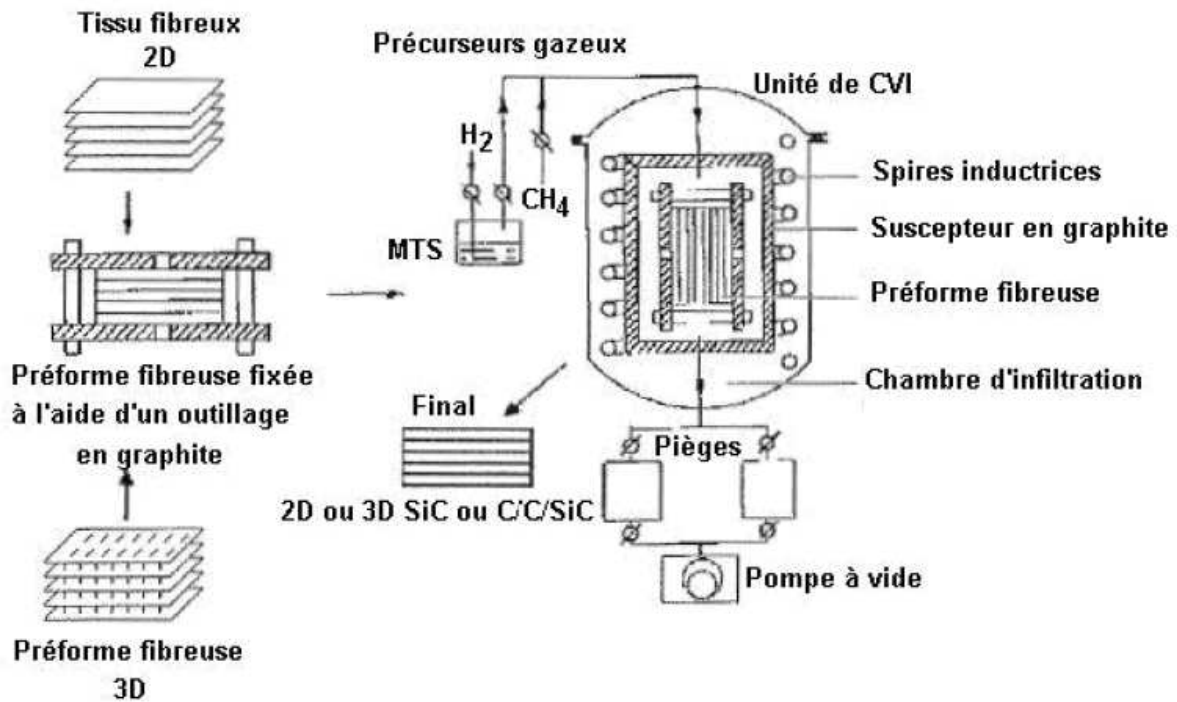


Figure 15 : Schéma du procédé I-CVI pour l'élaboration de composites

Le procédé CVD est particulièrement adapté à l'élaboration de couches minces, notamment dans le domaine des traitements de surface par synthèse de films protecteurs contre les agressions chimiques ou abrasives, mais aussi dans le secteur de la microélectronique par dépôts de couches minces semi-conductrices ou isolantes.

Le procédé CVI est utilisé à l'échelle industrielle pour l'élaboration des composites à matrice céramique. En effet, il permet de former des dépôts de grande qualité et son utilisation à basse température empêche toute dégradation des fibres inévitables par frittage ou par pressage. Son principal inconvénient est que les dépôts réalisés sont extrêmement coûteux du fait de la lenteur du procédé (durées de traitement de plusieurs centaines d'heures qui impliquent des temps de fabrication de plusieurs semaines).

Le procédé ICVI est actuellement utilisé à l'échelle industrielle. Son principal atout est qu'il permet d'élaborer des CMCs possédant d'excellentes propriétés mécaniques.

Le procédé FCVI est utilisé pour des pièces beaucoup plus épaisses, afin d'éviter l'usinage et de limiter le gradient de densité entre le cœur et la surface des pièces.

2. La voie liquide

L'élaboration de CMCs peut être réalisée par voie liquide à partir de précurseurs polymériques liquides (procédé PIP) ou bien par imprégnation par un métal en fusion (procédé RMI).

a. Imprégnation et pyrolyse d'un précurseur polymère

Le procédé PIP permet l'imprégnation de préformes fibreuses à partir de précurseurs en solution ou à l'état fondu. Le précurseur doit pouvoir mouiller convenablement l'architecture fibreuse et permettre d'obtenir après pyrolyse un rendement en matière céramique élevé. Après imprégnation, le matériau est pyrolysé entre 1000 et 1400°C sous atmosphère inerte ou sous hydrogène [41]. Ce procédé se décompose en trois étapes :

- Imprégnation du précurseur dans la préforme

Les techniques d'imprégnation utilisées dans ce procédé sont relativement simples à mettre en œuvre. Les plus employées sont l'imprégnation sous pression réduite consistant à réaliser un vide primaire dans une enceinte contenant l'échantillon immergé dans de la résine et l'imprégnation de résine injectée sous pression dans une préforme placée dans un moule [5].

- Réticulation in situ du précurseur

Cette étape est très importante puisqu'elle va conditionner le déroulement de la pyrolyse. En effet, elle permet de former des liaisons entre les chaînes de polymères afin que seuls des groupes méthyles et des hétéroatomes (éliminés à haute température) soient évacués lors de la pyrolyse. En limitant la décomposition du polymère, le rendement céramique augmente. Sans ce traitement, les chaînes polymères seraient dégradées lors de la pyrolyse en petites molécules gazeuses qui ne laisseraient pas ou peu d'atomes lourds.

- Pyrolyse

Elle permet de transformer le réseau obtenu par réticulation en un produit céramique. Elle est le plus souvent effectuée par chauffage conventionnel, mais peut être réalisée avec d'autres techniques, notamment par pyrolyse laser, irradiation ou micro-ondes [42]. La composition et la cristallinité du résidu céramique dépendent de la température de pyrolyse, de la vitesse de montée en température, mais aussi de l'atmosphère de pyrolyse.

Tout comme pour le procédé CVD/CVI, la technique PIP permet de contrôler la composition de la matrice. Malheureusement, en raison d'un retrait significatif durant la pyrolyse, le matériau est poreux et un nombre important de séquences

d'imprégnation/pyrolyse sont nécessaires pour obtenir au final un matériau présentant une porosité résiduelle voisine de celle rencontrée en CVD/CVI. Du fait de la succession d'étapes et du coût relativement élevé des précurseurs, ce procédé est encore peu répandu industriellement.

Une amélioration possible du procédé consiste à charger le précurseur avec des poudres céramiques de manière à limiter le retrait de la matrice après pyrolyse. Néanmoins, l'addition de ces charges augmente considérablement la viscosité du matériau au détriment de l'imprégnation à cœur du composite fibreux [5].

b. Imprégnation par un métal fondu

La technique d'imprégnation par un métal fondu met en jeu une matrice poreuse et un métal porté au-delà de sa température de fusion. Il devient alors visqueux, mais pas trop pour que le mouillage soit convenable et peut ainsi progresser par capillarité au sein de la matrice.

Avec cette méthode, on réalise le plus souvent des CMCs à base de silicium [5]. Le procédé est appelé Direct Metal Oxydation (DMO) et est décrit sur la figure 16. En effet, la préforme fibreuse est au préalable consolidée par CVD/CVI à l'aide d'un dépôt de carbone ou bien imprégnée par PIP à partir de précurseur de carbone liquide puis pyrolysée. Ensuite, le matériau poreux est imprégné avec du silicium liquide aux alentours de 1450°C de manière à former du SiC.

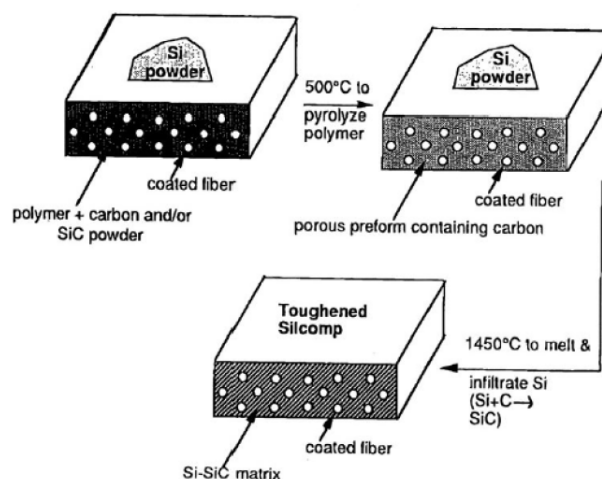


Figure 16 : Schéma de l'imprégnation par du silicium liquide effectuée par General Electric [43]

Ce procédé permet une densification rapide et aboutit à un matériau avec peu de porosité ouverte. En revanche, le fait de travailler à des températures élevées implique une

dégradation du renfort fibreux. C'est pourquoi des fibres de carbone à haute résistance ou bien des fibres de SiC pur sont utilisées.

3. La voie céramique

Les techniques classiques de fabrication des céramiques sont utilisées pour élaborer un CMC à partir de la voie céramique. Il faut tout d'abord réaliser une suspension de fibres et de poudre de matrice qui sera ensuite mise en forme (extrusion, coulage...) pour être frittée à haute température (figure 17). Elles sont surtout utilisées pour l'élaboration des composites à fibres courtes.

La première étape de l'imprégnation de poudres céramiques est la mise en suspension de ces poudres. La suspension finale doit être stable, homogène et avec une proportion élevée de poudre. Pour cela, le choix et la quantité de dispersant est crucial. Après cela, plusieurs techniques sont envisageables pour mélanger la suspension avec les fibres. Soit un mélange simple, soit une imprégnation sous pression réduite de manière analogue à l'imprégnation sous pression du polymère avec le procédé PIP où le vide est effectué dans une enceinte contenant la suspension et les fibres. Après cela, la suspension est mise en forme par diverses techniques et l'échantillon est densifié lors d'une étape de frittage afin de consolider la matrice.

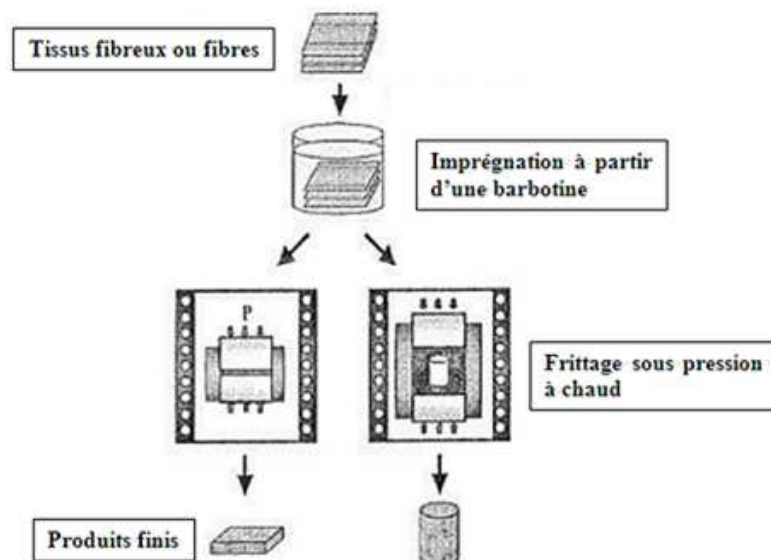


Figure 17 : Procédé Nano Infiltration Transient Eutectic [5]

IV. ROLE DE L'INTERPHASE ET DE L'INTERFACE

Le comportement mécanique des composites à matrice céramique à renforts fibreux dépend fortement de la liaison entre fibres et matrice qui s'est établie entre les constituants lors de l'élaboration du composite. Les CMCs ont un comportement fragile si cette liaison est forte, alors qu'ils sont non fragiles si cette liaison est suffisamment faible [44]. Cette liaison est constituée d'une ou de plusieurs interphases et interfaces.

1. L'interphase

L'interphase est une zone concentrique à la fibre, de faible épaisseur et de nature chimique définie formée par un ou plusieurs constituants élémentaires du composite lors de son élaboration. Elle peut être une fine couche déposée dans le but de contrôler la liaison interfaciale ou pour améliorer la compatibilité entre la fibre et la matrice (figure 18). Ses principales fonctions sont les suivantes [5] :

- gérer le transfert de charge entre fibres et matrice ;
- arrêter ou dévier les fissures matricielles afin de protéger les fibres d'une rupture catastrophique ;
- limiter les contraintes résiduelles dues à l'élaboration et absorber les écarts de dilatation thermique entre fibres et matrice ;
- servir de barrière de diffusion dans le cadre de la protection contre l'oxydation.

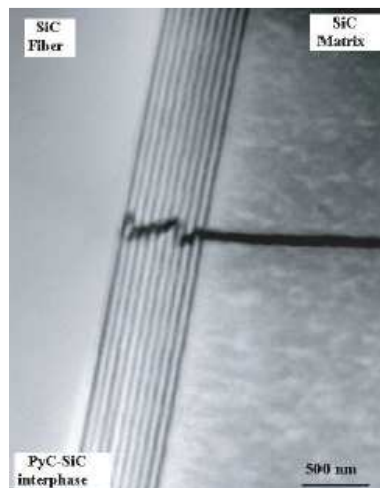


Figure 18 : Déviation d'une fissure au niveau de l'interphase nano séquentielle PyC-SiC [44]

a. Transfert de charge

L'interposition d'une interphase peu rigide tend à favoriser la déviation de la fissure matricielle à l'interface interphase/fibre et à réduire la fragilité du matériau en diminuant le seuil de début d'endommagement. Par contre, l'effet inverse se produit si l'interphase est rigide en favorisant la fissuration à l'interface matrice/interphase [45].

b. Déviation de fissure

Parmi les propriétés recherchées sur l'interphase fibre/matrice, l'interphase doit permettre au composite d'avoir un comportement dissipatif. Des travaux ont été effectués pour évaluer l'effet de la présence de l'interphase et de son épaisseur sur les propriétés interfaciales des CMCs [46]. En général, le taux de cisaillement interfacial est significativement réduit avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche interfaciale tout en atteignant une valeur limite pour une certaine épaisseur. Simultanément, la structure de l'interphase joue un rôle très important pour dévier les fissures [47]. Pour des épaisseurs équivalentes et avec des structures différentes d'interphases, le matériau final n'aura pas les mêmes propriétés. Le choix du type de matériau d'interface dépendra des caractéristiques mécaniques que l'on souhaite obtenir pour l'application du composite.

c. Contraintes thermiques résiduelles

A la température d'élaboration, le matériau est, en première approximation, libre de toute contrainte. Lors de son utilisation à la température T , il va être le siège de contraintes internes données par les expressions approchées suivantes [48] (figure 19):

$$\sigma_f = \frac{E_f E_m V_m \Delta T \Delta \alpha}{E_x} \quad (1)$$

$$\sigma_m = - \frac{E_f E_m V_f \Delta T \Delta \alpha}{E_x} \quad (2)$$

$$\sigma_i = - \frac{E_m \Delta T \Delta \alpha}{(1 + \nu_m) + \frac{E_m}{E_f} (1 - \nu_f)} \quad (3)$$

Les exposants m et f sont associés respectivement à la matrice et à la fibre, dont les coefficients de dilatation sont α_m et α_f , les modules d'Young E_m et E_f , leurs volumes V_m et V_f , leurs coefficients de Poisson ν_m et ν_f . Avec $\Delta \alpha = \alpha_f - \alpha_m$ et $\Delta T = T_0 - T$.

Pour les composites à matrice céramique deux cas sont possibles :

- (i) Si $\alpha_m > \alpha_f$, la matrice se trouve en tension. Cette contrainte ne doit pas être trop importante ($\Delta\alpha < 0$) car la matrice peut se fissurer au cours du refroidissement.
- (ii) A l'opposé, si $\alpha_f > \alpha_m$, la matrice se trouve en compression, ce qui est bénéfique pour l'amorçage du premier endommagement. Par contre, fibres et matrice peuvent se désolidariser à l'interface et cela conduit à un transfert de charge médiocre. L'interaction fibre-matrice est dans ce cas essentiellement due aux aspérités des surfaces en contact.

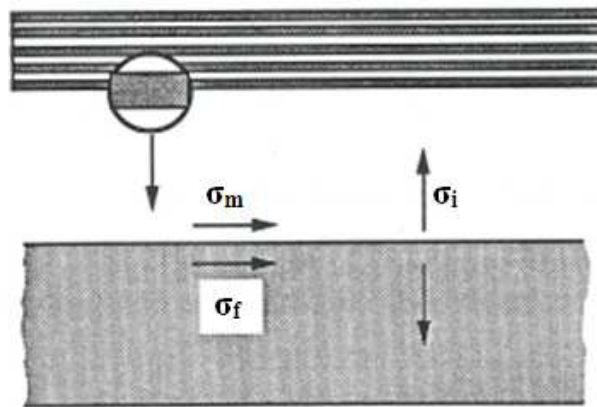


Figure 19 : Schématisation des contraintes thermiques résiduelles

d. Protection contre l'oxydation

Certaines fibres notamment à base de carbone, s'oxydent au contact de milieux plus ou moins agressifs et à haute température. Pour pallier à ce phénomène, la solution est de créer une interphase autour de la fibre la protégeant du milieu extérieur. En effet, lorsqu'une fissure est produite lors d'une sollicitation mécanique cela génère automatiquement un réseau de fissures conduisant à un chemin de diffusion pour les gaz chimiquement dégradants. L'interphase doit alors limiter ces chemins de diffusion vers les fibres. Des interphases ont été élaborées comme celle à base de nitrure de bore (figure 20 a)) qui forme B_2O_3 en s'oxydant et un verre de borosilicate aux interphases fibres/matrice ou dans les fissures, protégeant ainsi les fibres [49]. Ces interphases sont appelées interphases autocicatrisantes. Il en existe d'autre à base de B_4C , TiB_2 ... [50,51] et même des multicouches (figure 20 b)) [52,53].

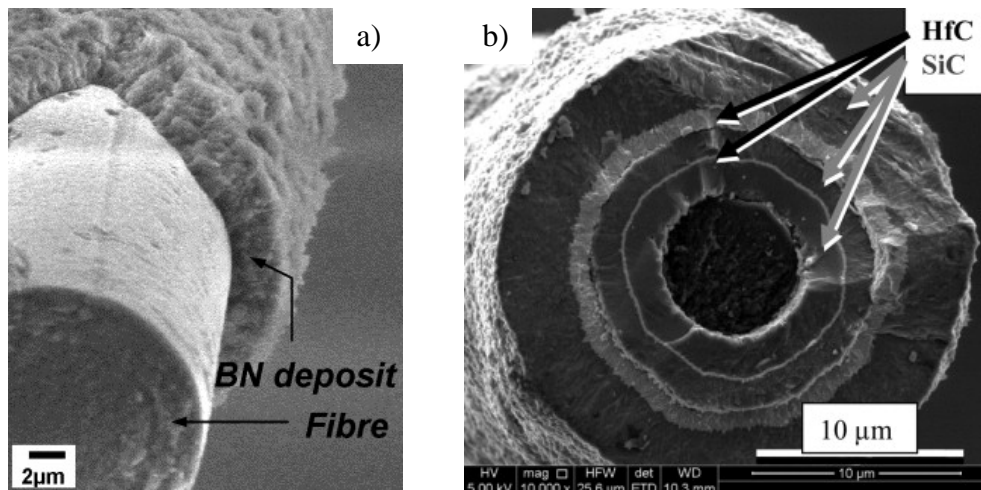


Figure 20 : Dépôt protecteur autour d'une fibre a) avec du nitrure de bore [49] et b) un dépôt multicouche [52]

2. L'interface

Les interfaces désignent les surfaces séparant les interphases entre elles ou une interphase de la fibre ou de la matrice [46].

La propagation d'une fissure peut se faire suivant la combinaison linéaire de trois modes fondamentaux de propagation de fissures planes (figure 21) :

- Le mode 1 (ou mode d'ouverture) correspond au cas où les surfaces de la fissure se déplacent perpendiculairement à la fissure. A l'échelle de la fibre, il constitue le cas le plus critique, car il est responsable de la rupture catastrophique des composites ;
- Le mode 2 correspond au cas où les surfaces de la fissure se déplacent dans son plan et dans une direction perpendiculaire au front de fissure ;
- Le mode 3 correspond au cas où les surfaces de la fissure se déplacent dans le plan de la fissure et dans une direction parallèle à son front.

Le mode 1 est le plus fréquemment rencontré lors de l'initiation des fissures dans les matériaux fragiles. Les matériaux céramiques sont généralement caractérisés par ce mode. Pour les composites, le mode 2 et le mode 3 sont recherchés puisque c'est grâce à ces modes qu'il y aura déviation de la fissure.

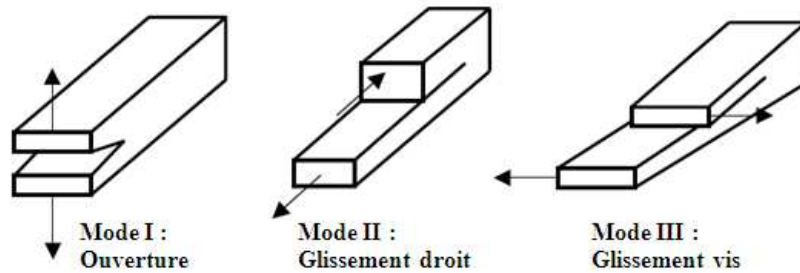


Figure 21 : Les différents modes de rupture rencontrés dans les matériaux fragiles

a. Interface liée

Dans ce cas, l'interface fibre matrice est dite "forte". En d'autres termes, l'adhésion entre la fibre et la matrice est parfaite et la déformation des deux constituants est élastique. Il n'y a alors aucun déplacement entre fibres et matrice et donc le transfert de charge s'effectue par l'intermédiaire d'une forte contrainte de cisaillement dans la matrice.

La fissure se propage alors en mode 1 dans la matrice et dans la fibre. Il en suit une rupture prématurée de la fibre, qui ne peut plus jouer son rôle de renfort. Ce type de matériau possède un comportement fragile et sa contrainte à rupture sera inférieure à celle de la matrice (figure 22).

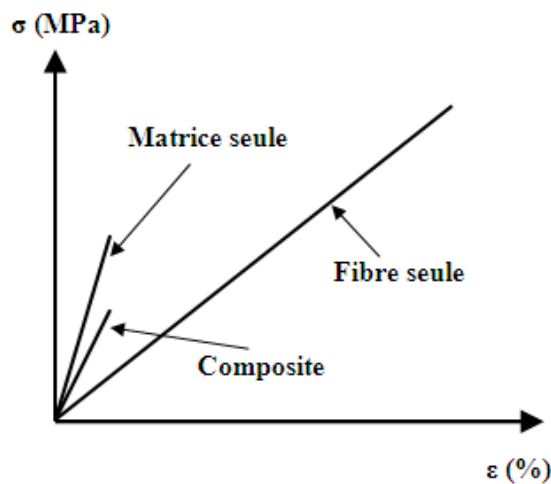


Figure 22 : Comportement mécanique d'un CMC dans le cas d'une interface liée

b. Interface intermédiaire

Dans ce cas, le composite présente un comportement dit "pseudo-ductile" qui provient de la multifissuration progressive de la matrice et du transfert des efforts des zones rompues vers les zones plus rigides. Au cours de la sollicitation, la rigidité du matériau diminuera

progressivement et ceci permettra d'obtenir des contraintes à rupture élevées (figure 23). Ce type d'interface sera recherchée pour l'obtention d'un composite ayant des propriétés mécaniques optimales.

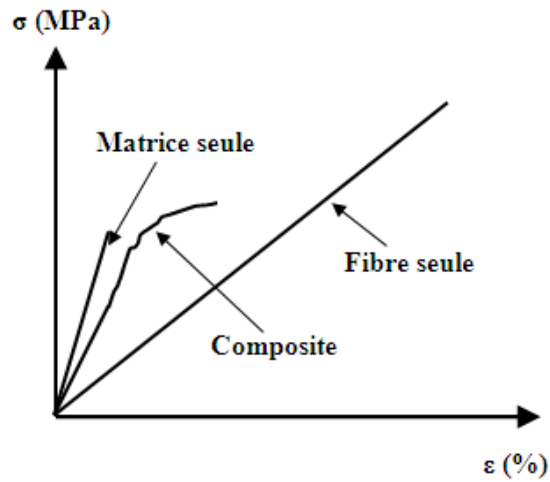


Figure 23 : Comportement mécanique d'un CMC dans le cas d'une interface intermédiaire

c. Interface non liée

Dans ce cas, l'interface fibre matrice est dite "faible". En d'autres termes, il n'y a aucune adhésion entre fibres et matrice, et le déplacement relatif entre les deux se fait avec un frottement interfacial.

La fissure est alors déviée en mode 2 à l'interface fibre matrice, et le renfort, non rompu, supporte seul la charge appliquée. Dans ce cas, la courbe contrainte/déformation (figure 24) peut se décomposer en 4 zones qui seront décrites par la suite.

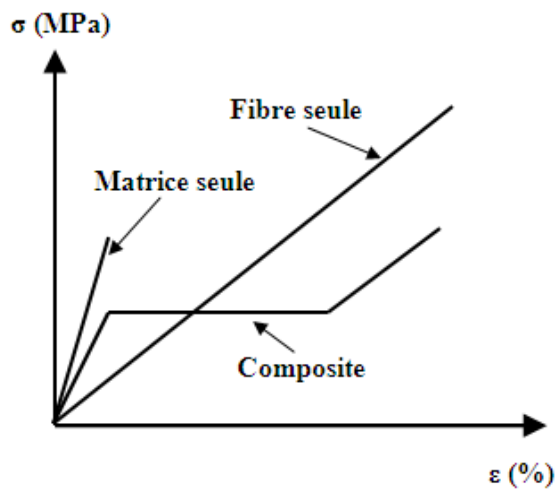


Figure 24 : Comportement mécanique d'un CMC dans le cas d'une interface non liée

3. Comportement mécanique des composites fibreux

Si le matériau composite possède à la fois un taux de fibre suffisant et une interphase permettant le transfert de charge alors il générera un réseau de fissures qui va dissiper l'énergie de déformation [54]. L'ouverture des fissures permet une déformation générale du matériau nettement plus importante que dans le cas d'une céramique seule. Dans le cas d'un composite idéal, la courbe de comportement issue d'un essai de traction contrôlé par une vitesse de déformation constante ressemblera à la courbe présentée en figure 25.

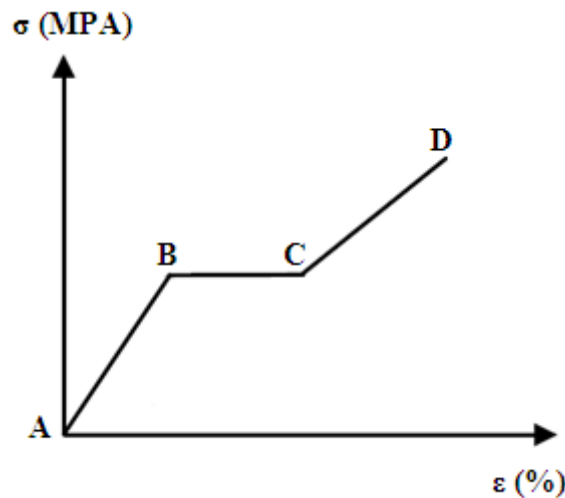


Figure:25 : Courbe du comportement typique d'un composite céramique-céramique 1D sollicité en traction

Première étape (zone AB) : il s'agit de la phase linéaire qui correspond à un comportement purement élastique. Aucun endommagement n'est généré dans cette phase. Les déformations des fibres et de la matrice sont égales.

Deuxième étape (zone BC) : il s'agit du développement du phénomène de multifissuration qui se produit dans le constituant qui possède la déformation à rupture la plus faible. Le point B correspond alors à la déformation à rupture de la matrice. L'endommagement se poursuit à contrainte constante jusqu'à une taille minimale de bloc matriciel qui ne peut plus être rechargé (point C). On est alors en régime de saturation. La partie des fibres qui se trouve au niveau de la fissure subit alors une surcharge locale dans la mesure où elles supportent seules la charge imposée au composite. Le gradient de contrainte qui s'installe le long des fibres est alors dépendant des propriétés mécaniques de l'interphase.

Troisième étape (zone CD) : la décohésion entre les fibres et la matrice générée lors de la phase précédente est suffisamment importante pour que la charge ne puisse plus être transmise à la matrice. A ce stade, seules les fibres évitent la rupture du matériau. Cela se traduit sur la courbe de comportement par une partie linéaire correspondant à l'allongement des fibres en présence de frottements entre les fibres et la matrice.

Dernière étape : elle concerne la rupture ultime du matériau composite.

Celle-ci peut se produire de deux façons:

- de manière fragile par rupture quasi-simultanée de toutes les fibres ;
- de manière progressive en partie due à l'extraction des fibres de leur gaine matricielle. Ainsi le frottement généré entre les fibres et la matrice participe pour une grande part à l'absorption de l'énergie de rupture.

V. CONCLUSION

Les matériaux composites céramiques (CMCs) ont des propriétés intéressantes, et qui résultent de procédés d'élaboration et de caractéristiques microstructurales relativement complexes. La maîtrise de toutes les étapes visant à optimiser les composés initiaux et les procédés de mise en forme est primordiale pour obtenir les caractéristiques microstructurales nécessaires aux propriétés macroscopiques recherchées. A l'échelle de la microstructure des CMCs, une attention particulière doit être portée sur la caractérisation et la compréhension de la zone interfaciale entre fibres et matrice. Les propriétés de cette zone contrôlent la majorité des propriétés macroscopiques, en raison de la possibilité de transferts de charge entre fibres et matrice. Une faible cohésion fibre-matrice limite les transferts de charge et réduit la résistance mécanique. Un degré élevé de cohésion au niveau des liaisons fibre-matrice induit un comportement mécanique de type linéaire fragile. En conséquence, des matériaux optimisés ne peuvent être obtenus que par la recherche de valeurs particulières des nombreux paramètres expérimentaux liés aux types de composés de départ, aux compositions, aux procédés et aux transformations thermiques. Il est alors possible d'obtenir des matériaux pour lesquels l'endommagement microstructural est retardé, notamment en raison de phénomènes de microfissuration distribués localement, ou d'une interaction spécifique entre fibres et matrice.

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Rosso M., Ceramic and metal matrix composites: routes and properties, *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, **vol 175**, n°1-3, 364-375
- [2] Ko K., Preform fiber architecture for ceramic-matrix composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, **vol 68**, n°2, 401-414
- [3] Christin F., Design, fabrication and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites, *Advanced Engineering Materials*, 2002, **vol 4**, n°12, 903-912
- [4] Krenkel W., Heidenreich B., Renz R., C/C-SiC composites for advanced friction systems, *Advanced Engineering Materials*, 2002, **vol 4**, n°7, 427-436
- [5] Naslain R., Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview, *Composites Science and Technology*, 2004, **vol 64**, n°2, 155-170
- [6] Ohnabe H., Masaki M., Onozuka M., Miyahara K., Sasa T., Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1999, **vol 30**, n°A, 489-496
- [7] Schmidt S., Beyer S., Knabe H., Immich H., Meistrung R., Gessler A., Advanced ceramic matrix composite material for current and future propulsion technology applications, *Acta Astronautica*, 2004, **vol 28**, n°9, 409-420
- [8] Chawla K. K., Fibrous materials, *Cambridge University Press*, 1998
- [9] Lamon J., Interfaces and interfacial mechanics: influence on the mechanical behavior of ceramic matrix composites (CMC), *Journal De Physique IV*, 1993, **vol 3**, 1607-1616
- [10] Naslain R., The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites, *Composites Part A*, 1998, **vol 29**, 1145-1155
- [11] Berger M. H., Bunsell A., Oxide Fibers in Comprehensive Composite Materials, *N.-Y. Elsevier Editor*, 2000, 147-173

- [12] Janot C., Ilschner B., *Traité des matériaux: Matériaux émergents, Lausanne: Presses Polytechniques et universitaires romandes, 2001, vol 19*
- [13] Deléglise F., Berger M. H., Bunsell A. R., Microstructural evolution under load and high temperature deformation mechanisms of a mullite/alumina fibre, *Journal of the European ceramic society, 2002, vol 22, n°9-10, 1501-1512*
- [14] Fitzer E., The future of carbon-carbon composites, *Carbon, 1987, vol 25, 163*
- [15] Li C., Crosky A., The effect of carbon fabric treatment on delamination of 2D-C/C composites, *Composites Science and Technology, 2006, vol 66, 2633-2638*
- [16] Thostenson E. T., Ren Z., Chou T. W., Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: review, *Composites Science and Technology, 2001, vol 61, 1899-1912*
- [17] Hench L. L., Bioceramics, *Journal of the American Ceramic Society, 1998, vol 81, n°7, 1705-1727*
- [18] Deniel S., Elaboration et caractérisation de céramiques texturées de mullite à partir de phyllosilicates, *Thèse de doctorat n°32, 2006, Université de Limoges*
- [19] Rautureau M., Caillère S., Hénin S., Les argiles, *Editions Septima, 2004, seconde édition*
- [20] Bowen J. L., Greig J. W., The System: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, *Journal of the American Ceramic Society, 1924, vol 7, n°4, 238-254*
- [21] Schneider H., Schreuer J., Hildmann B., Structure and properties of mullite-A review, *Journal of the European ceramic society, 2008, vol 28, n°2, 329-344*
- [22] Yabin Zhang, Yaping Ding, Jiqiang Gao, Jianfeng Yang, Mullite fibres prepared by sol-gel method using polyvinyl butyral, *Journal of the European ceramic society, 2009, vol 29, n°6, 1101-1107*
- [23] Xingzhong Guo, Wenyan Li, Kazuki Nakanishi, Kazuyoshi Kanamori, Yang Zhu, Hui Yang, Preparation of mullite monoliths with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation, *Journal of the European ceramic society, 2013, vol 33, 1967-1974*

- [24] Chen C. Y., Lan G. S., Tuan W. H., Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, *Ceramics International*, 2000, **vol 26**, 715-720
- [25] Chen C. Y., Lan G. S., Tuan W. H., Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, *Journal of the European ceramic society*, 2000, **vol 20**, n°14-15, 2519-2525
- [26] Chen Y. F., Wang M. C., Hon M. H., Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *Journal of the European ceramic society*, 2004, **vol 24**, n°8, 2389-2397
- [27] Toussaint F., Fripiat J. J., Gastuche M. C., Dehydroxylation of kaolinite I-Kinetics, *Journal of Physical Chemistry*, 1963, **vol 67**, 26-30
- [28] Leonard A. J., Structural analysis of the transition phases in the kaolinite-mullite thermal sequence, *Journal of the American Ceramic Society*, 1976, **vol 60**, n°1-2, 37-43
- [29] Liu K. C., Thomas G., Caballero A., Moya J. S., De Aza S., Mullite formation in kaolinite-alpha alumina, *Acta Metallurgia et Materialia*, 1994, **vol 42**, n°2, 489-495
- [30] Castelein O., Soulestin B., Bonnet J. P., Blanchart P., The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material, *Ceramics International*, 2001, **vol 27**, 517-522
- [31] Lee W. E., Iqbal Y., Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *Journal of the European ceramic society*, 2001, **vol 21**, 2583-2586
- [32] Lee W. E., Souza G. P., McConville C. J., Tarvornpanich T., Iqbal Y., Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics, *Journal of the European ceramic society*, 2008, **vol 28**, n°2, 465-471
- [33] Castelein O., Guinebretière R., Bonnet J. P., Blanchart P., Shape, size and composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin, *Journal of the European ceramic society*, 2001, **vol 21**, 2369-2376
- [34] Gualtieri A., Belloto M., Artioli G., Clark S. M., Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence Part II: mullite formation, *Physics and Chemistry of Minerals*, 1995, **vol 22**, 215-222

- [35] Schneider H., Eberhard E., Thermal expansion of mullite, *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, **vol 73**, n°7, 2073-2076
- [36] Freimann S., Rahman S., Refinement of the real structures of 2:1 and 3:2 mullite, *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **vol 21**, n°14, 2453–2461
- [37] Chiang Y. M., Haggerty J. S., Messer R. P., Demetry C., Reaction-based processing methods for ceramic-matrix composites, *Ceramic Bulletin*, 1989, **vol. 68**, n°2, 420-428
- [38] Choy K. L., Chemical vapor deposition of coatings, *Progress in Materials Science*, 2003, **vol. 48**, n°2, 57–170
- [39] Berthon S., Malé G., Infiltration of zirconium diboride by ICVI in porous materials, *Composites Science and Technology*, 1997, **vol 57**, 217-227
- [40] Caputo A. J., Lackey W. J., Stinton D. P., Development of a new faster process for the fabrication of ceramic fiber-reinforced ceramic composites by chemical vapor infiltration, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1985, **vol 6**, n°7-8, 694-706
- [41] Dong R., Hirata Y., Sueyoshi H., Higo M., Uemura Y., Polymer impregnation and pyrolysis (PIP) method for the preparation of laminated woven fabric/mullite matrix composites with pseudoductility, *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **vol 24**, 53-64
- [42] Dong S. M., Katoh Y., Kohyama A., Schwab S. T., Snead L. L., Microstructural evolution and mechanical performances of SiC/SiC composites by polymer impregnation/microwave pyrolysis (PIMP) process, *Ceramics International* 2002, **vol 28**, n°8, 899–905
- [43] Luthra K. L., Singh R. N., Brun M. K., Toughened Silcomp composites-Process and preliminary properties, *American Ceramic Society Bulletin*, 1993, **vol 72**, n°7, 79-85
- [44] Naslain R., Recent advances in the field of ceramic fibers and ceramic matrix composites, *Journal de Physique IV*, 2005, **vol 123**, 3-17
- [45] Singh J. P., Singh D., Sutaria M., Ceramic composite: role of fiber and interface, *Composite Part A*, 1999, **vol 30**, 445-450

- [46] Bertrand S., Pailler R., Lamon J., SiC/SiC minicomposites with nanoscale multilayered fibre coatings, *Composites Science and Technology*, 2001, **vol 61**, 363-367
- [47] Lamon J. Rebillat F., Evans A. G., Microcomposite test procedure for evaluating the interface properties of ceramic matrix composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, **vol 78**, n°2, 401-405
- [48] Navarre G., Etude des mécanismes d'endommagement et de rupture des matériaux composites à fibres et à matrice céramiques, *Thèse de doctorat n°90 ISAL 0026*, 1990, Université de Lyon
- [49] Lorrette C., Weisbecker P., Jacques S., Pailler R., Goyhénèche J. M., Deposition and characterization of hex-BN coating on carbon fibres using tris(dimethylamino)borane precursor, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **vol 27**, n°7, 2737-2743
- [50] Tsou H. T., Kowbel W., A hybrid PACVD B₄C/CVD Si₃N₄ coating for oxidation protection of composites, *Carbon*, 1995, **vol 33**, n°9, 1289-1292
- [51] Roy A. K., Schulze S., Hietschold M., Goedel W. A., Oxidation protection of carbon fibers by coating with alumina and/or titania using atomic layer deposition, *Carbon*, 2012, **vol 50**, 761-770
- [52] Verdon C., Szwedek O., Jacques S., Allemand A., Le Petitcorps Y., Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for the protection of carbon composites, *Surface & Coatings Technology*, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.06.022
- [53] Lamourouxa F., Bertrand S., Pailler R., Naslain R., Cataldi M., Oxidation resistant carbon fiber reinforced ceramic matrix composites, *Composites Science and Technology*, 1999, **vol 59**, 1073-1085
- [54] Guillaumat L., Microfissuration des CMCs: relation avec la microstructure et le comportement mécanique, *Thèse de doctorat n°1056*, 1994, Université de Bordeaux

CHAPITRE II

Procédés d'élaboration et méthodes de caractérisation

I. PROCÉDES D'ÉLABORATION DES MATÉRIAUX.....	52
1. Mise en forme par pressage uniaxial.....	52
a. Granulation	53
b. L'opération de pressage uniaxial	54
2. Mise en forme par coulage en bande.....	56
a. Suspension de coulage	58
b. Coulage en bande des suspensions de kaolin BIP	60
c. Découpe et thermocompression	60
3. Traitement thermique	61
a. Déliantage	61
b. Frittage	61
II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	62
1. Caractérisation des propriétés microstructurales et du comportement sous l'effet de la température	62
a. Microstructure et porosité	62
b. Texturation par diffraction des rayons X (DRX).....	63
c. Comportement au frittage par ATD-ATG et dilatométrie	63
2. Caractérisation des propriétés mécaniques.....	65
a. Propriétés d'élasticité par échographie ultrasonore en mode milieu infini.....	65
b. Module d'Young par nanoindentation	67
c. Contrainte à la rupture par flexion biaxiale	70
d. Ténacité par essai Vickers.....	72
e. Ténacité par méthode SEPB/SENB	75
f. Notion de courbe R	78
III. CONCLUSION	81
IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	81

I. PROCÉDES D'ÉLABORATION DES MATÉRIAUX

Ce chapitre détaille les différents procédés d'élaboration de nos matériaux ainsi que les techniques expérimentales permettant de caractériser les propriétés structurales, microstructurales et mécaniques des matériaux élaborés.

1. Mise en forme par pressage uniaxial

L'élaboration de céramiques denses par la technique de compaction sèche d'une poudre peut être décomposée en trois étapes principales :

- Traitement préalable ;
- Mise en forme ;
- Densification.

L'étape de traitement d'une poudre avant mise en forme proprement dite s'avère indispensable, car l'un des paramètres majeurs du procédé de pressage uniaxial en matrice concerne la qualité de l'écoulement de la poudre (i) permettant de limiter les défauts de mise en forme, (ii) favorisant une masse volumique élevée de la pièce en cru et (iii) facilitant la densification du matériau au cours du traitement thermique. De manière générale, pour qu'un matériau en cru puisse présenter la meilleure densification possible durant le frittage, il faut que la taille moyenne des grains soit la plus faible possible. Cependant, les poudres de granulométrie trop fine ont une coulabilité médiocre à cause des forces d'adhésion entre les particules qui augmentent lorsque leur taille diminue, et peuvent ainsi devenir supérieures à la force de pesanteur. En revanche, malgré une bonne fluidité, une poudre grossière conduit préférentiellement à la présence de défauts révélés au cours de l'étape de frittage. Il est par conséquent nécessaire de trouver un compromis pour obtenir à la fois une bonne qualité de mise en forme par compaction et une aptitude convenable à la densification. Une solution consiste à fabriquer des granules à partir d'agglomérats de particules de poudre fine (figure 1).

Le contrôle des granules représente une étape particulièrement importante dans la fabrication de pièces céramiques sans défaut. Elles doivent être cohésives afin de conserver leur intégrité géométrique lors du transport et du remplissage du moule, mais aussi présenter assez de plasticité sous l'effet de la compaction pour que leur forme initiale disparaisse et obtenir une pièce en cru avec une microstructure fine.

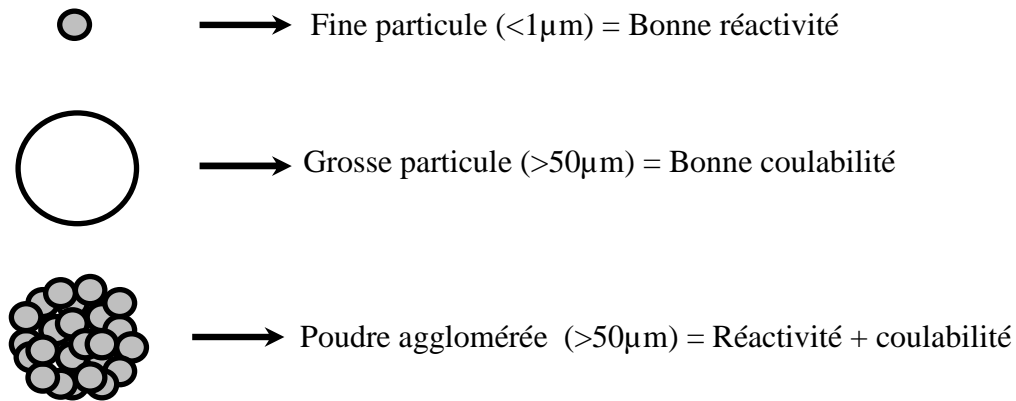


Figure 1 : Intérêt des poudres agglomérées vis-à-vis de la coulabilité et réactivité

a. Granulation

La granulation consiste en l'assemblage de fines particules en une granule de propriétés définies. De manière générale, les suspensions céramiques contiennent un liant et un plastifiant. L'utilisation d'additifs organiques est une condition indispensable à la réussite de la granulation puisque leurs principales fonctions sont les suivantes :

- Une bonne dispersion des barbotines possédant un taux de matière sèche élevé ;
- Une meilleure tolérance à la déformation des granules lors de la mise en forme ;
- Des propriétés physico-chimiques appropriées avant frittage (densité, porosité,...) ;
- Un bon comportement à la mise en forme et au démoulage ;
- Un comportement adéquat au séchage et au déliantage.

Le rôle du liant (polymère de haut poids moléculaire) est de favoriser l'agglomération des grains et d'augmenter la rigidité des granules afin qu'ils puissent résister aux diverses manipulations opérées avant le pressage. Après compaction, c'est le liant qui confère au produit en cru la résistance mécanique nécessaire pour résister aux manipulations diverses. Sa composition chimique a une grosse influence sur les propriétés des granules. Un liant non approprié peut avoir pour conséquence l'obtention de granules trop durs. Une quantité trop importante de liant entraîne le même effet tandis que l'incorporation d'une trop faible proportion ne permet pas d'atteindre une résistance en cru satisfaisante.

Lorsque la température de transition vitreuse (T_g) du liant est trop élevée (dureté trop forte des granules), une solution consiste à incorporer un plastifiant de manière à réduire sa valeur [1] favorisant ainsi leur écrasement sous la pression de compaction.

Après mise en forme, ces additifs organiques doivent être éliminés au début du cycle de traitement thermique, avant la fermeture des pores, pour éviter l'emprisonnement de gaz susceptible de générer des défauts.

Le couple liant/plastifiant utilisé est poly vinyl alcool (PVA)/poly éthylène glycol (PEG). Si la quantité de PVA diminue ou celle de PEG augmente, la résistance mécanique de l'échantillon ainsi que la Tg diminue et la masse volumique de l'échantillon augmente. Après avoir élaboré la suspension, elle est partiellement séchée (passage d'un taux d'humidité de 50 % à 5 % massique) puis tamisée à 250 μm : le passage de la pâte sèche à travers les mailles du tamis à pour effet l'obtention de granules équiaxes (figure 2).

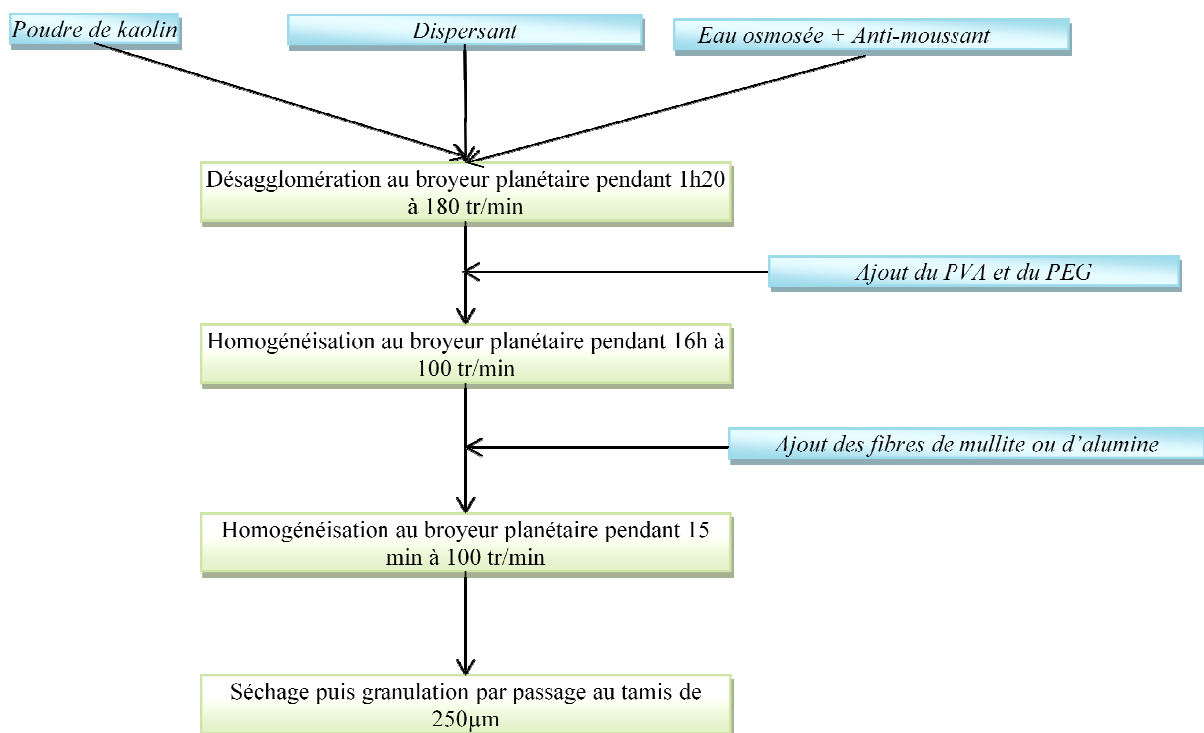


Figure 2 : Protocole d'élaboration des granules

b. L'opération de pressage uniaxial

Le principe de cette méthode de mise en forme est d'appliquer à l'aide d'un piston une contrainte unidirectionnelle uniforme sur l'ensemble d'un lit de granules enfermé dans un moule rigide afin d'éliminer la forme initiale des granules et leurs interfaces pour obtenir une pièce constituée uniquement des particules primaires de la poudre initiale.

Après pressage, le matériau en cru obtenu présente la taille, la forme, la densité et la microstructure requises. En effet, le contrôle de la densité et de la microstructure en cru conditionnera les performances du produit final après traitement thermique.

C'est un procédé largement utilisé en raison de sa reproductibilité et de son aptitude à produire des pièces de grand format et de différentes formes ne présentant pas de retrait au séchage. Elle comprend les étapes suivantes :

- Remplissage de la matrice ;
- Mise en forme par compression ;
- Ejection de la pièce.

Ces étapes sont schématisées schématiquement sur la figure 3. L'épaisseur de la pièce est contrôlée par la quantité de poudre introduite dans la matrice. De plus lors du pressage, la valeur de la contrainte unidirectionnelle appliquée est à l'origine de l'alignement des particules ayant une forme allongée, suivant l'axe cristallographique le plus grand c'est-à-dire perpendiculairement à la direction de pressage. C'est la déformation plastique du matériau qui induit le mouvement des particules lors du pressage et favorise ainsi leur orientation.

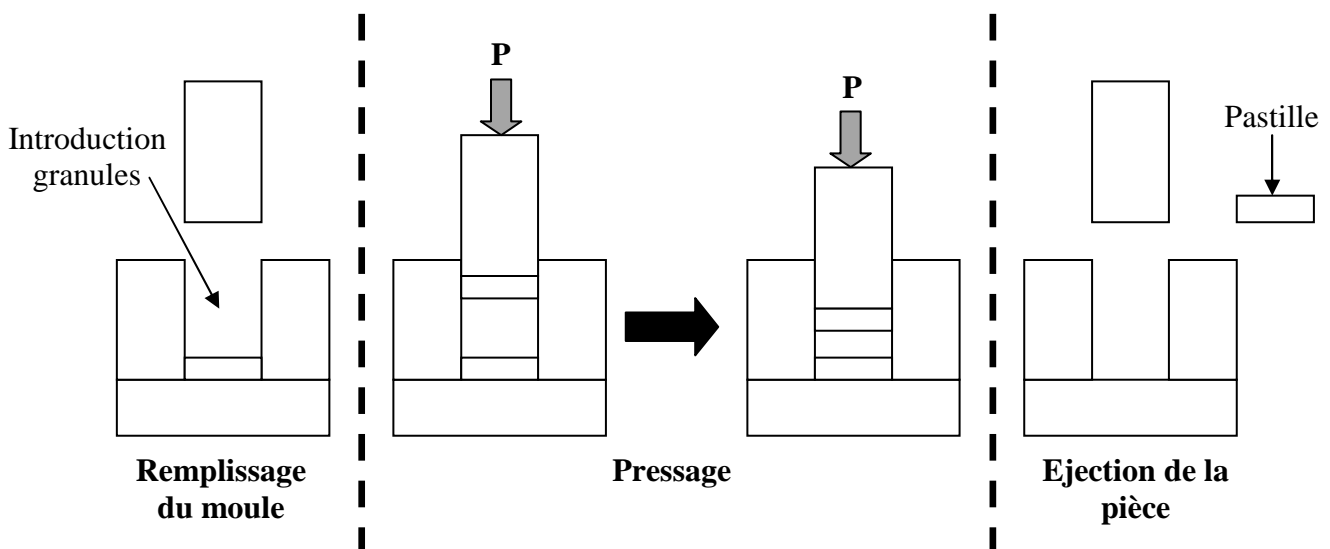


Figure 3 : Schéma d'un procédé de mise en forme

Des pastilles de diamètre 32 mm ont été pressées à 80 MPa. Pour réaliser chaque pastille, une masse de 25 g de poudre ayant une humidité de 5 % massique est utilisée conduisant à une hauteur de 3 mm.

2. Mise en forme par coulage en bande

La technique de coulage en bande [2] est devenue un procédé usuel de mise en forme des céramiques ; notamment pour la réalisation de substrats et de condensateurs multicouches utilisés dans le domaine de la microélectronique [3]. Il s'agit d'une technique de mise en forme par voie liquide qui permet d'obtenir des bandes céramiques manipulables de faible épaisseurs (25 à 1500 μm) et de grandes surfaces. Comme le montre la figure 4, elle consiste à étaler par laminage au cours du passage entre une lame d'un couteau et le support fixe (méthode du "Doctor Blade"), une suspension (mélange poudre-solvant-dispersant-liant-plastifiant). L'épaisseur de la couche déposée est contrôlée par le cisaillement imposé à la suspension dont les paramètres principaux sont (i) l'écartement entre la lame et le support et (ii) la vitesse du sabot de coulage.

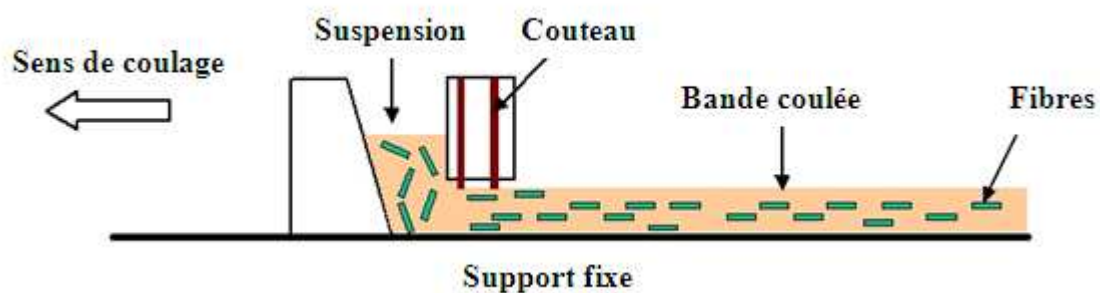


Figure 4 : Dispositif de coulage en bande

L'évaporation du solvant conduit à la consolidation de la bande dont la cohésion mécanique et la flexibilité en cru permettant sa manipulation dépendent étroitement des proportions de liant et de plastifiant incorporées. Les bandes sont ensuite empilées et thermocompressées pour obtenir un matériau multicouche d'épaisseur contrôlée.

Au cours de ce travail, cette technique de coulage en bande a été employée afin d'obtenir des céramiques ayant des microstructures organisées. Elle a été associée à la méthode TGG (Templated Grain Growth) par ajout de particules de forme anisotrope appelées "templates" dédiées à s'orienter dans la direction de coulage dans le but de favoriser davantage la texturation de la microstructure.

Les particules qualifiées de "templates" de taille supérieure et de même composition que celles de la matrice dense sont introduites en faible quantité (inférieure à 10 % massique). Leur présence est supposée favoriser la croissance de grains dans des directions privilégiées pendant l'étape de frittage. Les critères les plus importants pour le choix de ces "templates"

sont leur stabilité chimique et structurale à haute température, leur alignement au cours de la mise en forme et leur différence de taille avec les particules constituant la matrice.

Le procédé TGG nécessite trois étapes [4] dont la durée dépend de 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. (elle est d'auant plus importante que la densité du matériau est élevée [4]). Par conséquent, la formation de la texture du matériau débute préférentiellement après la densification de la matrice. Leur croissance est tout de même limitée en dessous d'une densité critique ce qui peut être attribué à la non-uniformité des caractéristiques de surface des particules anisotropes ou à l'ancrage des joints de grains sur les pores.
- La croissance des particules de templates dans une direction privilégiée jusqu'à la rencontre des surfaces de grains voisins. La présence de templates en faible quantité (quelques pourcentages massiques) n'affecte pas significativement la densité finale grâce à la phase liquide permettant un réarrangement des grains.
- Le ralentissement de la croissance par l'épaississement des templates.

Outre la taille des grains de la matrice initialement, la température de frittage et le temps de palier influençant la quantité de phase liquide pendant le frittage, le degré d'organisation de la microstructure dépend également de la vitesse de montée en température. En effet, quand la vitesse de montée est faible, les particules fines de la matrice vont grossir 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 est susceptible d'être modifié ce qui réduit ainsi le degré d'orientation général. En revanche, pour une vitesse de montée plus rapide, la matrice est constituée en grande partie de grains fins jusqu'à l'étape finale du frittage. Pour la plupart, ces grains pourront être consommés par un mécanisme de mûrissement d'Ostwald au voisinage des templates, aboutissant à un degré d'orientation plus élevé.

a. Suspension de coulage

La mise en forme des matériaux par coulage en bande implique une étape de préparation de la suspension (figure 5).

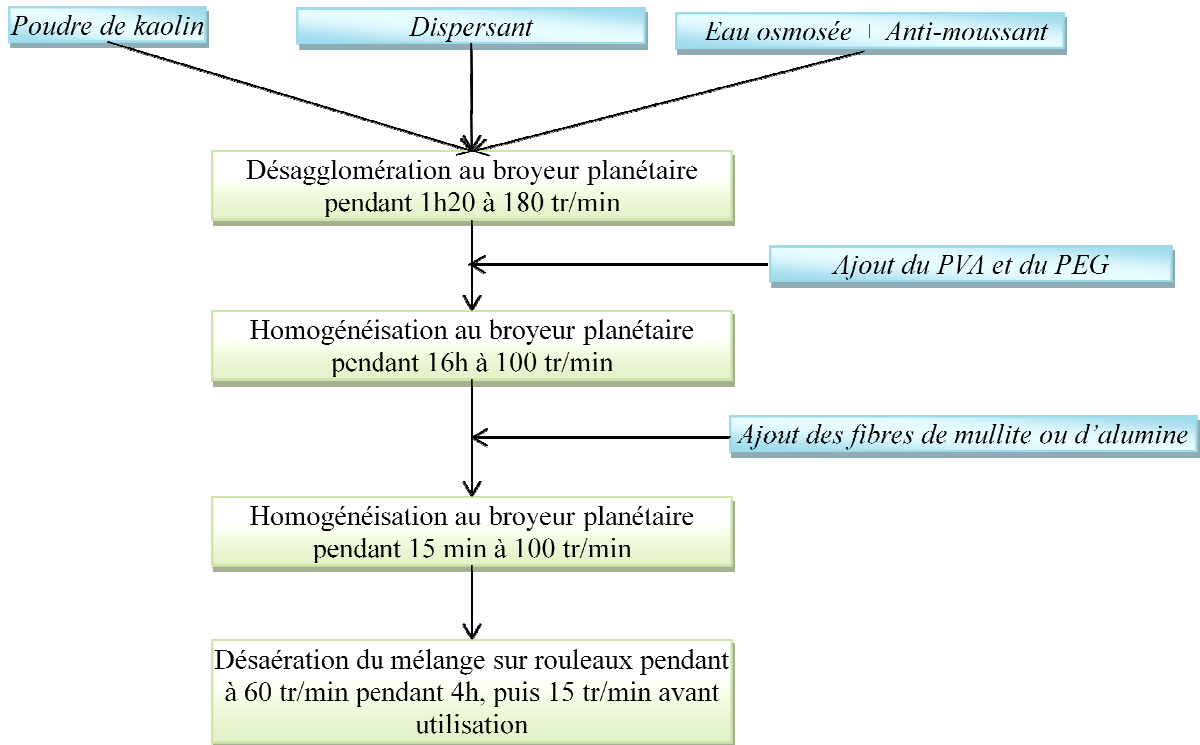


Figure 5 : Protocole d'élaboration des suspensions de coulage en bande

La première étape consiste à désagglomérer et à disperser les particules de kaolin dans le solvant à l'aide du dispersant permettant de solubiliser l'ensemble des composants organiques (dispersant, liant, plastifiant) pour conduire à une suspension homogène. Le solvant doit être miscible avec les constituants mais ne doit pas réagir avec eux. Deux types de solvants peuvent être utilisés : aqueux ou organique. Les solvants organiques sont très utilisés de par leur faible viscosité, leur faible température d'ébullition, de leur pression de vapeur élevée qui permettent un séchage rapide des bandes en crues de haute densité. Leurs inconvénients majeurs sont leur toxicité et leur inflammabilité. C'est pourquoi dans ces travaux, c'est la voie aqueuse qui a été privilégiée. D'un point de vue expérimental, les principales difficultés dans ce cas sont (i) la cinétique très lente du séchage de la bande et (ii) sa sensibilité plus importante à la fissuration du fait de la vitesse d'évaporation extrêmement

lente et de la diffusivité limitée de la vapeur d'eau. Ceci peut être résolu en augmentant au maximum la teneur en solide dans la suspension et en maîtrisant l'étape du séchage.

Les caractéristiques de la poudre initiale (distribution granulométrique, morphologie, nature chimique de la surface des grains, l'état d'agglomération) sont particulièrement importantes puisqu'ils conditionnent l'obtention d'une suspension à forte concentration en solide, de bandes en crue de microstructure homogène à densité élevée avec des surfaces de faible rugosité, mais aussi une réactivité accrue au cours du traitement.

La poudre utilisée au cours de cette étude est un kaolin (de référence BIP, kaolin de Beauvoir) à laquelle ont été ajoutés ou non des fibres d'alumine (ALBF1, Zircar ceramics) ainsi que des fibres de mullite (Nextel 720, 3M) après broyage n'excédant pas 5 % en volume et de longueurs 250 μm et de diamètre 10 μm . Les suspensions réalisées sont concentrées à 40 % en volume par rapport à la quantité de matière sèche.

Le dispersant utilisé est du Dolaflex B (Ceradel). 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.

Un anti-moussant constitué d'un mélange d'alcools gras (Contraspum commercialisé par la société Zschimmer & Schwarz) a été rajouté dans le but de réduire la quantité de bulles d'air dans la suspension. 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 incorporé à la suspension de base.

La seconde étape de préparation de la suspension est l'ajout du liant et du plastifiant. Le liant est généralement un polymère qui confère à la bande en crue une bonne résistance mécanique après l'évaporation du solvant grâce à la formation d'un réseau tridimensionnel de particules. Les molécules polymériques du liant s'adsorbent sur la surface des particules, ce qui permet la réalisation de ponts organiques entre elles. Le type, la quantité et la masse molaire du liant peuvent fortement influencer le comportement rhéologique de la suspension. Si la quantité de liant est insuffisante, la bande en cru présentera des fissures. Dans le cas contraire, sa densité diminuera. La plupart des liants nécessitent l'addition de plastifiants pour améliorer la flexibilité et la manipulation de la bande en crue. Le plastifiant est un polymère

de faible poids moléculaire qui réduit la température de transition vitreuse du liant. 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.

Le liant et le plastifiant utilisés ici sont respectivement le PVA 22000 (poly(vinyl acétate, Aldrich) et du PEG 300 (polyéthylène glycol, Aldrich). 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. Coulage en bande des suspensions de kaolin BIP

D'après la technique de type "Doctor Blade" (figure 4), le sabot de coulage mobile muni d'un réservoir dans lequel la suspension est introduite et de deux couteaux dont les hauteurs sont réglables se déplace sur un support fixe. La suspension est cisailée entre les couteaux mobiles et le support qui est constitué d'une plaque de verre revêtue d'un film Mylar® siliconé afin de faciliter le décollement de la bande. Le comportement rhéofluidifiant de la suspension est la caractéristique la plus importante recherchée. Ce comportement est caractérisé par une diminution de la viscosité sous l'effet d'un gradient de cisaillement. Il est principalement apporté par le liant, car lors du cisaillement de la suspension les chaînes de polymère de liant s'orientent et la viscosité apparente diminue. Immédiatement après le coulage, la viscosité de la suspension s'élève à nouveau, permettant d'éviter la sédimentation des particules dans l'épaisseur de la bande. Ceci permet donc d'obtenir une bande crue homogène. La viscosité de la suspension est ajustée autour de 1 Pa.s au gradient de vitesse imposé lors du coulage. La vitesse de coulage est de 1 cm.s⁻¹ et la hauteur de la bande est fixée à 500 µm. Le séchage de la bande est une étape très importante pour éviter l'apparition de fissures. C'est pourquoi il a été réalisé en conditions isothermes et en atmosphère confinée et saturée en eau, de manière à contrôler l'évaporation du solvant.

c. Découpe et thermocompression

Une fois les bandes séchées, des pastilles de diamètre 30 mm sont réalisées à l'aide d'un emporte-pièce. Un empilement de 12 pastilles est placé dans une matrice de pressage puis est thermocompressé. Afin d'éviter les problèmes d'adhésion de l'échantillon sur les poinçons de

la presse, des films de Mylar® sont intercalés entre l'empilement de pastilles et les poinçons inférieur et supérieur. La température de thermocompression doit être légèrement supérieure à la température de transition vitreuse de la phase organique pour faciliter la mobilité des particules et relaxer les contraintes apparues lors du séchage de la bande. La thermocompression a été réalisée à une température de 60°C sous une pression de 5 MPa. Le cycle de pressage doit permettre l'obtention de pastilles homogènes, sans délamination.

3. Traitement thermique

a. Déliantage

Après avoir effectué la mise en forme puis le séchage des matériaux, ils sont d'abord déliantés. Cette étape est nécessaire avant la densification du matériau et permet d'éliminer tous les composés organiques présents qui ont été nécessaires à l'élaboration des bandes. Du fait que le cycle de déliantage sous air doit permettre une dégradation lente des substances organiques, une vitesse de montée en température très lente (de l'ordre de 0,2 à 0,4°C.min⁻¹) a été imposée. Les pastilles sont placées sur un support en alumine afin d'éviter leur adhérence éventuelle. Le cycle de thermique utilisé est représenté sur la figure 6.

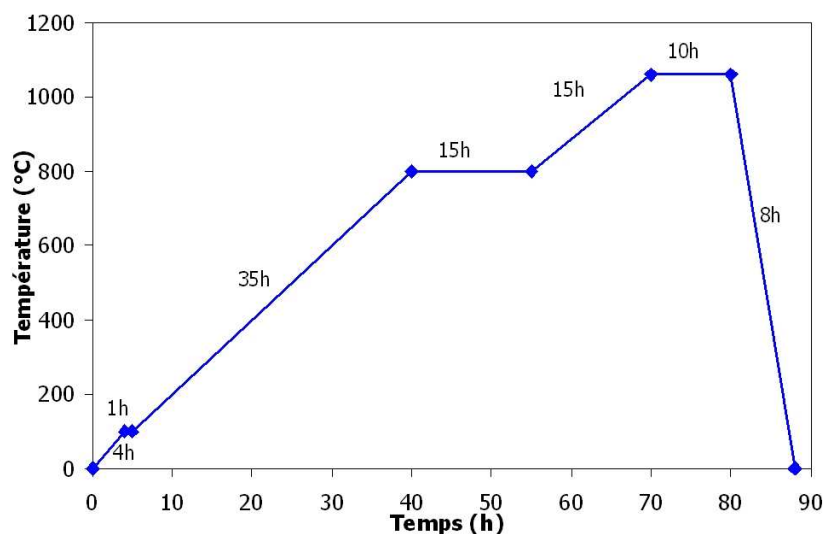


Figure 6 : Cycle de déliantage

b. Frittage

Après déliantage, les matériaux multicouches sont frittés. Le cycle thermique utilisé présente une vitesse de montée et de descente de température de 5°C/min, un palier de 2h et une température de frittage fixée à 1400°C.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Caractérisation des propriétés microstructurales et du comportement sous l'effet de la température

a. Microstructure et porosité

La microstructure des échantillons a été observée au Microscope Electronique à Balayage en électrons secondaires à l'aide d'un appareil commercialisé par Hitachi (S-2500) sous une tension de travail de 20 kV dans le but de visualiser les aiguilles de mullite de la matrice et celles autour des fibres. Pour cela, une préparation préalable des surfaces observées par polissage à l'aide de disques de papier SiC puis avec des suspensions d'alumine de tailles respectives 12, 5 et 1 μm a été nécessaire. Les échantillons ont par la suite été attaqués chimiquement à l'acide fluorhydrique (10% en volume) pendant 1 minute afin de révéler les aiguilles de mullite (dissolution de la phase amorphe superficielle). Après toutes ces opérations, les échantillons ont été métallisés à l'aide d'un dépôt de platine pendant 60 s pour les rendre conducteurs électroniques et obtenir ainsi des clichés de bonne qualité.

La détermination de la porosité des échantillons a été réalisée par l'intermédiaire des mesures de masses volumiques apparente et absolue.

La masse volumique apparente géométrique a été calculée avec la formule 1 :

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Avec m la masse de l'échantillon (g) et V son volume (cm^3) parallélépipédique après découpe et rectification des faces. Les mesures de la masse ont été réalisées à l'aide d'une balance Sartorius BP210S précise au millième de grammes.

La masse volumique absolue a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (Micromeritics AccuPyc 1330). Le principe de la mesure est d'injecter un gaz (de l'Hélium ici) à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis à détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon en mesurant la nouvelle pression du gaz.

Ensuite, la porosité est calculée à partir de la formule 2 :

$$\Pi = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{abs}} \quad (2)$$

b. Texturation par diffraction des rayons X (DRX)

Lorsque la longueur d'onde λ d'un rayonnement incident est du même ordre de grandeur que les distances interréticulaires (d) d'un cristal ou d'une poudre, une interaction entre le rayonnement émis et la matière apparaît et se traduit suivant la relation de Bragg suivante (équation 3) :

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda_{hkl} \quad (3)$$

Les différents diffractogrammes des matériaux massifs présentés ont été obtenus sur un appareil Brucker-D5000 Siemens de type Bragg-Brentano utilisant la radiation $K\alpha_1$ ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$) et un monochromateur arrière en graphite. La gamme d'analyse est comprise entre 5° et 80° avec un pas de $0,012^\circ$ et un temps d'acquisition de 2 s. Le logiciel employé pour l'identification des phases cristallines est DIFFRAC plus.

Des spectres de diffraction des rayons X ont été réalisés à différentes températures (de 1050 à 1400°C) et leurs analyses ont permis de révéler plusieurs informations :

- La structure de la mullite au cours du traitement thermique ;
- La quantité de mullite formée par analyse quantitative ;
- La forme et la taille des cristaux de mullite.

Les méthodes pour arriver à obtenir ces informations sont présentées dans le chapitre 3.

De plus, des diffractogrammes réalisés dans trois directions de l'espace ont permis de mettre en évidence l'orientation des aiguilles de mullite par affinement structural par la méthode de Rietveld à l'aide du programme MAUD. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré.

c. Comportement au frittage par ATD-ATG et dilatométrie

Le principe de l'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié). En dehors de l'aspect identification des espèces, l'ATD de matériaux minéraux permet de mettre en évidence les changements de structure par corrélation avec d'autres méthodes physico-chimiques. En ce qui concerne l'ATG (Analyse Thermogravimétrique) souvent couplée à l'ATD, l'échauffement d'un phyllosilicate entraîne d'abord l'élimination des matières organiques et le départ de l'eau. En d'autres termes, l'ATG consiste donc à déterminer en

fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

Une série de mesures d'ATD et ATG a été réalisée à l'aide de l'appareil SETSYS 2400 (Setaram), schématisé sur la figure 7, sur un kaolin, un kaolin avec fibres d'alumine et un kaolin avec fibres de mullite avec une montée en température de 5°C/min jusqu'à 1400°C.

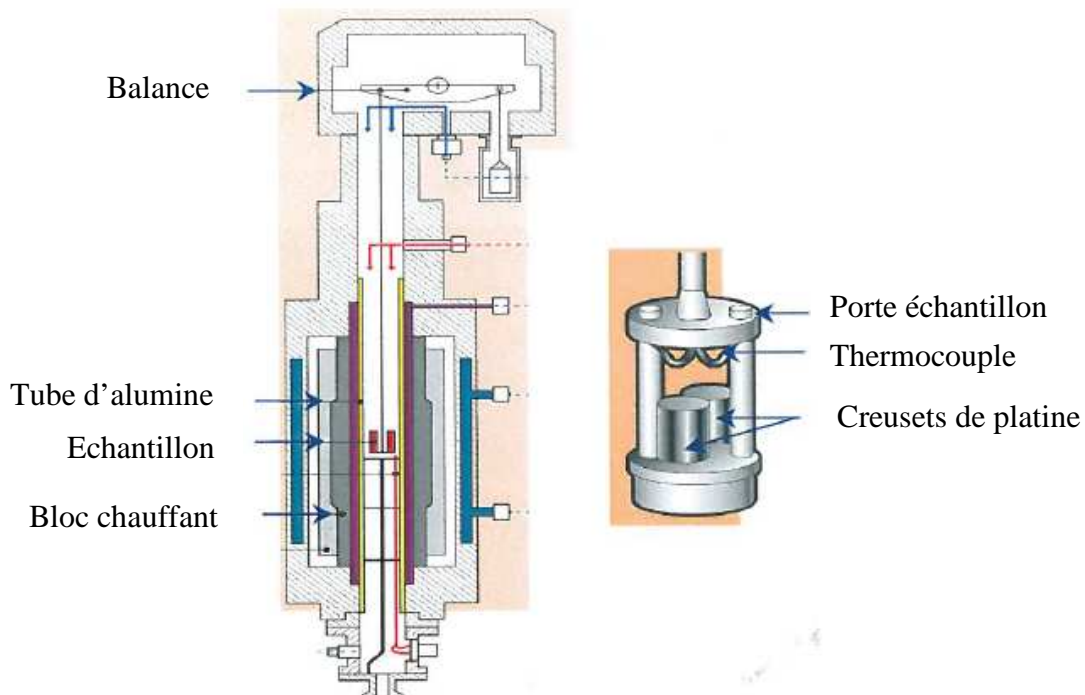


Figure 7 : Représentation schématique du dispositif ATD-ATG employé

La dilatométrie consiste à mesurer la variation de longueur d'une éprouvette massive parallélépipédique dans une direction donnée en fonction des variations de température mesurées au plus près de l'échantillon par un thermocouple. Cette technique permet bien évidemment de mesurer le coefficient de dilatation thermique sur un intervalle de température donné, mais également d'obtenir des informations sur des phénomènes physico-chimiques.

Le retrait linéaire de chaque matériau a été suivi à l'aide d'un dilatomètre de type SETSYS Evolution TMA. Il s'agit d'un dilatomètre à contact constitué d'un four vertical, d'une canne support en alumine et d'un poussoir en alumine relié à un capteur de déplacement (figure 8). Le système informatique d'acquisition (SETSOFT) enregistre la variation de la longueur totale (alumine+échantillon). Ce qui nécessite une correction afin d'extraire la variation de longueur de l'échantillon $\Delta L/L_0$. Pour ce faire, la différence entre les variations de

longueur du fichier de mesure et celles du fichier de correction a été effectuée. Ce fichier de correction ayant été préalablement établi par étalonnage en comparant les valeurs d'un fichier de mesure de variation de longueur d'un échantillon d'alumine de référence à celles d'un fichier étalon contenant les variations de longueur théoriques de l'alumine.

Les échantillons utilisés sont des barreaux parallélépipédiques de dimensions (4 mm x 4 mm x 3 mm). Les mesures ont été effectuées sous air avec des vitesses de montée en température de 5°C/min jusqu'à 1400°C et un temps de palier de 2h.

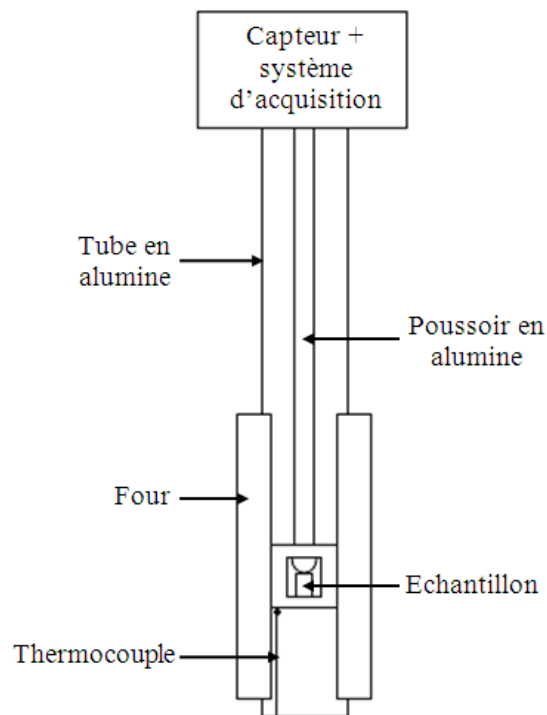


Figure 8 : Dispositif dilatométrique

2. Caractérisation des propriétés mécaniques

a. Propriétés d'élasticité par échographie ultrasonore en mode milieu infini

Les techniques ultrasonores sont des outils privilégiés pour le contrôle et l'évaluation non destructifs des propriétés mécaniques des matériaux. Ces techniques sont adaptées à une très large gamme de matériaux, qu'ils soient composites ou non. Pour des matériaux composites, milieux hétérogènes à l'échelle microscopique, l'analyse ultrasonore autorise l'évaluation des propriétés mécaniques du milieu homogénéisé à l'échelle de la longueur

d'onde. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquence supérieure au domaine audible, comprises entre 20 kHz et quelques centaines de MHz [5]. Les vitesses de propagation dépendent des propriétés d'élasticité et de la masse volumique du milieu considéré.

Les mesures ont été effectuées en réflexion en mode milieu infini à l'aide de deux transducteurs de fréquence 10 MHz, un transducteur pour les mesures de vitesses de propagation des ondes acoustiques longitudinale (V_L) et un autre pour celles transversales (V_T). Un agent de couplage visqueux a été ajouté entre le transducteur et l'échantillon pour assurer un bon contact entre les deux. L'onde ultrasonore incidente pénètre dans l'échantillon, et est simultanément réfléchi sur le matériau. L'onde réfléchi est ensuite détectée par le transducteur qui sert à la fois d'émetteur et de récepteur (figure 9). Constitué d'une séquence d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions multiples de l'onde sur la face opposée de l'échantillon, le signal est alors visualisé sur un oscilloscope. Le premier écho de l'onde réfléchi est appelé écho d'interface qui ne sera pas pris en compte dans la mesure du temps de propagation de l'onde à l'intérieur de l'échantillon. Seuls les deux échos de fond qui sont situés après ont été considérés, l'écho reçu par le transducteur correspondant donc à un aller-retour de l'onde dans l'échantillon.

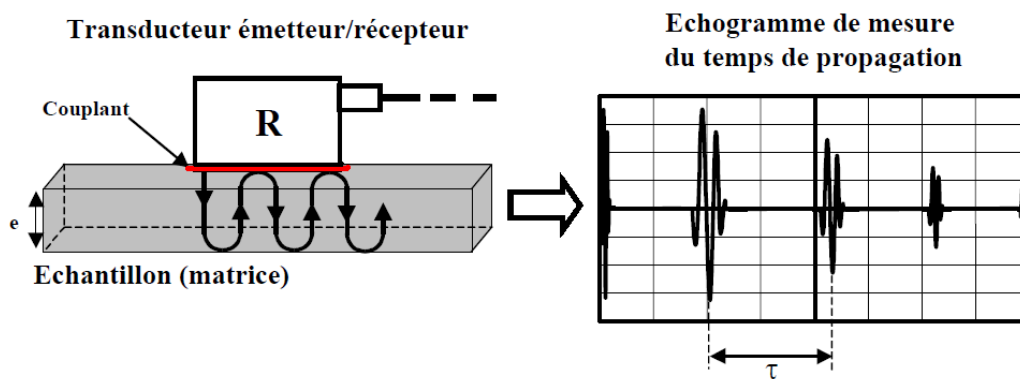


Figure 9 : Dispositif de mesure ultrasonore en réflexion à contact (10MHz)

Les valeurs de τ_L (ondes longitudinales) et τ_T (ondes transversales) ainsi que la masse volumique apparente (ρ) et l'épaisseur du matériau (e) permettent de calculer les propriétés d'élasticité à partir des expressions suivantes [5] :

$$V_L = \frac{2e}{\tau_L} \quad (4)$$

$$V_T = \frac{2e}{\tau_T} \quad (5)$$

$$E_{exp} = \rho \cdot \frac{3 \cdot V_L^2 - 4 \cdot V_T^2}{\left(\frac{V_L}{V_T}\right)^2 - 1} \quad (6)$$

$$G_{exp} = \rho V_T^2 \quad (7)$$

$$\nu_{exp} = \frac{E}{2G} - 1 = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad (8)$$

Le module d'Young est déterminé à l'échelle macroscopique parallèlement et perpendiculairement à la direction de coulage et pressage. Pour cela, les échantillons sont préalablement rectifiés (faces parallèles) et polis pour éliminer les aspérités de surface les plus grossières.

b. Module d'Young par nanoindentation

La technique de nanoindentation est un essai mécanique, dérivé de l'essai de dureté classique, consistant à faire pénétrer dans un matériau une pointe rigide appelée indenteur, en diamant de forme pyramidale à base triangulaire (type Berkovitch). Elle permet la mesure de la dureté et du module d'élasticité par mesure continue de la charge et de la profondeur de pénétration de l'indenteur. Avec l'équipement employé (NanoXPTM commercialisé par la société MTS Instruments), ces mesures ont été obtenues à l'échelle microscopique puisque les charges appliquées sont généralement inférieures à 500 mN. La courbe force-pénétration est analysée à l'issue de l'essai (figure 10).

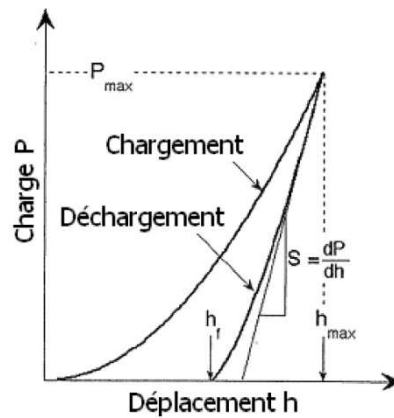


Figure 10 : Illustration schématique de la courbe charge-déplacement [6]

Avec cette technique, deux modes de mesure peuvent être utilisés :

- le mode quasi-statique, qui est le plus souvent utilisé. Pour ce mode, les propriétés mécaniques sont déduites du début de la courbe charge-déplacement (figure 10) ;
- 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.

L'accès au module d'Young nécessite de déterminer la raideur de contact entre la pointe et le matériau (S) formé par le couple indenteur/matériau et correspondant à la pente du dernier déchargement (figure 10).

$$S = \frac{dP}{dh} = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} E_r \quad (9)$$

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

β le facteur de forme de la pointe utilisée

L'aire de contact (A) est déterminée par la géométrie de l'indenteur et par la profondeur de contact h_c (figure 11) qui est elle-même calculée d'après l'équation suivante :

$$hc = h - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (10)$$

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.

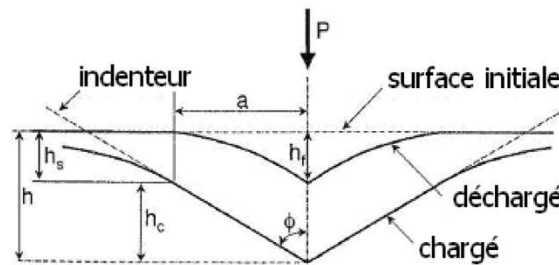


Figure 11 : Illustration schématique du procédé de déchargement montrant les paramètres caractérisant la géométrie de contact [7]

Le module d'Young à l'échelle de la pointe est finalement obtenu en tenant compte de la déformation de l'indenteur (de module d'Young $E_i=1017$ GPa et de coefficient de poisson $\nu_i=0.07$), par l'équation :

$$E_{exp} = \frac{1 - \nu^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (11)$$

Les échantillons préalablement polis au micron sont collés sur des supports cylindriques en aluminium avec de la colle cyanolithe. Les supports sont ensuite positionnés sur une platine pilotée en déplacement. 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 échantillon 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 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 ajustés et ensuite appliqués à la série d'échantillons testés. 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 ;
- la valeur du coefficient de Poisson du matériau à étudier ;
- l'emplacement des empreintes et leur espacement.

Le mode choisi est la mesure de la raideur de contact (CSM). Les données sont interprétées par le logiciel Testworks 4.

Dans cette étude, plusieurs mesures ont été réalisées. Tout d'abord, pour des tailles d'empreintes d'environ 2 μm , la caractérisation des propriétés élastiques de la matrice et de la fibre a été mesurée (figure 12 a)). Puis, pour des tailles d'empreintes plus faibles d'environ 100 nm, les propriétés élastiques de l'interface fibre/matrice ont été évaluées (figure 12 b)).

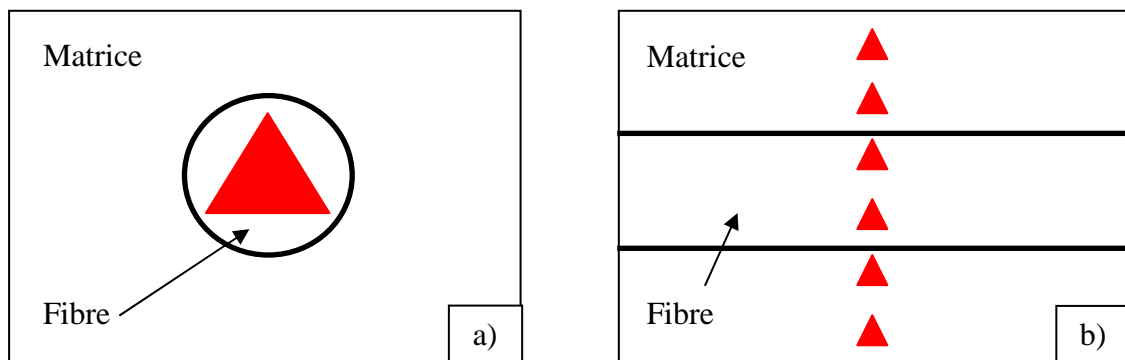


Figure 12 : Schématisation des séries d'empreintes réalisées par la technique de nano-indentation a) empreintes de 2000 nm b) empreintes de 100 nm

c. Contrainte à la rupture par flexion biaxiale

La contrainte à la rupture σ_R a été déterminée à partir d'essais de flexion biaxiale de disques. Cette méthode d'évaluation de σ_R est intéressante pour les matériaux céramiques en raison de la facilité de fabrication des éprouvettes. Les résultats sont généralement peu dispersés, mais il est difficile d'évaluer le volume sous tension de l'échantillon pour un niveau de contraintes 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 ce qui permet d'éliminer les risques de rupture aux coins.

Dans cette étude, une configuration piston/anneau (figure 13) a été utilisée. La charge est appliquée avec un piston sur une éprouvette reposant sur un anneau. La charge P est supposée uniformément répartie. D'après Wilshaw [8], la valeur de la contrainte maximale (σ_{max}) est déterminée à l'aide de l'équation. Cette méthode a été adoptée par la Société Américaine des tests et des matériaux comme un test standard (ASTM Standard F394) [9] :

$$\sigma_{max} = \frac{3P(1 + \nu)}{4\pi e^2} \left(1 + 2 * \ln\left(\frac{A}{B}\right) + \left(\frac{1 - \nu}{1 + \nu}\right) * \left(1 - \frac{B^2}{2A^2}\right) \frac{A^2}{C^2} \right) \quad (12)$$

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

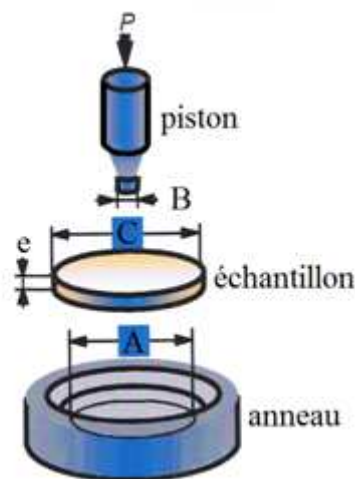


Figure 13 : Schématisation du montage de flexion biaxiale

Pour mesurer la contrainte à la rupture, des éprouvettes ont été préparées sous forme de disques de diamètre 30 mm, et des essais ont été effectués sur une machine d'essais mécaniques (Loyd). Les disques sont préalablement polis afin d'assurer leur bonne planéité et une épaisseur régulière. Le logiciel utilisé pour déterminer la contrainte de rupture est NEXYGEN paramétré en mode compression à la rupture.

d. Ténacité par essai Vickers

La ténacité d'un matériau caractérise sa capacité à résister à la propagation de fissure. Il existe différentes méthodes pour déterminer la ténacité toutes basées sur la création d'un défaut de taille a sous une contrainte connue. Lorsque le facteur d'intensité de contrainte atteint la valeur de la ténacité K_{IC} , il y a rupture du matériau. L'indentation Vickers présente de nombreux avantages tels que sa simplicité de mise en œuvre, son faible coût, sa facilité d'utilisation et nécessite des échantillons de faible dimension.

Le principe de l'indentation Vickers consiste à appliquer un indenteur en diamant 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 14).

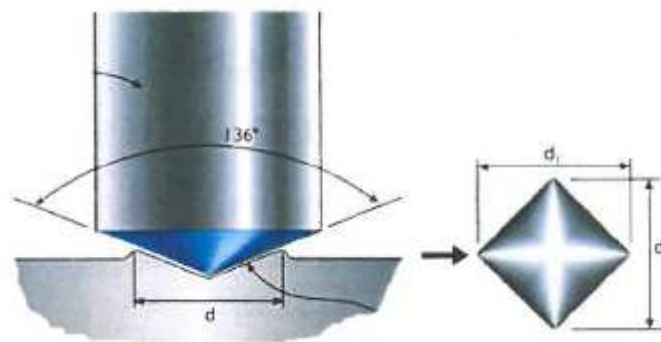


Figure 14 : Schéma d'un indenteur de type Vickers

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.

Pour le calcul de la ténacité, il est nécessaire de connaître la forme des fissures, car les expressions mathématiques utilisées dépendent du régime de fissuration. D'un point de vue général, les fissures produites par indentation Vickers suivent les directions des diagonales et deux régimes de fissuration peuvent être distingués : un premier de type Médiane ou un second de type Palmqvist (figure 15).

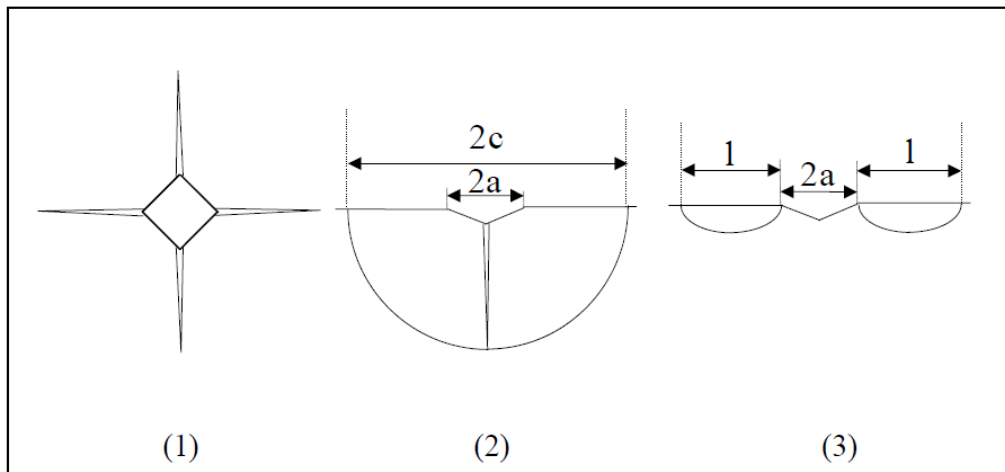


Figure 15 : Schémas des fissures obtenues par indentation Vickers (1) à la surface indentée ; (2) dans la section transversale pour des fissures de type Médiane ; (3) pour des fissures de type Palmqvist [10]

En effet, lorsque les fissures se situent constamment au voisinage de la surface l'empreinte, elles sont de type M (Médiane). En revanche, lorsque les fissures semblent seulement se développer aux extrémités de l'empreinte, elles sont de type P (Palmqvist). Cependant, des régimes plus compliqués ont été observés [11]. Des études [12-13] ont montré que systématiquement les fissures de type P se forment pour des faibles charges pour ensuite se transformer en fissure de type M au-dessus d'une charge critique dont la valeur dépend du matériau. Pour expliquer la transition entre les deux modes de fissuration, une zone centrale liée à la dimension de la diagonale de l'empreinte peut être identifiée comme sur la figure 16.

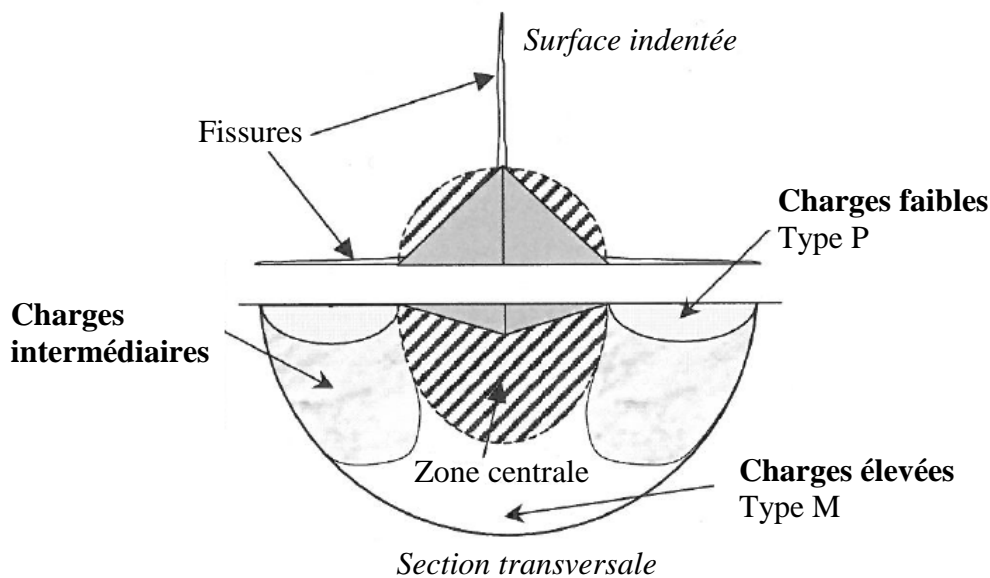


Figure 16 : Schéma de la surface indentée et de la section transversale d'un système de fissuration par indentation Vickers [10]

En fonction du mode de fissuration, l'expression de la ténacité est différente. Dans le cas des fissures de type P, 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 et sera notée K_{ICP} . Dans le cas des fissures médianes, elle est obtenue en fonction de la longueur de la fissure mesurée à partir du centre de l'empreinte c et sera notée K_{ICM} .

$$K_{ICM} = 0,0824 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (13)$$

$$K_{ICP} = 0,0319 \frac{P}{al^{1/2}} \quad (14)$$

où P est la charge appliquée (N), c la demi-distance entre les deux extrémités opposées des fissures (mm), a la demi-diagonale de l'empreinte (mm) et l la longueur de la fissure (mm).

Pour les matériaux étudiés et les charges appliquées dans le cadre de ce travail, le mode de fissuration est systématiquement de type P.

Pour réaliser les mesures, l'appareillage utilisé est un microduromètre Zwick. L'échantillon est dans un premier temps poli. Un révélateur coloré est ensuite déposé à la surface de l'échantillon pour que l'empreinte soit visible au microscope optique (figure 17). Une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer le temps de maintien optimal qui a été évalué à 25 s. Pour corréler les résultats, une dizaine d'empreintes a été effectuée pour 10 charges différentes.

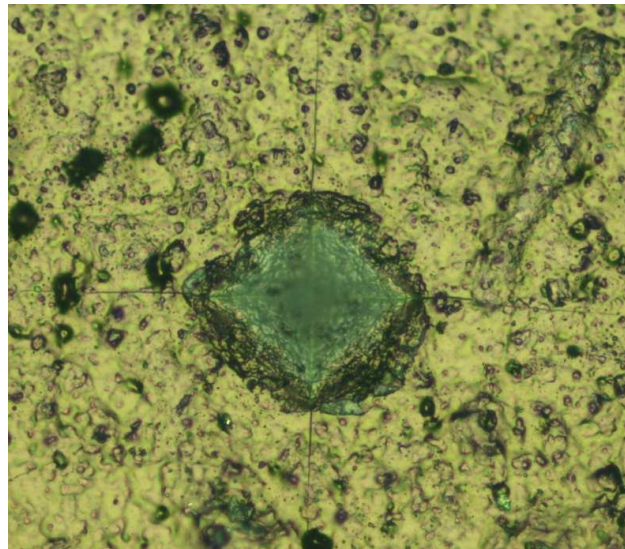


Figure 17 : Empreinte Vickers observée au microscope optique après l'application d'une charge de 30 N (X 200)

e. Ténacité par méthode SEPB/SENB

La méthode SEPB (Single Edge Precracked Beam) [14-15] consiste à mettre en flexion 3 points une éprouvette préalablement indentée par trois empreintes sur sa face inférieure et équidistantes l'une de l'autre (figure 18).

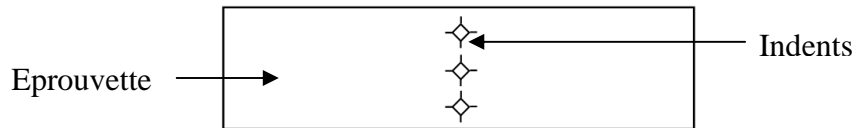


Figure 18 : Eprouvette indentée

Ensuite, l'éprouvette est centrée sur une enclume, face indentée vers le bas, et un plateau muni d'une bille est placé sur le dessus (figure 19). La charge est alors appliquée et au fur et à mesure qu'elle augmente, une contrainte de traction axiale, localisée dans la zone au niveau de la fente de l'enclume, fait son apparition. L'initiation d'une fissure émet un signal sonore détecté par un capteur d'émission acoustique asservi à la machine d'essais mécaniques permettant son arrêt instantané.

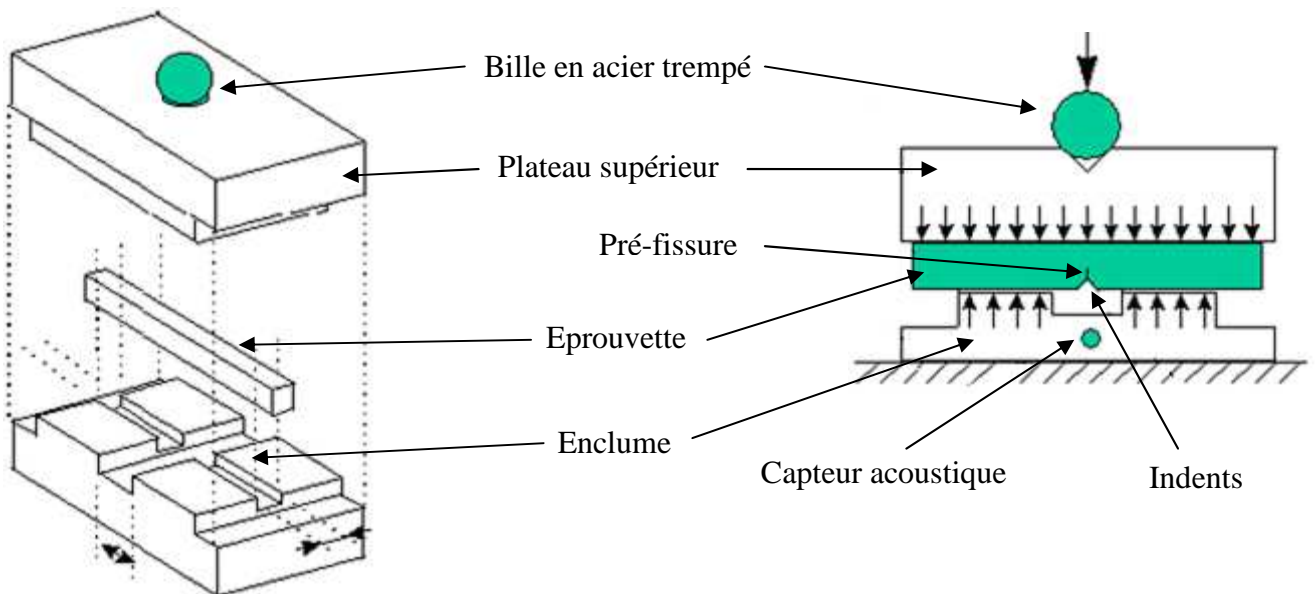


Figure 19 : Montage pour la préfissuration

Une fois l'essai terminé, la révélation optique de la préfissuration se fait à l'aide d'un pénétrant appliqué à la surface de l'échantillon au niveau des indentations. Ensuite vient la

rupture de l'éprouvette en flexion trois points (figure 20), la face indentée se trouvant en tension. Après rupture de l'échantillon, la valeur de la force à la rupture est relevée à l'aide du capteur de faible gamme de chargement. Le front de fissure est clairement observable au microscope optique ce qui permet de mesurer de la profondeur de la préfissure.

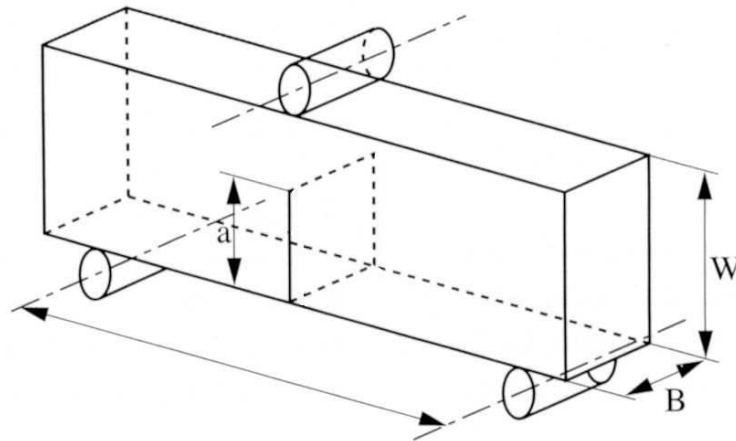


Figure 20 : Schéma de la flexion 3 points après préfissuration

Le front de fissure doit satisfaire à deux conditions :

- La différence entre la valeur basse et la valeur de la longueur de fissure ne doit pas excéder 10 % de la valeur moyenne (figure 21 a))
- Le front de fissure ne doit pas être incliné de plus de 10° par rapport à un plan de section droite (figure 21 b))

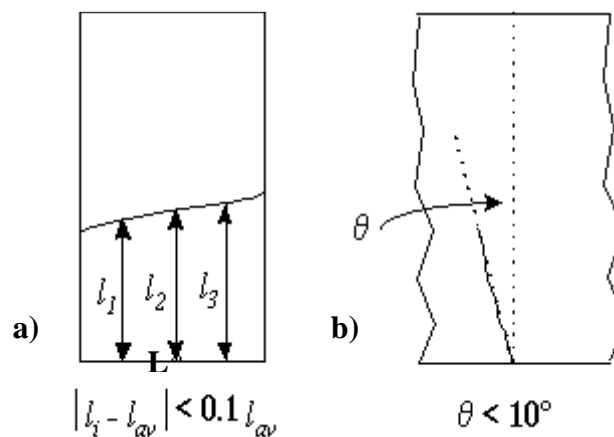


Figure 21 : Les conditions du front de fissure

Ainsi, on peut calculer la ténacité à l'aide de l'équation de Srawley [15] :

$$K_{IC} = \frac{3LP}{2BW^2} \sqrt{a} \cdot F(x) \quad (15)$$

Avec :

$$F(x) = \frac{1,99 - x(1-x)(2,15 - 3,93x + 2,7x^2)}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \quad (16)$$

$$x = \frac{a}{h}$$

où L est la distance entre les appuis (mm), P la force de rupture (N), B la largeur de l'éprouvette (mm), h la hauteur de l'éprouvette (mm) et a la profondeur moyenne de la fissure (m).

La méthode SENB (Single Edge Notch Beam) [14-15] est une variante de la méthode précédente dans laquelle les indents sont remplacés par une entaille de profondeur a , réalisée grâce à lame de scie diamantée de faible épaisseur. Après, avoir effectué cette entaille, l'éprouvette est directement sollicitée en flexion 3 points (figure 22).

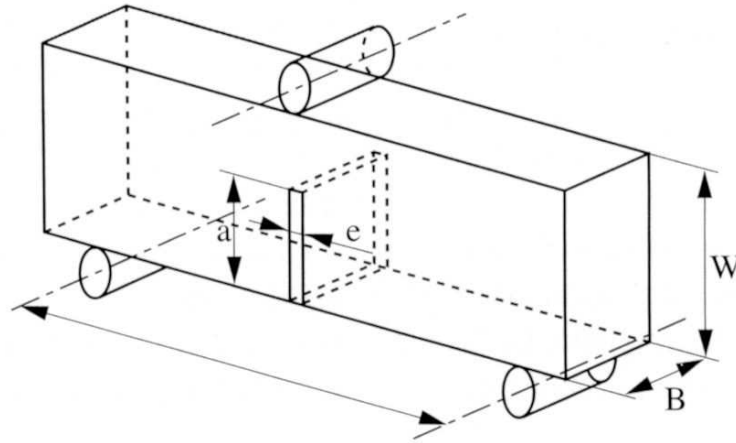


Figure 22 : Schéma de la flexion 3 points après entaillage

Elle est alors calculée en prenant l'équation [16] :

$$K_{IC}^{SENB} = \sigma_R \sqrt{a} \sum_{i=0}^4 A_i \left(\frac{a}{W}\right)^i \quad (17)$$

où A_i sont des coefficients dépendant de la distance entre appuis L et de l'épaisseur de l'éprouvette W :

$$A_0 = 1,9 + 0,075 \frac{L}{W}$$

$$A_1 = -3,39 + 0,08 \frac{L}{W}$$

$$A_2 = 15,4 - 0,2175 \frac{L}{W}$$

$$A_3 = -26,24 + 0,2825 \frac{L}{W}$$

$$A_4 = 26,38 - 0,145 \frac{L}{W}$$

f. Notion de courbe R

D'après l'analyse énergétique de Griffith [17], la rupture d'un corps fissuré se produit suite à une propagation brutale de la fissure dès que l'énergie unitaire de propagation G dépasse la valeur $2\gamma_S$ de l'énergie de création de deux surfaces libres.

Cette analyse aboutit à un critère d'amorçage de la fissure qui, d'un point de vue théorique, se propage de façon catastrophique (comportement « fragile »). Cependant, la rupture de certains matériaux s'effectue de manière contrôlée lorsque la fissure oppose une certaine résistance à la propagation. Cette résistance est due à des mécanismes absorbeurs d'énergie tels que la déformation plastique, la microfissuration, la transformation de phase ou le glissement aux interfaces dans le cas des matériaux composites à fibres. L'importance de ces mécanismes dépend a priori de l'accroissement de fissure Δa . Dans ces conditions, un critère unique K_{IC} est insuffisant pour caractériser le comportement à la rupture d'un matériau. On est alors amené à étudier les variations de la résistance à la propagation, ou du facteur d'intensité de contrainte K_R en fonction de l'accroissement de la fissure Δa . La courbe qui représente ces variations est appelée courbe R et délimite les domaines de stabilité et d'instabilité de la fissure pour une charge donnée.

La condition nécessaire pour la propagation de la fissure est $G=R$, où R est une propriété intrinsèque du matériau qui caractérise sa résistance à la propagation de fissure et G une énergie unitaire de propagation de fissure ou taux de restitution de l'énergie. Il caractérise l'énergie disponible pour faire avancer la fissure [18].

Cependant, cette condition n'indique pas comment s'effectue la propagation et ne constitue donc pas un critère de rupture brutale. En effet, la rupture catastrophique survient si l'équilibre est instable. Dans ce cas, la fissure se propage de manière brutale. La condition pour cela est :

$$\frac{DG}{Da} > \frac{DR}{Da} \quad (18)$$

En revanche, si le corps fissuré est en équilibre stable, la fissure se propage de manière contrôlée c'est-à-dire qu'elle s'arrête lorsque la charge est maintenue constante ou diminue. La condition est :

$$\frac{DG}{Da} < \frac{DR}{Da} \quad (19)$$

La figure 23 représente une courbe de résistance à la propagation de fissure dans le cas où R croît avec l'accroissement de fissure. La fissure de taille initiale a_1 commence à se propager lorsque le taux de restitution d'énergie G atteint la valeur G_i qui est représenté par le point A. En ce point, la condition $G=R$ est vérifiée.

A contrainte σ_i imposée et du fait de l'extension de la fissure, le point représentatif donnant G , se déplace jusqu'en B situé en dessous de la courbe R. La fissure s'arrête puisque G est inférieur à R . Pour qu'elle continue à se propager, la contrainte doit être augmentée jusqu'à ce que le point représentatif atteigne le point C, où de nouveau la condition $G=R$ sera respectée.

Pour $\sigma = \sigma_c$, la droite représentative de G est tangente à la courbe R au point D. La propagation de fissure conduit le système au point E, où G est supérieur à R . La fissure devient alors instable et se propage de manière brutale.

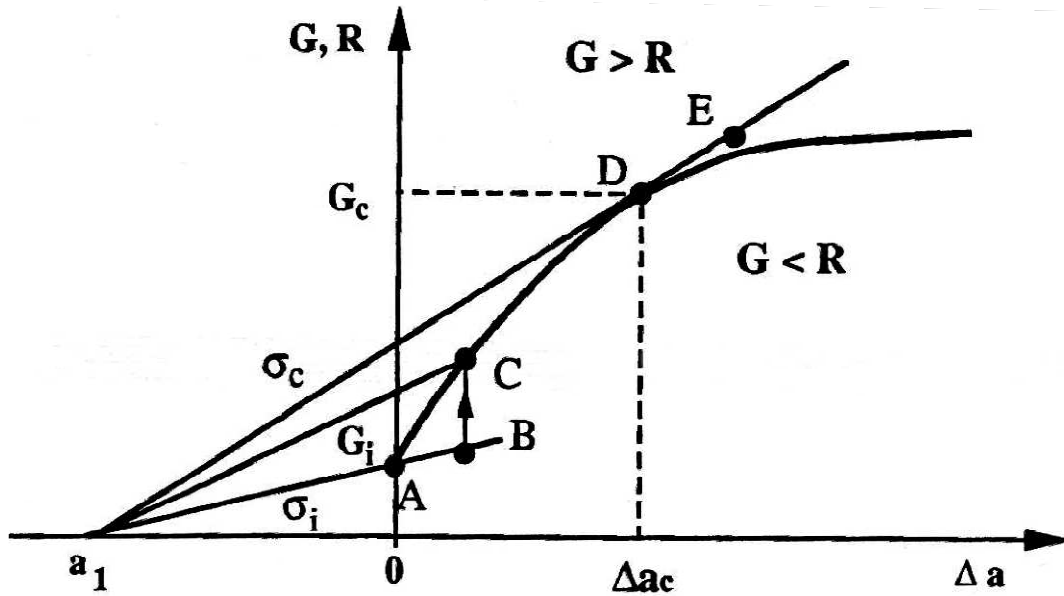


Figure 23 : Représentation schématique d'une courbe R [18]

Les courbes R réalisées dans ces travaux de thèse ont été tracées à partir des résultats d'indentation Vickers. De nombreuses études ont été menées [19-20] et la plus grande difficulté qu'il en ressort est de connaître quel type de fissure est présent après indentation.

Pour commencer il faut calculer le K_R avec la formule suivante :

$$K_R = \frac{\chi P}{c^{3/2}} \quad (20)$$

où P est la charge appliquée (N), c la demi-distance entre les deux extrémités opposées des fissures (mm) et χ :

$$\chi = \xi \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \quad (21)$$

avec E le module d'Young (GPa), H la dureté du matériau et ξ une constante qu'Anstis et al [21] ont mesuré pour différents matériaux et obtenues $\xi=0,016$.

Ensuite, la courbe $K_R=f(c)$ est tracée. Cette méthode donne de bons résultats, mais certaines approximations sont faites quant à la forme réelle de la fissure, la nature du changement ou bien encore les modifications éventuellement provoquées par son extension.

III. CONCLUSION

Le chapitre met en évidence la grande diversité de méthodes expérimentales nécessaires à la réalisation et à la caractérisation de céramiques silicatées à microstructure organisée. On remarque qu'il est indispensable de maîtriser l'ensemble des étapes de réalisation des matériaux, depuis les composés de départ jusqu'au frittage pour obtenir les matériaux recherchés.

Dans cette étude, deux procédés d'élaboration ont été utilisés afin d'organiser au mieux la microstructure. Le pressage, mais aussi le coulage en bande semblent être les procédés qui permettront d'obtenir un degré d'organisation microstructural suffisant.

L'ensemble des techniques de caractérisation présentées dans ce chapitre permettra non seulement de caractériser les matériaux, mais aussi d'établir les relations entre les propriétés mécaniques et les caractéristiques microstructurales.

IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Iveson S. M., Litster J. D., Ennis B. J., Fundamental studies of granule consolidation : I, Effects of binder content and binder viscosity, *Powder Technology*, 1996, **vol 88**, n°1, 15-20

[2] Chartier T., Tape casting, *Encyclopedia of Advanced Materials*, Pergamon press, 1994, 2763-2768

[3] Mistler G. N., Shanefield D. J., Tape casting : the basic process for meeting the needs of the electronic industry, *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, **vol 69**, 1022-1026

[4] Suvaci E., Oh K. S., Messing G. L., Kinetics of template growth in alumina during the process of templated grain growth (TGG), *Acta Materialia*, 2001, **vol 49**, n°11, 2075-2081.

[5] Tessier-Doyen N., Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles, *Thèse de doctorat*, 2003, Université de Limoges

[6] Pharr G. M., Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation, *Materials Science and Engineering A*, 1998, **vol 253**, 151-159

[7] Oliver W. C., Pharr G. M., Measurement of hardness and elastic modulus by instrumental indentation : Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research*, 2004, **vol 19**, n°1, 3-20

- [8] Wilshaw T. R., Measurement of tensile strength of ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 1968, **vol 51**, n°2, 111-112
- [9] ASTM F 394-78, Standard test method for biaxial flexural strength (modulus of rupture) of ceramic substrates, *American Society for Testing and Materials Annual Book of Standards*, ASTM, West Conshohocken, 1995, 469-473
- [10] Pertuz A., L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus : dureté, ténacité et adhérence, *Thèse de doctorat*, 2003, Université de Lille
- [11] Matsumoto R. L. K., Evaluation of fracture toughness determination methods as applied to ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal, *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, **vol 70**, n°12, 366-368
- [12] Cook S. G., King J. E., Little J. A., Surface and subsurface Vickers indentation cracks in SiC, Si₃N₄ and sialon ceramics, *Material Science and Technology*, 1995, **vol 11**, n°11, 1093-1098
- [13] Kaliszewski M. S., Behrens G., Heuer A. H., Indentation studies on Y₂O₃-stabilized ZrO₂ : I, development of indentation-induced cracks, *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **vol 77**, n°5, 1185-1193
- [14] Gogotsi G. A., Fracture toughness of ceramics and ceramic composites, *Ceramics International*, 2003, **vol 29**, 777-784
- [15] ASTM C 1421-99, Standard test method for the determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature, *American Society for Testing and Materials Annual Book of Standards*, ASTM, West Conshohocken, 2003, 49-75
- [16] Damani R., Gstrein R., Danzer R., Critical notch-root radius effect in SENB-S fracture toughness testing, *Journal of the European Ceramic Society*, 1996, **vol 16**, n°7, 695-702
- [17] Griffith A. A., The phenomenon of rupture and flow in solids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A*, 1921, **vol 221**, 163-198
- [18] Saadaoui M., Etude de la résistance à la propagation de fissures dans des céramiques monolithiques de type alumine et zircon, *Thèse de doctorat n°91 0015 ISAL*, 1991, Université de Lyon

[19] Munz D., What can we learn from R-curve measurements?, *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **vol 90**, n°1, 1-15

[20] Kruzic J. J., Satet R. L., Hoffmann M. J., Cannon R. M., Ritchie R. O., The utility of R-curves for understanding fracture toughness-strength relations in bridging ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **vol 91**, n°6, 1986-1994

[21] Anstis G. R., Chantikul P., Lawn B. R., Marshall D. B., A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness : I, Direct crack measurements, *Journal of the American Ceramic Society*, 1981, **vol 64**, n°9, 533-538

CHAPITRE III

Frittage anisotrope de matériaux multicouches à base de kaolin et de fibres silico-alumineuses

I. GENERALITES SUR LE FRITTAGE DES CERAMIQUES SILICATEES	88
1. Le frittage en phase solide.....	88
2. Le frittage en présence d'une phase liquide	90
II. RECRISTALLISATION ET CROISSANCE DE LA MULLITE DANS LES COMPOSITES MULTICOUCHES.....	91
1. Structure de la mullite	91
2. Quantité de mullite formée.....	94
3. Détermination de la forme et de la taille des cristaux de mullite.....	96
4. Orientation de la mullite.....	100
III. MODELES CINETIQUES DE TRANSFORMATIONS PENDANT LE FRITTAGE .	104
1. Modèles cinétiques à partir des courbes ATD	104
2. Modèles cinétiques à partir des analyses dilatométriques.....	106
IV. FRITTAGE DES MATERIAUX COMPOSITES MULTICOUCHES	109
1. Transformations thermiques.....	109
2. Variations dimensionnelles des échantillons.....	112
3. Densification anisotrope des composites lamellaires.....	117
V. CONCLUSION	125
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	126

I. GENERALITES SUR LE FRITTAGE DES CERAMIQUES SILICATEES

Le frittage est l'étape du traitement thermique au cours duquel un matériau est consolidé sans fusion d'au moins l'un de ses constituants. C'est l'opération la plus coûteuse et la plus délicate lors de la préparation de céramiques. Au cours du cycle thermique, il y a formation de ponts entre les particules (figure 1), par transport de matière entre grains afin de minimiser l'énergie interfaciale. Ces mécanismes sont accompagnés de la diminution de la porosité par diffusion, et ainsi de la densification.

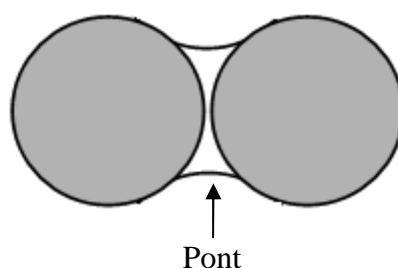


Figure 1 : Schéma de la formation d'un pont entre deux particules

Selon les types de mécanismes de transport de la matière, deux modes de frittage peuvent être distingués : le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide. Dans tous les cas et d'un point de vue thermodynamique, le transport de matière conduit à la minimisation de l'énergie globale du système par la création d'interfaces solide/solide alors qu'initialement les interfaces solide/gaz sont majoritaires [1].

1. Le frittage en phase solide

Au cours de ce type de frittage, tous les constituants demeurent à l'état solide et leur transport au sein même du matériau est assuré par diffusion. Les mécanismes de transport sont la diffusion superficielle lorsque le transport de matière s'effectue à partir de la surface des grains et la diffusion volumique lorsque cela s'effectue aux joints de grains.

Le frittage en phase solide se déroule généralement en trois étapes [2] : La première étape consiste à consolider le matériau par la formation de ponts entre les grains par diffusion superficielle. Les joints de grains se développeront sans rapprochement entre les

grains. Il n'y aura alors aucun retrait donc aucune densification et trois modes de transports sont possibles (figure 2) :

- (1) le flux de matière est en phase gazeuse par sublimation de la matière au-dessus des grains, diffusion de la matière vers la surface du joint de grains et finalement condensation aux joints de grains ;
- (2) le flux de matière est en phase solide. La matière se déplace de la surface des grains vers les joints de grains ;
- (3) la diffusion de la matière est aussi en phase solide, dans le volume.

Lors de cette étape, on observe la formation de grains arrondis et la porosité reste ouverte et importante.

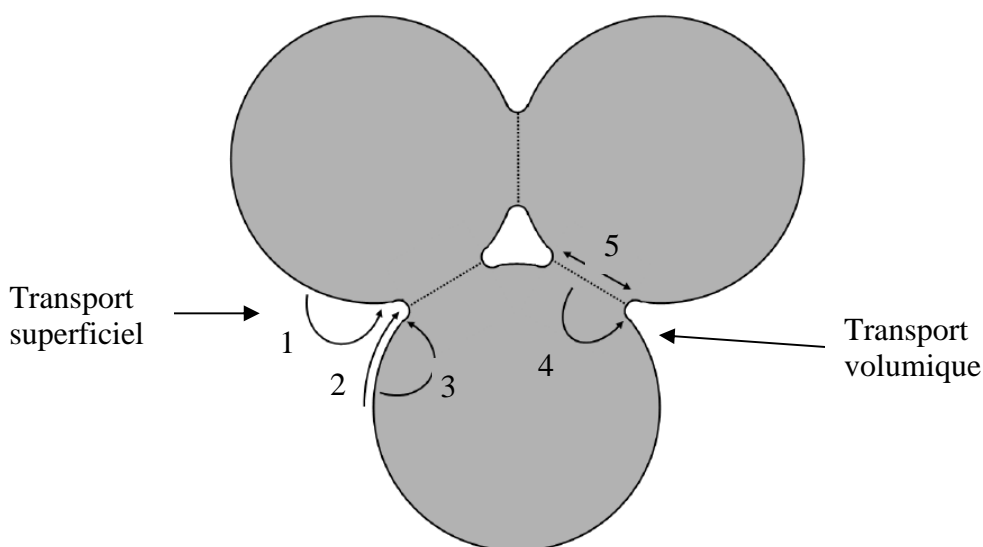


Figure 2 : Schéma des différents mécanismes de transport de la matière intervenant lors du frittage

Pendant la seconde étape, le matériau se densifie, notamment par la réduction de la taille des pores ouverts et de la porosité. On observe le grossissement des grains et la porosité se concentre alors aux joints de grains. Le mécanisme dominant est la diffusion volumique. Ce mécanisme induit une densification du matériau dont la cohésion augmente. Dans ce cas, les deux modes de transports sont (figure 2) :

- (4) la diffusion de la matière se fait en volume ;
- (5) le transport de la matière se fait directement via les joints de grains.

La dernière étape du frittage favorise essentiellement l'élimination de la porosité fermée, et ceci jusqu'à la fin du frittage.

2. Le frittage en présence d'une phase liquide

Dans le cas de mélanges de matières premières minérales jusqu'à environ 950°C, les composés minéraux des mélanges subissent des transformations thermiques, mais de façon individualisée. A partir d'environ 1000°C, la transformation des composés minéraux est modifiée en raison des interactions entre grains, en conformité avec les diagrammes de phases existants qui prédisent la formation de nouvelles phases et de liquides. Les liquides même en très faible quantité accentuent la densification. En général, la densification en présence d'une phase liquide se fait en 3 étapes :

- la première étape est le réarrangement des particules. En présence de liquide ayant une mouillabilité des particules suffisante, le liquide se répartira uniformément dans le matériau et favorisera la réorganisation des grains par capillarité. Lorsque la viscosité du liquide est faible et la mouillabilité des grains importante, cette étape est rapide ;
- la seconde étape se fait par un mécanisme de transport par dissolution-précipitation. Les grains sont progressivement dissous dans la phase liquide, et un phénomène de reprécipitation préférentielle au niveau des interfaces solide-liquide-gaz permet le transport de matière (figure 3). Cette étape s'accompagne d'une densification ;
- la dernière étape induit la coalescence des grains tout en favorisant la diminution de la porosité globale.

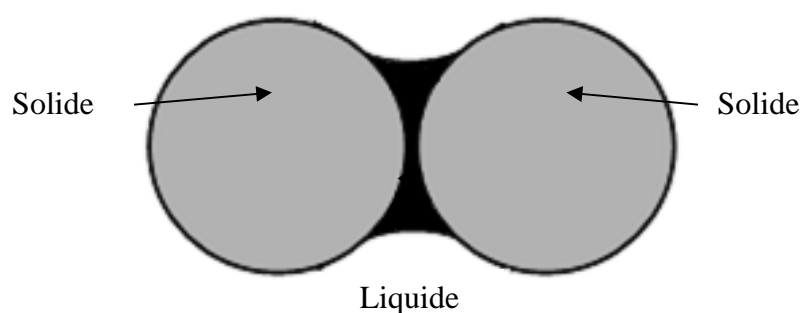


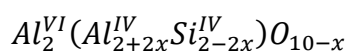
Figure 3 : Schéma d'un ménisque liquide entre 2 grains

II. RECRISTALLISATION ET CROISSANCE DE LA MULLITE DANS LES COMPOSITES MULTICOUCHES

Les propriétés mécaniques de matériaux silicatés issus du frittage de matières premières minérales dépendent fortement de la microstructure et de la quantité de mullite ayant recristallisé au sein même du matériau. Pour améliorer ces propriétés, il faudra alors s'intéresser plus particulièrement à l'arrangement, la quantité, la morphologie et la taille des cristaux de mullite formés. C'est le principal objectif de la suite de ce chapitre.

1. Structure de la mullite

La mullite est un silicate d'aluminium ayant une structure orthorhombique qui est formée de chaînes d'octaèdres AlO_6 parallèles à l'axe c et liées entre elles par des assemblages de tétraèdres $(AlSi)O_4$. Sa composition évolue de façon continue entre les stoechiométries $2Al_2O_3-SiO_2$ et $3Al_2O_3-2SiO_2$, qui sont plus communément appelées mullite 2-1 et mullite 3-2. Ces variations de composition entraînent une variation des paramètres de maille avec notamment une augmentation des paramètres a et c et une légère diminution du paramètre b en raison d'une évolution du nombre de lacunes d'oxygène. La formule générale de la mullite peut alors s'écrire [3] :



où x est le nombre de lacunes d'oxygène par maille, comprise entre 0,17 et 0,5. Les suffixes IV et VI correspondent aux coordinances des atomes dans des environnements tétraédriques et octaédriques.

Les paramètres de maille pour chaque échantillon ont été obtenus par des mesures des positions des raies sur les diagrammes de diffraction des rayons X, en simulant chaque pic à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt. Les résultats pour les différents échantillons sont reportés dans le tableau 1. On observe que les raies $\{120\}$ et $\{210\}$ du doublet de la mullite sont présentes quel que soit l'échantillon, ce qui prouve bien la présence d'une mullite orthorhombique et non pseudo tétragonale.

Echantillons	Température (°C)	a (nm)	b (nm)	c (nm)
Kaolin	1050°C	0,75615	0,77012	0,28850
	1200°C	0,75589	0,77005	0,28841
	1400°C	0,75495	0,76983	0,28848
	1400°C – 2h	0,75459	0,76939	0,28856
Kaolin + fibres d'alumine	1050°C	0,75615	0,77083	0,28865
	1200°C	0,75575	0,77017	0,28872
	1400°C	0,75545	0,76984	0,28859
	1400°C – 2h	0,75511	0,76995	0,28878
Kaolin + fibres de mullite	1050°C	0,75746	0,76986	0,28856
	1200°C	0,75662	0,77016	0,28848
	1400°C	0,75526	0,76986	0,28856
	1400°C – 2h	0,75472	0,76976	0,28859
Valeur de la fiche JCPDS (16-1588)		0,75737	0,76865	0,28858

Tableau 1 : Valeurs des paramètres de maille de la mullite contenue dans les différents échantillons.

Le tableau 1 montre aussi que le paramètre de maille a des différents échantillons diminue avec l'augmentation de la température alors que les paramètres b et c sont quasi-inchangés.

Plusieurs études [3-4] ont montré qu'une relation existe entre les paramètres de maille et le rapport Al/Si de la mullite. Une diminution de l'orthorhombicité de la structure ainsi qu'une augmentation des paramètres a et c ont été observées lors de l'augmentation de la teneur en Al de la mullite. Pour quantifier la composition chimique de la mullite des échantillons élaborés, nous pouvons utiliser la relation entre le paramètre a et le rapport Al/Si établi par Cameron [4] :

$$X = \frac{a - 0,71961}{0,00058} \quad (1)$$

où X est la fraction molaire d' Al_2O_3 et a le paramètre de maille (nm).

Dans le tableau 2 est présentée la composition chimique de la mullite de chaque échantillon calculée à partir de la formule de Cameron (équation 1).

Echantillons	Température (°C)	Fraction molaire X en alumine
Kaolin	1050°C	0,630
	1200°C	0,625
	1400°C	0,609
	1400°C – 2h	0,603
Kaolin + fibres d'alumine	1050°C	0,630
	1200°C	0,623
	1400°C	0,618
	1400°C – 2h	0,612
Kaolin + fibres de mullite	1050°C	0,652
	1200°C	0,638
	1400°C	0,615
	1400°C – 2h	0,605

Tableau 2 : Composition chimique de la mullite contenue dans les différents échantillons

La relation entre les valeurs du paramètre de maille a et la fraction molaire d' Al_2O_3 est reportée sur la figure 4. Pour tous les échantillons, la stœchiométrie calculée de la mullite est comprise entre 2/1 ($X=0,66$) et 3/2 ($X=0,60$). Au cours du frittage, la stœchiométrie de la mullite tend à évoluer vers la stœchiométrie 3/2. Le processus de cristallisation de la mullite est observable dès 1050°C. A cette température le kaolin se présente sous forme de métakaolin qui est une phase peu organisée structuralement. Lors de l'élévation de température, il y a un déplacement des cations Al^{3+} depuis la phase amorphe vers les cristallites de mullite déjà formés, ce qui fera évoluer leur stœchiométrie.

La courbe 4 montre aussi que la stœchiométrie de la mullite formée dans l'échantillon contenant des fibres d'alumine varie beaucoup moins que les autres échantillons. Ceci est sûrement dû au fait d'une présence trop grande d'aluminium. La stœchiométrie de la mullite présente dans le matériau sans fibre tend plus vers la stœchiométrie 3/2. Ceci peut être expliqué par le fait qu'au cours du frittage la phase amorphe est plus désordonnée structuralement, ce qui sera à l'origine de la diffusion plus rapide de l'aluminium et permettra donc d'obtenir plus rapidement une structure 3/2. La stœchiométrie de la mullite contenue dans le matériau avec les fibres de mullite a un intervalle de stœchiométrie plus grand, car à

1050°C elle est proche de la mullite 2/1 et vers la fin du cycle thermique, elle se rapproche de la mullite 3/2.

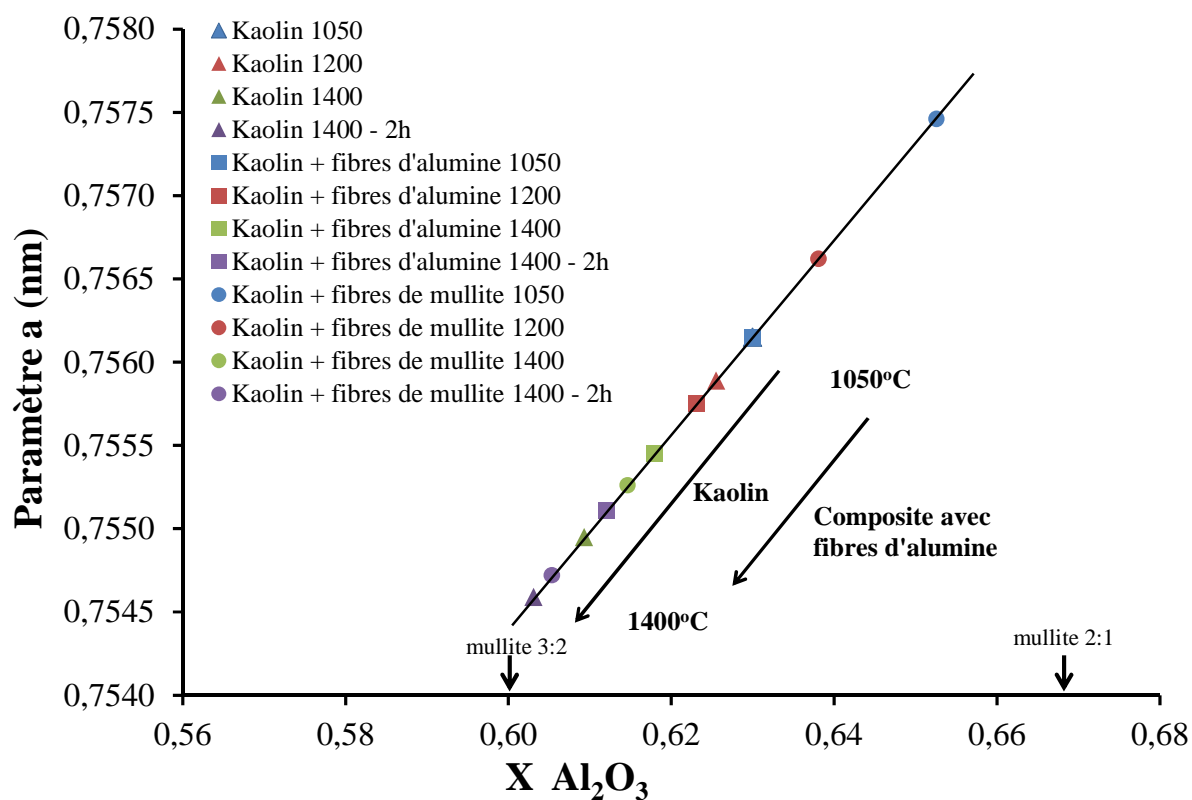


Figure 4 : Influence de la fraction molaire en Al_2O_3 de la mullite sur le paramètre a

2. Quantité de mullite formée

La mullite est présente en petite quantité dès le début de la transformation structurale du métakaolin observée entre 950 et 1000°C. Au cours du cycle thermique la quantité ainsi que la taille des cristaux de mullite augmentent. Pour connaître la quantité de mullite dans les matériaux, une méthode de dosage quantitatif réalisé à l'aide des diagrammes de rayons X a été utilisée.

L'analyse quantitative de la mullite contenue dans les différents échantillons a été réalisée en utilisant un étalon interne ajouté aux échantillons broyés préalablement [5]. L'oxyde de nickel (NiO) a été choisi comme étalon, car il ne provoque pas de superposition de pics avec les autres phases présentes dans les échantillons dans la gamme de mesure $15 < 2\theta < 45^\circ$.

Une courbe de calibration a été tracée au préalable, avec une quantité constante de NiO ($m=10$ mg) mélangée à des teneurs croissantes de mullite. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus en utilisant l'appareillage décrit au chapitre 2. Les raies {001} ($2\theta=30,96^\circ$), {110} ($2\theta=16,43^\circ$), et {111} ($2\theta=35,26^\circ$) de la mullite et la raie {003} ($2\theta=37,25^\circ$) de NiO ont été simulées avec le logiciel EVA en utilisant une approximation de type pseudo-Voigt symétrique. Le rapport $I_{\text{mullite}}/I_{\text{mullite}}+I_{\text{NiO}}$ a été tracé en fonction du rapport des masses $m_{\text{mullite}}/m_{\text{NiO}}$ pour les trois réflexions, sur la figure 5.

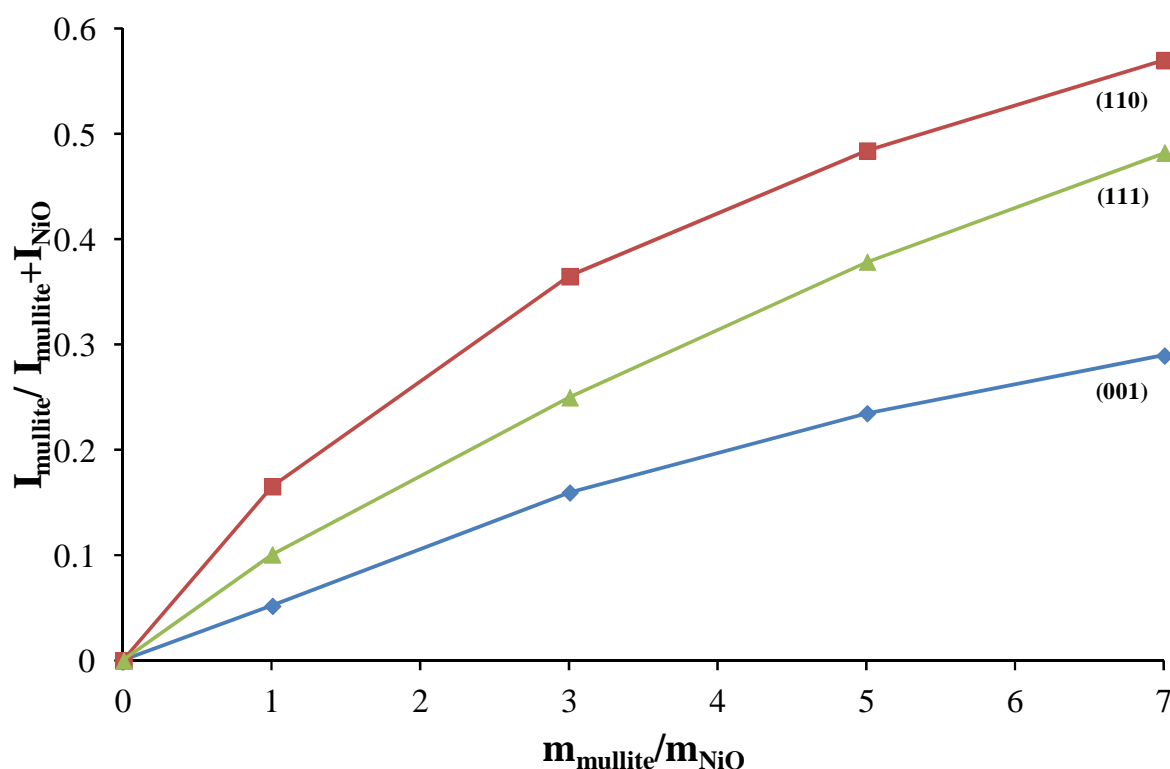


Figure 5 : Courbes de calibration utilisées pour le dosage de la mullite dans les différents échantillons

Dans la suite de l'étude, la raie {110} de la mullite ne sera pas considérée, car elle est trop éloignée de la raie principale de NiO. Les raies {111} et {001} de la mullite sont bien séparées et ont des intensités relativement fortes. Elles pourront toutes les deux être utilisées, mais seul le pic {111} sera pris en compte pour l'analyse quantitative, car il est plus sensible et plus proche de celui de l'étalon interne.

La détermination de la quantité de mullite dans les échantillons traités thermiquement a été réalisée en prenant le rapport des intensités mesurées après simulation des diffractogrammes, par rapport aux intensités obtenues avec les courbes de calibration. La

quantité relative de mullite (% massique) formée dans les différents échantillons est présentée dans le tableau 3.

Echantillon	Température	Quantité de mullite (% massique)
Kaolin	1050°C	8,7
	1200°C	21,3
	1400°C	47,6
	1400°C – 2h	61,0
Kaolin + 3% vol fibres d'alumine	1400°C – 2h	68,4
Kaolin + 3% vol fibres de mullite	1400°C – 2h	71,1

Tableau 3 : Quantités de mullite formée dans les différents matériaux (% massique)

Le tableau 3 montre que, pendant le cycle thermique, la quantité de mullite varie continuellement. Le temps de palier a un rôle important, car la présence d'un palier de deux heures augmente d'environ 15 % la quantité de mullite. On suppose que la mullite continue à croître continuellement tant qu'une des deux sources d'aluminium ou de silicium reste disponible. L'ajout de fibres, pour un même cycle thermique, influence la quantité de mullite formée. La présence de ces fibres permet d'obtenir une plus grande quantité de mullite (10 à 15 % de plus), et cette différence est plus accentuée avec les fibres de mullite (71 %) qu'avec les fibres d'alumine (68 %).

Après mise en forme des matériaux, les phyllosilicates et les fibres sont orientés dans la même direction. Les fibres sont alors une source supplémentaire d'alumine qui va pouvoir diffuser dans le matériau. Cet excédent d'aluminium dans le matériau favorise une plus grande teneur en mullite.

3. Détermination de la forme et de la taille des cristaux de mullite

La détermination de la taille des cristaux a été effectuée par diffraction des rayons X. Etant donné que cette technique caractérise la périodicité du réseau, lorsqu'une modification de l'ordre du réseau apparaît, cela se traduit par un élargissement des raies des diagrammes de DRX. L'élargissement est corrélé aux différentes imperfections possibles qui peuvent être aussi expliquées par le taux des microdéformations et un effet de la taille des cristaux.

L'élargissement des raies peut alors être provoqué par la présence de cristaux plus ou moins grands. L'analyse du profil des raies permet alors de déterminer leur taille moyenne selon la direction perpendiculaire à la famille de plan considérée. Il peut aussi être provoqué par la présence de contraintes résiduelles, de lacunes... Pour différencier les deux contributions, une étude a été réalisée dans la suite de ce chapitre.

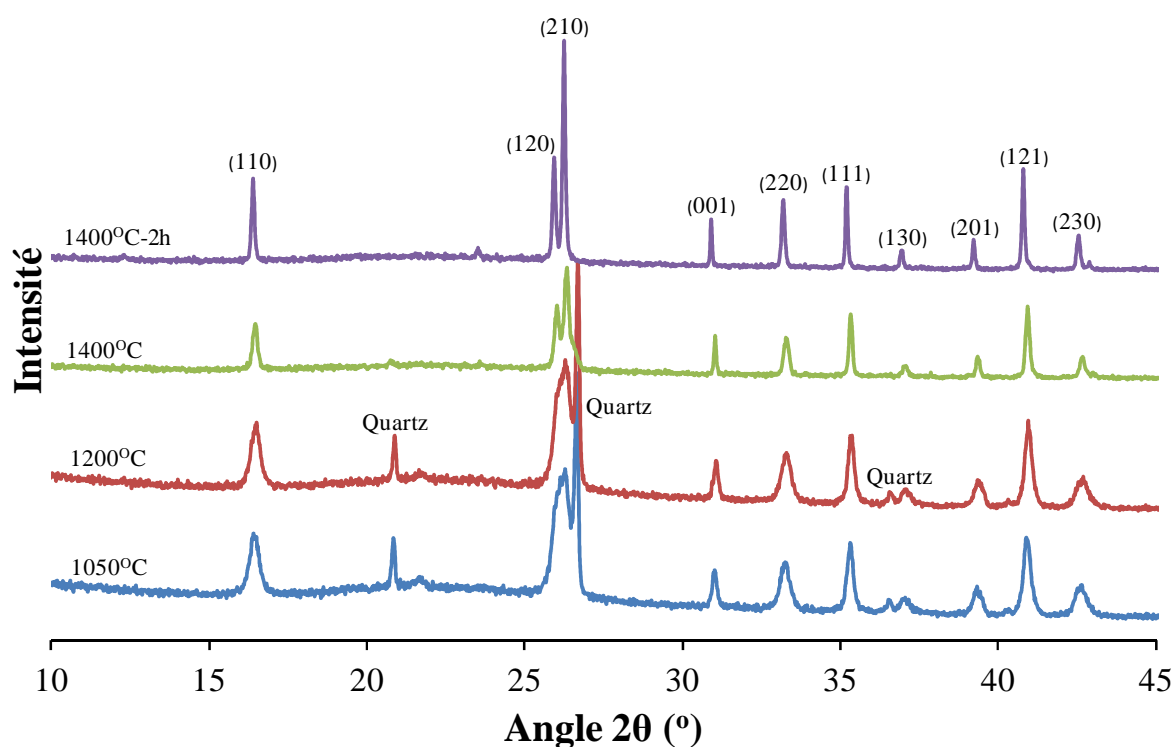


Figure 6 : Diffractogramme d'un échantillon de kaolin sans fibre à différentes températures

D'après la figure 6, les raies de la mullite ont un profil plus fin lorsque la température augmente, suggérant l'existence d'effets de taille et/ou de microdéformations.

Pour évaluer la contribution des deux effets, les différentes largeurs intégrales ont été déterminées par simulation des pics du diagramme de DRX des échantillons en considérant une fonction pseudo-Voigt. Les résultats de la largeur intégrale β sont obtenus après correction de la contribution instrumentale.

Pour séparer les deux effets, il est nécessaire de connaître la largeur intégrale des raies de diffraction d'au moins deux familles de plans perpendiculaires à une même direction cristallographique. Williamson et Hall [6] ont montré qu'il existe une relation entre la largeur

intégrale β pour une direction cristallographique donnée et ε le taux de microdéformations. Cette relation s'écrit :

$$\beta \cos\theta = \frac{\lambda}{L} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (2)$$

où θ l'angle de Bragg, L la taille des cristallites dans la direction considérée et λ la longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda=0.1540598 \text{ nm}$).

La taille moyenne des cristallites et l'évaluation des micro contraintes sont respectivement obtenues à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite de régression linéaire $\beta \cos\vartheta=f(\sin\vartheta)$.

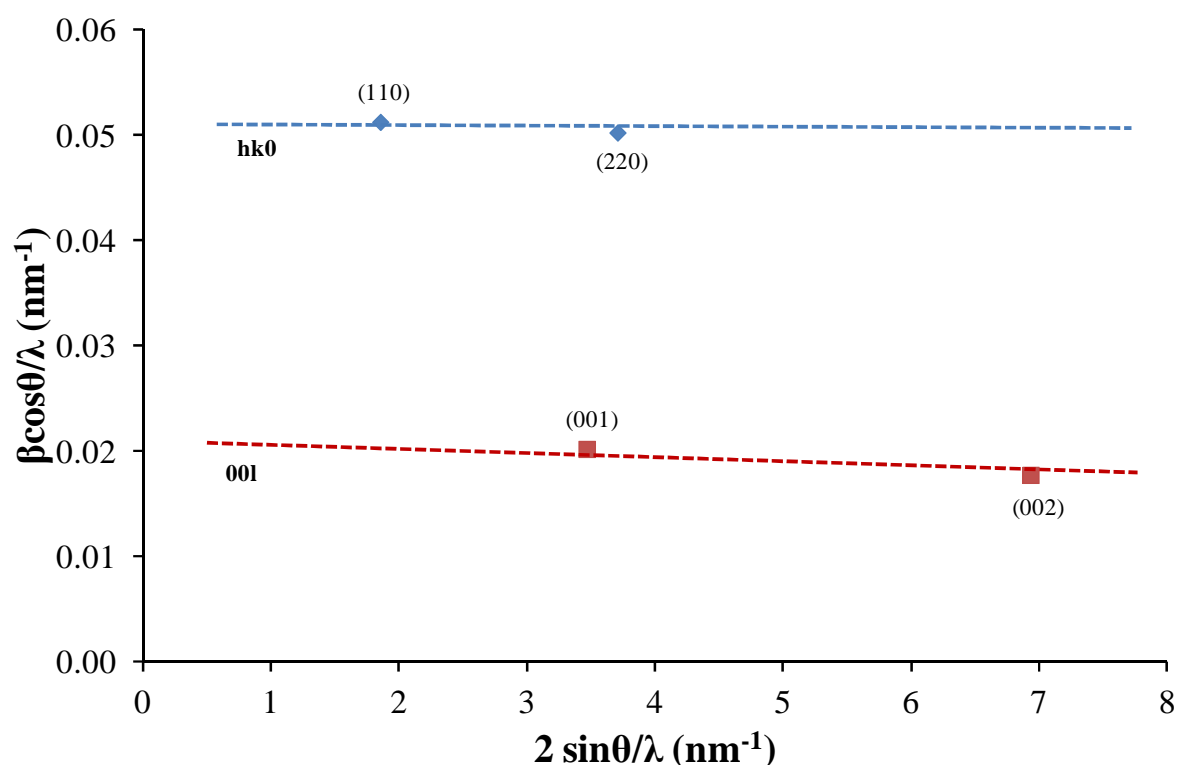


Figure 7 : Diagramme de Williamson et Hall pour les directions (hk0) et (00l) de la mullite contenue dans un échantillon de kaolin sans fibre et fritté à 1200°C

La figure 7 présente un exemple de diagramme de Williamson et Hall pour un échantillon contenant seulement du kaolin. Les droites présentent des pentes inférieures à 1,5 ‰, valeur à partir de laquelle l'effet des microdéformations est considéré comme significatif, indiquant que l'élargissement est essentiellement dû à un effet de taille. La figure 7 montre aussi que les particules sont très anisotropes et que leurs dimensions ont pu être calculées à partir des ordonnées à l'origine de ces droites. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 4.

Température	Kaolin		Kaolin+fibres d'alumine		Kaolin+fibres de mullite	
	(hk0)	(00l)	(hk0)	(00l)	(hk0)	(00l)
	L (nm)	L (nm)	L (nm)	L (nm)	L (nm)	L (nm)
1050°C	17,5	46,5	21,3	49,8	18,3	41,5
1200°C	19,1	48,3	21,1	52,9	20,0	58,5
1400°C	35,1	212,8	36,4	208,3	37,7	178,6
1400°C-2h	55,2	333,3	59,2	250,0	41,0	204,1

Tableau 4 : Dimensions des cristaux de mullite dans les différents échantillons en fonction de la température de frittage

Au cours du traitement thermique, les cristaux de mullite tendent à croître plus particulièrement selon l'axe c et deviennent donc de plus en plus anisotropes. Entre 1050°C et la fin du traitement thermique, dans la direction (hk0), la taille de la mullite est multipliée par 2,5 alors que dans la direction (00l), elle est multipliée par 5 atteignant 333 nm.

Pour l'échantillon constitué uniquement de kaolin, l'analyse montre une population de cristaux de mullite de petites tailles ce qui est confirmé par l'observation d'images MEB (figure 8 a)).

Dans le cas des échantillons avec fibres, nous avons montré qu'il existe deux populations de cristaux de mullite. Une qui est de grande taille et qui croît radialement à la fibre (figure 8 b)), et une autre de plus petite taille qui est mise en évidence par l'analyse DRX réalisée. La dimension mesurée est celle de la plus petite population qui grandit peu et qui est située dans la matrice.

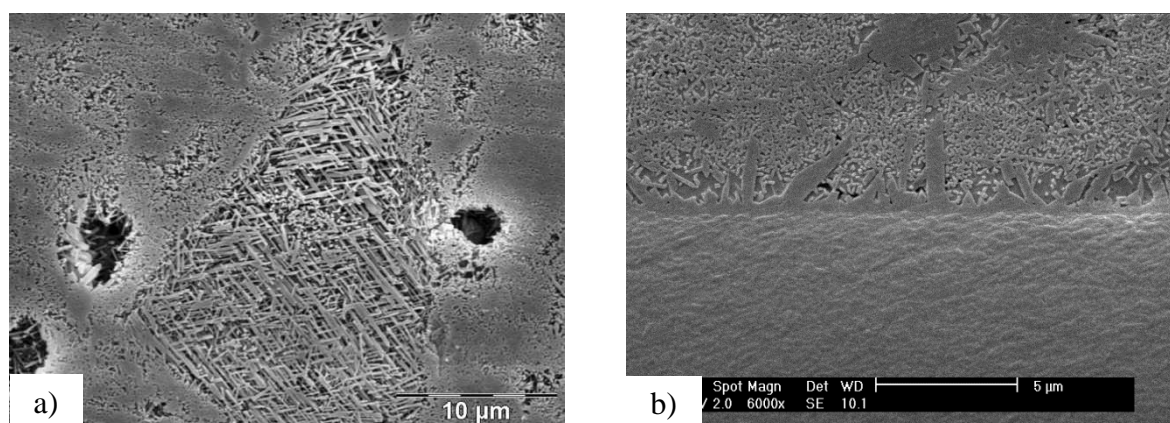


Figure 8 : Image MEB d'échantillon coulé après frittage à 1400°C a) kaolin et b) kaolin avec fibres

4. Orientation de la mullite

La détermination de l'orientation des particules de mullite après frittage a été réalisée par DRX. A cet effet, un échantillon a été placé sous le faisceau dans les trois directions de l'espace (figure 9)

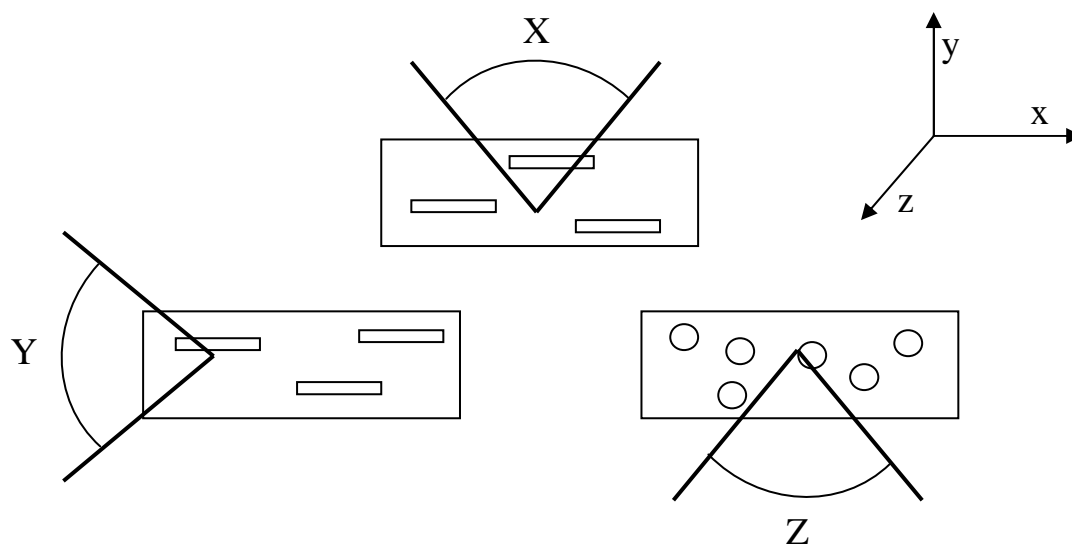


Figure 9 : Schéma des différentes directions de mesure par DRX

Après avoir réalisé les diffractogrammes, une analyse Rietveld (MAUD), en prenant en compte une mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ et un groupe d'espace Pbam, a permis de remonter à l'intensité de chaque pic. Les effets dus à la texture ont été considérés en supposant l'existence d'une texture arbitraire lors des simulations Rietveld avec MAUD, ce qui permet d'affiner correctement l'ensemble des raies de diffraction. Les facteurs de fiabilité sont satisfaisants et compris entre 8,6 % et 9,3 %. Les profils d'affinements Rietveld sont reportés sur la figure 10.

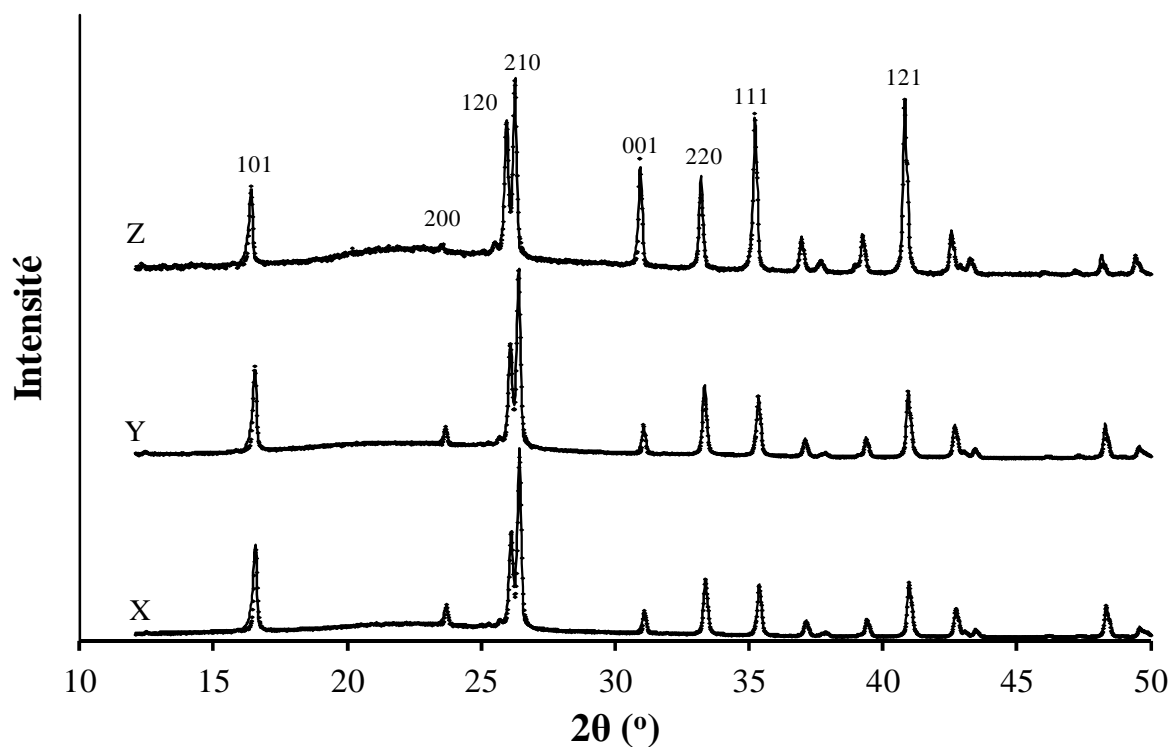


Figure 10 : Affinements Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X dans les trois directions de l'espace

	X	Y	Z
hkl	Intensité (%)	Intensité (%)	Intensité (%)
110	47	44	41
200	10	8	3
120	54	57	76
210	100	100	100
001	11	14	55
220	30	39	51
111	28	32	85
130	8	9	19
201	10	10	21
121	30	37	97
230	16	18	24

Tableau 5 : Intensités des pics obtenus par l'analyse Rietveld dans les trois directions de l'espace

Les valeurs d'intensité pour les pics de la mullite sont reportées dans le tableau 5. L'analyse de ces diagrammes permet d'affirmer que l'échantillon présente une structure planaire. En effet, suivant les orientations X et Y , les diagrammes semblent similaires contrairement à celui dans la direction Z qui est très différent. Ceci montre que la mullite croît préférentiellement dans la direction du plan de coulage.

Les intensités des raies $\{001\}$ et $\{111\}$ correspondant à l'axe b de la mullite et celles des raies $\{120\}$ et $\{210\}$ correspondant à l'axe c de la mullite sont plus intenses dans la direction Z que dans les directions X et Y . Ceci laisse penser que les axes b et c de la mullite sont préférentiellement orientés dans le plan de coulage. L'intensité de la raie $\{200\}$ correspondant à l'axe a de la mullite est beaucoup plus faible dans la direction Z que dans les directions X et Y , indiquant que l'axe a de la mullite est préférentiellement orienté dans la direction perpendiculaire au plan de coulage. Ces résultats confirment l'existence d'une structure planaire ou les axes b et c de la mullite sont situés dans le plan de coulage et l'axe a étant majoritairement perpendiculaire au plan de coulage.

Dans la matrice, les cristaux de mullite obtenus par la transformation thermique de la kaolinite ont une longueur d'environ 1-3 μm et leur teneur est de $\approx 61\%$ massique du matériau. Les caractérisations par DRX ont permis de mettre en évidence une structure planaire où les cristaux aciculaires sont préférentiellement orientés dans le plan. Ceci est dû à un mécanisme de nucléation et de croissance par épitaxie à haute température de la kaolinite, ou l'axe c de la mullite étant orienté parallèlement aux arrangements des feuillets alumineux (chapitre 1). Les observations par microscopie électronique à balayage (figure 11) confirment aussi l'orientation préférentielle de l'axe c dans le plan de coulage.

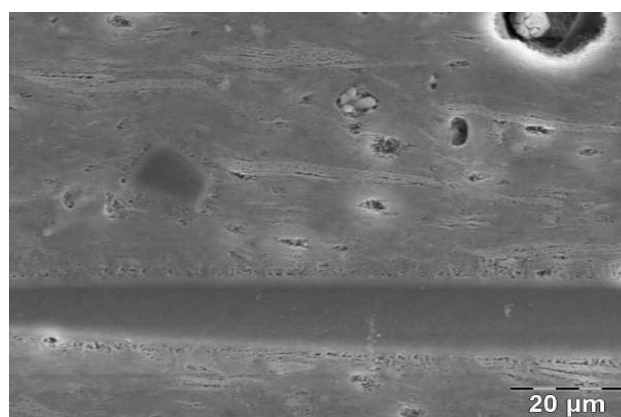


Figure 11 : Image MEB du kaolin avec fibres coulé, et après frittage à 1400°C, observé dans la direction z , perpendiculaire au plan de coulage

Pour corroborer l'analyse effectuée par DRX, la mesure des coefficients de dilatation au refroidissement sur l'intervalle [1100°C-20°C] dans les différentes directions a été effectuée. Les résultats sont présentés sur la figure 12 et comparés aux coefficients de dilatation des nanocristaux de mullite [7].

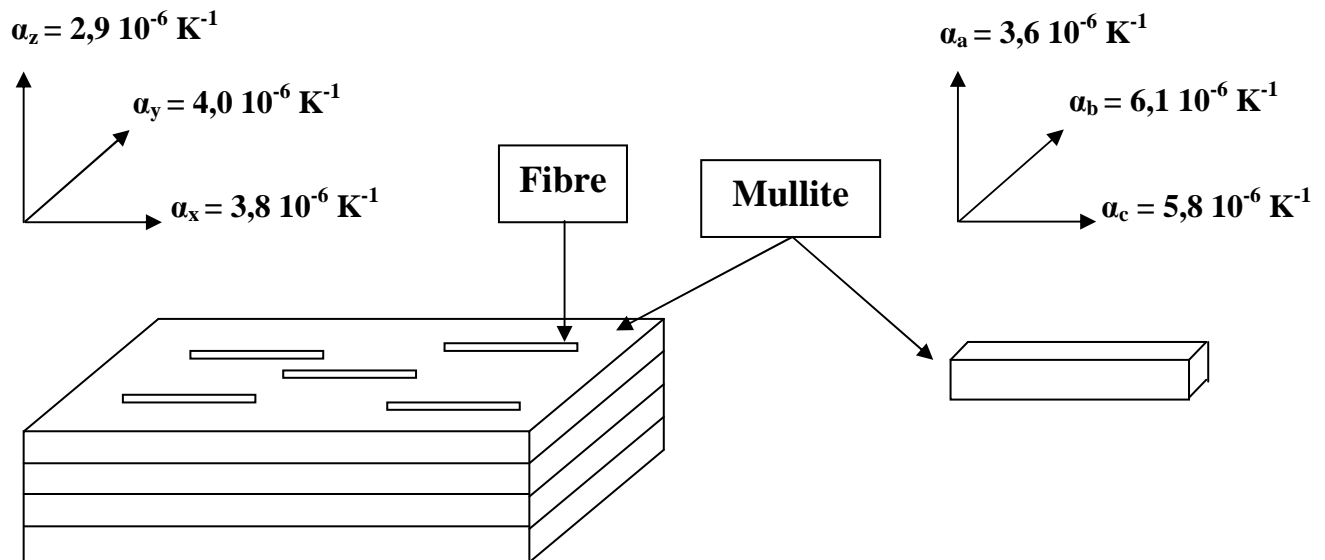


Figure 12 : Valeurs du coefficient de dilatation thermique dans les trois directions pour le matériau multicouche et un mono-cristal de mullite

Par comparaison des coefficients de dilatation du cristal de mullite par rapport à ceux du matériau, l'orientation préférentielle de la mullite est aussi mise en évidence. L'axe a d'un cristal de mullite est celui pour lequel le coefficient de dilatation est le plus faible. Pour le matériau élaboré, le coefficient de dilatation le plus faible est dans la direction z . Ce qui confirme bien les résultats de DRX indiquant que l'axe a de la mullite est dirigé perpendiculairement au plan de coulage. Néanmoins, les résultats de DRX n'avaient pas permis de conclure sur l'orientation mutuelle des axes b et c de la mullite dans le plan de coulage. Les résultats des coefficients de dilatation donnent des informations supplémentaires indiquant que l'axe c se trouve préférentiellement dans la direction x et l'axe b dans la direction y en raison de la valeur plus élevée sur l'axe b de la mullite, et qui est orienté dans la direction y du matériau. La signification de ces résultats est réelle, mais néanmoins liée à l'incertitude sur la mesure entre les coefficients de dilatation dans les directions x et y .

III. MODELES CINETIQUES DE TRANSFORMATIONS PENDANT LE FRITTAGE

Les transformations de phases à l'état solide ont un rôle important dans la production d'un grand nombre de matériaux, et la description générale de la cinétique de ces transformations présente un grand intérêt. Les modèles cinétiques sont basés sur le comportement temps-température des transformations de phases. De façon générale, les transformations de phases isothermes et anisothermes à l'état solide sont le résultat de deux mécanismes fréquemment coexistants : la germination et la croissance des cristaux.

La description des modèles cinétiques possibles va être présentée par la suite. Ces modèles sont la combinaison des mécanismes de germination et de croissance et sont applicables aux transformations isothermes et anisothermes. Selon le modèle utilisé des approximations sont très souvent nécessaires pour que les modèles soient en conformité avec la réalité. Néanmoins, l'emploi de ces modèles permet de réaliser une description du développement de réactions complexes en fonction du temps et de la température.

1. Modèles cinétiques à partir des courbes ATD

En tenant compte du cycle de frittage, les modèles cinétiques ont été grandement utilisés. Leur caractéristique commune est l'utilisation de la température des pics et le calcul de la surface relative des pics en fonction du cycle thermique, pour obtenir des informations sur l'avancement des réactions. Pour l'interprétation des données, l'utilisation de modèles théoriques nécessite de faire toujours quelques hypothèses simplificatrices. En général, le point de départ de l'interprétation des résultats d'ATD est fourni par la théorie de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [8-9] qui décrit l'évolution de la fraction volumique de la partie cristallisée x , avec le temps t , pendant la transformation en conditions isothermes. Ce modèle considère que la germination se fait dans le volume du solide et est suivie d'une croissance isotrope des germes. L'expression de la loi cinétique est la suivante :

$$x = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (3)$$

où x est la fraction cristallisée après l'instant t , n l'exposant d'Avrami qui est un paramètre en relation avec le type de mécanisme associé à la croissance cristalline et k correspond à la vitesse de la réaction en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius, sous la forme :

$$k = k_0 e^{-(E_n/RT)} \quad (4)$$

où E_n est l'énergie d'activation, k_0 le facteur de fréquence du processus global de cristallisation, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. L'énergie d'activation est souvent définie comme la barrière d'énergie qu'il faut surmonter pour que la réaction se produise.

En prenant le logarithme de l'équation (3) et après réarrangement :

$$(kt)^n = -\ln(1 - x) \quad (5)$$

Le développement logarithmique de l'équation (5) donne :

$$\ln(-\ln(1 - x)) = n \ln k + n \ln t \quad (6)$$

A une température donnée, les valeurs de n et k sont obtenues à partir d'une courbe ATD en condition isotherme et en utilisant l'équation 6.

Pour des traitements anisothermes, cette méthode n'est plus applicable et l'utilisation de méthodes formelles comme la théorie de Kissinger a été proposée. La vitesse de cristallisation est alors obtenue avec la dérivée de l'équation 3 :

$$\frac{dx}{dt} = nk(1 - x)[- \ln(1 - x)]^{(n-1)/n} \quad (7)$$

Comme la rampe de température est supposée linéaire, β est constante. En considérant $\beta = \frac{dT}{dt}$ la dérivation de l'équation 7 et sa combinaison avec la valeur de k donne :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = Ak_0 \left(\frac{E_n}{RT_P^2} - \frac{Ak_0}{\beta} e^{-E_n/RT_P} \right) \cdot \beta(1 - x_P) e^{-E_n/RT_P} \quad (8)$$

où A est une constante, x_P et T_P sont respectivement la température et le degré de transformation au maximum de la vitesse de réaction.

Lorsque le taux de transformation est maximal, au sommet du pic de la courbe ATD, alors $T = T_P$ et l'équation 8 doit vérifier :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \quad (9)$$

Dans ce cas, l'équation 8 peut s'écrire :

$$\frac{d \ln(\beta / T_P^2)}{d 1/T_P} = -\frac{E_n}{R} \quad (10)$$

Le tracé de $\ln(\beta / T_P^2)$ en fonction de $1/T_P$ donne une droite de pente $-E_n/R$ et ainsi la

valeur de E_n .

Le modèle cinétique de Kissinger n'est pas le seul modèle et des variantes ont été proposées. Ces modèles ont été abondamment discutés dans de nombreuses publications [10-11-12]. De façon générale, ils montrent tous que l'énergie d'activation de la réorganisation structurale de la kaolinite est comprise entre ~600 et ~1000 kJ/mol. Dans le cas de la kaolinite, les valeurs de E_n obtenues à partir de ces modèles ont une signification uniquement pour la transformation exothermique en dessous de 1000°C, qui est associé au début de la cristallisation de la mullite, lorsque le mécanisme prédominant est la nucléation d'une petite quantité de cristaux nanométrique de mullite. Au-dessous de 1000°C, ces nanocristaux sont difficiles à observer, mais ils deviennent observables dès 1050°C [13].

2. Modèles cinétiques à partir des analyses dilatométriques

Les modèles théoriques décrivant la phase initiale de frittage sont fondés sur la représentation idéalisée de la coalescence de grains assimilés à deux sphères voisines. Avec ces modèles, le problème de la géométrie complexe des poudres est simplifié. Comme on l'a vu précédemment, on peut proposer deux groupes de mécanismes de frittage (mécanisme associé à une diffusion en surface et à une diffusion en volume, en figure 2) qui peuvent être impliqués dans la formation des joints de grains. Il est bien connu que les mécanismes de surface ne conduisent pas une densification. Ainsi, le processus de densification qui est enregistré à l'aide du dilatomètre doit être analysé en considérant tous les mécanismes possibles de transport de la matière.

Pour des sphères uniformes, la croissance des joints de grains peut être représentée par l'équation 11 suivante [14] :

$$\left(\frac{X}{R}\right)^n = \frac{Bt}{R^m} \quad (11)$$

où X est le rayon du col, R est le rayon des particules, t est le temps, m et n sont des constantes qui dépendent du mécanisme prédominant lors de l'étape initiale du frittage. La quantité $B = B_0 T^a$ contient le facteur B_0 qui est une constante dépendant du matériau [15], et est en relation avec la température avec la loi d'Arrhenius. L'exposant n de l'équation 11 est généralement utilisé pour identifier le mécanisme de frittage [16]. Les valeurs de n correspondant aux mécanismes les plus utilisés lors de l'étape initiale du frittage ont été rassemblées dans le tableau 6 avec les valeurs du facteur de fréquence a .

Modèle cinétique	n	a
Diffusion en volume	2	-1
Diffusion aux joints de grains	6	-1
Evaporation – condensation	3	-3/2
Diffusion en surface	7	-1

Tableau 6 : Paramètres n et dépendance du facteur de fréquence avec la température correspondant aux modèles cinétiques les plus utilisés dans la littérature [17] pour l'étape initiale du frittage

Dans le cas des mécanismes de transport en volume c'est-à-dire lorsqu'il y a densification du matériau, le rapport entre la variation dimensionnelle ΔL au temps t et la dimension avant frittage L_0 peut être corrélé à la taille relative X du col en fonction du rayon R , par l'équation 12 [18] :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{X}{2R}\right)^2 \quad (12)$$

Combinant les équations 11 et 12, il s'ensuit :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{B_0 T^a t}{2^n R^m}\right)^{2/n} \quad (13)$$

Qui peut être écrit sous la forme différentielle suivante :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)}{dt} = k \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{1-n/2} \quad (14)$$

où $k = B_0 T^a / 2^{n-1} n R^m$. Si on tient compte du fait que le terme B_0 peut être exprimé par la loi d'Arrhenius, on peut alors écrire :

$$k = A_0 T^a e^{-(E_d/RT)} \quad (15)$$

où E_d est l'énergie d'activation et $A = A_0 T^a$ le facteur pré-exponentiel. L'exposant a décrit la dépendance du facteur pré-exponentiel avec la température absolue T . Les valeurs de a pour différents modèles cinétiques sont inscrites dans le tableau 6. L'équation 15 peut être introduite dans l'équation 14, conduisant à :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)}{dt} = A_0 T^a e^{-(E_d/RT)} \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{1-n/2} \quad (16)$$

L'équation 16 est bien connue des études cinétiques [19-20]. Si l'équation 16 est intégrée en considérant une température constante (condition isotherme), cela revient à l'équation 13. En revanche, si la courbe dilatométrique est enregistrée avec une vitesse de montée en température linéaire $\beta = \frac{dT}{dt}$, l'intégration de l'équation 16 donne :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{n/2} = \left(\frac{n}{2}\right) \left(\frac{A_0}{\beta}\right) \int_0^T T^a e^{-(E_d/RT)} dT \quad (17)$$

L'intégration par partie de l'équation 17 conduit à l'équation générale suivante :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{n/2} = \left(\frac{n}{2}\right) \left(\frac{A_0}{\beta}\right) T^{a+2} \left(\frac{e^{-(E_d/RT)}}{\frac{E_d}{R}}\right) \cdot \left[1 - \frac{a+2}{\frac{E_d}{RT}} + \frac{(a+2)(a+3)}{\left(\frac{E_d}{RT}\right)^2} - \dots\right] \quad (18)$$

Dans le cas où $E_d \gg RT$, l'équation 18 peut être réduite :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{n/2} = \left(\frac{n}{2}\right) \left(\frac{A_0}{\beta}\right) \left(\frac{RT^{a+2}}{E_d}\right) e^{-(E_d/RT)} \quad (19)$$

Il a été montré dans la littérature [21-22] que pour $a=0$, l'erreur relative sur l'énergie d'activation calculée à partir de l'équation 19 est inférieure à 1,4 % lorsque $E_d/RT > 10$. Il a aussi été démontré que pour une gamme de valeurs de a comprise entre -1 et 2,5, l'erreur relative sur l'énergie d'activation calculée à partir de l'équation 19 est inférieure à 2,8 % lorsque $E_d/RT > 10$.

La combinaison des équations 16 et 19 conduit à une expression [23] généralement utilisée lors de l'analyse de la cinétique de densification à partir des courbes dilatométriques :

$$T^2 \left(\frac{d(\Delta L/L_0)}{dt}\right) = \frac{2\beta E_d}{nR} \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) \quad (20)$$

Le tracé de la partie gauche de l'équation 20 en fonction de $\Delta L/L_0$ conduit à une droite dont la pente est égale à E_d/n . Il faut noter que l'utilisation de l'équation 20, ne permet pas de calculer simultanément n et E_d à partir d'une seule courbe. Il est alors nécessaire de présupposer la prédominance d'un type de mécanisme de densification (tableau 6) pour obtenir la valeur de E_d .

IV. FRITTAGE DES MATERIAUX COMPOSITES MULTICOUCHES

1. Transformations thermiques

Pour observer les transformations thermiques d'un matériau, l'analyse thermique différentielle (ATD) est souvent utilisée, car elle permet de mettre en évidence tous les phénomènes associés à une variation d'énergie. La figure 13 représente une courbe ATD du kaolin Bip utilisé dans cette étude. Il a été chauffé jusqu'à 1200°C à 5°C/min.

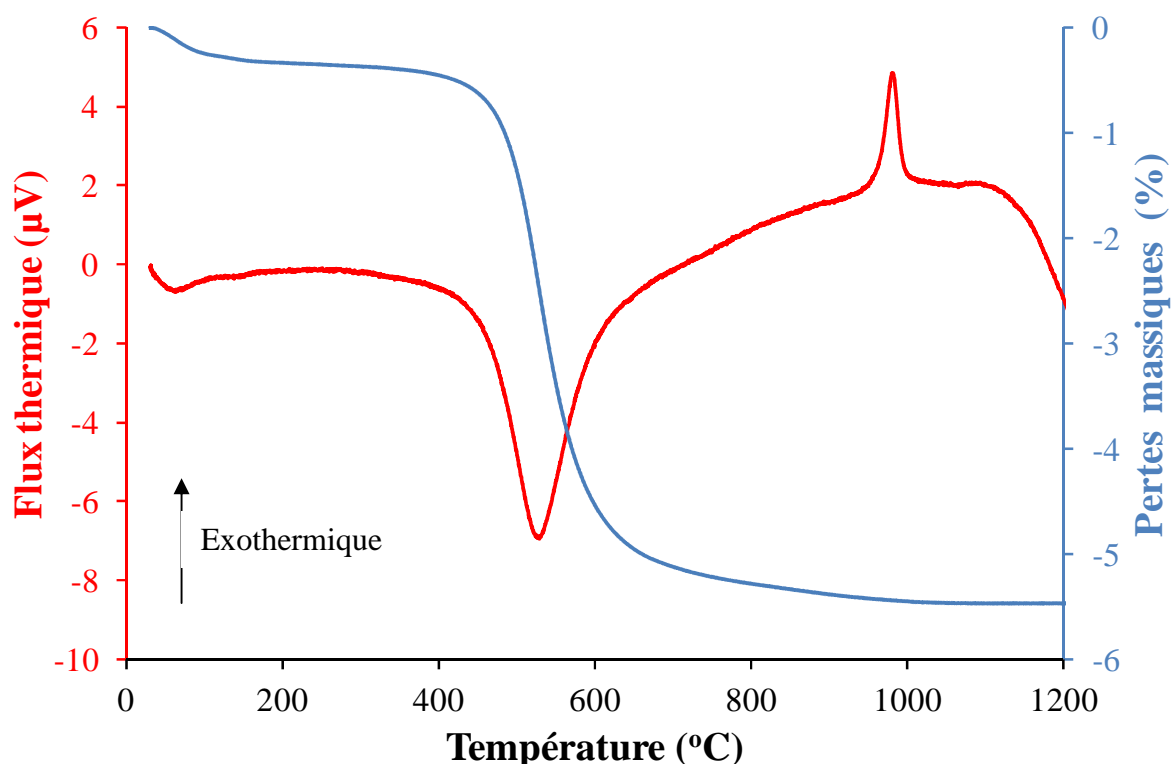


Figure 13 : Courbe ATD-ATG du kaolin Bip

Ce type de kaolin est le composé principal des céramiques silicatées. Pendant le traitement thermique, il subit de nombreux changements structuraux et microstructuraux. L'analyse thermique différentielle montre un pic endothermique entre 400 et 600°C dû à la déshydroxylation et un pic exothermique aux alentours de 980°C qui caractérise la réorganisation structurale du métakaolin.

La déshydroxylation est la réaction de départ des hydroxydes structuraux, il se forme alors le métakaolin. La cinétique de ce processus dépend du degré d'organisation structurale

de la kaolinite. Une kaolinite bien ordonnée subit une déshydroxylation plus lente en raison d'une densité plus faible de défauts structuraux ce qui retient plus longtemps les groupements hydroxyles, et ceci à contrario d'une kaolinite désordonnée qui se déshydroxylera plus rapidement.

Au-dessus de la température de 980°C, du pic exothermique, la réorganisation structurale est progressive et s'accompagne de l'apparition de quantités variables de nanocristaux de mullite en fonction de la composition minéralogique et chimique du kaolin. La quantité et la taille des cristaux de mullite varieront continuellement avec l'augmentation de la température.

Avec le kaolin et d'autres minéraux argileux, le phénomène exothermique ne peut pas être interprété par des méthodes isothermes puisqu'il s'agit d'un phénomène rapide dans une gamme étroite de température. Vers 1000°C, les quantités de cristaux nanométriques de spinelle Al-Si (structuralement similaire à γ -Al₂O₃ avec des quantités variables de Si) et de mullite sont très faibles mais augmentent de manière significative aux alentours de 1050°C.

Pour comparer les différents échantillons (kaolin, kaolin avec fibres d'alumine et kaolin avec fibres de mullite), les mesures ont été réalisées sous air à la vitesse de 5°C/min et avec des masses identiques pour les échantillons et la référence, pour garantir des conditions expérimentales identiques. La méthode du calcul d'aire a été appliquée aux pics de déshydroxylation et de recristallisation [24]. Elle repose sur une relation de proportionnalité entre l'aire du pic ATD et la chaleur mise en jeu par le phénomène correspondant. On obtient alors l'enthalpie de la transformation en utilisant l'équation 21:

$$Q = m\Delta H = c \int_{td}^{tf} \Delta T dt \quad (21)$$

où Q est la quantité de chaleur, m la masse, ΔH la variation d'enthalpie, c une constante de proportionnalité. L'intégrale représente l'aire du pic, td et tf sont respectivement les temps du début de la fin du pic et ΔT la différence de température entre l'échantillon et la référence.

Une calibration a été réalisée en caractérisant les transformations de phase de SrCO₃ à 924°C (Aldrich; pureté 99,995) et de K₂SO₄ à 584°C (Aldrich; pureté 99,99). De plus la ligne de base a été considérée comme linéaire entre les points délimitant les pics. Dans un but comparatif, la théorie de Kissinger a été employée pour mesurer les énergies d'activation mise en jeu lors des transformations thermiques.

Le tableau 7 présente les résultats obtenus par calcul d'aire pour les différents échantillons.

Echantillon	Q_{endo} (kJ/mol)	Q_{exo} (kJ/mol)
Kaolin	182	-28
Kaolin + fibres d'alumine	183	-26
Kaolin + fibres de mullite	179	-30

Tableau 7 : Variations d'enthalpie liées à la déshydroxylation et à la recristallisation pour les différents échantillons

Les valeurs obtenues sont proches de celle de la littérature [25-26-27] à savoir pour la déshydroxylation des valeurs comprises entre 140 et 190 kJ/mol et pour la recristallisation entre 0 et -32kJ/mol. Au vu de ces valeurs, l'ajout de fibres a un rôle très limité sur l'étape initiale de la transformation structurale de la kaolinite.

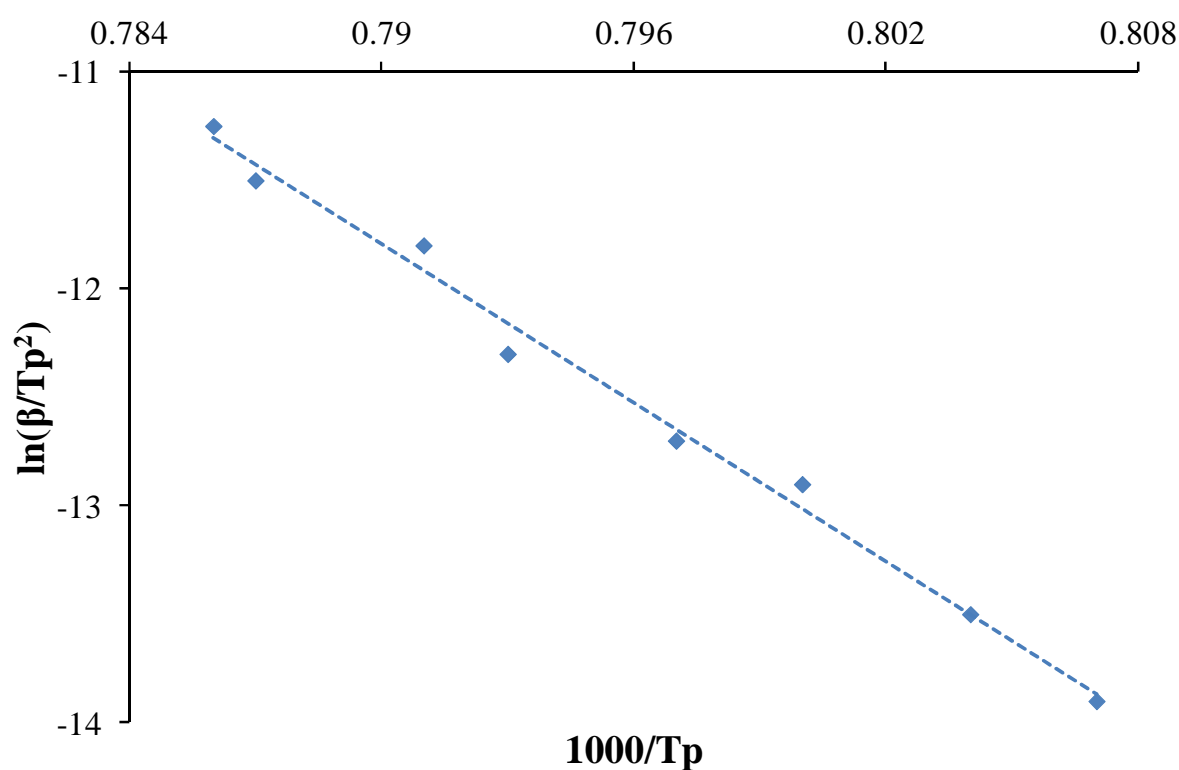


Figure 14 : Tracé de Kissinger pour la détermination de l'énergie d'activation du phénomène lié au pic exothermique

Le phénomène exothermique vers 980°C est associé à la nucléation et au début du grossissement des nouvelles phases. Une approche thermodynamique montre qu'un processus de germination cristalline de ce type est athermique étant donné qu'un germe de cristallisation n'est viable que si l'énergie libérée lors de la diminution de sa surface compense celle consommée pour l'augmentation de volume. Il est aussi montré que le grossissement des germes formés est exothermique. Dans le cas du kaolin, le processus prédominant semble être la réorganisation structurale de la métakaolinite avec la formation de nanocristaux.

Les valeurs d'énergie d'activation des processus de transformation du kaolin ont été évaluées par la méthode de Kissinger en utilisant les courbes ATD. Les tracés de la figure 14 ont permis d'obtenir pour le pic de déshydroxylation une énergie d'activation de 175 kJ/mol et pour celui de la recristallisation 1052 kJ/mol. Dans le cas de la déshydroxylation, l'énergie d'activation se situe dans l'intervalle 140–190 kJ/mol, correspondant aux données de la littérature [25]. Pour le pic exothermique, l'énergie d'activation obtenue est très supérieure aux valeurs mesurées par le calcul d'aire, c'est-à-dire par une méthode calorimétrique. On peut alors remettre en question la validité des méthodes de type cinétique comme celle de Kissinger lorsqu'on cherche à caractériser un phénomène transitoire dont la cinétique est rapide.

2. Variations dimensionnelles des échantillons

Dans cette partie, les échantillons étudiés sont les échantillons de kaolin et de kaolin avec ajout de fibres d'alumine issus du coulage et du pressage. Pour les échantillons contenant des fibres de mullite, les résultats sont similaires à ceux des échantillons avec fibres d'alumine, et ils ne seront pas présentés. Pour les matériaux coulés, la densification dans les trois directions a été étudiée : (i) x direction du coulage ; (ii) y direction perpendiculaire au coulage ; (iii) z direction perpendiculaire au plan de coulage. Pour les matériaux pressés, la densification dans deux directions a été caractérisée : (i) z direction parallèle au pressage ; (ii) dans le plan (x,y) , perpendiculairement au pressage (figure 15).

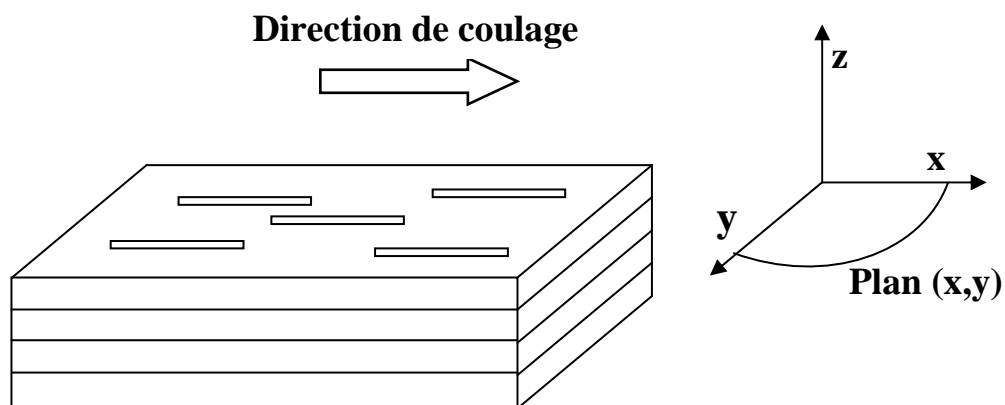


Figure 15 : Schéma des différentes directions de mesure

La figure 16 représente le comportement dilatométrique au cours d'un chauffage à 5°C/min d'un échantillon de kaolin bip réalisé par coulage en bande dans deux directions et la figure 17 celui d'un échantillon pressé.

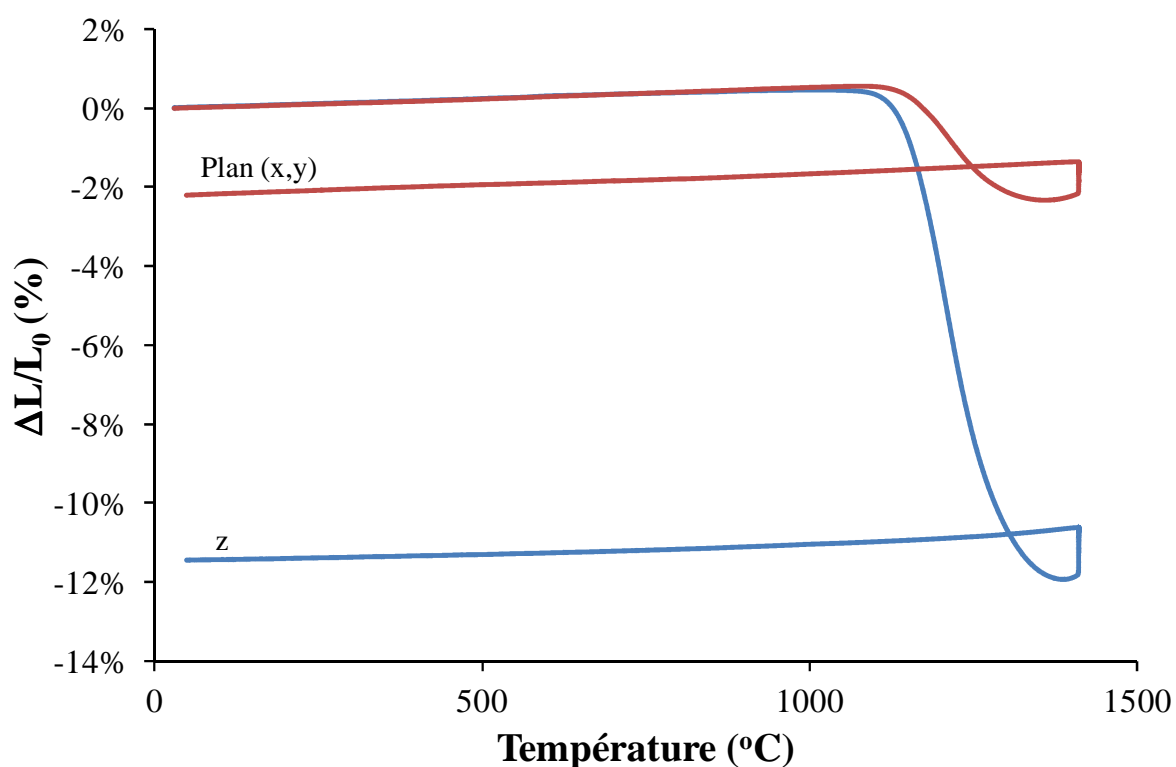


Figure 16 : Courbes dilatométriques d'un échantillon de kaolin Bip coulé traité à 5°C/min

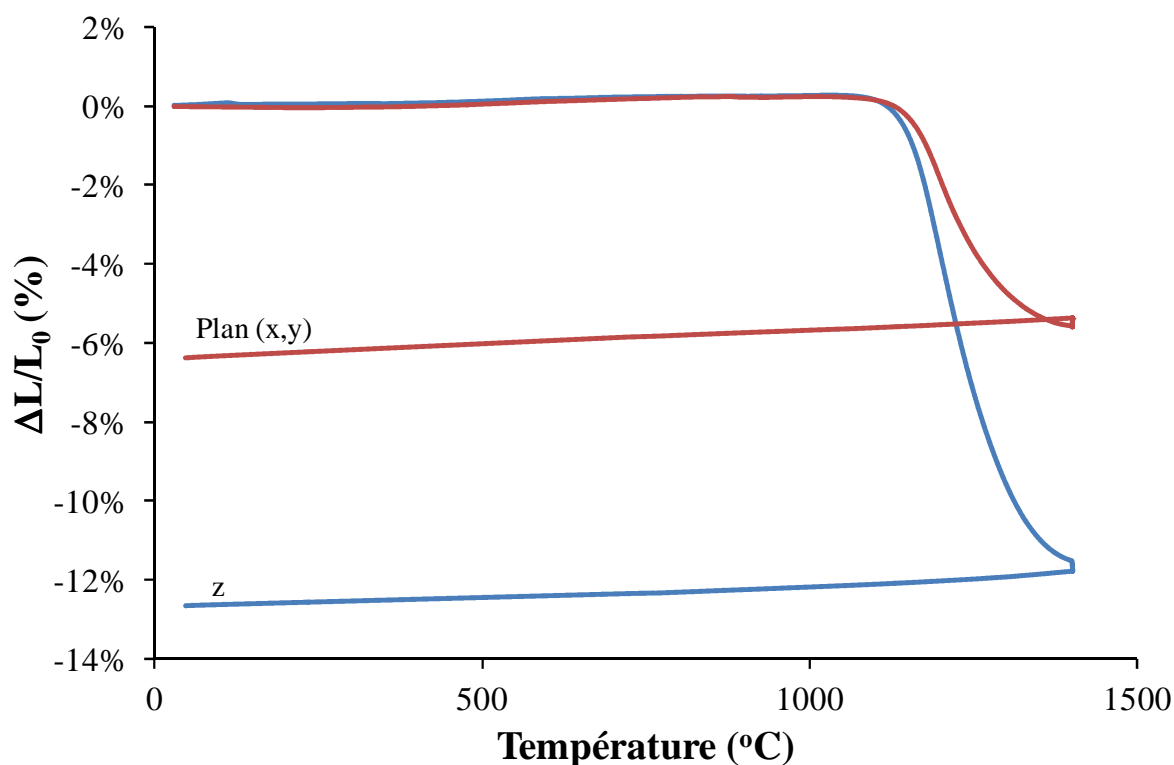


Figure 17 : Courbes dilatométriques d'un échantillon de kaolin Bip pressé et traité à 5°C/min

Pour les deux échantillons, une différence de densification est observée suivant les deux directions parallèle et perpendiculaire au plan de coulage, bien que pour l'échantillon coulé, les différences soient plus importantes qu'avec l'échantillon pressé. Ceci peut être expliqué par une meilleure organisation microstructurale dans l'échantillon coulé. En d'autres termes, les plaquettes d'argiles sont mieux organisées et plus proches les unes des autres ce qui favoriserait la densification du matériau dans la direction perpendiculaire au plan de coulage. Dans le cas de l'échantillon pressé, la différence de densification entre les deux directions est moins importante et résulte très probablement d'un degré d'organisation microstructural plus limité. En conséquence, la densification du matériau coulé dans la direction z est équivalente à celle de l'échantillon pressé mais moins importante dans le plan (x,y) .

Les courbes dilatométriques des échantillons avec fibres d'alumine ont aussi été réalisées. Pour l'échantillon pressé, les résultats sont équivalents à ceux de l'échantillon sans fibres (figure 18).

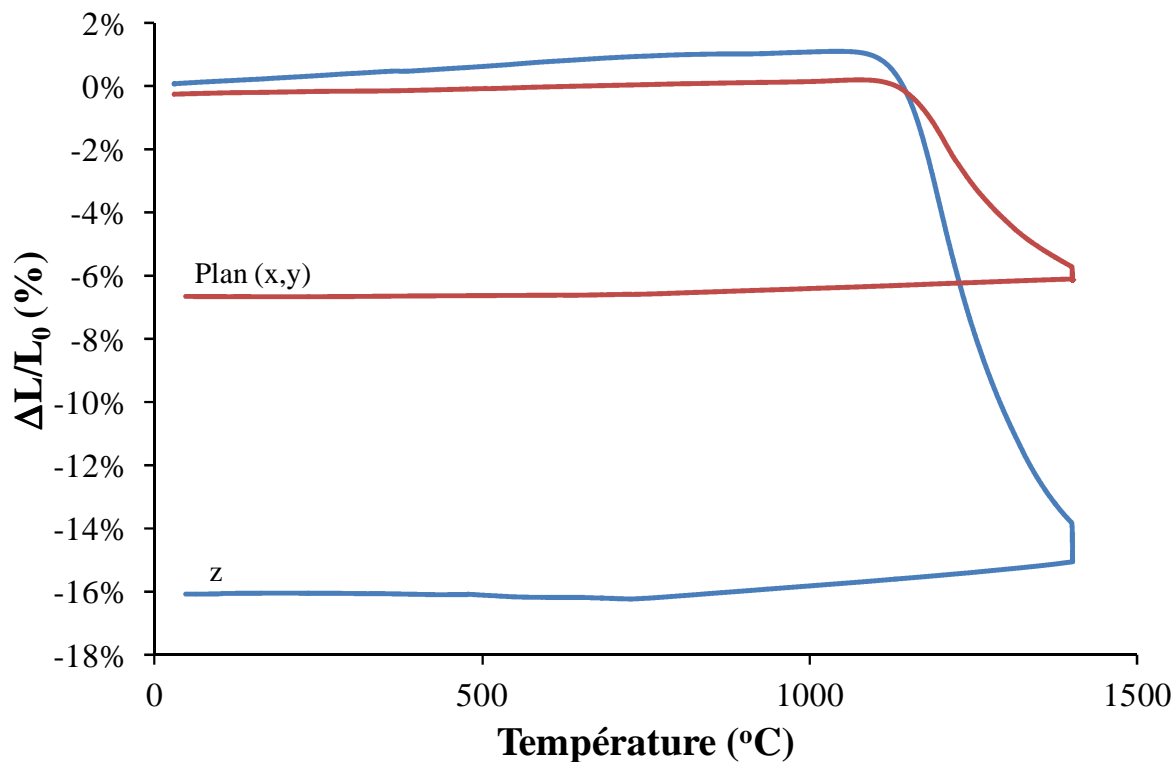


Figure 18 : Courbes dilatométriques d'un échantillon de kaolin Bip avec fibres d'alumine pressé traité à 5°C/min

L'échantillon coulé avec fibres d'alumine (figure 19) montre une grande différence de densification, ce qui est en conformité avec les observations des figures 16 et 17 relatives aux échantillons de kaolin seul.

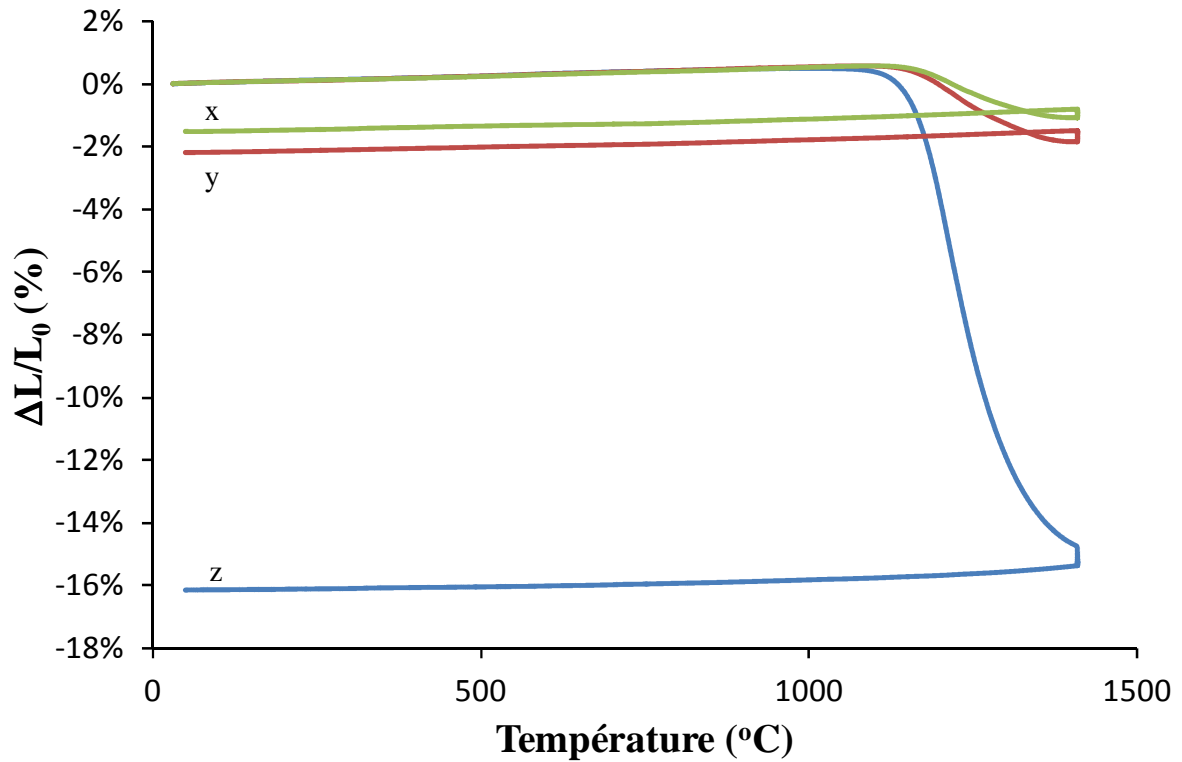


Figure 19 : Courbes dilatométriques d'un échantillon de kaolin Bip avec fibres d'alumine coulé traité à 5°C/min

Les courbes pour l'échantillon coulé avec fibres d'alumine ont été tracées en fonction du temps ainsi que leurs dérivées (figure 20).

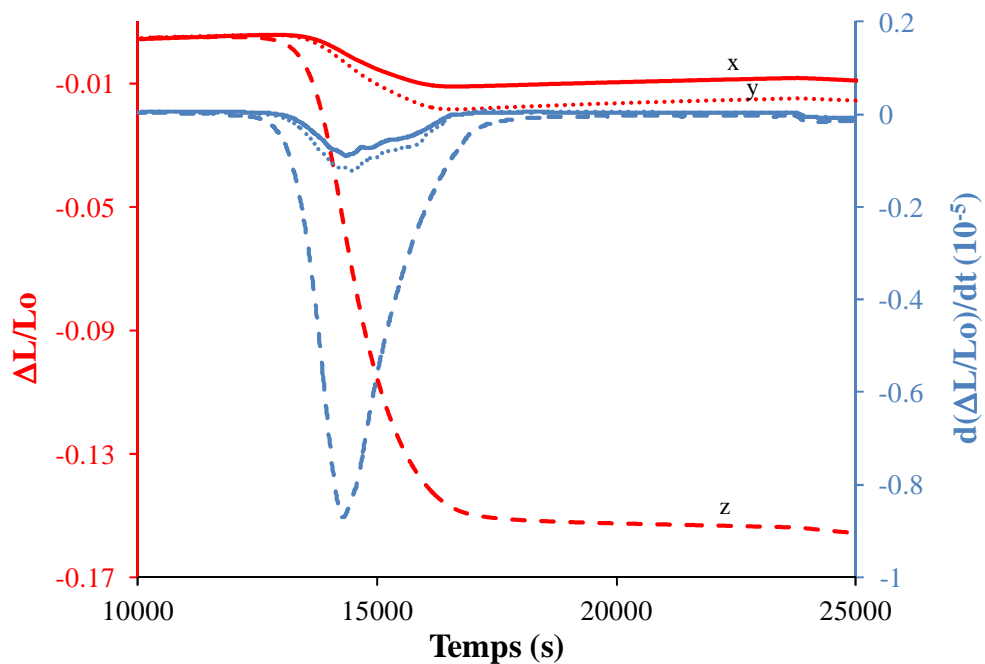


Figure 20 : Courbes dilatométriques et dérivées en fonction du temps d'un échantillon de kaolin Bip avec fibres d'alumine coulé traité à 5°C/min

D'après la figure 20, on observe une dilatation thermique jusqu'à 1150°C dans les directions x et y , mais qui est limitée à 1050°C dans la direction z . Aux températures plus élevées, les taux de densification augmentent fortement jusqu'à 1206-1212°C, et ensuite diminuent progressivement jusqu'à environ 1400°C. Au cours du palier à 1400°C, la vitesse de densification est proche de zéro dans la direction z , mais devient négative dans les directions x et y , induisant le gonflement du matériau.

3. Densification anisotrope des composites lamellaires

La plage de température de frittage des céramiques étudiée se situe entre 1000 et 1400°C. Pendant le cycle thermique, de la mullite est recristallisée et les cristaux croissent principalement en fonction de la vitesse de montée en température, du temps de palier. Ce processus de croissance est très important pour la formation de la microstructure puisque la distribution spatiale et la taille de la mullite dans le matériau conditionnent les propriétés mécaniques finales de celui-ci.

Lors de la croissance de la mullite, la proportion de mullite x (quantité de mullite/quantité stœchiométrique) est d'abord liée à l'évolution de la réaction mais aussi à l'énergie d'activation par les équations 4 et 5 (page 21), en faisant l'hypothèse que le processus limitant est contrôlé par des phénomènes de diffusion avec une croissance de grains dans une direction ($n=1$). Gualieri [28] a montré que pour le kaolin KGa-2 (une kaolinite de référence avec un faible taux de cristallinité) la quantité est $kt=-\ln(1-x)$ et que pour le kaolin KGa-1 (une kaolinite de référence avec un haut taux de cristallinité), $kt=0.75-\ln(1-x)^{1,33}$. Pour une composition plus complexe (kaolin-quartz-feldspath) [29], il a été montré que la nucléation plus rapide de la mullite est obtenue par la croissance dans les deux dimensions des germes avec $kt=-\ln(1-x)^{0,5}$. Le point commun de ces études est la preuve d'une croissance lente de la mullite pour les températures au-dessus du pic exothermique. Gualatieri [28] a également montré qu'il existe un temps d'accommodation compris entre 95 et 210 s à 1200°C dû à la cinétique de diffusion des espèces, ce qui nécessite une température supérieure à 1300°C pour caractériser de manière précise la quantité de mullite dans une kaolinite pure. Pour Marinoni [29], cette quantité dans un mélange kaolin-quartz-feldspath peut être quantifiée à une température en dessous de 1100°C mais pas en dessous de 1050°C. Tous ces travaux illustrent la nécessité de caractériser précisément le processus de croissance de la mullite lors de la formation de la microstructure pour adapter les modèles cinétiques et vérifier leur signification.

La valeur de l'énergie d'activation calculée à partir de l'équation 10 de Kissinger (page 21) relative à la réorganisation structurale pendant le pic exothermique est de 1052 kJ/mol. Cette valeur est très élevée en comparaison des données de la littérature, qui sont comprises entre 500 et 1150 kJ/mol. Mais ces valeurs dépendent du modèle cinétique utilisé, du type de kaolinite et de l'atmosphère au cours du frittage. Dans tous les cas, l'énergie d'activation provenant des modèles cinétiques dépasse largement la variation d'enthalpie de la réaction obtenue par calorimétrie, ce qui suppose l'existence d'un processus de recristallisation progressif, au-delà de la température du pic exothermique [30]. Les observations TEM (figure 21) après frittage à 1050°C mettent en évidence l'existence d'un processus de cristallisation progressif d'une petite quantité de mullite nanométrique.

L'énergie d'activation est une information tridimensionnelle qui n'est pas corrélée à un processus de croissance anisotrope de la mullite, qui prédomine dans la formation de la microstructure de ces matériaux lamellaires. Ceci met en question l'importance de l'énergie d'activation liée à la cristallisation de la mullite, afin de caractériser l'ensemble du processus de formation de la microstructure au cours du frittage des matériaux orientés.

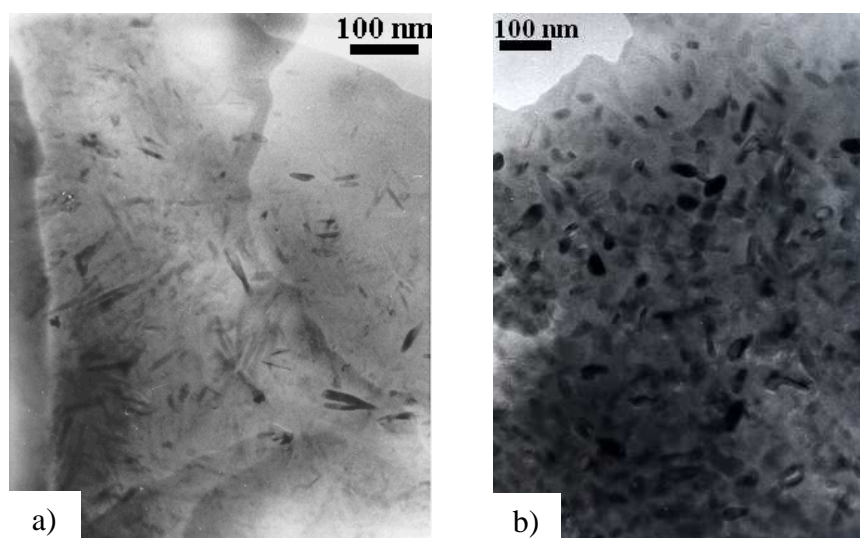


Figure 21 : Image MET [31] du kaolin après calcination a) à 1050°C et b) à 1100°C

Pendant le cycle thermique, l'énergie d'activation de la densification E_d calculée à partir de l'équation 18 (page 24) varie beaucoup (tableau 8), dans la gamme 179-296 kJ/mol en fonction de la direction de la mesure. Ces valeurs peuvent être comparées aux données de la littérature relatives à l'énergie d'activation du frittage. Comme par exemple la valeur de 145 kJ/mol qui a été obtenue avec des porcelaines contenant du feldspath et réduite à

54 kJ/mol lorsque le feldspath est remplacé par des déchets de verre [32]. De la même façon [33], une étude sur le comportement au frittage de céramiques feldspathiques avec différents types de feldspaths donne une valeur de E_d comprise entre 250 et 315 kJ/mol, dépendante de la composition chimique du feldspath. Le point commun de ces études est que l'énergie d'activation de la densification augmente avec la vitesse de densification, qui est également liée au rôle de la phase liquide provenant du feldspath ou autres additifs (verre, cendres...) lors de la densification du matériau pendant le processus de frittage en phase liquide. En comparant les courbes de dilatométrie (figure 20) du kaolin et du composé kaolin fibres, les taux de densification observés s'accroissent en corrélation avec l'augmentation des valeurs apparentes de E_d calculées (tableau 8), et ceci dans les trois directions de l'espace. Cette approche reste valable lorsqu'un seul mécanisme de densification est dominant ($n=2$) et qui se produit pendant la phase initiale de densification entre 1050 et 1200°C.

	Kaolin		Kaolin-fibres		
Direction	x-y	Z	x	y	z
E (kJ/mol)	188	284	179	198	296

Tableau 8 : Valeurs de l'énergie d'activation de densification entre 1080 et 1200°C pour l'échantillon de kaolin et de kaolin avec fibres

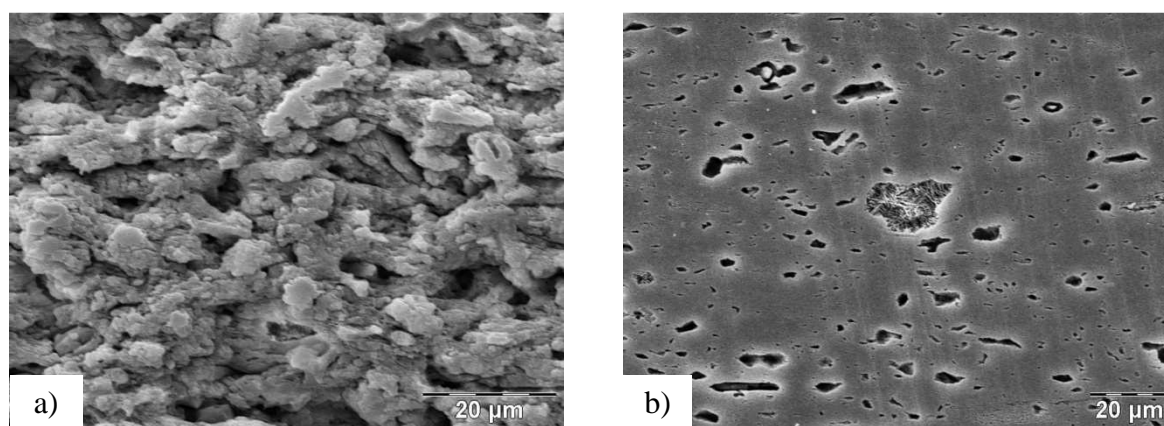


Figure 22 : Images MEB dans la direction z du kaolin coulé après calcination a) à 1100°C et b) à 1250°C

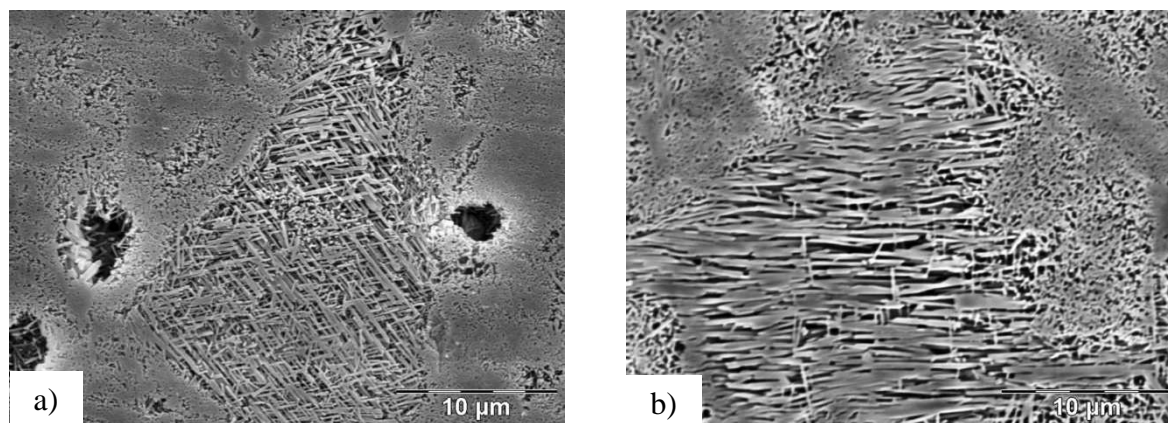


Figure 23 : Images MEB du kaolin coulé après frittage à 1400°C a) dans la direction x , le plan de coulage et b) perpendiculaire au plan de coulage

Le matériau a été caractérisé par MEB. La figure 22 a) représente une image du kaolin issu du coulage en bande et fritté à 1100°C ayant une densité relativement faible ($\approx 35\%$). A 1250°C (figure 22 b)), la densité est plus élevée et des pores fermés et allongés sont observés dans le plan de la direction de coulé. Les figures 23 a) et b) représentent la matrice silico-alumineuse après cuisson à 1400°C. Celles-ci montrent des cristaux de mullite relativement grands et orientés, noyés dans une phase de matrice dense. Les figures 24 a), b), c), d) et e) représentent des composites kaolin-fibres frittés à 1400°C observés dans différentes directions. Sur les différentes vues de la fibre, l'interaction fibre matrice peut être observée du fait de la croissance de la mullite perpendiculairement à la fibre. De nombreuses photos MEB après différentes températures de cuisson, comme dans les figures 22, 23 et 24 ont été utilisées pour évaluer une taille moyenne des cristaux de mullite. Les longueurs de ces cristaux sont représentées sur la figure 25, témoignant de comportements très différents. Dans le plan de coulage (x,y) et dans l'intervalle de temps étudié (0-7200 s), la longueur de la mullite augmente de manière continue d'environ 4 à 8 μm . Perpendiculairement au plan de coulé, la longueur de la mullite est plus courte et tend vers une valeur seuil d'environ 4.5 μm . Les longueurs peuvent être reliées aux taux de mullite pendant un palier de température à 1400°C [28], pour les kaolins Kga-1 et Kga-2 (figure 25). Gualtieri fait état d'une quantité de mullite isotrope, mesurée par diffraction de neutrons, qui atteint sa valeur maximale après 2500 s, quelque soit le type de kaolin. Avec ces matériaux, une croissance anisotrope de la mullite et continue au-delà de 2500 s a été clairement mise en évidence, certifiant du rôle fondamental de la croissance de la mullite sur la formation de la microstructure.

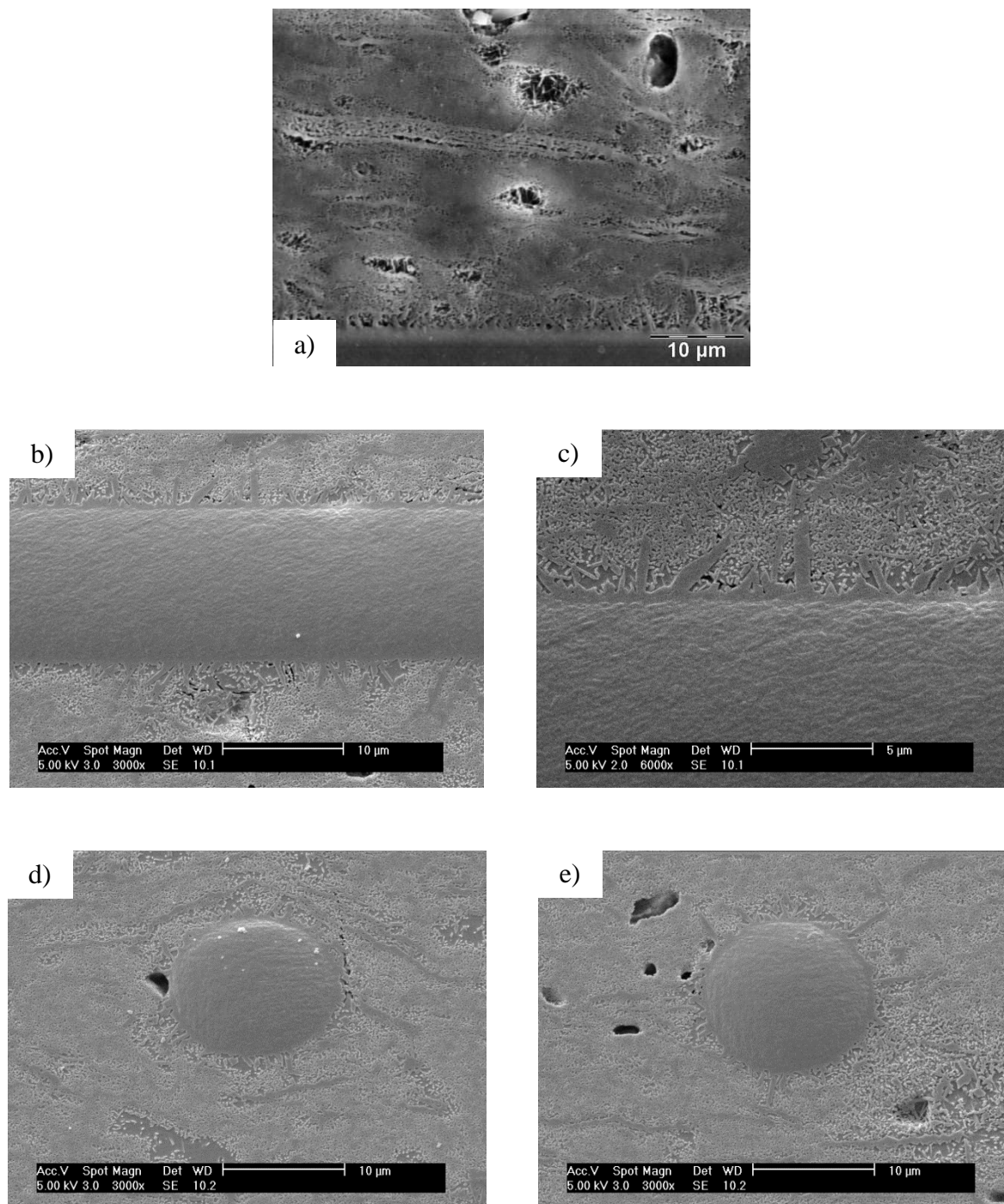


Figure 24 : Images MEB du kaolin avec fibres coulé, et après frittage à 1400°C a) dans la direction y, le plan de coulage; b) et c) dans la direction x, la direction de coulage; d) et e) dans la direction z, perpendiculaire au coulage

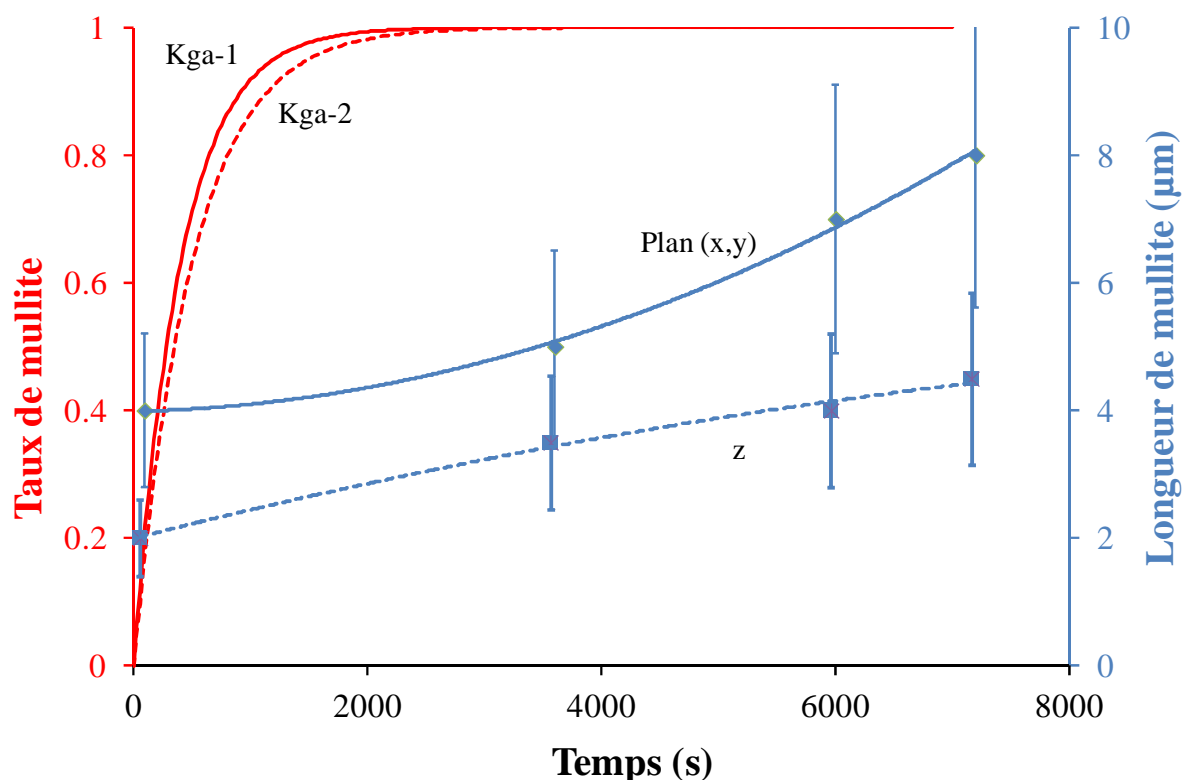


Figure 25 : Longueur moyenne des cristaux de mullite et proportion de mullite formée en fonction du temps à 1400°C dans le plan (x,y) et dans la direction z [28]

La continuation de la croissance de la mullite au-delà du temps maximum atteint par Gualtieri [28] est due à la diffusion d'aluminium à partir des fibres. Ce phénomène est similaire à celui qui a déjà été observé, et qui conduit à la croissance des aiguilles de mullite, radialement aux grains de corindon dans les porcelaines alumineuses [34]. Dans nos matériaux, les fibres sont constituées d'assemblages de nanocristaux d'alumine de transition (γ et δ), qui ne se transforment en phase α que très lentement à haute température. Leur réactivité vis-à-vis de l'environnement est relativement élevée, favorisant la croissance de la mullite à partir de leur surface.

L'orientation préférentielle de la mullite est induite à la fois par le procédé de mise en forme et par la recristallisation orientée à partir des feuillets de phyllosilicates. Le rôle du procédé de mise en forme est mis en évidence dans les figures 23 a) et b) et les figures 24 a), b), c), d) et e). On observe la croissance préférentielle dans les plans de feuillets de kaolinite, orientés par le procédé de coulage en bande. Des croissances similaires de cristaux orientés ont été observées [35] en organisant les particules de kaolinite avant frittage par centrifugation ou coulage [36].

La croissance orientée de la mullite est aussi un processus déterminant. Elle est induite par l'arrangement structural des phyllosilicates à haute température [37], après leur déshydroxylation [31]. On y observe des alignements d'unités structurales SiO_4 et AlO_{4-5} [36] qui sont des sites favorables à la recristallisation orientée de la mullite. Un exemple de ce type de recristallisation orientée est présenté en figure 26 a), dans le cas du mica (muscovite). Les orientations préférentielles de croissance des cristaux selon l'axe c de la mullite sont les directions des assemblages AlO_{4-5} de la forme haute température de la muscovite (figure 26 b)), et un phénomène similaire a déjà été observé avec la kaolinite. La combinaison du processus d'orientation due au procédé et à la recristallisation orientée conduit à la formation d'un matériau à microstructure organisée [38].

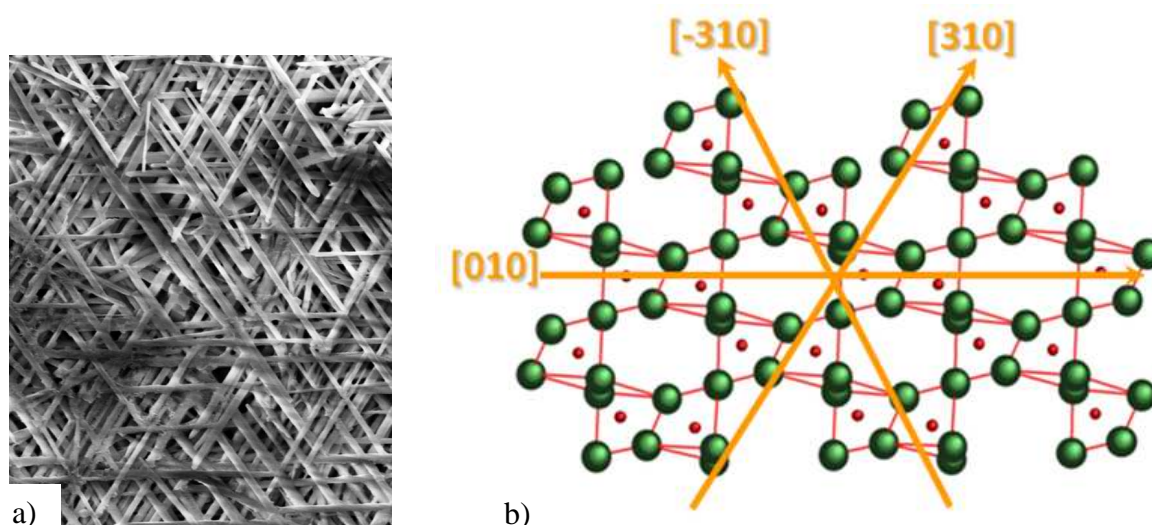


Figure 26 : a) Aiguilles de mullite orientées; b) muscovite: feuillet octaédrique AlO_5 composé d'alignements de Al et Si dans les directions $\{010\}$, $\{-310\}$ et $\{310\}$ [38]

Les variations particulières des courbes dilatométriques pendant la phase de frittage au-dessus de la température correspondant à la vitesse de densification maximale (1200-1400°C) et aussi pendant le palier à 1400°C sont liées à la spécificité du processus de frittage des céramiques silicatées. A haute température, le matériau possède à la fois un comportement visco-plastique et un taux de densification important, qui est souvent accompagné d'une grande déformation. En général, la vitesse de déformation macroscopique est la somme de quatre termes représentés par l'équation 22 :

$$\dot{\epsilon}_m = \dot{\epsilon}_e + \dot{\epsilon}_{th} + \dot{\epsilon}_s + \dot{\epsilon}_c \quad (22)$$

où $\dot{\epsilon}_e$ et $\dot{\epsilon}_{th}$ sont des parties réversibles dues à l'élasticité et à la dilation thermique. $\dot{\epsilon}_s$ et $\dot{\epsilon}_c$ résultant de la déformation irréversible due au frittage et au comportement visco-plastique.

Dans les étapes successives des courbes dilatométriques (figure 20), le rôle prépondérant des réactions réversibles et irréversibles y est montré. De la température ambiante jusqu'à 1080°C, le comportement élastique prédomine (équation 22). Cette étape est suivie par une densification rapide et irréversible du matériau encore poreux entre 1080 et 1210°C (figure 22 a)), sous le contrôle prépondérant de mécanismes de frittage. Au-dessus de 1210°C, la diminution constante du taux de densification résulte de la compétition entre les mécanismes de frittage et la croissance des cristaux de mullite [39]. La densité du matériau augmente jusqu'à la densité maximale (93 %) (figure 22 b)). Au cours du palier à 1400°C, une densification lente mais continue se produit dans la direction z , alors qu'une légère augmentation de la taille est observée dans les directions x et y (figure 20). Dans ce cas, les mécanismes en compétition se produisent dans le plan préférentiel à la croissance de la mullite.

A 1400°C, le comportement du matériau lamellaire s'apparente à celui de composites lamellaires céramiques-couches de verre [40]. Il en résulte que des couches au comportement visqueux sont alternées entre des couches de matériaux élastiques. Le taux de déformation observé expérimentalement $\dot{\epsilon}_{exp}$ qui est dans le plan d'une couche est relié à la contrainte appliquée σ par :

$$\dot{\epsilon}_{exp} = \dot{\epsilon}_{free} + \sigma \frac{1 - \nu}{E} \quad (23)$$

où $\dot{\epsilon}_{free}$ est la vitesse de déformation lors de la montée en température, ν le coefficient de poisson qui dépend du comportement des couches (viscoplastique ou élastique), E le module d'élasticité. L'application de l'équilibre des forces et des conditions aux limites entre les couches adjacentes constituées de matériaux visco-plastiques et élastiques [40] donne :

$$\dot{\epsilon}_{exp}^V = \dot{\epsilon}_{free}^V - \frac{2h^E}{h^V} \frac{\epsilon^E E^E}{1 - \nu^V} \frac{1 - \nu^V}{E^V} \quad (24)$$

Les exposants V et E sont associés respectivement aux couches viscoplastiques et élastiques, dont l'épaisseur est h^E et h^V . Les paramètres de l'équation 24 sont donnés dans le tableau 9 et la viscosité du matériau élastique est supposée similaire à celle de la porcelaine à 1400°C [41], qui est $E^V \approx 4.10^9$ Pa.s.

Matériau viscoplastique		Matériau élastique	
E^V	ν^V	E^E	ν^E
4×10^9 Pa.s	0,3	100 GPa	0,26

Tableau 9 : Paramètres correspondants aux couches visco-plastiques et élastiques, utilisés dans l'équation 22

Dans l'équation 24, le taux de dilatation linéaire mesuré pendant le palier à 1400°C est $\dot{\epsilon}_{exp}^V = 5.10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (figure 20). Simultanément, l'expansion linéaire dû à la croissance de la mullite dans le plan (x, y) est $\epsilon^E = 1,95$ (figure 20). L'utilisation de l'équation 24 donne une valeur du rapport de $h^E/h^V = 2,6.10^{-2}$, ce qui est très faible par rapport à la proportion du volume de mullite obtenue à partir de la kaolinite ($\approx 50-60$ % volumique). Ceci met en évidence que la croissance de la mullite le long de l'axe c est principalement responsable de la dilatation dans les directions x et y. Dans le plan x-y, ce phénomène est accentué par la diffusion des cations aluminium présent dans les fibres, et contribue à la formation de caractéristiques microstructurales particulières.

V. CONCLUSION

La structure, la quantité, la taille et la morphologie des cristaux de mullite formés entre 1050°C et 1400°C ont été suivis par diffraction des rayons X et microscopie. La structure de la mullite évolue de façon continue entre les stœchiométries $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ (mullite 2/1 et mullite 3/2). La quantité de mullite formée augmente aussi de manière continue, de 8 % à environ 70 % à 1400°C. Les cristallites de mullite sont de morphologie aciculaire avec un allongement selon l'axe c. Une analyse Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X dans les trois directions de l'espace a permis de mettre en évidence l'orientation préférentielle des aiguilles de mullite dans la microstructure avec l'axe c orienté dans le plan des couches.

Les images MEB montrent l'existence d'une zone interfaciale entre la fibre et la matrice, dans laquelle des grands cristaux de mullite croissent radialement aux fibres et préférentiellement dans le plan des couches. Au-delà de la zone interfaciale fibre matrice, le matériau de matrice a une microstructure micro-composite contenant des petits cristaux aciculaires de mullite distribués préférentiellement de façon planaire dans une phase peu

organisée structurellement. Ce type d'organisation microstructurale est favorable à l'augmentation de la contrainte à la rupture et de la ténacité.

L'étude du frittage de matériaux multicouches de kaolin a été initialement caractérisée en utilisant les théories cinétiques de la littérature, montrant que les valeurs d'énergie d'activation de la recristallisation ne représentent pas réellement la contribution de la mullite sur la formation de la microstructure. Dans ce cas, l'énergie d'activation est une information isotrope relative à l'étape initiale de formation de mullite, mais ayant un rôle mineur dans la croissance anisotrope de la mullite à des temps et des températures plus élevés.

A partir des courbes de dilatométrie dans les trois directions de l'espace, l'énergie d'activation de la densification peut être calculée aux températures de la première grande densification, c'est à dire lorsque la compétition entre la densification et la croissance des cristaux ne se produit pas. Ce processus est vérifié lors du premier stade de densification entre 1050 et 1200°C, lorsque le taux de densification augmente continuellement. Les valeurs de l'énergie d'activation sont alors corrélées aux taux de densification et donnent des informations sur le processus de densification anisotrope. Cela confirme le rôle limité de la croissance de la mullite dans la densification pendant la première étape de densification. De façon générale, la densification dans la direction z est plus forte en raison des interactions préférentielles entre les faces des phyllosilicates.

Pour des températures au-dessus du maximum de densification, les mécanismes concurrentiels de densification et de croissance de la mullite contrôlent la densification anisotrope. La microstructure de type multicouche est favorable à une croissance de la mullite préférentiellement dans le plan des couches (directions x et y), et ceci est accentué par la diffusion de l'alumine à partir des fibres. L'accentuation de la croissance de la mullite induit la réduction du taux de densification à haute température, favorisant l'augmentation du volume du matériau de matrice en raison de son comportement viscoplastique.

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bernache-Assolant D., Les mécanismes de densification en phase solide, in chimie-physique du frittage, *Hermès-Paris*, 1993, 168-222
- [2] Missiaen J. M., Solid-state spreading and sintering of multiphase materials, *Materials Science and Engineering A*, 2008, vol 475, 2-11

- [3] Ban T., Okada K., Structure refinement of mullite by Rietveld method and a new method for estimation of chemical composition, *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, **vol 75**, n°1, 227–230
- [4] Cameron W. E., Composition and cell dimensions of mullite, *Ceramic Bulletin*, 1977, **vol 56**, n°11, 1003-1011
- [5] Gualtieri A. F., Mazzucato E., Venturelli P., Viani A., Zannini P., Petras L., Determination of nickel (II) oxide in ceramic pigments by in-situ diffraction quantitative analysis, *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **vol 82**, n°9, 2566-2568
- [6] Williamson G. K., Hall W. H., X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica*, 1953, **vol 1**, 22-31
- [7] Schneider H., Eberhard E., Thermal expansion of mullite, *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, **vol 73**, n°7, 2073-2076
- [8] Krüger P., On the relation between non-isothermal and isothermal Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami crystallization kinetics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1993, **vol 54**, n°11, 1549-1555
- [9] Redfern S. A. T., The kinetics of déshydroxylation of kaolinite, *Clay Minerals*, 1987, **vol 22**, 447-456
- [10] Campos A. L., Silva N. T., Melo F. C. L., Oliveira, M. A. S., Thim G. P., Crystallization kinetics of orthorhombic mullite from diphasic gels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, **vol 304**, n°1-3, 19–24
- [11] Romero M., Martin-Marquez J., Rincon J. Ma., Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **vol 26**, n°9, 1647–1652
- [12] Seval Koç, Nil Toplan, Kenan Yildiz, Özkan Toplan H., Effects of mechanical activation on the non-isothermal kinetics of mullite formation from kaolinite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, **vol 103**, n°3, 791–796
- [13] Castelein O., Guinebretière R., Blanchart P., Shape, size and composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin, *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **vol 21**, n°13, 2369-2376

- [14] Pérez-Maqueda L. A., Criado J. M., Real C., Kinetics of the initial stage of sintering from shrinkage data: simultaneous determination of activation energy and kinetic model from a single nonisothermal experiment, *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **vol 85**, n°4, 763-768
- [15] German R. M., Sintering theory and practice, *Wiley-Interscience*, 1996
- [16] German R. M., Powder metallurgy and particulate materials processing, *Metal Powder Industries Federation*, 2005
- [17] Ristic M. M., Milosevic S. D., Frenkel's theory of sintering, *Science of sintering*, 2006, **vol 38**, 7-11
- [18] Rahaman M. N., Ceramic processing and sintering, *CRC Press*, 2003
- [19] Mohamed M. A., Galwey A. K., Halawy S. A., Kinetic and thermodynamic studies of the nonisothermal decomposition of anhydrous copper(II) formate in different gas atmospheres, *Thermochimica Acta*, 2004, **vol 411**, n°1, 13-20
- [20] Gotor F., Criado J. Malek J., Koga N., Kinetic analysis of solid-state reactions: the universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments, *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, **vol 104**, n°46, 10777-10782
- [21] Ortega A., Pérez-Maqueda L., Criado J., A new point of view on the evaluation of the temperature integral, *Thermochimica Acta*, 1996, **vol 282-283**, 29-34
- [22] Frade F., Crystallization with variable temperature: corrections for the activation energy, *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **vol 81**, n°10, 2654-2660
- [23] Woolfrey J. L., Bannister M. J., Nonisothermal techniques for studying initial-stage sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, 1972, **vol 55**, n°8, 390-394
- [24] Brown E., Handbook of thermal analysis and calorimetry, *Elsevier*, Amsterdam, 1998
- [25] Prodanovic D., Zivkovic Z. B., Radosavljevic S., Kinetics of the déshydroxylation and mullitization processes of the halloysite from the Farbani Potok locality Serbia, *Applied Clay Science*, 1997, **vol 12**, 267-274

- [26] Mazzucato E., Artioli G., Gualtieri A., High temperature déshydroxylation of muscovite-2M1: a kinetic study by in situ XRPD, *Physics and Chemistry of Minerals*, 1999, **vol 26**, 375-381
- [27] Gualtieri A., Bellotto M., Artioli G., Clark S. M., Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: Kaolinite déshydroxylation, *Physics and Chemistry of Minerals*, 1995, **vol 22**, 207-214
- [28] Gualtieri A., Bellotto M., Artioli G., Clark S. M., Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II: Mullite formation, *Physics and Chemistry of Minerals*, 1995, **vol 22**, 215-222
- [29] Marinoni M., Pagani A., Adamo I., Diella V., Pavese A., Francescon F., Kinetic study of mullite growth in sanitary-ware production by in situ HT-XRPD. The influence of the filler/flux ratio, *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **vol 31**, n°3, 273–280
- [30] Traoré K., Gridi-Bennadji F., Blanchart P., Significance of kinetic theories on the recrystallization of kaolinite, *Thermochimica Acta*, 2006, **vol 451**, 99–104
- [31] Gridi-Bennadji F., Beneu B., Laval J. P., Blanchart P., Structural transformations of muscovite at high-temperature by X-ray and neutron diffraction, *Applied Clay Science*, 2008, **vol 38**, n°3-4, 259-267
- [32] Yuruyen Suha, Toplan H. Ozkan, The sintering kinetics of porcelain bodies made from waste glass and fly ash, *Ceramics International*, 2009, **vol 35**, n°6, 2427–2433
- [33] Salema A., Jazayeri S. H., Rastelli E., Timellini G., Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite, *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, **vol 209**, n°3, 1240–1246
- [34] Carty W. M., Senapati U., Porcelain: Raw materials-processing-phase evolution and mechanical behavior, *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **vol 81**, n°1, 3-20
- [35] Comer J. J., Electron microscopy studies of mullite development in fired kaolinites, *Journal of the American Ceramic Society*, 1960, **vol 43**, 378-84
- [36] Deniel, S., Tessier-Doyen, N., Dublanche-Tixier, C., Chateigner, D., Blanchart, P., Processing and characterization of textured mullite ceramics from phyllosilicates, *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **vol 30**, n°12, 2427-2434

[37] Nagy K. L., Cygan R. T., Hanchar J. M., Sturchio N. C., Gibbsite growth kinetics on gibbsite, kaolinite, and muscovite substrates: atomic force microscopy evidence for epitaxy and an assessment of reactive surface area, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, **vol 63**, n°16, 2337-2351

[38] Gridi-Bennadji F., Chateigner D., Di-Vita G., Blanchart P., Mechanical properties of textured ceramics from muscovite-kaolinite alternate layers, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **vol 29**, n°11, 2177-2184

[39] De Noni A., Hotza D., Soler, V. C., Sanchez V. E, Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing, *Materials Science and Engineering A*, 2010, **vol 527**, n°7-8, 1730-1735

[40] Ollagnier J. B., Green D. J., Guillon O., Rödel J., Constrained sintering of a glass ceramic composite: II. Symmetric laminate, *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **vol 92**, n°12, 2900–2906

[41] Sarbandi B., Besson J., Boussuge M., Ryckelynck D., Anisotropic constitutive model and FE simulation of the sintering process of slip cast traditional porcelain, *AIP Conference Proceedings*, 2011, **vol 1252**, 689-696

CHAPITRE IV

Propriétés mécaniques en relation avec la microstructure

I. DEPENDANCE DES PROPRIETES MECANQUES VIS-A-VIS DE LA POROSITE.....	134
1. Introduction	134
2. Modèles basés sur une approche micromécanique	135
3. Modèles basés sur une approche microstructurale	135
4. Modèles empiriques	135
a. Modèle de Duckworth/Modèle d'aire solide minimale	136
b. Modèle de Dutta/Modèle de Wagh	137
II. PROPRIETES D'ELASTICITE EN RELATION AVEC LA MICROSTRUCTURE...	138
1. Propriétés d'élasticité de chaque constituant du composite	138
2. Module d'Young macroscopique des matériaux en relation avec l'anisotropie	142
a. Résultats expérimentaux	142
b. Comparaison des valeurs expérimentales du module d'Young avec les modèles analytiques	147
III. PROPRIETES DE RUPTURE EN RELATION AVEC LA MICROSTRUCTURE	152
1. Contrainte à la rupture	152
a. Résultats expérimentaux	152
b. Comparaison avec les modèles analytiques	157
2. Ténacité	159
a. Comparaison ténacité Vickers et ténacité SENB	159
b. Discussion concernant la surestimation des valeurs obtenues par la méthode SENB.....	161
c. Anisotropie de ténacité	165
3. Discussion de la ténacité et comportement de courbe R	167
IV. CONCLUSION	175
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	175

L'objectif de ce chapitre est double. Dans un premier temps, il s'agira de caractériser l'effet de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux élaborés et ainsi de vérifier l'adéquation entre les résultats expérimentaux et quelques modèles analytiques reliant les propriétés à la porosité. Dans un second temps, les propriétés de rupture de ces composites seront alors caractérisées et mises en relation avec l'anisotropie de la microstructure.

I. DEPENDANCE DES PROPRIETES MECANQUES VIS-A-VIS DE LA POROSITE

1. Introduction

La porosité est un facteur microstructural qui influence significativement les propriétés du matériau final. De façon générale, elles sont d'autant plus affectées que la proportion de pores est élevée. La connaissance de relations entre les propriétés mécaniques et la porosité permet une meilleure compréhension du comportement des céramiques. Ces propriétés peuvent être classées en trois catégories :

- Les propriétés indépendantes de la porosité telles que le coefficient d'expansion thermique ;
- les propriétés qui dépendent uniquement de la quantité de porosité contenue dans le matériau (exemples : masse volumique, chaleur spécifique). Ces propriétés peuvent généralement être évaluées par une loi de mélanges des propriétés de la phase solide et de la phase poreuse ;
- les propriétés ayant une dépendance vis-à-vis de la quantité de la porosité, mais aussi d'autres caractéristiques de la porosité telle que la taille, la morphologie... (exemples : propriétés mécaniques, électriques, thermiques).

Pour évaluer l'impact de la porosité sur les propriétés mécaniques, trois approches ont été identifiées. La première est une approche phénoménologique utilisée par des expérimentateurs recherchant à établir une relation analytique entre les résultats expérimentaux. Les modèles les plus couramment proposés correspondent à des équations empiriques linéaires, de type puissance ou exponentielles. Ces modèles font intervenir un ou plusieurs paramètres, en plus de la fraction de porosité et de la valeur des propriétés du matériau sans pores. La seconde approche consiste à utiliser des relations plus complexes prenant en compte les caractéristiques de la porosité comme l'orientation, la forme des pores... Ces modèles se classent en deux familles : (i) les modèles micromécaniques et (ii) les modèles basés sur une description microstructurale.

Enfin, la simulation numérique par éléments finis d'architectures bi ou tridimensionnelles obtenues par microtomographie par exemple constitue également une approche intéressante.

2. Modèles basés sur une approche micromécanique

Ces modèles sont basés sur la résolution des lois de la mécanique linéaire de la rupture. De nombreux modèles ont été développés pour le cas de matériaux biphasés constitués d'inclusions (seconde phase) dispersées de façon homogène dans une matrice. Par la suite, ils ont été étendus à la porosité en faisant tendre les propriétés de la seconde phase vers zéro. Au départ, ces modèles prenaient en considération des pores sphériques. Par la suite, ils ont évolué vers le cas de pores de forme sphéroïdale plus ou moins complexe.

Plusieurs types de modèles peuvent être cités comme par exemple le modèle de Hashin et Shtrikman [1] qui donne un encadrement des propriétés élastiques avec une borne inférieure et supérieure. On peut aussi citer des modèles intégrant quelques caractéristiques microstructurales un peu plus complexes tels que le modèle de Rossi [2], le modèle sphéroïdal de Boccaccini [3].

Ces modèles sont souvent valables pour de la porosité fermée, car ils ne prennent généralement pas en compte les effets d'interaction éventuelle entre les pores.

3. Modèles basés sur une approche microstructurale

Les modèles micromécaniques considèrent que la diminution des propriétés mécaniques est due principalement à la concentration de contrainte induite par les pores. Une autre approche purement microstructurale a été développée en supposant la diminution des propriétés due à la réduction de l'aire solide qui transmet les contraintes.

Pour en citer quelques un, le modèle de Jernot [4], le modèle de Wang [5] ou bien le modèle de l'air solide minimale proposé par Rice [6,7].

4. Modèles empiriques

Les modèles empiriques ont été développés à partir d'une approche expérimentale purement phénoménologique. Ce sont souvent des lois de type exponentielles, puissance, linéaire. Les deux modèles principalement utilisés au cours de cette étude sont de forme exponentiel et puissance.

a. Modèle de Duckworth/Modèle d'aire solide minimale

Duckworth a proposé une relation empirique de type exponentielle pour prédire l'évolution du module d'Young. Repris plus tard par Rice [6,7] dans le cadre de l'aire solide minimale. Ce modèle est basé sur une coupe géométrique pertinente. Il peut prendre en compte une microstructure poreuse complexe en appliquant une loi de mélange à partir de structures poreuses idéales et simples. Il suppose donc que la diminution des propriétés avec la porosité est due principalement à la réduction de l'aire solide qui transmet le "flux" (contrainte, flux de chaleur...). Ce modèle généralisé est applicable à de nombreuses propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte à la rupture, ténacité) car il prévoit que les propriétés mécaniques sont proportionnelles à l'aire solide minimale. Dans son étude, Rice a modélisé l'évolution de l'aire solide minimale en fonction de la porosité pour de nombreuses structures poreuses (figure 1). Cette représentation semi-logarithmique du rapport de l'aire solide minimale sur l'aire géométrique (A/A_0) en fonction de la porosité P donne comme information une décroissance linéaire pour des faibles taux de porosité puis une chute brutale jusqu'à la valeur de zéro lorsque la valeur de la porosité atteint une valeur limite critique P_c (limite de percolation de la phase solide). La pente de la partie linéaire est caractéristique de la structure de la porosité (forme, répartition) et du procédé de mise en forme. Elle est représentée par le facteur pré-exponentiel b dans la relation 1 :

$$A = A_0 e^{-bP} \quad (1)$$

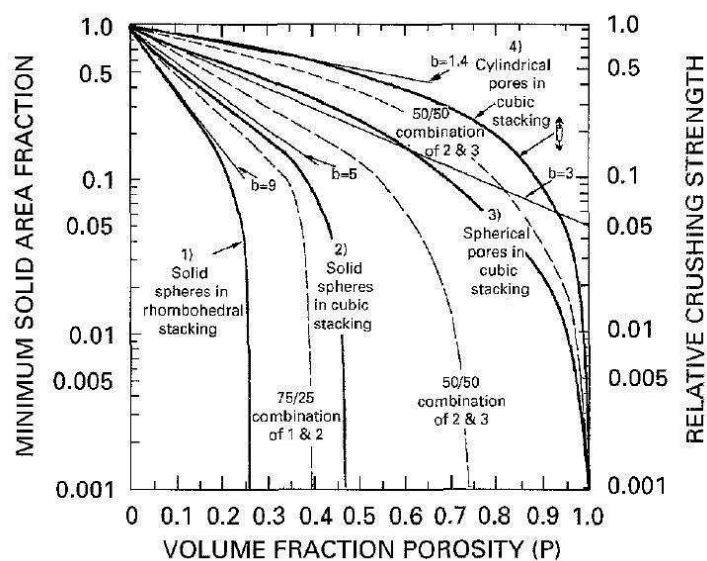


Figure 1 : Aire solide minimale en fonction du taux de porosité pour différentes géométries de pores [6]

L'avantage de ce modèle est qu'il peut décrire l'évolution des propriétés sur une large gamme de porosité (0 à P_c) et qu'il permet de décrire l'évolution de microstructures poreuses complexes.

Le module d'élasticité est alors déterminé par l'équation 2 :

$$E_P = E_0 e^{-b_E P} \quad (2)$$

où E_P est le module d'Young du matériau, E_0 le module d'Young du matériau sans porosité, P la porosité et b_E un facteur d'ajustement. Cette formule est valable pour le domaine de porosité : $0 \leq P \leq 1/2$ à $1/3 P_c$

La contrainte à rupture peut aussi être décrite par la relation 3 du même type :

$$\sigma_P = \sigma_0 e^{-b_\sigma P} \quad (3)$$

où σ_P est la contrainte à rupture du matériau, σ_0 la contrainte à rupture du matériau sans porosité, P la porosité et b_σ un facteur d'ajustement.

Pour de faibles teneurs en porosité, l'énergie de rupture et la ténacité du matériau peuvent être également déduites des relations exponentielles (équations 4 et 5) :

$$K_{IC-P} = K_{IC-0} e^{-b_{KIC} P} \quad (4)$$

$$G_{IC-P} = G_{IC-0} e^{-b_{GIC} P} \quad (5)$$

où K_{IC-P} et G_{IC-P} sont la ténacité et l'énergie de rupture du matériau, K_{IC-0} et G_{IC-0} sont la ténacité et l'énergie de rupture du matériau sans porosité, P la porosité et b_{KIC} et b_{GIC} un facteur d'ajustement.

b. Modèle de Dutta/Modèle de Wagh

Dutta a proposé une relation empirique de type puissance pour prédire l'évolution du module d'Young. Wagh [8] reprend cette relation dans le cadre de son modèle décrivant la microstructure du matériau céramique par un empilement de cylindres de diamètres et de longueurs variables. Ces cylindres représentent le matériau céramique alors que les pores correspondent aux interstices entre les cylindres. Une relation de type puissance décrit alors l'évolution du module d'Young avec la porosité (équation 6) :

$$E_P = E_0 (1 - P)^{m_E} \quad (6)$$

où E_P est le module d'Young du matériau, E_0 le module d'Young du matériau sans porosité, P la porosité et m_E un facteur d'ajustement. La valeur du facteur m_E est normalement proche de 2 pour des matériaux fabriqués par frittage naturel et peut être supérieure en cas de présence d'ajouts de frittage.

Wagh a ensuite étendu le modèle pour estimer la contrainte à la rupture (7) :

$$\sigma_P = \sigma_0(1 - P)^{m_\sigma} \quad \text{avec} \quad m_\sigma = m_E + 0,5 \quad (7)$$

où σ_P est la contrainte à rupture du matériau, σ_0 la contrainte à rupture du matériau sans porosité, P la porosité.

Le modèle a été généralisé aux propriétés de rupture (ténacité et énergie de rupture) (équations 8 et 9). Les puissances de ces deux relations sont reliées à celle de la relation du module d'Young :

$$K_{IC-P} = K_{IC-0}(1 - P)^{m_{K_{IC}}} \quad \text{avec} \quad m_{K_{IC}} = m_E + 0,5 \quad (8)$$

$$G_{IC-P} = G_{IC-0}(1 - P)^{m_{G_{IC}}} \quad \text{avec} \quad m_{G_{IC}} = m_E + 1 \quad (9)$$

où K_{IC-P} et G_{IC-P} sont la ténacité et l'énergie de rupture du matériau, K_{IC-0} et G_{IC-0} sont la ténacité et l'énergie de rupture du matériau sans porosité, P la porosité.

Il faut noter que ce modèle permet de relier les différentes propriétés de rupture à la porosité et qu'avec la connaissance du facteur de la loi de puissance du module d'Young cela permet d'obtenir ceux pour les autres propriétés. Néanmoins, cette approche reste fortement empirique.

II. PROPRIETES D'ELASTICITE EN RELATION AVEC LA MICROSTRUCTURE

1. Propriétés d'élasticité de chaque constituant du composite

Les propriétés d'élasticité de chaque constituant du composite ont été déterminées par la technique de nanoindentation avec une profondeur de pénétration de 2000 nm correspondant à une charge maximale d'environ 0,7 N. La figure 2 propose un exemple de courbe de nanoindentation (environ une dizaine d'empreintes) représentant l'évolution du module d'Young en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Pour des faibles profondeurs (inférieure à 200 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. En effet, du fait de l'hétérogénéité du matériau, la dispersion pour de faibles profondeurs résulte de différents paramètres tels que :

- l'orientation des aiguilles de mullite ayant des propriétés individuelles anisotropes ;
- des zones plus ou moins riches en mullite par rapport à la phase vitreuse qui ont toute deux des modules d'Young différents ;
- des différences au niveau local de la taille et de la quantité de la porosité.

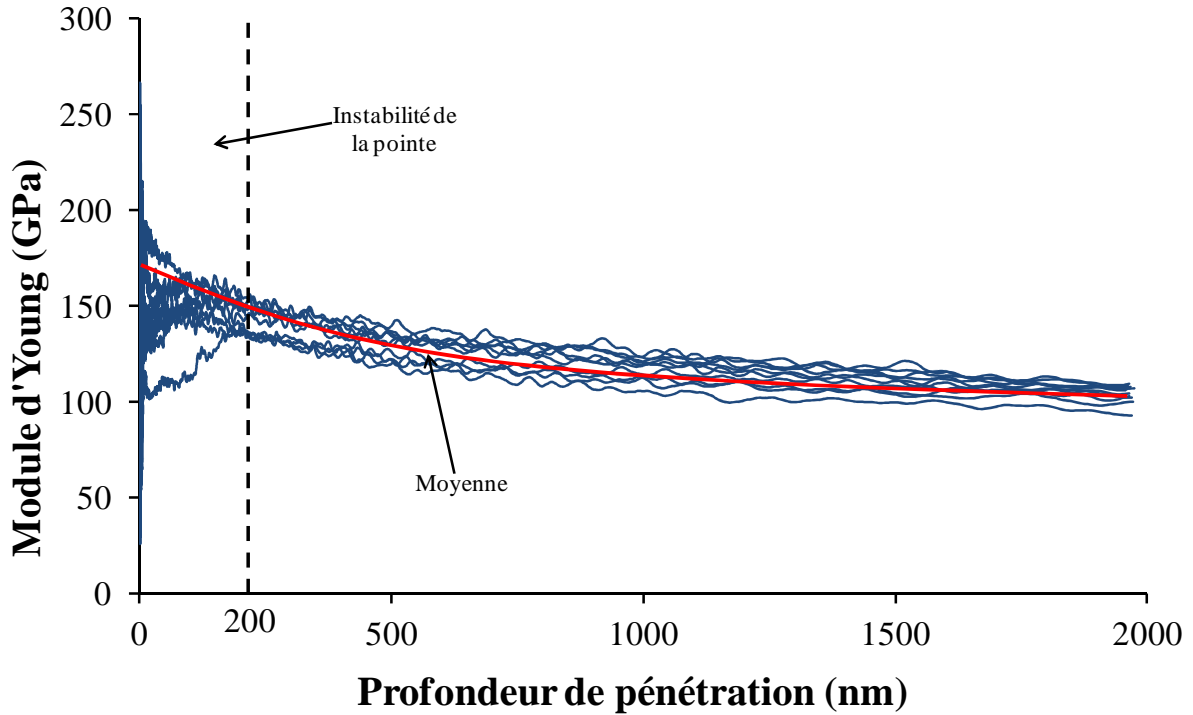


Figure 2 : Evolution du module d'Young en fonction de la profondeur de pénétration de la matrice par nanoindentation

Afin que la valeur moyenne des mesures soit la plus représentative possible, 20 à 30 essais ont été considérés. La figure 2 montre que la valeur moyenne du module d'Young décroît en fonction de la profondeur de pénétration. Cette décroissance peut être expliquée par l'effet ISE (Indentation Size Effect) qui se manifeste comme une résistance à la déformation plastique et par conséquent à une augmentation de la résistance du matériau au fur et à mesure de l'essai ; ou bien à l'affaissement de la surface. La valeur du module est donc calculée sur l'intervalle le plus stable c'est-à-dire entre 750 et 1750 nm.

Le tableau 1 montre les valeurs expérimentales du module d'Young de chaque constituant du composite :

	Matrice	Fibres ALBF1	Fibre Nextel720
Module d'Young (GPa)	$120,7 \pm 13$	$167,5 \pm 9$	$182,3 \pm 11$

Tableau 1 : Module d'Young de chaque constituant

Les fibres ALBF1 semblent être de moins bonne rigidité que les fibres Nextel720. En effet, les fibres ALBF1 contiennent en majeure partie de l'alumine alors que les autres fibres contiennent 75 % d'alumine et 25 % de mullite (données fabricant). Or le module d'Young de l'alumine (≈ 390 GPa) est plus élevé que celui de la mullite (≈ 220 GPa), ce qui laisse penser que les fibres constituées essentiellement d'alumine doivent contenir beaucoup plus de porosité diminuant ainsi son module.

La mesure du module d'Young des fibres a été mesurée seulement dans une direction, car préalablement une analyse Rietveld a été réalisée (figure 3). Pour obtenir les diagrammes RX, les fibres ont préalablement été orienté dans une direction pour montrer, une possible orientation des cristaux qui composent la fibre.

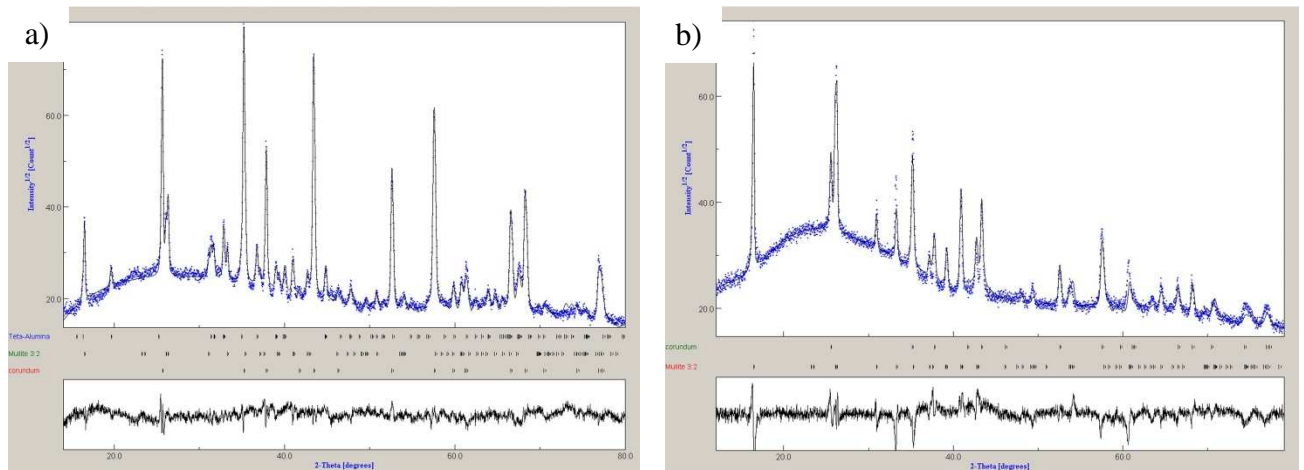


Figure 3 : Analyse Rietveld a) fibres d'alumine, b) fibres de mullite

L'analyse Rietveld montre que la fibre Nextel720 (mullite) est constituée d'un empilement de nano cristaux de mullite 3/2 (60 %) et d'alumine de transition Thêta (40 %). Pour la fibre ALBF1 (alumine), elle est constituée de mullite 3/2 (19 %), d'alumine Gamma (28 %) et d'alumine Thêta (53 %). Après traitement thermique, ces alumines de transition se transformeront en alumine Alpha. Aucune orientation des cristaux qui constituent la fibre n'a été constatée. Par conséquent le module d'Young est le même dans les deux directions de la fibre.

La matrice est constituée de mullite et d'une phase amorphe peu organisée structuralement. Pour la phase amorphe, le module peut être compris entre 50 et 90 GPa [9]. Cette tranche peut être expliquée par le fait que les propriétés d'élasticité peuvent varier en fonction des pourcentages d'oxydes présents dans cette phase.

En ce qui concerne la mullite (figure 4), les valeurs de composantes d'élasticité d'un monocristal de mullite diffèrent selon les axes a , b et c [10].

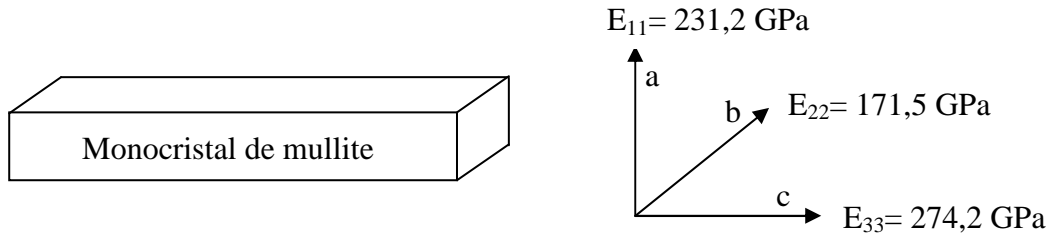


Figure 4 : Représentation schématique des composantes élastiques d'un monocristal de mullite

On s'aperçoit que la composante suivant l'axe b est nettement plus faible que les composantes suivant les axes c et a . À partir des constantes élastiques de la mullite, le module d'Young homogénéisé de la mullite peut être estimé. Pour cela, il faut utiliser l'approximation de Hill [11] qui est une moyenne des valeurs calculées à partir des modèles de Voigt [12] et Reuss [13]. De ces deux modèles, les phases considérées sont en état de contrainte ou de déformation constante. Ces modèles permettent de donner un encadrement du comportement mécanique du matériau. Pour le modèle de Voigt (borne supérieure), la déformation est continue à travers le matériau et le module d'Young E_V est donné par l'équation 10 :

$$\begin{cases} 3A = C_{11} + C_{22} + C_{33} \\ 3B = C_{23} + C_{13} + C_{12} \\ 3C = C_{44} + C_{55} + C_{66} \end{cases} \quad \Downarrow$$

$$E_V = \frac{(A - B + 3C) \times (A + 2B)}{2A + 3B + C} \quad (10)$$

Pour le modèle de Reuss (borne inférieure), la contrainte est homogène dans les deux phases et le module d'Young E_R est donné par l'équation :

$$\begin{cases} 3A' = S_{11} + S_{22} + S_{33} \\ 3B' = S_{23} + S_{13} + S_{12} \\ 3C' = S_{44} + S_{55} + S_{66} \end{cases} \quad \Downarrow$$

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1}{5} (3A' + 2B' + C') \quad (11)$$

Les coefficients S_{ij} sont les coefficients de la matrice inverse de celle des constantes d'élasticité. A partir de ces données, la valeur du module d'Young est de 225,9 GPa.

2. Module d'Young macroscopique des matériaux en relation avec l'anisotropie

Les matériaux fabriqués présentent des microstructures hétérogènes par conséquent les propriétés d'élasticité seront susceptibles d'être anisotropes et ainsi de différer en fonction de la direction de mesure. Les mesures du module d'Young macroscopique ont été réalisées par une technique d'échographie ultrasonore en contact, dans deux directions pour des échantillons coulés et pressés ayant pour compositions (i) du kaolin ; (ii) du kaolin avec fibres à base d'alumine et (iii) du kaolin avec fibres à base de mullite. La proportion volumique de fibres ajoutées s'échelonne entre 1 et 5 %.

a. Résultats expérimentaux

Echantillons coulés

La figure 5 présente une comparaison de l'ajout de 3 % volumique de fibres d'alumine et de mullite sur le module d'Young mesuré parallèlement (E_{XY}) et perpendiculairement (E_Z) à la direction de coulage.

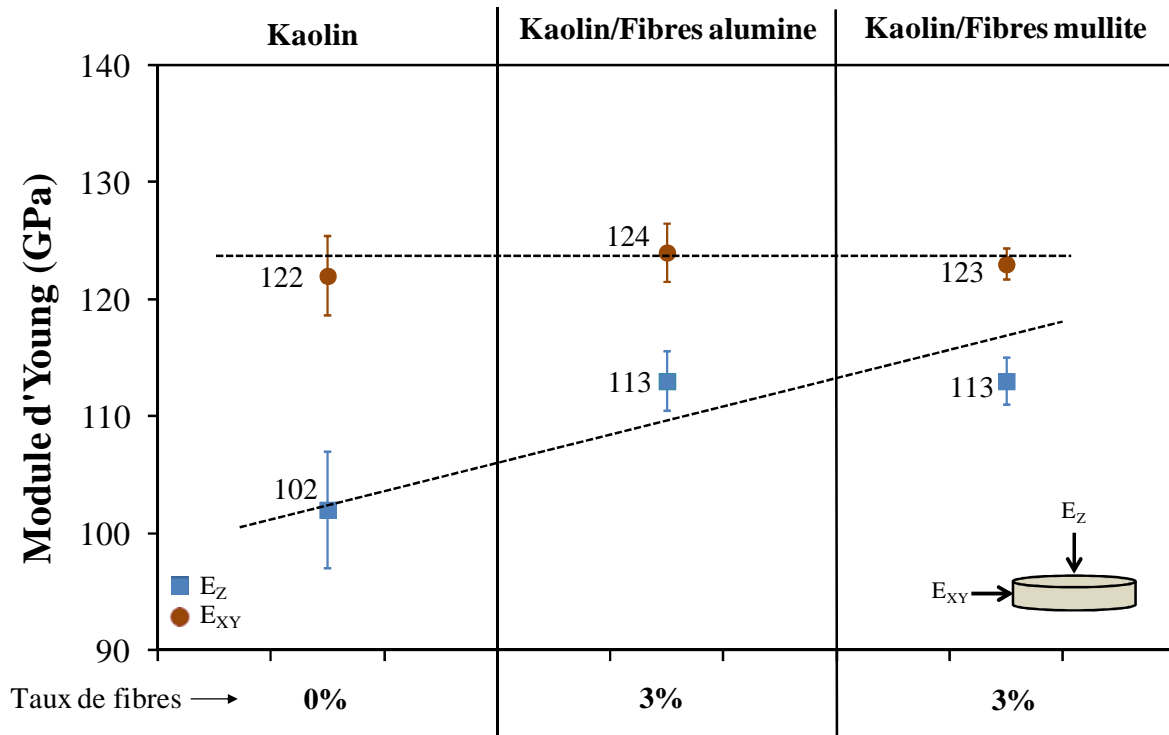


Figure 5 : Influence de l'ajout des fibres sur les valeurs du module mesurées par échographie ultrasonore en contact et en mode milieu infini (échantillons coulés)

D'après la figure 5, le matériau ne contenant que du kaolin présente une anisotropie de son module d'Young. En effet, dans la direction parallèle au coulage, le module est plus faible (107 GPa) que dans la direction perpendiculaire (122 GPa). Ceci confirme les résultats de l'étude structurale précédente (chapitre 3) concernant l'orientation de la mullite. L'axe c de la mullite se situe préférentiellement dans la direction parallèle au coulage alors que les axes a et b se trouvent dans la direction perpendiculaire. Le module d'Young de la mullite selon l'axe c est plus élevé (274 GPa) que selon l'axe a (231 GPa) et l'axe b (171 GPa), ce qui explique cet écart dans les deux directions.

Concernant l'ajout de fibres dans le matériau, le module d'Young dans la direction parallèle au coulage est pratiquement inchangé tandis que dans l'autre direction il évolue d'environ 10 % par rapport au matériau sans fibres. Cette différence est majoritairement attribuable à la microstructure très spécifique engendrée par l'ajout de fibres et non par le module de la fibre puisqu'elles sont ajoutées en très faible quantité. On a pu voir dans la description de la microstructure que de la mullite croissait perpendiculairement à la fibre. De ce fait, dans la direction perpendiculaire au coulage, de la mullite croît selon l'axe a mais aussi selon l'axe c , ce qui a pour conséquence d'élever légèrement le module d'Young dans cette direction.

Echantillons pressés

La figure 6 présente l'influence de l'ajout de 3 % volumique de fibres d'alumine et de mullite sur le module d'Young mesuré parallèlement (E_Z) et perpendiculairement (E_{XY}) à la direction de pressage.

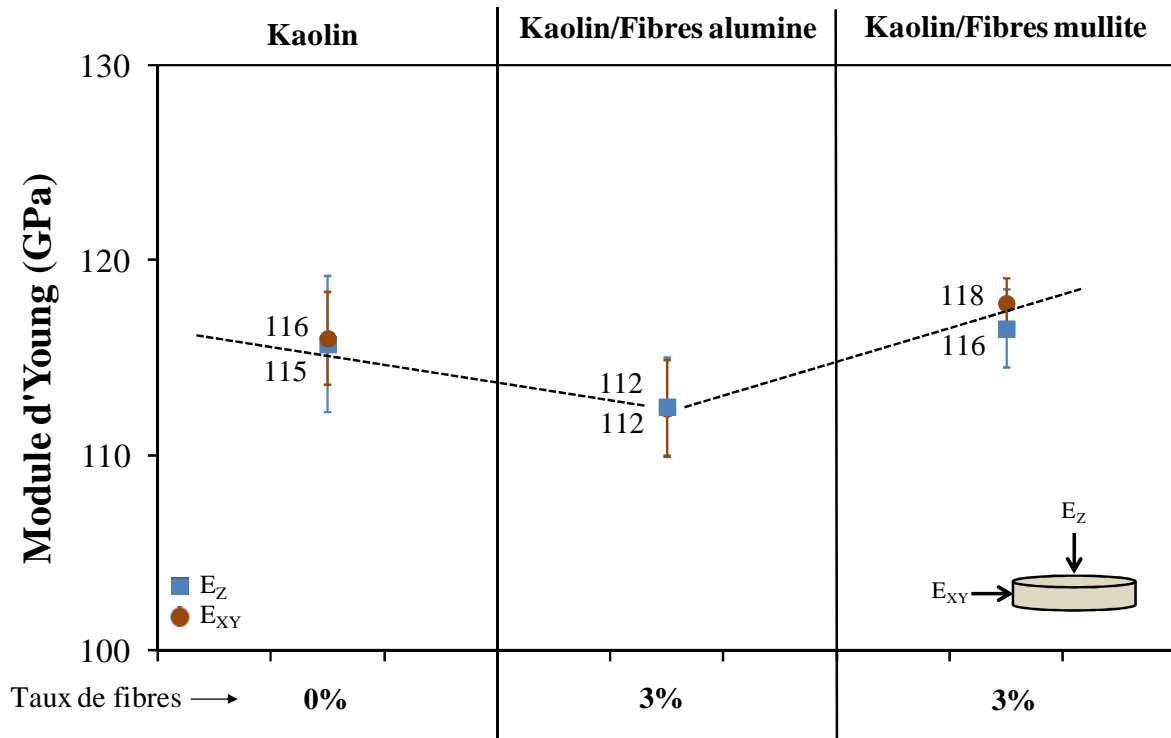


Figure 6 : Influence de l'ajout des fibres sur les valeurs du module mesurées par échographie ultrasonore en contact et en mode milieu infini (échantillons pressés)

La figure 6 montre que les matériaux pressés présentent la même valeur du module quelque soit la direction de mesure. Ce qui montre qu'avec ce procédé de mise en forme, les particules sont très peu orientées en comparaison de ce qui est obtenu avec le coulage en bande. Après frittage, il n'y a pas d'anisotropie de propriétés élastiques.

Influence du taux de fibres

La figure 7 présente l'influence du taux de fibres (1 %, 2 %, et 5 % volumique) sur le module d'Young mesuré parallèlement (E_{XY}) et perpendiculairement (E_Z) à la direction de coulage.

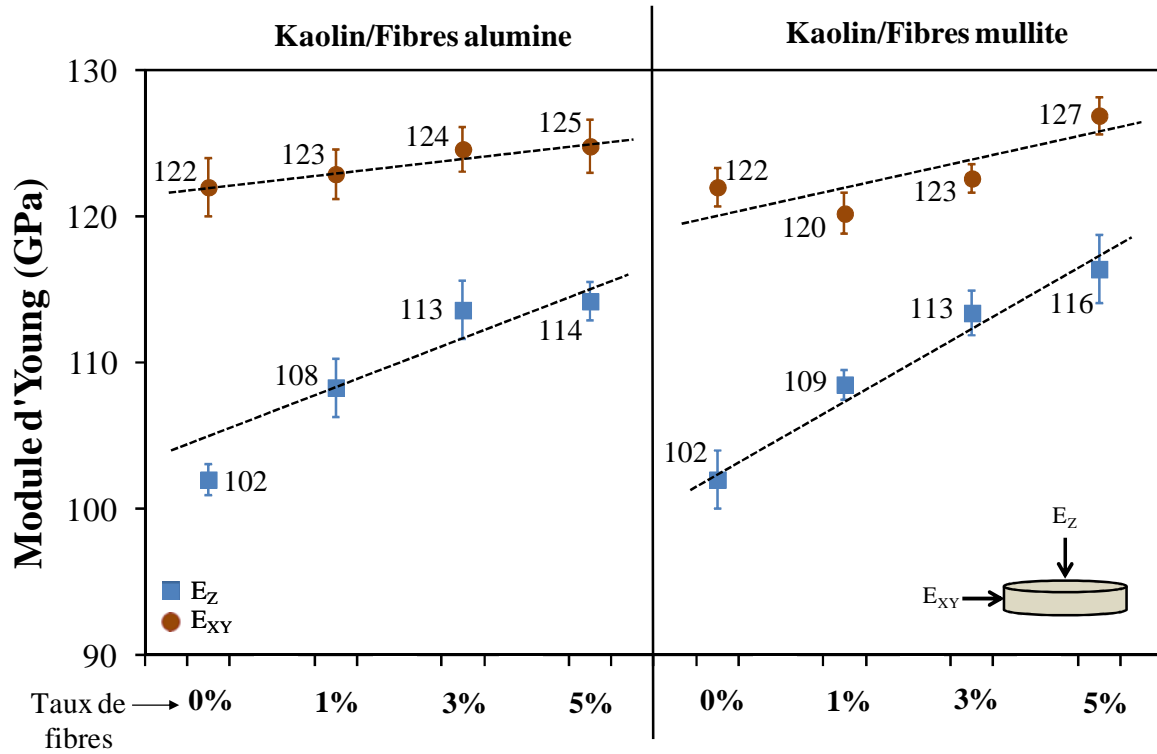


Figure 7 : Influence de la nature et de la quantité de fibres sur les valeurs du module d'Young mesurées par échographie ultrasonore en contact et en mode milieu infini (échantillons coulés)

D'après la figure 7, l'augmentation du taux de fibres dans le matériau entraîne une légère hausse du module d'Young. En effet, entre un matériau avec 1 % volumique de fibres et un matériau avec 5 % volumique de fibres, le module d'Young varie au maximum de 7 GPa. Cette petite hausse peut s'expliquer par l'ajout des fibres mais aussi par la variation du taux de porosité présent dans le matériau. Le tableau 2 montre le taux de porosité (essentiellement fermée) pour chaque échantillon coulés en fonction du taux de fibres.

Proportion volumique de fibres	Fibres à base d'alumine	Fibres à base de mullite
1 %	8 %	11 %
3 %	7 %	9 %
5 %	6 %	8 %

Tableau 2 : Taux de porosité des trois nuances de matériaux coulés présentant différentes teneurs en fibres

Pour les matériaux coulés, l'augmentation de la proportion de fibres de 1 à 5 % volumique conduit à une légère diminution du taux de porosité (environ 2 %) ce qui explique la légère augmentation des valeurs du module d'Young. De plus, la différence de propriété d'élasticité d'environ 10 % entre les deux directions de mesure est systématique.

La figure 8 présente l'influence du taux de fibres (1 %, 2 %, et 5 % volumique) sur le module d'Young mesuré parallèlement (E_Z) et perpendiculairement (E_{XY}) à la direction de pressage.

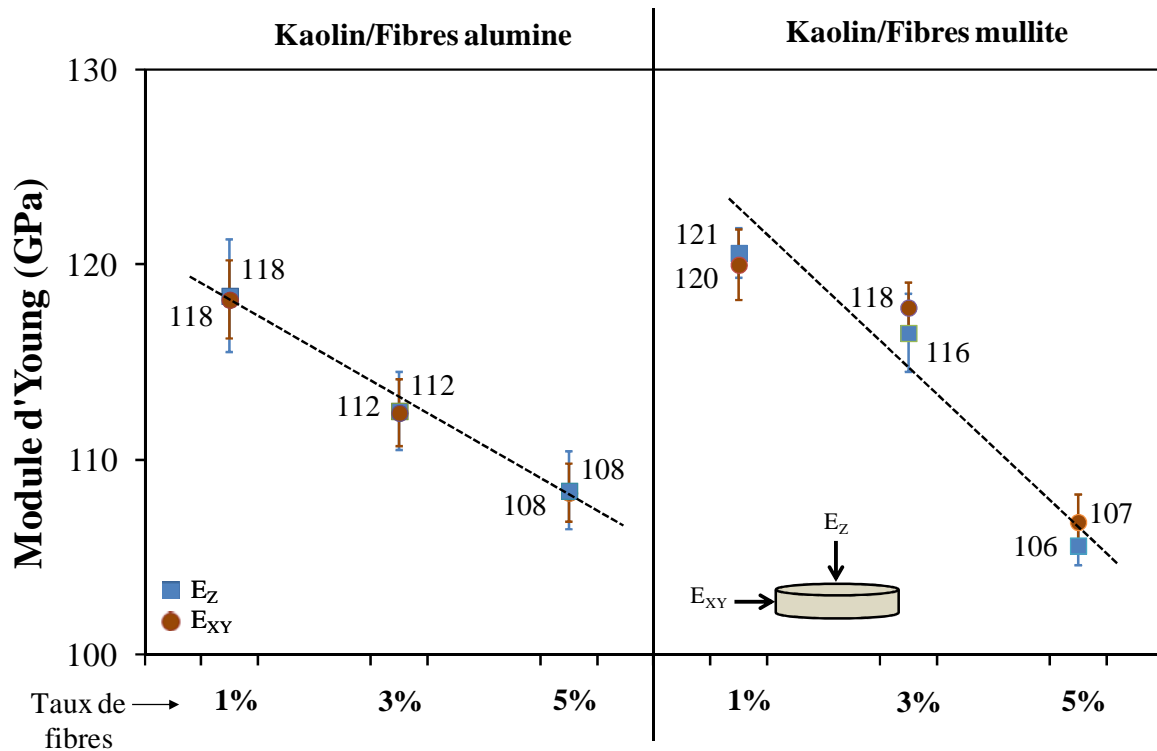


Figure 8 : Influence de la nature et de la quantité de fibres sur les valeurs du module d'Young mesurées par échographie ultrasonore en contact et en mode milieu infini (échantillons pressés)

Contrairement aux matériaux coulés, la figure 8 montre que les matériaux pressés présentent une diminution du module d'Young avec l'augmentation du taux de fibres, compte tenu du fait que plus la quantité de fibres incorporées est importante et plus le taux de porosité augmente (tableau 3).

Proportion volumique de fibres	Fibres à base d'alumine	Fibres à base de mullite
1 %	6 %	10 %
3 %	9 %	14 %
5 %	12 %	24 %

Tableau 3 : Taux de porosité des trois nuances de matériaux pressés présentant différents taux de fibres

Pour le matériau contenant des fibres d'alumine, une diminution de 10 GPa est observée lorsque la proportion de fibres passe de 1 à 5 % volumique tandis que pour le matériau avec des fibres de mullite, elle est plus conséquente (15 GPa).

La différence de taux de porosité (6 % pour le matériau avec des fibres d'alumine contre 14 % pour le matériau avec des fibres de mullite) peut sûrement s'expliquer à la fois par la qualité et la morphologie des fibres : celles à base de mullite (dédiées à des applications techniques) élaborées à l'aide d'un procédé par voie sol-gel semblent être de meilleure qualité (distribution en taille resserrée, peu de défauts et bien rectilignes sur toute leur longueur) que les fibres d'alumine utilisées plutôt pour l'isolation thermique d'équipement opérant en température (distribution en taille plus large, présence de micro-porosité, morphologie curviligne et non homogène d'une fibre à l'autre). Au cours du pressage en cru, des relaxations de contraintes plus intenses sont susceptibles d'apparaître au moment du relâchement de la pression de compaction pour les matériaux à base de fibres de mullite ce qui a pour conséquence la création de défauts interfaciaux. Les fibres d'alumine pourront en revanche mieux accommoder ces contraintes générées lors du procédé. D'un point de coulage en bande, les fibres de meilleure qualité auront tendance à mieux s'orienter dans la direction de coulage et induire moins de défauts à l'interface fibre/matrice.

b. Comparaison des valeurs expérimentales du module d'Young avec les modèles analytiques

Deux modèles analytiques simples (exponentiel et puissance) ont été utilisés pour corréler les résultats expérimentaux. Leur utilité réside dans le fait qu'ils permettent d'évaluer le module d'Young (E_0) du matériau s'il était exempt de porosité.

Echantillons coulés

Les résultats expérimentaux pour les matériaux coulés, reportés sur les figures 9 et 10, ont permis d'ajuster les différents paramètres des deux modèles utilisés.

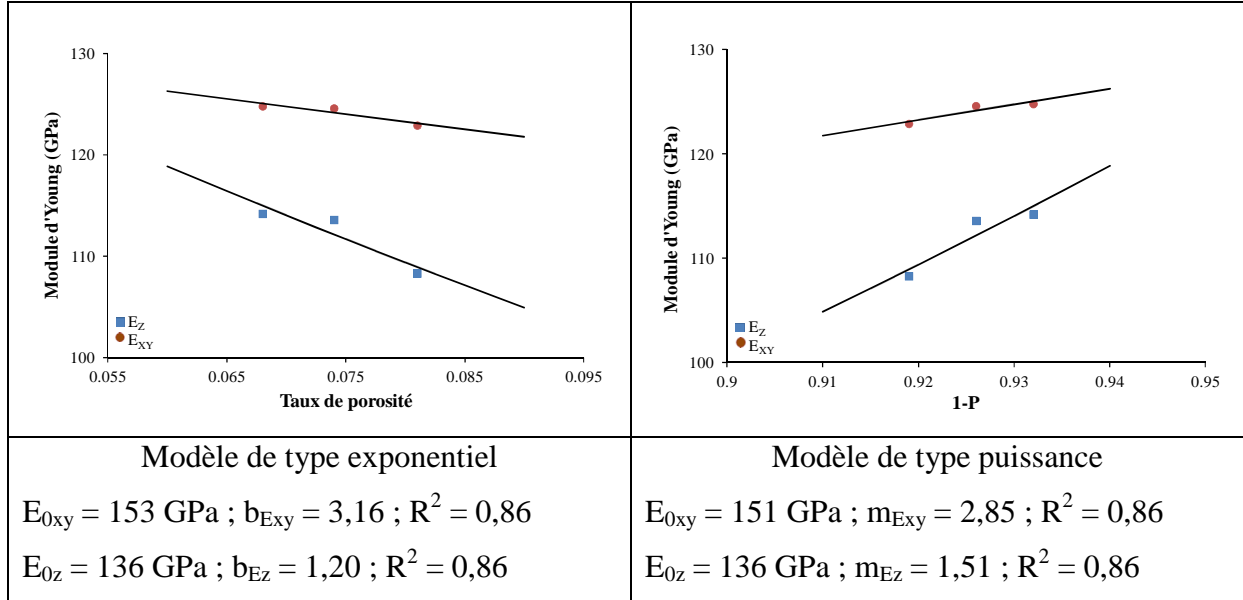


Figure 9 : Variation des valeurs du module d'Young en fonction du taux de porosité pour des matériaux coulés à base des fibres d'alumine

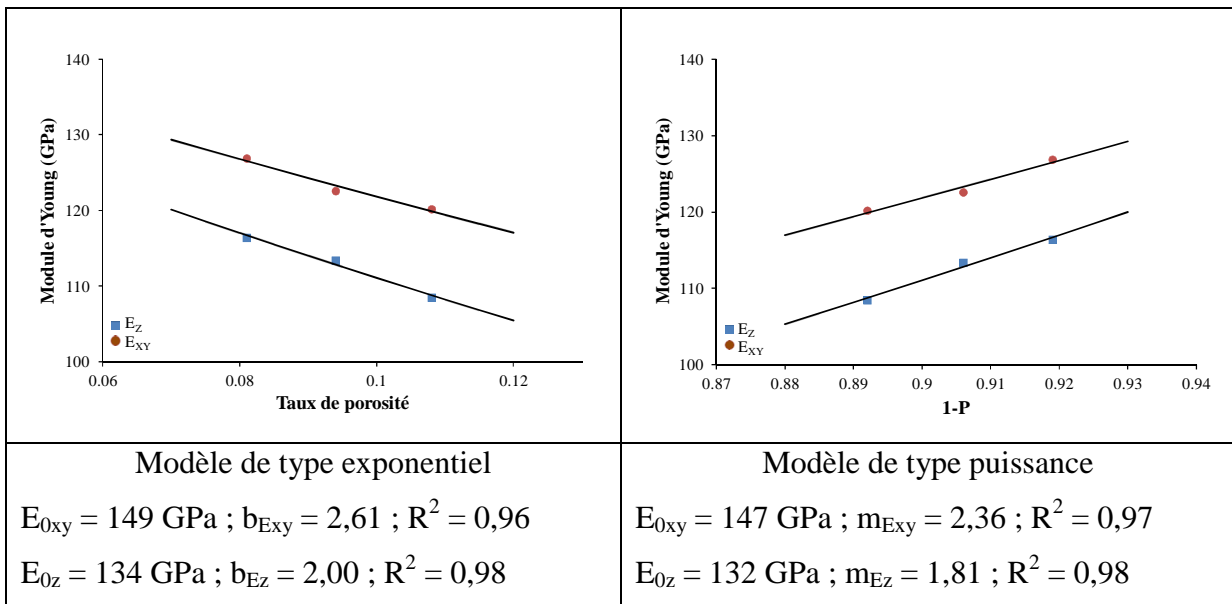


Figure 10 : Variation des valeurs du module d'Young en fonction du taux de porosité pour des matériaux coulés à base des fibres de mullite

Concernant le modèle exponentiel, des différences entre les valeurs du facteur b sont observées. Si on se réfère au modèle de l'aire solide minimale (figure 1), l'agencement de la porosité (proportion de pores ouverts et fermés, de morphologie sphérique à cylindrique) a une influence sur la valeur de b puisque dans le cas d'un empilement cubique de pores sphériques, b est proche de 3, tandis que dans le cas de pores cylindriques la valeur de b est proche de 1,4.

D'après les résultats obtenus, la valeur de b dans la direction parallèle au coulage est proche de 3 quel que soit le type de fibres employé alors que dans la direction perpendiculaire au coulage, elle est proche de 1,4. Le procédé de coulage a donc pour effet d'orienter la porosité tout en favorisant la formation de pores allongés dans la direction du coulage, mais dans une moindre mesure pour les fibres de mullite.

En considérant un modèle de type puissance, le modèle de Wagh prédit une valeur du facteur d'ajustement autour de 2 pour des matériaux réalisés sans ajout de frittage, ce qui a été vérifié expérimentalement ici. Compte tenu du fait que les taux de porosité sont assez faibles (11 % maximum), les valeurs calculées pour E_0 restent très proches l'une de l'autre quelle que soit la loi utilisée. Les valeurs moyennes obtenues pour chaque type de fibre et dans les deux directions considérées sont les suivantes :

$$E_{0xy} \text{ avec fibres d'alumine} = 152 \text{ GPa}$$

$$E_{0z} \text{ avec fibres d'alumine} = 136 \text{ GPa}$$

$$E_{0xy} \text{ avec fibres de mullite} = 148 \text{ GPa}$$

$$E_{0z} \text{ avec fibres de mullite} = 133 \text{ GPa}$$

Echantillons pressés

Les résultats expérimentaux pour les matériaux pressés, reportés sur les figures 11 et 12, ont permis d'ajuster les différents paramètres des deux modèles utilisés.

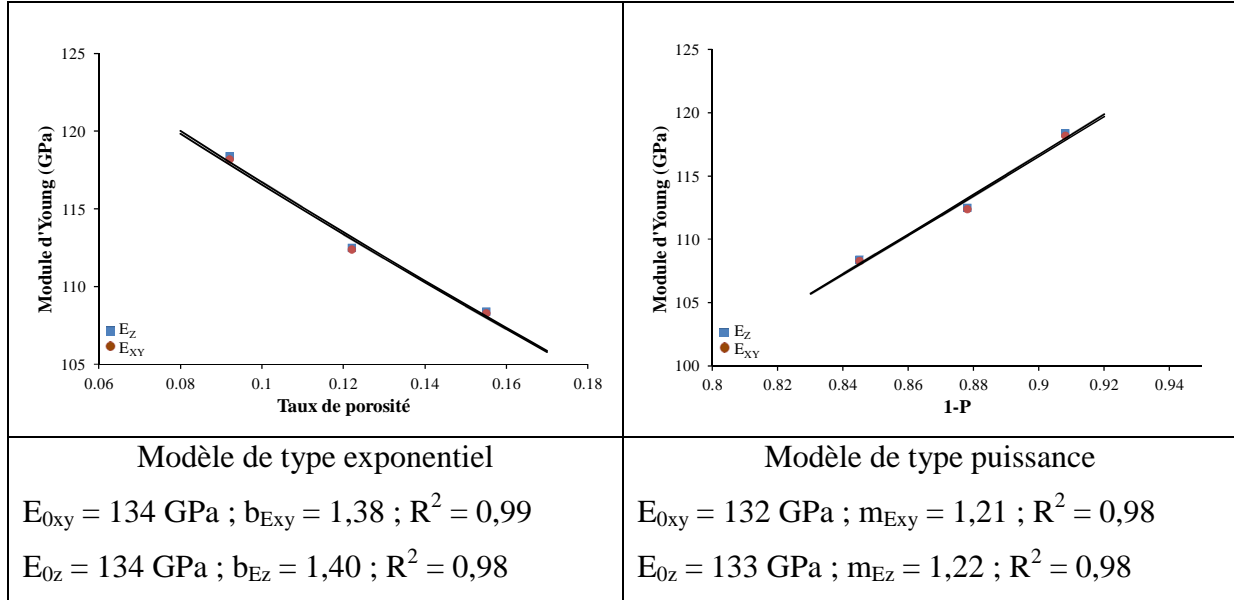


Figure 11 : Variation des valeurs du module d'Young en fonction du taux de porosité pour des matériaux pressés à base des fibres d'alumine

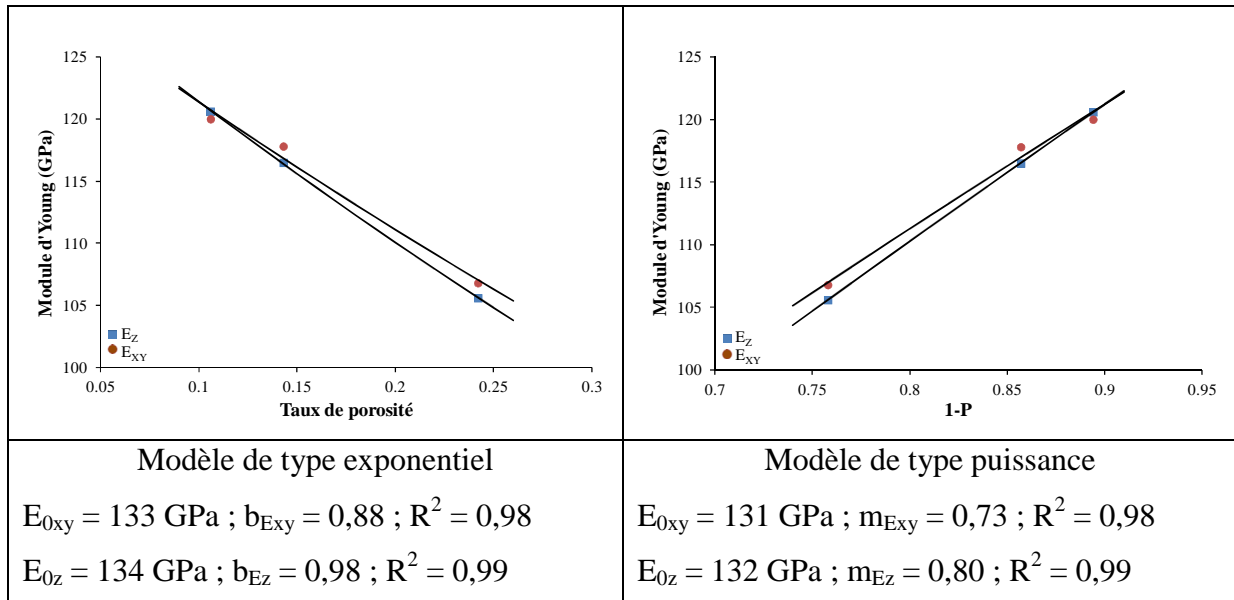


Figure 12 : Variation des valeurs du module d'Young en fonction du taux de porosité pour des matériaux pressés à base des fibres de mullite

De manière générale, les valeurs des exposants b et m sont très faibles. Rice attribue ces résultats à une tortuosité accentuée de la porosité, et qui serait proche du seuil de percolation. Dans ce cas, ces valeurs n'ont aucune signification physique.

En revanche, la valeur du module d'Young à porosité nulle peut être calculée :

$$E_{0xy} \text{ avec fibres d'alumine} = 133 \text{ GPa}$$

$$E_{0xy} \text{ avec fibres de mullite} = 132 \text{ GPa}$$

$$E_{0z} \text{ avec fibres d'alumine} = 133 \text{ GPa}$$

$$E_{0z} \text{ avec fibres de mullite} = 133 \text{ GPa}$$

Les valeurs dans les deux directions de mesures sont quasi identiques. Les matériaux élaborés par pressage uniaxial présentent alors une anisotropie très peu marquée comparée aux matériaux réalisés par coulage en bande. En outre, les valeurs du module d'Young exempt de porosité (E_0) estimées à l'aide des modèles analytiques sont plus importantes dans le cas des matériaux fabriqués par coulage en bande. Ceci permet d'affirmer que l'orientation préférentielle des cristaux de mullite dans la microstructure sera bénéfique pour l'obtention de propriétés d'élasticité plus élevées.

III. PROPRIETES DE RUPTURE EN RELATION AVEC LA MICROSTRUCTURE

1. Contrainte à la rupture

a. Résultats expérimentaux

Echantillons coulés

La figure 13 présente l'influence de l'ajout de 3 % volumique de fibres à base d'alumine et de mullite sur la contrainte à la rupture en flexion biaxiale.

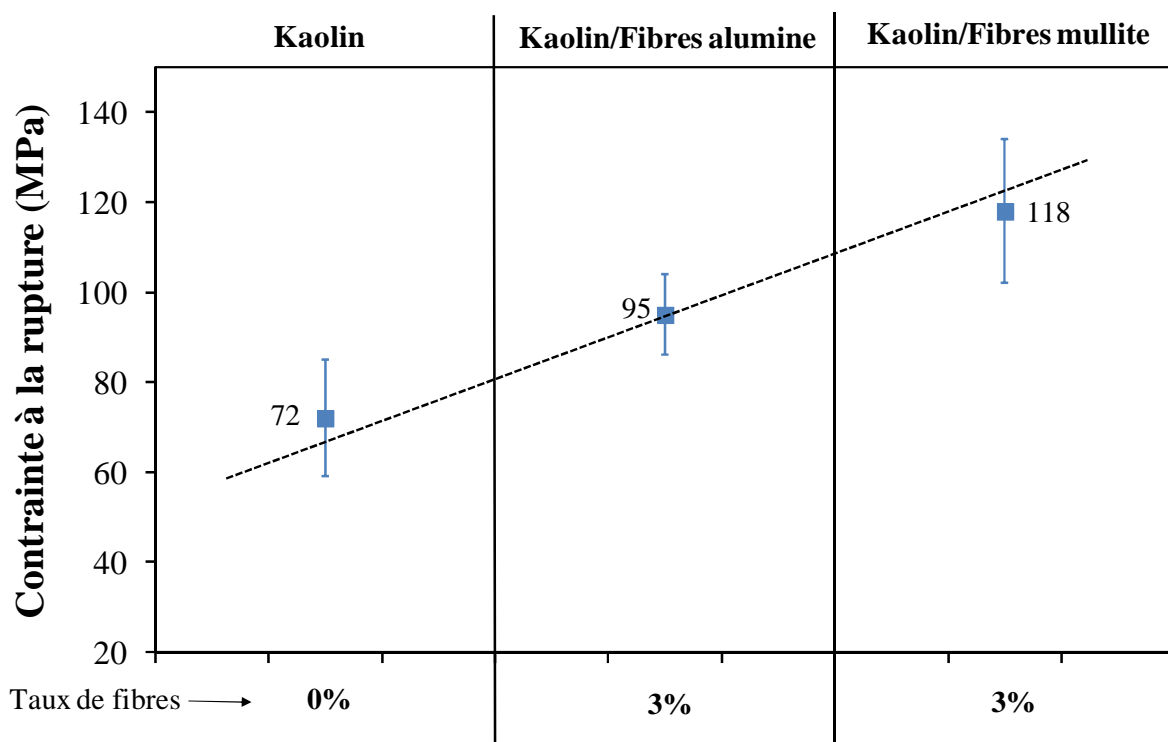


Figure 13 : Influence de l'ajout des fibres sur les valeurs de contrainte à la rupture en flexion biaxiale (échantillons coulés)

D'après la figure 13, l'ajout de fibres a pour conséquence d'augmenter significativement la contrainte à la rupture. En effet, le matériau ne contenant que du kaolin présente une contrainte de seulement 72 MPa (similaire à celle d'une porcelaine de composition standard). Seulement 3 % de fibres à base d'alumine ajoutées permet d'accroître la contrainte à la rupture de 50 % (95 MPa) tandis qu'avec la même proportion de fibres à base de mullite, l'augmentation est plus importante (65 %) conduisant à une valeur de 118 MPa.

L'ajout d'une très faible quantité de fibres a donc pour conséquence de renforcer significativement le matériau, d'une part grâce aux propriétés intrinsèques de la fibre en elle-même qui a une contrainte plus élevée que celle de la matrice, et d'autre part du fait de la microstructure particulière obtenue après frittage (arrangement des cristaux de mullite).

Simultanément, le coefficient de dilatation joue un rôle important en fonction de sa valeur relative (figure 14) :

- Si le coefficient de dilatation thermique de la matrice est inférieur à celui de la fibre, il y a alors décohésion de l'interface fibre/matrice (1) ;
- Si le coefficient de dilatation thermique de la matrice est égal à celui de la fibre, il y a alors adhésion entre la fibre et la matrice (2) ;
- Si le coefficient de dilatation thermique de la matrice est supérieur à celui de la fibre, il peut y avoir alors création de microfissures dans la matrice (3).

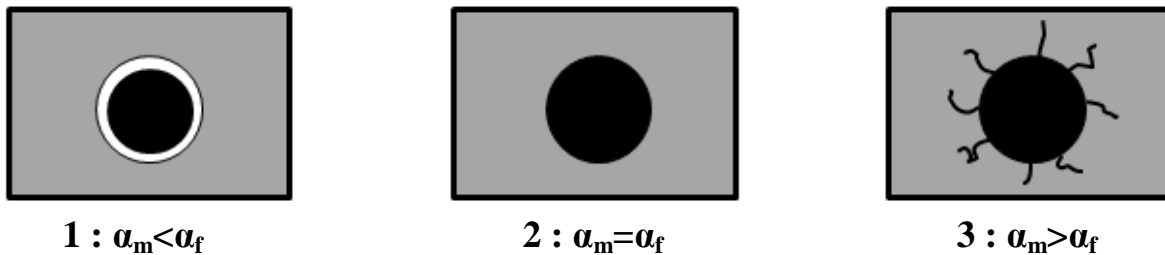


Figure 14 : Schéma représentant trois cas généraux de microstructure dû à la différence du coefficient de dilatation entre la fibre et la matrice

Les coefficients de dilatation thermique pour chaque constituant du composite sont donnés dans le tableau 4 :

	Matrice	Fibre d'alumine	Fibre de mullite
α ($\times 10^{-6} \cdot K^{-1}$)	5,4	8,1	6,0

Tableau 4 : Coefficient de dilatation de chaque constituant

Dans le cas du composite avec les fibres d'alumine, le coefficient de dilatation de la matrice est inférieur à celui de la fibre ce qui a tendance à créer des décollements entre la fibre et la matrice préjudiciables aux valeurs de contrainte à la rupture. Dans le cas du

composite avec les fibres de mullite, les deux coefficients de dilatation sont pratiquement égaux, ce qui assure une bonne adhésion.

Echantillons pressés

La figure 15 présente l'influence de l'ajout de 3 % volumique de fibres à base d'alumine et de mullite sur la contrainte à la rupture.

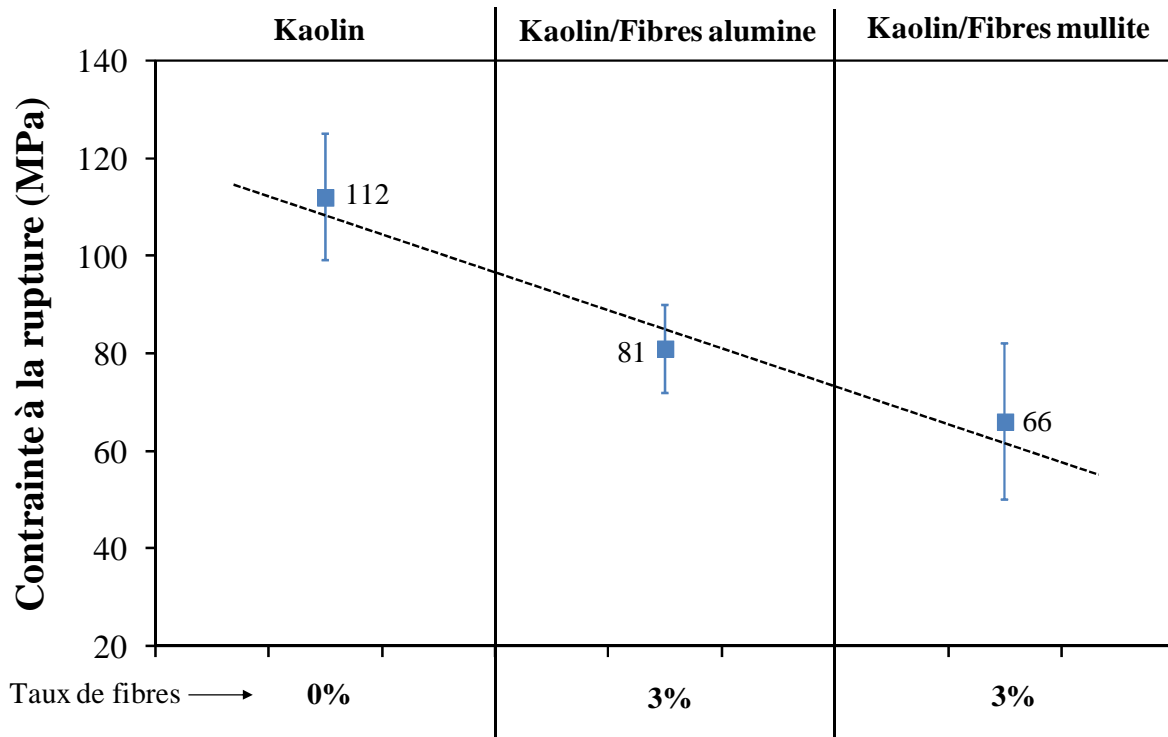


Figure 15 : Influence de l'ajout des fibres sur les valeurs de contrainte à la rupture en flexion biaxiale (échantillons pressés)

D'après la figure 15, l'ajout de seulement 3 % volumique de fibres implique une diminution significative de la contrainte à la rupture (112 MPa pour le matériau exempt de fibre contre 66 MPa pour celui présentant des fibres à base de mullite, donc 50 % de diminution). Ces résultats sont en accord avec ceux du tableau 3 puisque plus le taux de porosité est élevé (14 % ici lorsque 3 % de fibres à base de mullite est incorporé), plus les valeurs de contrainte à la rupture chutent. C'est principalement le taux de porosité qui gouverne les valeurs de contraintes à la rupture de ces matériaux.

L'ensemble de ces résultats prouve que le procédé de mise en forme joue un rôle prépondérant dans l'obtention de meilleure contrainte à la rupture avec ajout de fibre.

Influence du taux de fibres

La figure 16 présente l'influence du taux de fibres (1 %, 2 %, et 5 % volumique) sur la contrainte à la rupture pour des échantillons coulés.

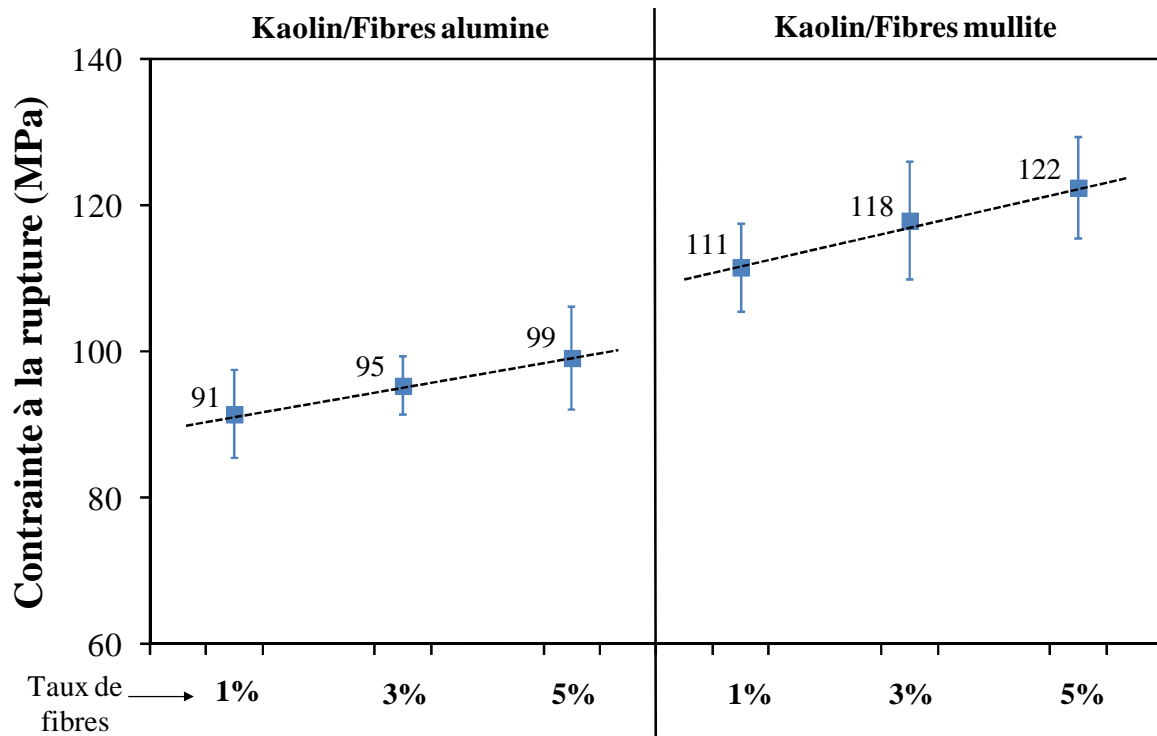


Figure 16 : Influence de la nature et de la quantité de fibres sur les valeurs de contrainte à la rupture en flexion biaxiale (échantillons coulés)

D'après la figure 16, l'augmentation du taux de fibres dans le matériau entraîne une légère hausse de la contrainte à la rupture. En effet, entre un matériau avec 1 % volumique de fibres et un matériau avec 5 % volumique de fibres, la contrainte à la rupture varie au maximum de 11 MPa. Cette petite hausse peut s'expliquer par l'ajout des fibres renforçant le matériau, mais aussi par le taux de porosité plus réduit. Comme constaté précédemment, le taux de porosité décroît en fonction de l'ajout des fibres ce qui entraîne une augmentation de la contrainte à la rupture.

La figure 17 présente l'influence du taux de fibres (1 %, 2 %, et 5 % volumique) sur la contrainte à la rupture pour des échantillons pressés.

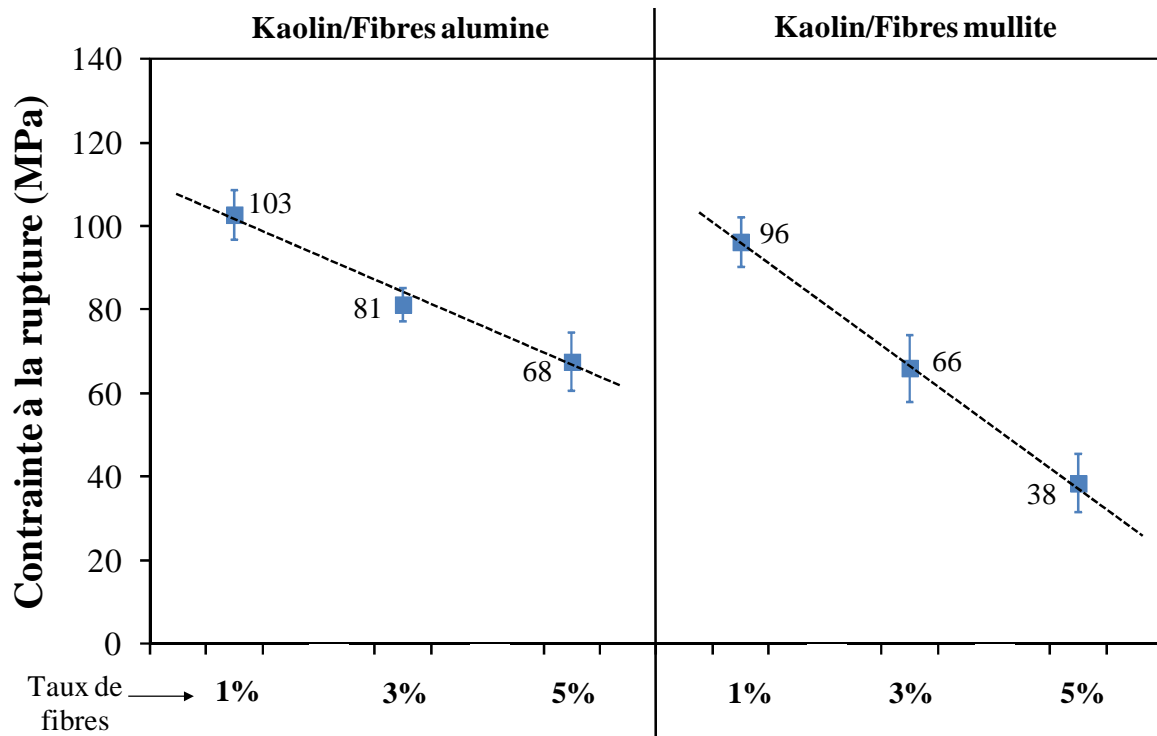


Figure 17 : Influence de la nature et de la quantité de fibres sur les valeurs de contrainte à la rupture en flexion biaxiale (échantillons pressés)

Tout comme pour le module, l'ajout de fibres abaisse significativement la contrainte à la rupture des matériaux élaborés par pressage : pour les fibres d'alumine, la décroissance est de 35 MPa (variation de 1 à 5 % volumique) alors qu'elle est plus importante pour les fibres de mullite (58 MPa). La hausse de la porosité au fur et à mesure de l'ajout des fibres explique à nouveau cette forte diminution de la contrainte à la rupture.

b. Comparaison avec les modèles analytiques

Echantillons coulés

Les résultats expérimentaux pour les matériaux coulés, reportés sur la figure 18, ont permis d'ajuster les différents paramètres des deux lois utilisées de façon à déduire la valeur de la contrainte à la rupture des matériaux exempts de porosité (σ_0).

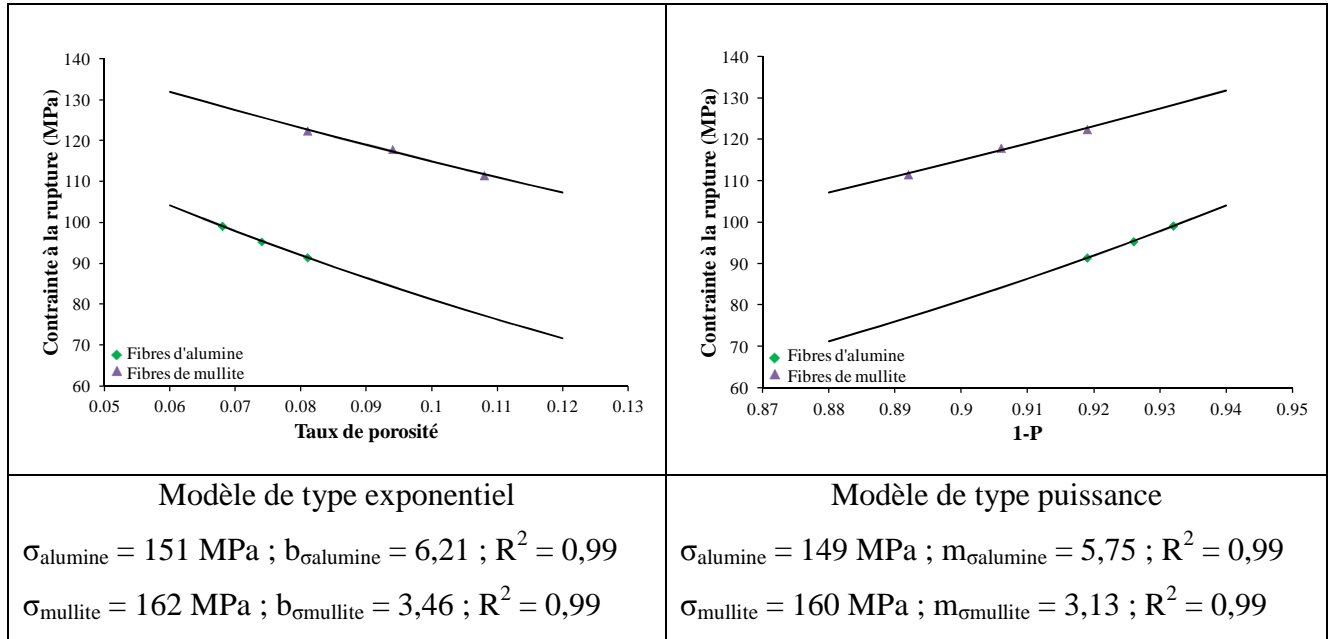


Figure 18 : Variation des valeurs de contrainte à la rupture en fonction du taux de porosité pour des matériaux coulés

La moyenne de σ_0 déduite des deux modèles est la suivante :

σ_0 avec fibres d'alumine = 150 MPa

σ_0 avec fibres de mullite = 161 MPa

La valeur de la contrainte maximale est plus élevée pour le composite avec les fibres de mullite.

Echantillons pressés

Les résultats expérimentaux pour les matériaux pressés, reportés sur la figure 19, ont permis d'ajuster les différents paramètres des deux lois utilisées.

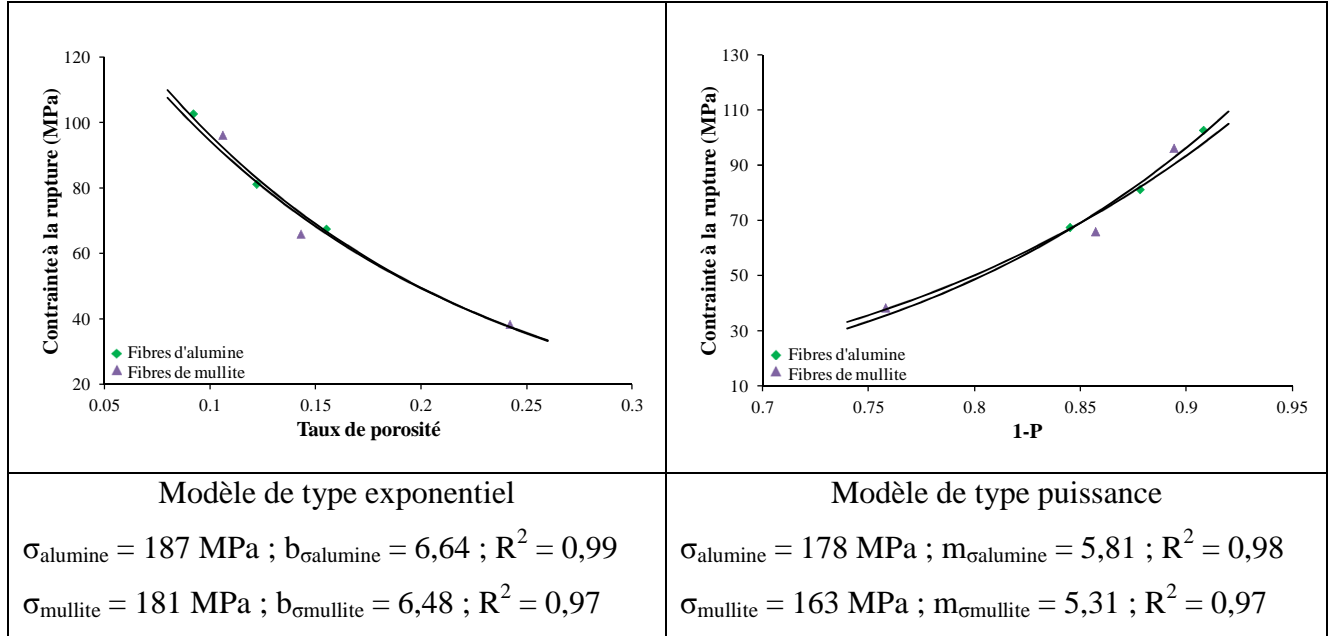


Figure 19 : Variation des valeurs de contrainte à la rupture en fonction du taux de porosité pour des matériaux pressés

Les valeurs moyennes issues des deux modèles pour un matériau de porosité nul ont été calculées :

$$\sigma_0 \text{ avec fibres d'alumine} = 182 \text{ MPa}$$

$$\sigma_0 \text{ avec fibres de mullite} = 172 \text{ MPa}$$

Contrairement aux matériaux coulés, le composite avec les fibres à base de mullite pressé a une valeur de contrainte à la rupture à porosité nulle inférieure à celle de celui avec les fibres à base d'alumine. Un endommagement accru de ces fibres à base de mullite pendant le procédé de mise en forme par pressage uni axial en est vraisemblablement à l'origine.

2. Ténacité

a. Comparaison ténacité Vickers et ténacité SENB

De par son caractère extrinsèque, la ténacité à la rupture d'un matériau est une propriété délicate à évaluer de façon fiable [14] et des questions subsistent quant à la technique qui conduit au résultat le plus réaliste et reproductible possible. Les deux techniques les plus couramment utilisées sont l'indentation Vickers et la méthode SENB (Single Edge Notch Beam). Pour chacune de ces deux techniques, il existe plusieurs paramètres expérimentaux qui peuvent influencer la valeur mesurée.

Pour l'indentation Vickers, la résistance à la pénétration varie souvent en fonction de la charge appliquée. Cette valeur optimale de charge est généralement déterminée expérimentalement. Cette technique est à proscrire pour des matériaux céramiques avec des valeurs de ténacité à la rupture très élevées car la longueur de fissure est très courte comparée à la taille de l'indentation [15]. D'un point de vue général, les valeurs de ténacité Vickers mesurées sur les céramiques sont souvent supérieures car des transformations locales de matière au point de contact avec l'indenteur ainsi que de la microfissuration localisée peuvent apparaître. De plus, la longueur de la fissure est souvent sous-estimée par microscopie optique à cause de la difficulté de détection de façon précise de la pointe de fissure, ce qui conduit souvent à une surestimation de la valeur de ténacité à la rupture.

Dans le cas de l'essai de ténacité SENB, les variables qui influencent la valeur sont la largeur, la netteté, du profil (courbure de l'encoche) et la longueur de l'entaille, ainsi que la vitesse de chargement de l'échantillon au cours de l'expérience. Certains matériaux céramiques présentent une forte dépendance de la ténacité SENB avec l'augmentation de la largeur de la pré-fissure. L'exemple d'une alumine à gros grains (de taille moyenne proche de 40 μm) montre une augmentation de la ténacité SENB avec l'augmentation de la largeur de la fissure. Ce peut être la conséquence d'une zone microfissurée induite par la lame de scie qui se développe en fond d'entaille.

Dans cette partie, seuls les résultats avec des matériaux élaborés par coulage en bande sont présentés. Dans tous les cas, ces essais ont été réalisés à la fois par indentation Vickers et par la méthode SENB dans la direction perpendiculaire au coulage. Des matériaux de référence dont les propriétés sont connues telle qu'une alumine dense à grains fins et une porcelaine de table ont été utilisés pour comparer les valeurs obtenues de nos matériaux. Des essais préliminaires effectués sur l'éprouvette étalon de porcelaine par la méthode SEPBB (Single Edge Pre-cracked Beam) ont conduit à des difficultés expérimentales. En effet la trop

grande fragilité de ce type de céramique conduit à des vitesses de propagation de fissures de façon catastrophique très élevées. L'appareillage utilisé ne permettant pas d'arrêter la préfissuration avant la rupture totale de l'échantillon, et c'est la méthode SENB dont les résultats sont présentés dans le tableau 5 qui a été privilégiée :

	Vickers (MPa.m ^{1/2})	SENB (MPa.m ^{1/2})
Alumine (Etalon 1)	4,2 ± 0,2	4,0 ± 0,1
Porcelaine (Etalon 2)	0,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1
Kaolin	2,0 ± 0,3	1,9 ± 0,1
Kaolin + fibres d'alumine (3 %vol.)	4,6 ± 0,3	4,2 ± 0,2
Kaolin + fibres de mullite (3 %vol.)	4,3 ± 0,2	3,8 ± 0,2

Tableau 5 : Comparaison des valeurs de ténacité mesurées par indentation Vickers et par méthode SENB pour différents matériaux

Notons que les valeurs moyennes du tableau 5 ont été calculées à partir de 15 éprouvettes pour chaque nuance. Les échantillons de kaolin élaborés par coulage en bande présentent une valeur moyenne de ténacité qui se rapproche de celle de la porcelaine. En effet, leurs compositions chimiques respectives sont très proches, à la différence près que les cristaux aciculaires de mullite dans les matériaux à base de kaolin ont une orientation privilégiée dans le sens du coulage. On peut donc en conclure que le procédé de mise en forme par coulage en bande a pour effet de multiplier la ténacité par un facteur de l'ordre de 2. L'ajout de seulement 3 % volumique de fibres a pour effet d'accroître davantage la ténacité qui se rapproche ainsi de celle d'une alumine.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour rendre compte des améliorations des propriétés mécaniques des céramiques. Ceux-ci prennent en considération (i) la tension induite par des transformations de phase ; (ii) la génération de contraintes résiduelles internes d'origine thermique due aux différences de coefficient d'expansion thermique des constituants du matériau testé ; (iii) la microfissuration induite aussi bien causée par les techniques de caractérisation en elles-mêmes (préparation de la pré-entaille en SENB ou fissuration sous-critique au voisinage de la pointe d'indentation Vickers) ; (iv) la déviation et le pontage des fissures.

b. Discussion concernant la surestimation des valeurs obtenues par la méthode SENB

Une des difficultés majeures rencontrées sur l'ensemble des techniques de détermination de la ténacité à la rupture des matériaux céramiques concerne la mise en œuvre de la réalisation de la pré-fissure de manière reproductible et facilement mesurable. Il semblerait que la méthode SENB soit moins sujette à ce problème, car il est relativement facile de réaliser une entaille de géométrie précise et facilement contrôlable au microscope optique permettant ainsi d'obtenir des résultats les plus reproductibles possibles. La profondeur des entailles représente généralement la moitié de celle de l'éprouvette. La demi-épaisseur de la lame de scie est supposée correspondre au rayon du fond d'entaille ρ . La principale limitation de la méthode SENB réside dans le fait qu'il existe un rayon critique de fond d'entaille au-dessus duquel la valeur de la ténacité est systématiquement trop grande. Cet effet serait dû à l'interaction entre les champs de contrainte autour de la pointe en fond d'entaille et aux défauts liés à la microstructure ou générés à l'étape d'usinage. De ce fait, des valeurs optimisées de ténacité à la rupture déterminée par la méthode SENB sont obtenues lorsque la largeur de l'entaille est du même ordre de grandeur que la taille du défaut microstructural le plus grand ou du défaut induit par l'usinage [16]. Dans la littérature, il a été montré qu'il existe une valeur critique ρ_c : (i) si ρ est inférieur à cette valeur, la ténacité reste constante, mais (ii) si ρ est supérieur, alors la ténacité est surestimée (figure 20). En effet, un tel comportement est à prévoir s'il existe des différences dans la distribution de contrainte en fond d'entaille.

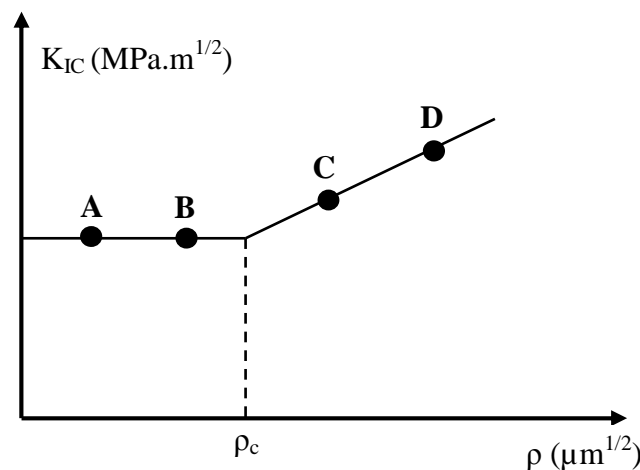


Figure 20 : Tendence observée de la dépendance des mesures de ténacité à la rupture par rapport à la racine carrée du rayon du fond d'entaille

En réalité, de petites fissures peuvent être considérées comme étant des défauts microstructuraux ou des défauts d'usinage répartis aléatoirement le long du fond d'entaille (figure 21 a)). Pour une simplification des calculs analytiques, il est commode d'émettre l'hypothèse que ces microfissures sont agencées d'une façon plus organisée. La fissure est alors considérée comme étant de type "coin" (figure 21 b)) ou de type semi-circulaire (figure 21 c)).

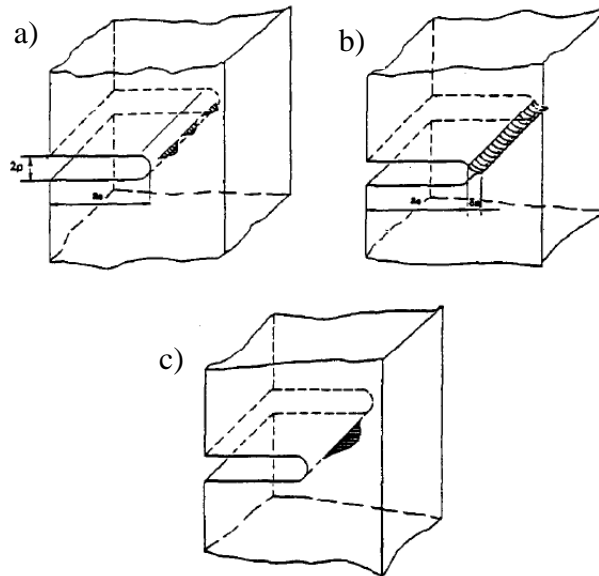


Figure 21 : Représentation schématique a) de la répartition réelle des microfissures le long du fond d'entaille, b) d'une fissure de type "coin", c) d'une fissure semi-circulaire

De ce fait, la longueur totale de l'entaille correspond directement à la taille du défaut microstructural le plus grand δa que l'on ajoute à la profondeur de l'entaille a . Or δa est très difficilement mesurable et par conséquent dans la formule de calcul de la ténacité à la rupture, une approximation est donc émise. Ceci est vrai pour des dimensions d'entaille très importantes par rapport à celles des défauts, ce qui n'est pas toujours le cas en réalité.

Pour pallier cette approximation, Fett [17] a suggéré une fonction simple permettant de corriger les valeurs de ténacité :

$$X = \tanh \left(2Y \sqrt{\frac{\delta a}{\rho}} \right) \quad (12)$$

où $X = \frac{K_{IC}^{corrigé}}{K_{IC}^{mesuré}}$, Y est le facteur géométrique de la fissure avec $Y=1,12$ pour une fissure de type "coin" et $Y=2/\pi$ une fissure semi-circulaire, ρ le rayon de courbure du fond d'entaille et δa la taille du défaut microstructural le plus grand.

La figure 22 montre qualitativement les types de courbes susceptibles d'être obtenues pour trois tailles différentes de défauts où $\delta_{a1} < \delta_{a2} < \delta_{a3}$. On peut clairement voir que de petits défauts dans le fond d'entaille peuvent effectivement jouer un rôle plus important sur la surestimation de la valeur de ténacité par rapport à un gros défaut. Comme la plupart des matériaux céramiques ne présentent pas d'augmentation de résistance à la fissuration lorsque des fissures se développent (comportement purement fragile), la microfissuration du fond d'entaille n'aura donc pas le temps de se développer avant la rupture catastrophique du matériau. Par conséquent, il est nécessaire d'appliquer des efforts les plus élevés possible afin d'obtenir des ruptures rapides avec des entailles fines et ainsi s'affranchir des défauts du fond d'entaille et obtenir des valeurs situées dans la zone stable (points A et B de la figure 20).

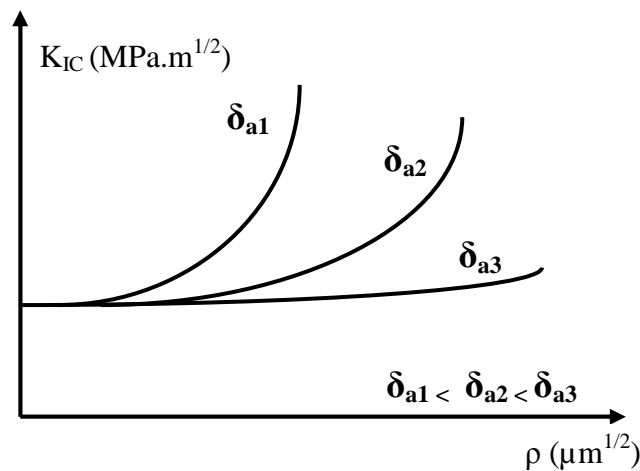


Figure 22 : Représentation schématique de la dépendance des mesures de ténacité à la rupture par rapport à la racine du rayon du fond d'entaille pour différentes tailles de défauts critiques

La figure 23 montre les corrections apportées aux mesures expérimentales des échantillons de référence testés par la méthode SENB.

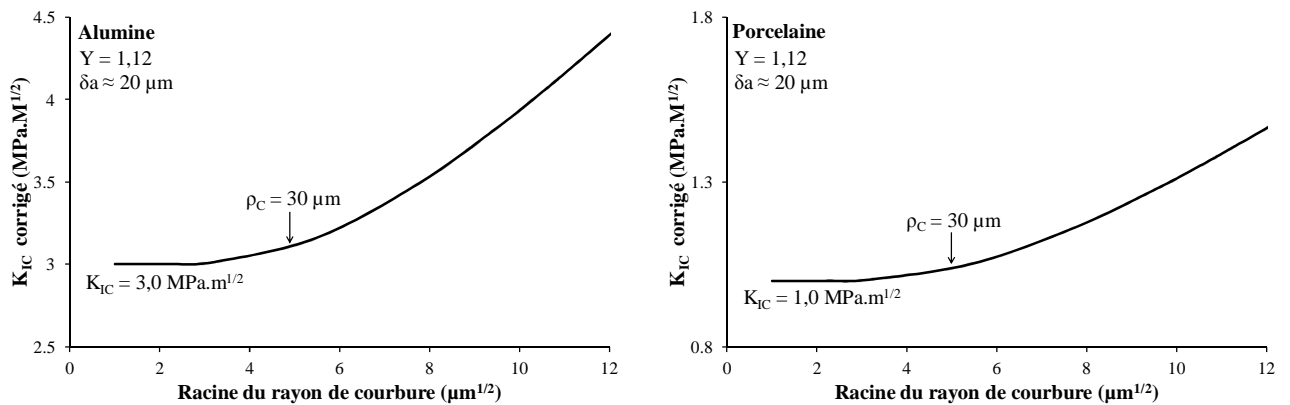


Figure 23 : Estimation des valeurs de ténacité corrigées avec l'équation 12 de Fett pour les deux matériaux étalons (alumine et porcelaine)

Dans la littérature [16], des mesures sur de l'alumine ont permis de montrer que le meilleur ajustement de la courbe est obtenu pour un défaut critique de $20\ \mu\text{m}$ avec une fissure de type "coin". Les auteurs ont trouvé un rayon critique du fond d'entaille de $30\ \mu\text{m}$ et une valeur vraie de ténacité à la rupture de $2,8\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. L'alumine étalon utilisée dans le cadre de cette étude présentant des caractéristiques très voisines, un défaut critique de $20\ \mu\text{m}$ correspondant à des rayures d'usinage et une fissure de type "coin" ($Y=1,12$) a été considérée. Avec cette hypothèse, la valeur du rayon critique est aussi de $30\ \mu\text{m}$ et la valeur de ténacité a été évaluée à $3,0\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, valeur très proche de celle de la littérature. Les mêmes résultats avec l'hypothèse d'une fissure semi-circulaire auraient nécessité de considérer une taille de défaut critique de $60\ \mu\text{m}$, ce qui n'est pas possible compte tenu de la microstructure réelle relativement fine pour ces matériaux et des dimensions de la lame de scie employées bien supérieures. Du fait de la bonne reproductibilité du modèle sur l'alumine et d'une microstructure assez proche, ces paramètres ont été transposés à une éprouvette étalon de porcelaine conduisant à une valeur de $1,0\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

La figure 24 présente la ténacité corrigée pour différents échantillons testés.

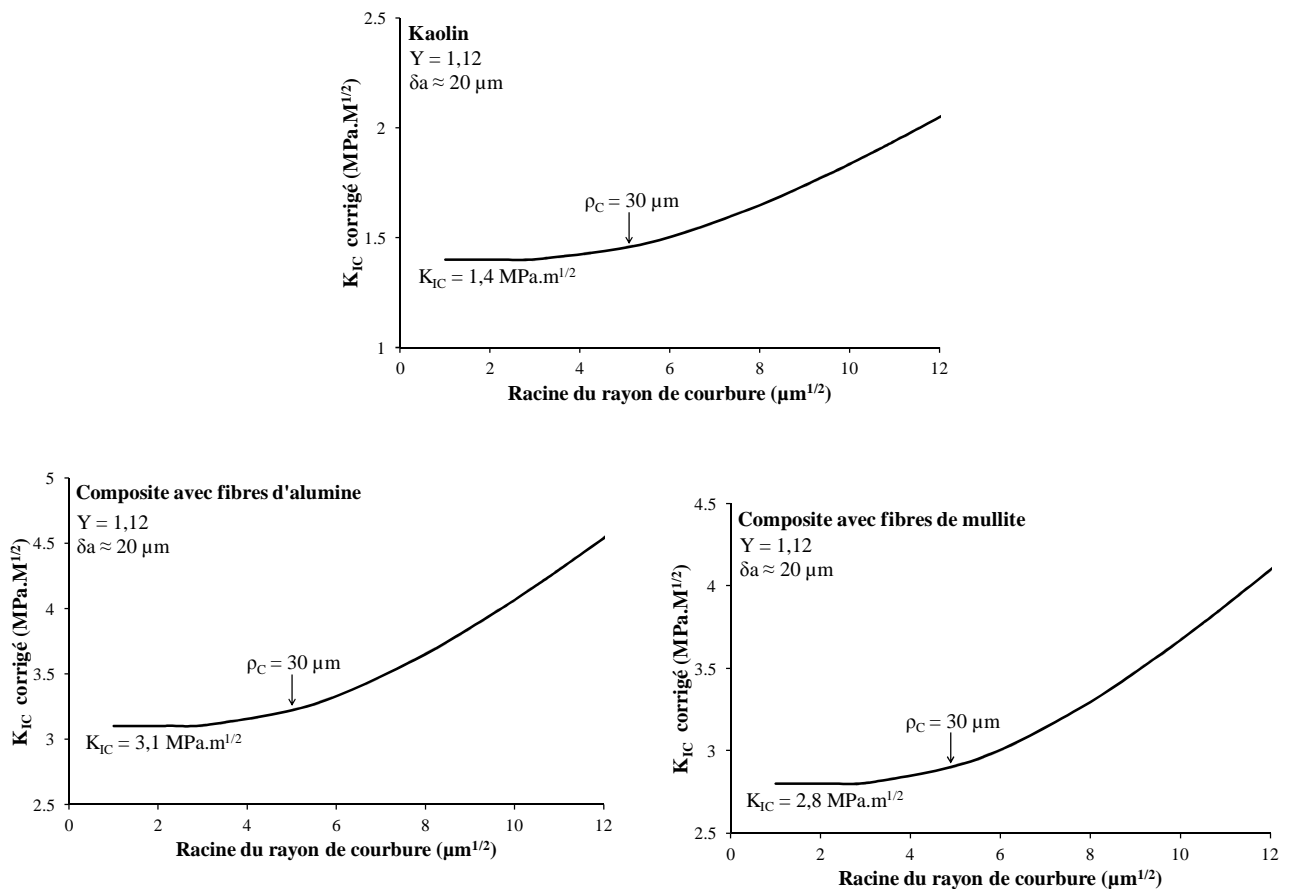


Figure 24 : Estimation des valeurs de ténacité corrigées avec l'équation 12 de Fett pour les deux matériaux étalons (kaolin renforcé ou non)

Les valeurs obtenues ($1,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour le kaolin, $3,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour le composite avec fibres d'alumine et $2,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour celui contenant des fibres de mullite) sont plus faibles que sans les corrections mais les écarts entre les différents échantillons sont conservés.

c. Anisotropie de ténacité

Des mesures par la méthode SENB ont été réalisées dans différentes directions de l'espace. Les valeurs obtenues pour le composite avec les fibres d'alumine sont regroupées sur la figure 25 et ceux pour le composite avec les fibres de mullite sur la figure 26.

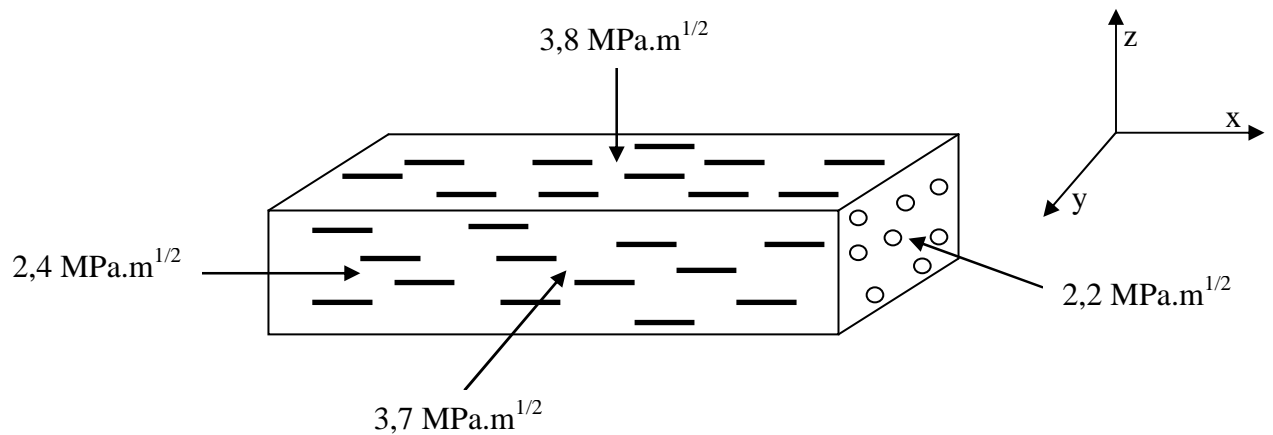


Figure 25 : Ténacité mesurée par la méthode SENB dans différentes directions pour le composite avec les fibres d'alumine

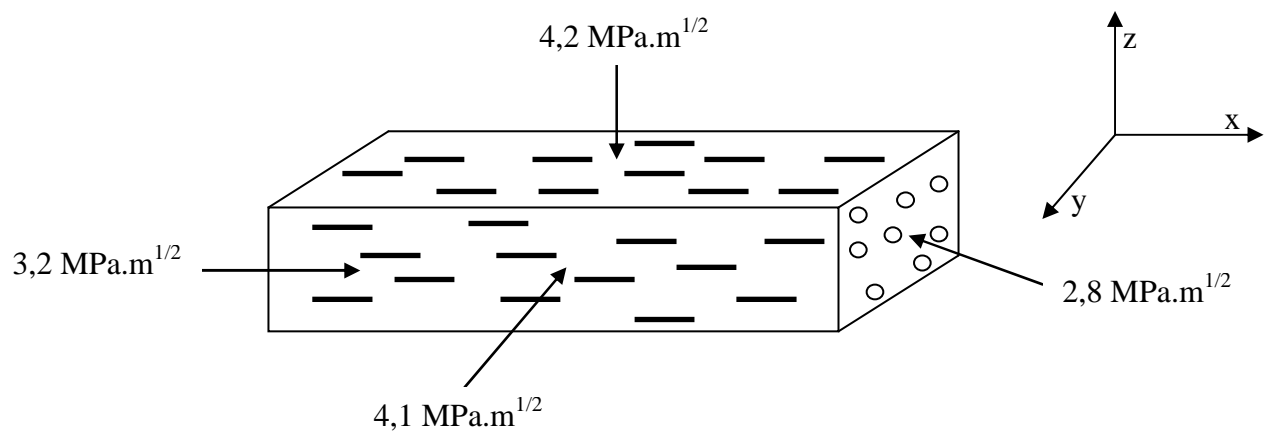


Figure 26 : Ténacité mesurée par la méthode SENB dans différentes directions pour le composite avec les fibres de mullite

La ténacité à la rupture concernant le composite avec les fibres de mullite est plus élevée que le composite avec les fibres d'alumine. Les résultats mettent bien en évidence l'anisotropie de ténacité puisque dans la direction perpendiculaire à la fibre les valeurs sont proches de $4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ alors que dans la direction parallèle aux fibres la valeur de ténacité diminue d'environ 30 %.

Le fait d'avoir orienté les fibres dans la direction de coulage grâce au procédé de coulage en bande a permis d'obtenir une meilleure ténacité dans la direction perpendiculaire au coulage. En effet, lorsque la fissure se propage perpendiculairement aux fibres, elle rencontre une densité d'obstacles (interfaces) beaucoup plus élevée ce qui lui permet de bifurquer ou d'être pontée plus facilement (figure 27), augmentant ainsi le chemin de la fissure et donc la ténacité à la rupture.

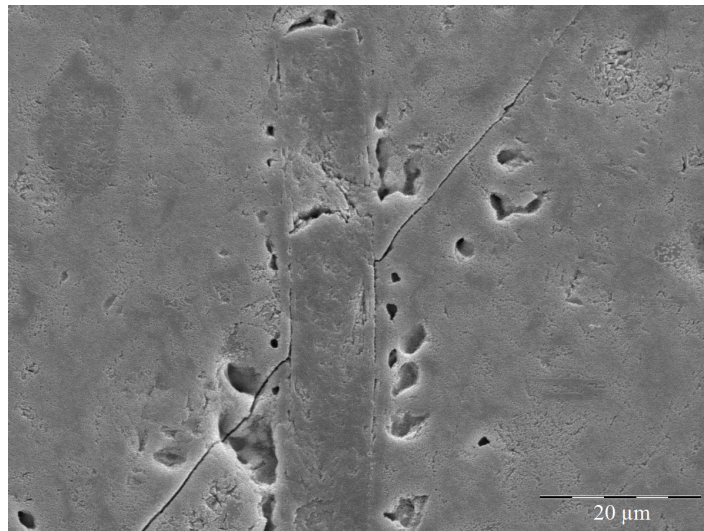


Figure 27 : Image MEB d'un pontage de fissure au voisinage d'une fibre

En revanche dans la direction parallèle à la fibre, la fissure aura tendance à suivre l'interface fibre/matrice (figure 28) diminuant ainsi le chemin de la fissure et par conséquent la ténacité.

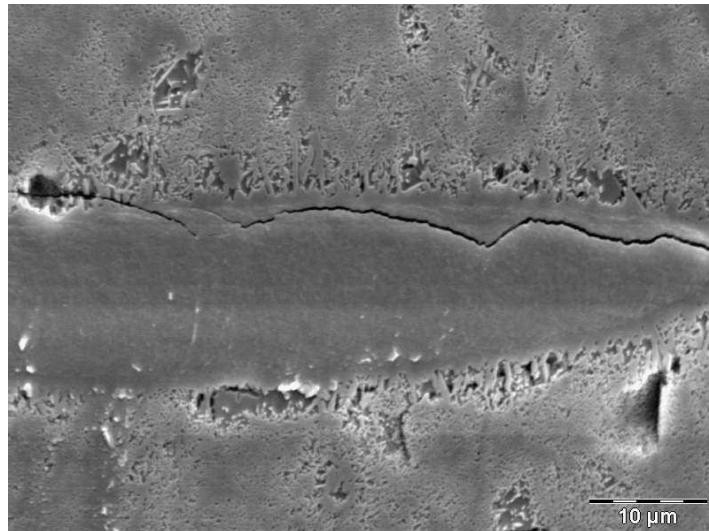


Figure 28 : Image MEB d'une fissure à l'interface fibre/matrice

3. Discussion de la ténacité et comportement de courbe R

Par rapport aux céramiques de synthèse, les matériaux silicatés présentent des propriétés mécaniques plus modestes avec notamment des valeurs de contrainte à la rupture peu élevées (50-80 MPa) et des valeurs de ténacité faibles ($0,5-1,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Ces propriétés dépendent de la composition chimique et de la structure cristalline des phases granulaires, mais aussi de l'arrangement microstructural. En général, le mode de propagation des fissures peut être fortement influencé par le type de microstructure mais aussi par l'utilisation de phases dites de renforcement telles que les fibres.

Pour tous les matériaux céramiques, la rupture est principalement contrôlée par le processus de propagation des fissures dans la microstructure. L'observation de la microstructure des composites kaolin-fibres met en évidence l'existence de trois zones typiques (figure 29) :

- (i) la matrice, qui est un matériau micro-composite de cristaux de mullite distribués dans une phase silico-alumineuse peu organisée structurellement [18] ;
- (ii) l'interface fibre/matrice où apparaît un deuxième niveau d'arrangement microstructural avec de plus grands cristaux de mullite orientés radialement autour des fibres ;
- (iii) les fibres.

Dans la matrice, les cristaux de mullite obtenus des particules de kaolinite orientées lors des transformations physico-chimiques sous l'effet d'un traitement thermique ont une longueur moyenne d'environ $1-3 \mu\text{m}$ et correspondent à 61 % en masse du matériau initial. Dans le chapitre 3, il a été mis en évidence à partir des caractérisations par DRX, une

structure planaire où les cristaux aciculaires sont préférentiellement orientés dans le plan. Ceci est dû à un mécanisme de nucléation et de croissance par épitaxie sur la forme haute température de la kaolinite, l'axe c de la mullite étant orienté parallèlement aux arrangements des feuillets [19]. Les observations par microscopie électronique à balayage confirment l'orientation préférentielle dans le plan de coulage (figure 29).

A l'interface fibre/matrice, la quantité de mullite augmente et la croissance des cristaux se fait préférentiellement dans la direction perpendiculaire aux fibres. Cela forme une zone spécifique entourant les fibres et dont le volume atteint une à deux fois celui de la fibre. Dans le chapitre 3, l'anisotropie dans cette zone a été également observée, car la taille des aiguilles de mullite est plus élevée dans le plan de coulage que perpendiculairement à ce plan (figure 29).

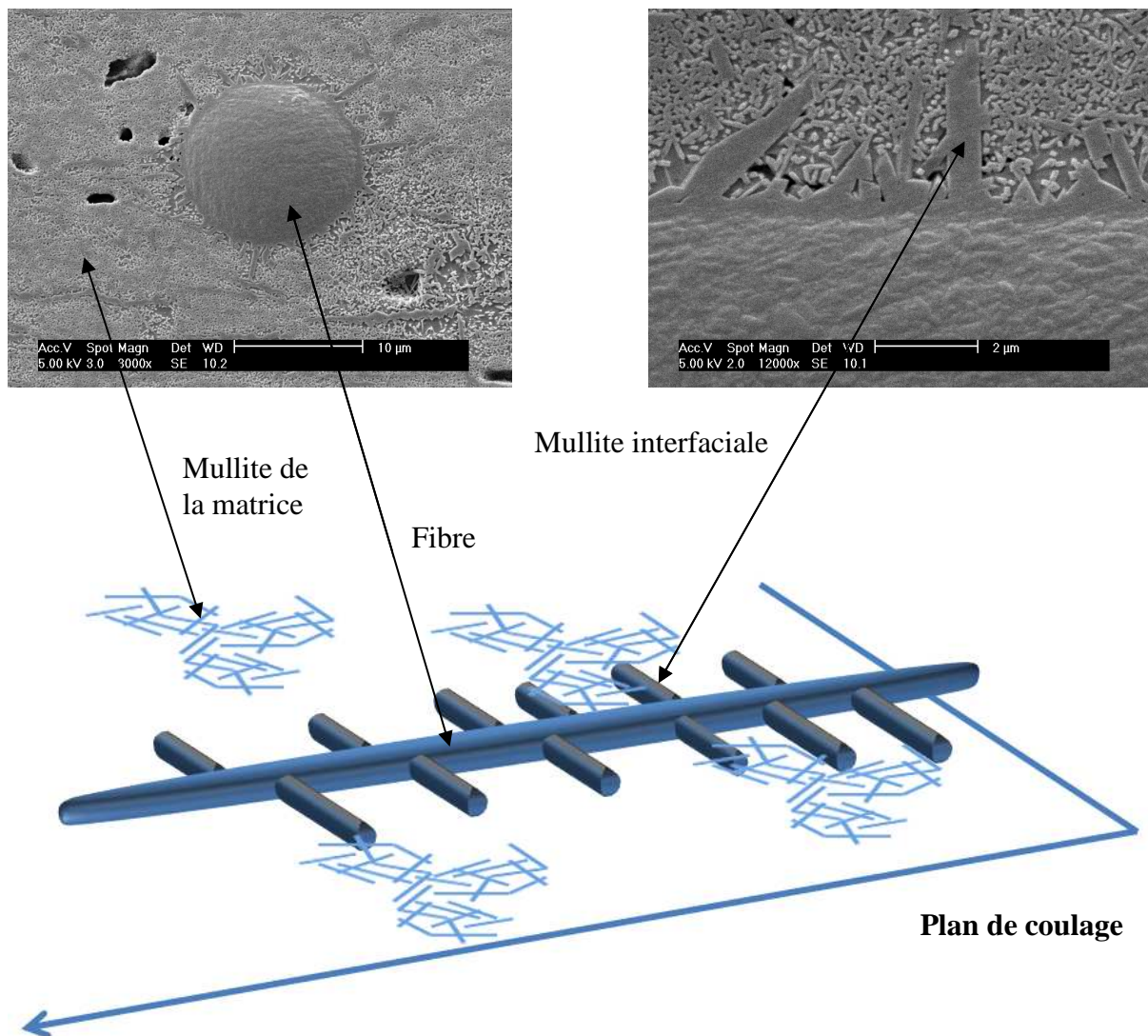


Figure 29 : Représentation schématique des trois zones typiques

Lorsqu'une fissure se propage, le taux de restitution de l'énergie et l'intensité de la contrainte nécessaires pour continuer la propagation de la fissure changent. La courbe R représente la résistance à la propagation de fissure en fonction de la progression de la fissure. Pour les matériaux étudiés dans cette étude, les courbes R sont présentées sur la figure 30. Le matériau qui n'est constitué que de kaolin ne présente pas d'effet courbe R. En effet, la propagation de la fissure doit être transgranulaire dans ce cas et les aiguilles de mullite dévient très peu son chemin. Pourtant, l'anisotropie du monocristal doit en théorie permettre la déviation de la fissure dans des directions privilégiées, celles de plus faible énergie où la densité atomique est la moins forte [20].

En revanche, avec l'ajout de fibres que ce soit des fibres de mullite ou d'alumine, le matériau présente cet effet courbe R favorisant ainsi la déviation de la fissure et donc le durcissement du matériau [20,21]. En effet, il peut arriver que la fissure contourne la fibre par pontage ce qui contribue à bloquer son ouverture. Si le volume développé par la zone pontée augmente avec la propagation de la fissure, un comportement en courbe R croissante est observé. Cependant, cette zone de pontage atteint généralement une taille limite pour ensuite se déplacer avec le front de fissure : cela correspond à une valeur limite de ténacité sur la courbe R (figure 30).

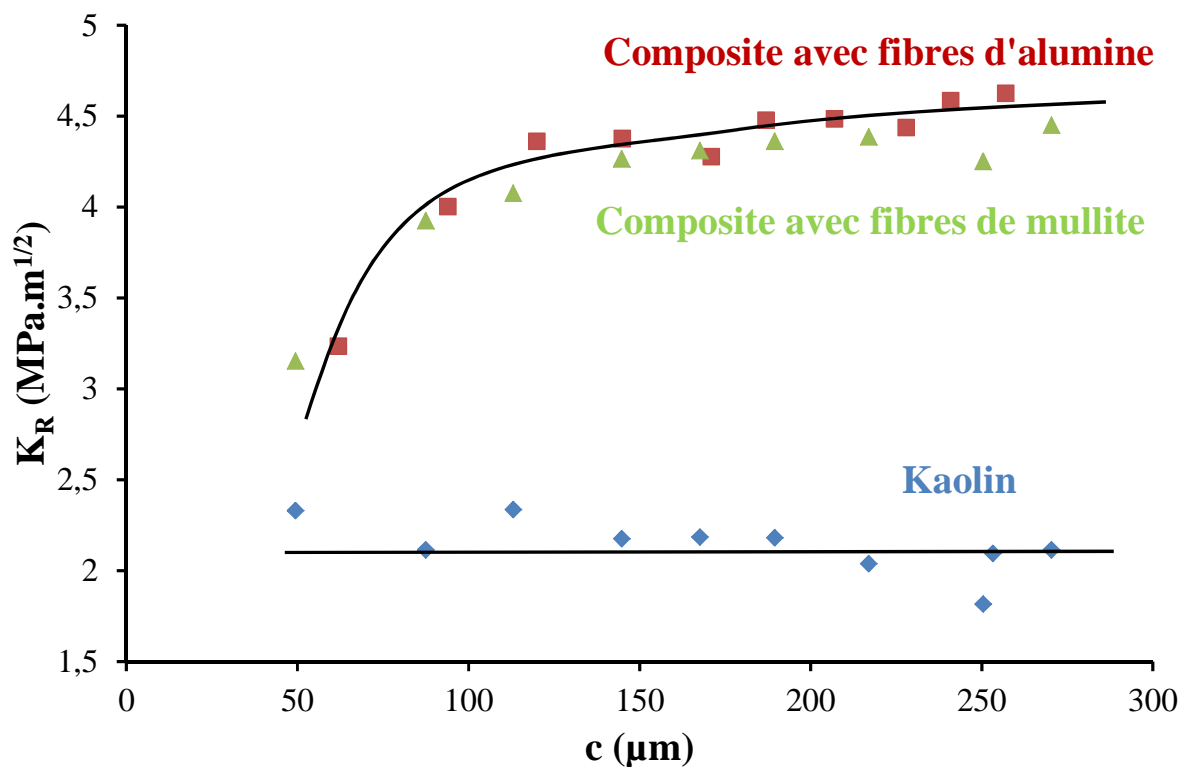


Figure 30 : Comparaison des courbes R obtenues à partir des mesures expérimentales de ténacité Vickers

Faber et Evans [21,22,23] ont montré que la déviation de fissure pour des inclusions de géométries sphériques, circulaires ou cylindriques ne dépend que de la morphologie et de la densité des particules, mais pas de leur taille moyenne. La plus grande augmentation de ténacité ($\approx 2K_{IC}$) est obtenue avec des fibres, alors que des plaquettes ou des inclusions sphériques ont un effet plus limité. De plus en considérant une structure polycristalline équiaxiale, la ténacité à la rupture du matériau polycristallin doit être approximativement le double de celle des monocristaux qui le compose.

De façon générale la propagation des fissures est associée à plusieurs mécanismes spécifiques comme les transformations de phases avec variation de volume, la microfissuration localisée, le renforcement par des fibres induisant le pontage des bords des fissures et la déviation qui réoriente la fissure dans un angle défavorable par rapport au champ de contrainte. On peut ajouter le rôle de l'interface fibre/matrice, avec la possibilité d'une décohésion locale. La progression de fissures est inhibée soit par une zone endommagée en front de fissure soit par un phénomène de pontage. Dans les matériaux céramiques fragiles, la zone endommagée est fréquemment soumise à une contrainte de compression résiduelle qui génère l'inhibition de l'ouverture des fissures et d'écrantage.

Dans ce type de matériaux composites, une zone de contraintes résiduelles induite lors du refroidissement après frittage peut être créée au voisinage des fibres. Ceci est dû à la différence de coefficient de dilatation entre la matrice et la fibre. En effet le coefficient de dilatation de la matrice mesuré expérimentalement à l'aide d'un dilatomètre correspond à celui de la mullite ($5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [24]. Les fibres d'alumine principalement composées d'alumine α présentent un coefficient de dilatation proche de celui du corindon ($8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Cette différence notable de dilatation entre la matrice et les fibres d'alumine va engendrer des contraintes résiduelles de compression après le traitement thermique [25,26] créant des zones interfaciales de décohésion (figure 31 a)). En revanche, pour les fibres de mullite, les coefficients de dilatation étant quasiment identiques ($\approx 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), la cohésion entre la fibre et la matrice (figure 31 b)) est assurée. Cependant, comme la quantité de fibres introduites est faible (3 % en volume de fibres), le volume concerné par la contrainte de compression est supposé ne pas s'étendre au-delà d'une certaine distance autour des fibres assez faible (d'après la figure 31, inférieure à $5 \mu\text{m}$, correspondant au rayon moyen des fibres).

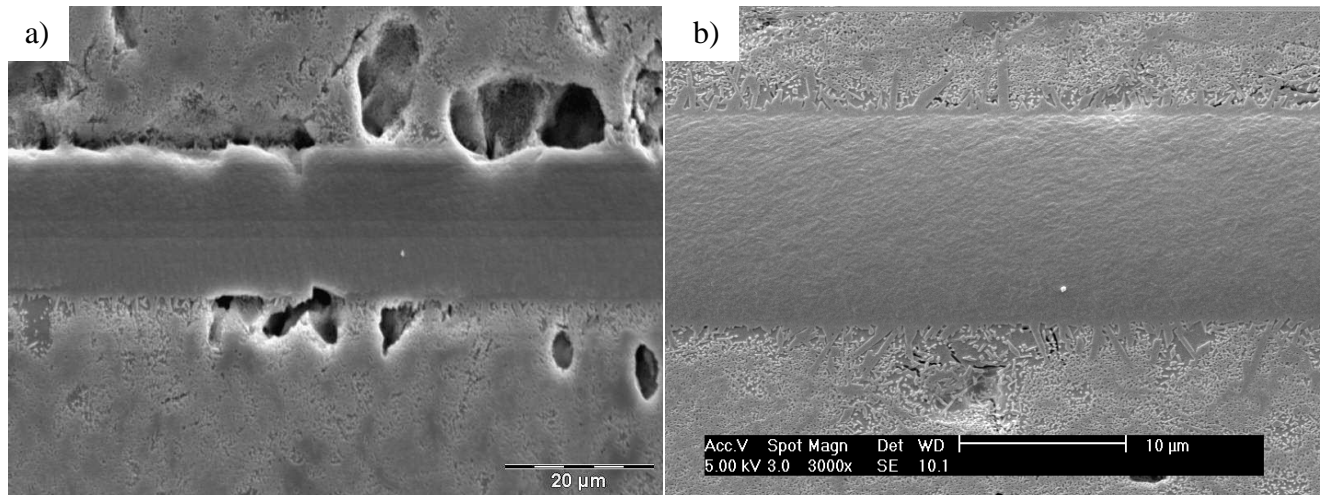


Figure 31 : Images MEB a) décollement interfacial d'une fibre d'alumine, b) bonne adhésion d'une fibre de mullite avec la matrice

Afin de mettre en évidence expérimentalement les mécanismes de propagation tels que le pontage et la déviation des fissures, des essais Vickers effectués à très forte charge ont permis d'obtenir les clichés MEB des figures 32 a) à e) :

En général, les fibres au voisinage de la zone indentée (figure 32 a)) subissent un niveau d'énergie de fissuration suffisamment important pour entraîner leur rupture, dans les directions axiales et radiales (figures 32 b) et c)). Dans le cas où l'énergie de fissuration est élevée, la trajectoire de la fissure ne peut pas être déviée par les fibres. Simultanément, les fissures se propagent parallèlement aux empilements initiaux des couches obtenues par coulage en bande (figure 32 c)). En s'éloignant de la zone indentée, le comportement du matériau change et les fissures peuvent alors être déviées aux voisinages des interfaces fibre/matrice, dans le plan des couches (figure 32 d)) et dans la section transversale (figure 32 e)).

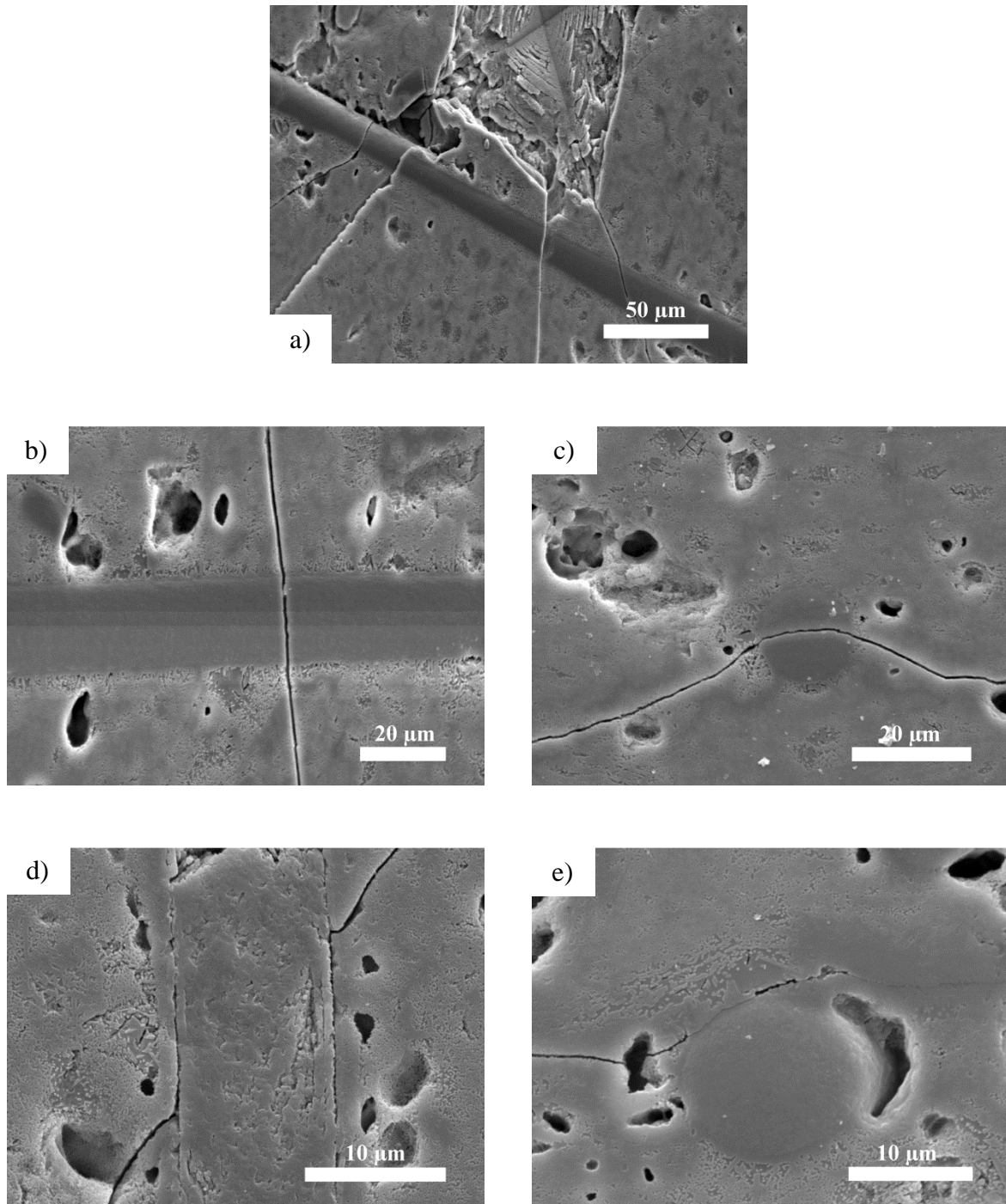


Figure 32 : Images MEB de fissures obtenues après indentation Vickers a) fibre au voisinage de l'empreinte, b) fibre fissurée au voisinage de l'empreinte dans la direction de coulage, c) fibre fissurée dans la direction z, d) pontage de la fissure par la fibre, e) déviation de la fissure

Ce comportement résulte d'un équilibre entre l'énergie mécanique apportée lors de la propagation des fissures et l'énergie absorbée par les hétérogénéités microstructurales (dans la

matrice et aux interfaces). Les fissures se développent d'abord à travers la matrice composée d'une densité plus élevée de petits cristaux de mullite dans laquelle la croissance de la mullite est orientée, et accentué par l'organisation microstructurale [27]. L'énergie de fissuration est dissipée par le nombre élevé de cristaux de mullite, de la même manière que dans les céramiques polycristallines, pour lesquelles la rupture intergranulaire et le pontage par les grains sont des phénomènes prépondérants [28].

Un processus similaire se produit au niveau des interfaces fibre/matrice (figures 32 d) et e)) où de relativement grands cristaux de mullite forment un niveau supplémentaire d'organisation microstructural ayant un rôle important dans l'absorption de l'énergie de fissuration, et ceci de la même façon que les fibres malgré leur faible teneur.

Si on s'éloigne de la zone initiale d'endommagement, l'énergie de fissuration est beaucoup plus faible et la fissure peut-être déviée au voisinage des fibres (figures 32 d) et e)). Le rôle spécifique des grands cristaux de mullite au voisinage des fibres est alors mis en évidence. Les comportements des petites et grandes fissures diffèrent lorsque leurs longueurs sont comparables aux dimensions caractéristiques de la microstructure. Cependant, les longues fissures se propagent en suivant les zones favorables de la microstructure [29].

Le rôle de la porosité doit également être pris en compte, car le matériau contient une porosité fermée localisée (i) dans la matrice et (ii) à l'interface matrice/fibre. Cette porosité a été mise en évidence par nanoindentation (figure 33), ce qui modifie le comportement de l'interface. Le rôle des pores dans la déviation des fissures et l'absorption de l'énergie de fissuration est sûrement limité en comparaison de celui du réseau de mullite autour des fibres.

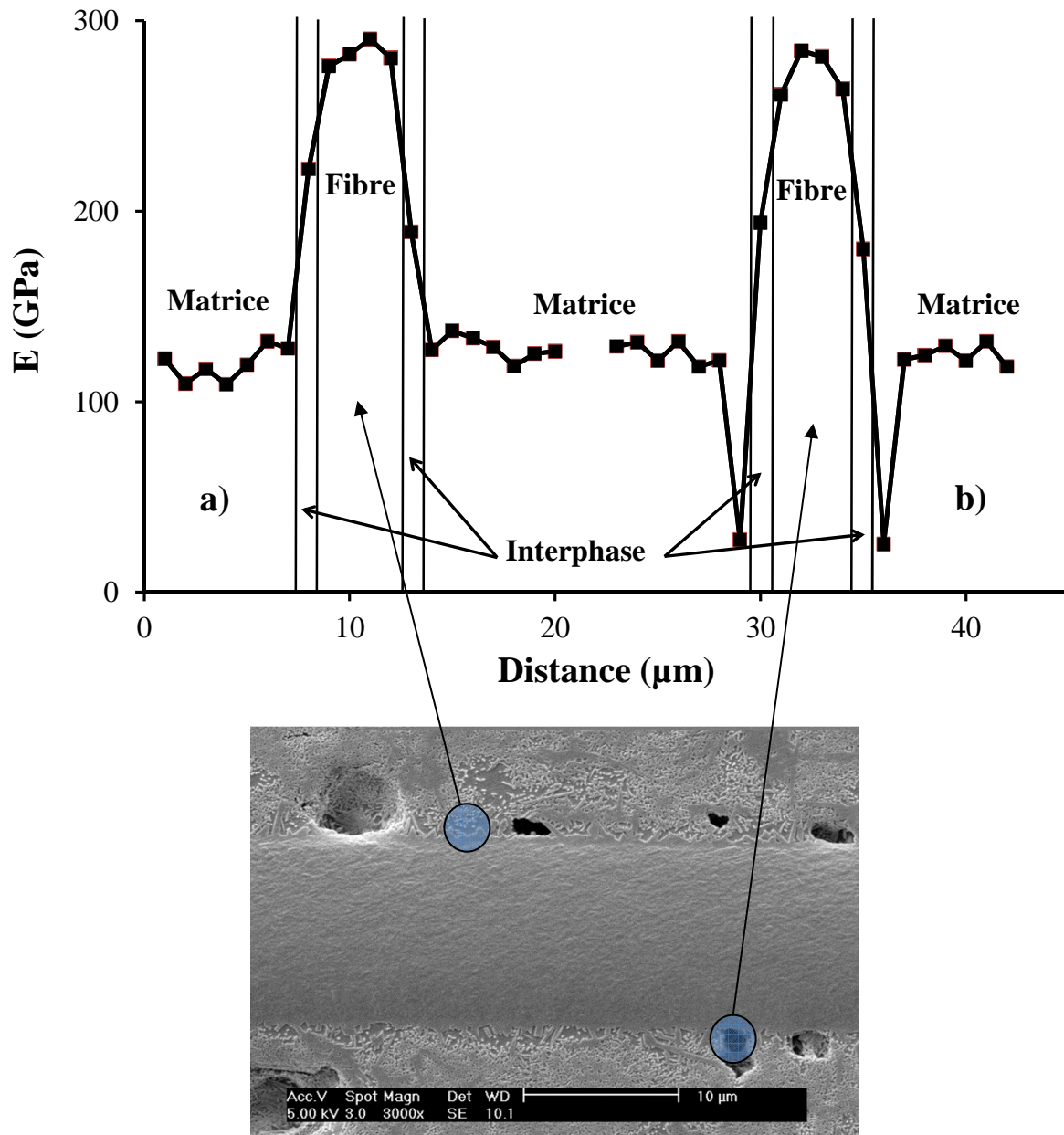


Figure 33 : Module d'Young local mesuré par nanoindentation linéairement en traversant la matrice et une fibre a) bonne adhésion fibre/matrice, b) présence de porosité à l'interface fibre matrice

Un calcul de l'énergie de rupture des matériaux testés a été effectué en tenant compte des valeurs expérimentales de la ténacité et du module d'Young. Des valeurs de 20, 71 et 85 J/m^2 ont été obtenues respectivement pour un matériau à base de kaolin exempt de fibre, et des composites avec fibres de mullite et d'alumine. Les mécanismes d'absorption d'énergie peuvent être la rupture de la matrice, le décollement interfacial et l'endommagement des fibres. Concernant le matériau sans fibre, l'énergie de rupture calculée est similaire à celle de

céramiques silicatées, et des valeurs entre 19,6 et 25 J/m² ont été mesurées pour la porcelaine [30]. Nos valeurs d'énergie de rupture doivent néanmoins être confirmées expérimentalement par des essais de chocs mécaniques de type Charpy.

IV. CONCLUSION

Lors de cette étude, nous avons pu constater l'influence du procédé de mise en forme dans l'arrangement microstructural du matériau. Les cristaux aciculaires de mullite de la matrice et les fibres sont orientés pendant le procédé de coulage en bande, respectivement dans le plan et dans la direction de coulage. La microstructure du matériau comporte trois zones distinctes : la matrice, l'interface fibre/matrice et les fibres. De plus, des cristaux de mullite répartis radialement tout autour des fibres avec une croissance préférentielle dans le plan de coulage ont été observés modifiant localement la microstructure du matériau.

L'ajout d'une très faible quantité de fibres (3 % volumique) a pour effet d'améliorer significativement les propriétés mécaniques de ces matériaux (50% pour la contrainte à la rupture en flexion biaxiale et 200% pour la ténacité). Simultanément, les matériaux contenant des fibres présentent un effet de courbe R indiquant l'existence de mécanismes de renforcement du matériau lors de la propagation des fissures.

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Hashin Z., Shtrikman S., Influence of pore geometry on the effective response of porous media, *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 1963, **vol 11**, 127

- [2] Rossi R. C., Prediction of the elastic moduli of composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 1968, **vol 51**, n°8, 433-440

- [3] Boccaccini A. R., Fan Z., A new approach for the young's modulus-porosity correlation of ceramic materials, *Ceramic International*, 1997, **vol 23**, n°3, 239-245

- [4] Jernot J. P., Coster M., Chermant J. L., Model to describe the elastic modulus of sintered materials, *Physica Status Solidi A*, 1982, **vol 72**, n°1, 325-332

- [5] Wang J. C., Young's modulus of porous materials part 1 : theoretical derivation of modulus-porosity correlation, *Journal of Materials Science*, 1984, **vol 19**, n°3, 801-808

- [6] Rice R. W., Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area, *Journal of Materials Science*, 1996, **vol 31**, n°1, 102-118
- [7] Rice R. W., Limitations of pore-stress concentrations on the mechanical properties of porous materials, *Journal of Materials Science*, 1997, **vol 32**, n°17, 4731-4736
- [8] Wagh A. S., Singh J. P., Poeppel R. B., Dependence of ceramic fracture properties on porosity, *Journal of Materials Science*, 1993, **vol 28**, n°13, 3589-3593
- [9] Schilling F. R., Sinogeikin S. V., Hauser M., Bass J. D., Elastic properties of model basaltic melt compositions at high temperatures, *Journal of Geophysical Research*, 2003, **vol 108**, n°B6, 1-13
- [10] Schreuer J., Hildmann B., Schneider H., Elastic properties of mullite single crystals up to 1400°C, *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **vol 89**, n°5, 1624-1631
- [11] Hill R., Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles, *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 1963, **vol 11**, 357-372
- [12] Voigt W., Lehrbuch der Kristallphysik, Berlin : B. G. Teubner, 1910, 964
- [13] Reuss A., Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 1929, **vol. 9**, n°1, 49-58
- [14] Wang J., Rainforth W. M., Wadsworth I., Stevens R., The effects of notch width on the SENB toughness for oxide ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 1992, **vol 10**, n°13, 21-31
- [15] Hvizdos P., Reece M. J., Torrecillas R., Fatigue behavior of mullite studied by the indentation flexure method, *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **vol 21**, n°1, 53-61
- [16] Damani R., Gstrein R., Danzer R., Critical notch-root radius effect in SENB-S fracture toughness testing, *Journal of the European Ceramic Society*, 1996, **vol 16**, n°7, 695-702
- [17] Fett T., Stress intensity factors and weight functions for cracks in front of notches, *KfK 5254 Kernforschungszentrum Karlsruhe*, 1993

- [18] Carthy W. M., Senapati U., Porcelain-raw materials processing phase evolution and mechanical behavior, *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **vol 81**, n°1, 3-20
- [19] Gridi-Bennadji F., Beneu B., Laval J. P., Blanchart P., Structural transformations of muscovite at high temperature by X-ray and neutron diffraction, *Applied Clay Science*, 2008, **vol 38**, n°3-4, 259-267
- [20] Gilman J. J., Cleavage-ductility and tenacity in crystals, *In fracture ed B. L. Averbach*, 1959, Chapter 11, 193
- [21] Faber K. T., Evans A. G., Drory M. D., A statistical analysis of crack deflection as a toughening mechanism in ceramic materials, *In Fracture Mechanics of Ceramics*, 1983, **vol 6**, 77-91
- [22] Faber K. T., Evans A. G., Crack deflection processes I theory, *Acta Metallurgica*, 1983, **vol 31**, n°4, 565-576
- [23] Faber K. T., Evans A. G., Crack deflection processes II experiment, *Acta Metallurgica*, 1983, **vol 31**, n°4, 577-584
- [24] Shneider H., Thermal expansion of mullite, *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, **vol 73**, n°7, 2073-2076
- [25] Moon R. J., Bowman K. J., Trumble K. P., Rodel J., Fracture resistance curve behavior of multilayered alumina-zirconia composites produced by centrifugation, *Acta Materialia*, 2001, **vol 49**, n°6, 995-1003
- [26] Moon R. J., Hoffman M., Hilden J., Bowman K. J., Trumble K. P., Rodel J., R-curve behavior in alumina-zirconia composites with repeating graded layers, *Engineering Fracture Mechanics*, 2002, **vol 69**, n°14-16, 1647-1665
- [27] Boussois K., Tessier-Doyen N., Blanchart P., Anisotropic kinetic of the kaolinite to mullite reaction sequence in multilayer ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **vol 33**, n°2, 243-249
- [28] Launey M. E., Ritchie R. O., On the fracture toughness of advanced materials, *Advanced Materials*, 2009, **vol 21**, n° 20, 2103-2110
- [29] Clarke D. R., Thomas G., Microstructures of Y₂O₃ fluxed hot-pressed silicon nitride, *Journal of the American Ceramic Society*, 1978, **vol 61**, n°3-4, 114-118

[30] De Noni A. J., Hotza D., Cantavella Soler V., Sanchez Vilches E., Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **vol 29**, n°6, 1039-1046

Conclusion générale

Par rapport aux matériaux céramiques de synthèse, les matériaux silicatés présentent généralement une fragilité plus importante avec une résistance à la rupture relativement modérée (50-80 MPa) et des valeurs de ténacité faibles (0,5-1,5 MPa.m^{1/2}). De nombreuses études ont montré que les propriétés mécaniques ne peuvent pas être améliorées de manière significative uniquement par une modification des matières premières introduites dans le mélange. Dans ce contexte, l'utilisation de procédés de mise en forme favorisant l'arrangement de la microstructure constitue une voie de recherche prometteuse quant à l'obtention de nouveaux matériaux dont les propriétés mécaniques sont significativement plus élevées.

Ce travail de thèse a consisté à élaborer et à caractériser des matériaux silicatés à partir de matière première bon marché. Ils ont été obtenus par frittage d'un mélange de kaolinite et d'une très faible quantité de fibres silico-alumineuses. L'orientation préférentielle des particules a été obtenue par deux procédés d'élaboration différents : le pressage uniaxial de granules et le coulage en bande en voie aqueuse. Au cours d'un traitement thermique adapté, ces matériaux se transforment spontanément en matériaux à microstructure organisée de mullite. Le processus de formation de la mullite est dû à la croissance des orientations préférentielles de cristaux aciculaires, et ceci par épitaxie sur la forme haute température de la kaolinite. Dans le mélange initial, des fibres à base d'aluminosilicates ont été introduites en faible quantité (1 à 5 % volumique), en tant que "template", c'est-à-dire qu'elles ont pour effet de favoriser la cristallisation de la mullite. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), par Analyse Thermique Différentielle (ATD) et par analyse dilatométrique. Les propriétés mécaniques évaluées ont été la contrainte à la rupture en flexion biaxiale, le module d'Young par nanoindentation (échelle nano- et microscopique), et par échographie ultrasonore à contact en milieu infini (échelle macroscopique) ainsi que la ténacité par indentation Vickers et par la méthode Single Edge Notch Beam (SENB).

Ce travail a débuté par la caractérisation de la mullite présente dans les matériaux ainsi que par l'étude de l'évolution thermique des matériaux, montrant la nature composite de leur microstructure. L'analyse réalisée par Diffraction des Rayons X (DRX) en température a permis de mettre en évidence la structure, la quantité, la taille et la morphologie des cristaux de mullite formés. Les cristallites de mullite ont une morphologie de type aciculaire présentant un allongement selon l'axe *c*. Leur quantité augmente de manière continue d'environ 8 % massique à 1050°C jusqu'à près de 70 % massique à 1400°C. Simultanément, au cours du traitement thermique, la structure de la mullite évolue de la stœchiométrie

$2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ à la stœchiométrie $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$. Une analyse Rietveld des diagrammes de DRX dans les trois directions de l'espace a permis de mettre en évidence l'orientation préférentielle des aiguilles de mullite dont l'axe c est orienté dans le plan des couches.

L'observation de la microstructure par MEB a montré l'existence d'une zone interfaciale entre les fibres et la matrice, dans laquelle des cristaux de mullite (longueur de 1 à 3 μm) issus de l'interaction entre la fibre et la métakaolinite croissent radialement aux fibres et préférentiellement dans le plan des couches. Au-delà de la zone interfaciale fibre/matrice, le matériau de matrice a une microstructure micro-composite contenant des petits cristaux aciculaires de mullite (longueur de 0,5 à 1 μm) provenant de la transformation de la kaolinite, distribués préférentiellement de façon planaire dans une phase peu organisée structurellement.

L'analyse dilatométrique dans les trois directions de l'espace montre la densification anisotrope des matériaux avec une valeur de densification plus importante dans la direction z (perpendiculaire à la direction de coulage) en raison des interactions préférentielles entre les faces des phyllosilicates, et ceci entre 1050 et 1200°C, plage de température pour laquelle la densification est le mécanisme prépondérant. Pour des températures supérieures, l'importance relative des mécanismes concurrentiels de densification et de croissance de la mullite contrôle la densification anisotrope. La microstructure de type multicouche est favorable à une croissance de la mullite préférentiellement dans le plan des couches (directions x et y), et ceci est accentué par la diffusion de l'alumine à partir des fibres. L'accentuation de la croissance de la mullite induit la réduction du taux de densification à haute température, favorisant l'augmentation du volume du matériau de matrice en raison de son comportement viscoplastique.

La dernière étape de ce travail porte sur la caractérisation des propriétés d'élasticité et de rupture. Les valeurs du module d'Young ont été obtenues à plusieurs niveaux d'échelle. Les propriétés intrinsèques de la fibre (168 GPa pour la fibre d'alumine et 182 GPa pour la fibre de mullite) et de la matrice (121 GPa) ont été mesurées par nanoindentation (faible niveau d'échelle), pour s'affranchir de la porosité. 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 le cas du coulage en bande, l'anisotropie est plus accentuée pour un matériau exempt de fibres (122 GPa dans le plan (x,y) et 102 GPa dans la direction z) que pour un matériau avec des fibres (123 GPa dans le plan (x,y) et 103 GPa dans la direction z). En effet, pour le matériau exempt de fibre, l'axe c des cristaux de mullite est orienté préférentiellement dans le plan de coulage. Le module d'Young selon l'axe c (274 GPa) est plus important que celui

selon les deux autres axes (231 GPa et 171 GPa), ce qui augmente l'anisotropie des propriétés d'élasticité. Dans le cas d'un matériau composite, la mullite croît radialement à la fibre ce qui a pour conséquence l'augmentation du nombre de cristaux de mullite dont l'axe c est orienté dans la direction perpendiculaire au plan de coulage, diminuant ainsi l'anisotropie d'élasticité. Dans le cas du pressage de granules, l'anisotropie du module d'Young est très peu accentuée.

La contrainte à la rupture des matériaux issus du coulage en bande augmente significativement avec l'ajout de 3 % volumique de fibres silico-alumineuses (passant de 72 MPa pour un matériau de kaolin seul à 95 MPa pour un composite avec fibres d'alumine et 118 MPa pour un composite avec fibres de mullite). Ceci est dû en partie à la diminution du taux de porosité mais aussi au rôle de renfort apporté par les fibres. Quant aux matériaux pressés, la porosité augmente significativement avec l'ajout de fibres, ayant pour conséquence de faire diminuer la valeur de la contrainte à la rupture (passant de 112 à 66 MPa).

Des mesures de ténacité ont été effectuées selon deux méthodes sur des matériaux obtenus par coulage en bande. La valeur moyenne de la ténacité d'un matériau de kaolin seul est de l'ordre de $1,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ soit le double de celle obtenue pour une porcelaine classique de composition chimique voisine ($1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Ce gain significatif est dû à l'organisation de la texture dans le compact de poudre après mise en forme. Par ajout d'une faible quantité de fibres (3 % volumique), la ténacité est encore multipliée par deux pour atteindre une valeur voisine de $4,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour le composite avec fibres d'alumine et $3,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour celui à base de fibres de mullite. Pour expliquer ces résultats, l'étude des mécanismes de propagation des fissures réalisée a montré que l'ajout de fibres peut induire la déviation des fissures et un effet courbe R annonçant le durcissement du matériau sous contrainte. Ce comportement résulte d'un équilibre entre l'énergie mécanique apportée lors de la propagation des fissures et l'énergie absorbée par les hétérogénéités microstructurales (dans la matrice et aux interfaces). Lors de la propagation des fissures, celles-ci se propagent d'abord dans la matrice composée de multiples cristaux de mullite orientés dans le plan de coulage et l'énergie de fissuration est dissipée par le nombre important de petits cristaux de mullite formant un réseau planaire. L'énergie de fissuration se dissipe aussi au niveau de l'interface fibre/matrice, zone où de plus grands cristaux de mullite forment un niveau supplémentaire d'organisation microstructural dans la matrice. Dans le cas où l'énergie de fissuration diminue, les fissures peuvent donc être déviées au voisinage des fibres. Tous ces mécanismes d'absorption de l'énergie de fissuration contribuent ainsi à l'augmentation significative de la valeur de ténacité des matériaux élaborés.

Annexe

Annexe : Titres et résumés des publications



Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

Ceramics International 39 (2013) 5327–5333

**CERAMICS
INTERNATIONAL**

www.elsevier.com/locate/ceramint

Characterization of textured ceramics containing mullite from phyllosilicates

K. Bousois^a, S. Deniel^a, N. Tessier-Doyen^a, D. Chateigner^b,
C. Dublanche-Tixier^c, P. Blanchart^{a,c,*}

^aGEMH, ENSCI, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges, France

^bCRISMAT-ENSICAEN, Université de Caen Basse Normandie 14050, Caen, France

^cSPCTS, ENSIL, Université de Limoges, 87068 Limoges, France

Received 18 September 2012; received in revised form 11 December 2012; accepted 12 December 2012

Available online 1 January 2013

Abstract

Organized ceramics are obtained from kaolinite and muscovite suspensions and shaped by aqueous tape casting or centrifugation. These processes favor the preferential orientation of particles in the powder compact. After sintering at 1400 °C, this study analyzed sample microstructures using QTA to determine the degree of the mullite orientation. The analyses revealed two main texture components, a planar texture along the *c*-axis of the mullite and a preferred orientation along the *a*-axis, which were aligned parallel and perpendicular to the casting plane, respectively. The important role of processing parameters in the organization degree of the mullite was apparent during the study. The elastic properties at different measurement scales were obtained using US echography and nanoindentation and were closely related to the organization degree of the mullite crystals obtained from the QTA analyses that were consistent with the development of an interconnected mullite network. The Young's moduli due to the nanoindentations were also determined parallel and perpendicular to the layers, and indicated the samples' anisotropic behavior. Both the Young's modulus and the anisotropy of the Young's modulus were correlated with the texture index. In particular, the anisotropy of the Young's moduli was linearly related to the overall texture index, highlighting the microstructures' anisotropic nature.

© 2012 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: A. Tape casting; C. Mechanical properties; D. Mullite; Pole figures (QTA)

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 243–249

www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Anisotropic kinetic of the kaolinite to mullite reaction sequence in multilayer ceramics

K. Boussois, N. Tessier-Doyen, P. Blanchart*

GEMH-ENSCI, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges, France

Received 24 May 2012; accepted 16 August 2012

Available online 14 September 2012

Abstract

Multilayer ceramics with a composite and organized microstructure were realized from kaolin and alumina fibers to improve strength and fracture toughness. Dilatometry experiments along 3 directions reveal anisotropic shrinkages, which are in correlation with different activation energy for sintering. Mullite growth is strongly anisotropic, inducing the formation of an organized microstructure, where larger mullite crystals are mainly oriented in plane of layer and perpendicular to alumina fibers. Kinetic data from thermal transformations show that the starting reaction mechanism is mullite nucleation, and it is continued by a strongly anisotropic grain growth. It is explained by topotactic transformations at phyllosilicate faces and along alumina arrangements. Mullite growth kinetics is also favored perpendicularly to fiber main dimension by the anisotropy of alumina diffusion coefficient. It shows the limited importance of mullite crystallization in microstructural transformation, but it also shows that controlled mullite growth is central in microstructural arrangement.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Silicate ceramic; Sintering; Kaolin; Composite; Alumina fiber

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society xxx (2013) xxx–xxx

www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

High-toughness silicate ceramic

K. Boussois^a, N. Tessier-Doyen^b, P. Blanchart^{a,*}^a *Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France*^b *Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes, Limoges University, 2 allée André Maurois, 87065 Limoges Cedex, France*

Received 14 June 2013; received in revised form 21 July 2013; accepted 22 July 2013

Abstract

A silicate ceramic that is similar to porcelain and exhibits a maximum toughness of $4.6 \text{ MPa m}^{1/2}$ was obtained by tape casting from kaolin and 3 vol% of alumina fibers. Improved toughness and strength are achieved with the organized micro-composite microstructure that results from preferential orientation during the shaping of kaolinite particles and fibers in-plane of layers. During sintering, typical nucleation and growth processes of mullite produce specific microstructural characteristics, such as bulk zones, oriented fibers and large interfacial zones between the fibers and the bulk. Toughening is attributed to the decreased crack energy in the bulk ceramic, in which a dense and organized network of short mullite occurs, and in interfacial zones containing a superimposed network of large mullite. The silicate ceramic that is reinforced by only 3 vol% of the alumina fibers is strong (95 MPa) and tough ($4.6 \text{ MPa m}^{1/2}$); although these properties are often mutually exclusive.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Silicate ceramic; Kaolin; Alumina fibers; Composite; Toughness

Résumé :

Des céramiques multicouches à microstructure organisée ont été obtenues à partir de kaolin et de fibres silico-alumineuses. Ce type de microstructure permet d'améliorer significativement la contrainte à la rupture et la ténacité, qui sont des propriétés essentielles des céramiques d'utilisation courante. Les deux voies principales qui favorisent l'organisation microstructurale sont (i) l'utilisation d'un procédé de mise en forme favorisant l'orientation préférentielle de particules de forme anisotrope dans le compact de poudre. C'est le cas des mélanges de kaolinite et de fibres mis en forme par pressage et surtout par coulage en bande; (ii), la recristallisation de cristaux aciculaires de mullite au cours du frittage se fait dans des directions préférentielles à partir des feuillets de kaolinite et des fibres qui ont un rôle de templates pour la croissance orientée de la mullite. Il en résulte un processus anisotrope de frittage dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'orientation des feuillets de kaolin et des fibres. Simultanément à la densification, la croissance de la mullite est aussi fortement anisotrope, induisant la formation d'une microstructure micro composite organisée dans laquelle la majorité des grands cristaux de mullite sont principalement orientés dans la direction de coulage et perpendiculairement aux fibres.

A l'échelle macroscopique, les matériaux présentent des propriétés mécaniques fortement corrélées au degré d'organisation des cristaux de mullite dans la microstructure. Les valeurs de contrainte à la rupture et surtout de ténacité sont significativement améliorées malgré la faible teneur en fibres (entre 1 et 5% volumique), en comparaison des propriétés de céramiques silicatées usuelles.

Mots clés : Microstructure organisée, Mullite, Coulage en bande, Anisotropie, Contrainte à la rupture, Ténacité

Abstract :

Multilayer–ceramic materials with organized microstructures were obtained from kaolin and alumino-silicate fibers. This kind of microstructure can significantly improve tensile strength and toughness, which are essential properties for conventional ceramics. The two main ways promoting microstructural organization are (i) the use of an adapted shaping process favoring the preferential orientation of anisotropic particles in the compact powder. This is the case of mixtures composed of kaolinite and fibers shaped by pressing and especially by tape casting; (ii) the recrystallization of mullite needle crystals during sintering occurs in preferred directions from the layers of kaolinite and fibers. This addition of template contributes to impose the mullite growth direction. An anisotropic sintering is then obtained in the directions parallel and perpendicular to the orientation of the layers of kaolin and fibers. Simultaneously to the densification, the growth of mullite is highly anisotropic, inducing the formation of a micro composite with an organized microstructure in which the majority of large mullite crystals are mainly oriented in the casting direction and perpendicular to the fibers.

At the macroscopic scale, materials exhibit mechanical properties strongly correlated to the organization degree of mullite crystals in the microstructure. The values of tensile strength and toughness are mostly increased despite the low fiber content (between 1 and 5 vol.%) compared to the properties of usual silicate ceramics.

Keywords : Organized microstructure, Mullite, Tape casting, Anisotropy, Fracture strength, Toughness