HAL
open science

Etude du frittage réactif dans le système Al2O3-AIN-MgO. Application à l'élaboration d'une céramique spinelle oxynitrurée transparente

Arielle Granon

To cite this version:

Arielle Granon. Etude du frittage réactif dans le système Al2O3-AIN-MgO. Application à l'élaboration d'une céramique spinelle oxynitrurée transparente. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1994. Français. NNT : . tel-01168268

HAL Id: tel-01168268

https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01168268v1

Submitted on 25 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT ETIENNE

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° d'ordre : 104 MD

THESE

présentée par

Arielle GRANON

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en SCIENCE et GENIE des MATERIAUX

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne

Etude du frittage réactif dans le système Al_2O_3-AlN-MgO Application à l'élaboration d'une céramique spinelle oxynitrurée transparente

soutenue à Saint-Etienne le 8 Février 1994

Composition du jury

Monsieur	Y. LAURENT	Président-Rapporteur
Monsieur	A. MOCELLIN	Rapporteur-Examinateur
Madame	C. ALLIBERT	Examinatrice
Messsieurs	P. GRANGE	Examinateurs
	F. THEVENOT	
	P. GOEURIOT	
Monsieur	E. MENESSIER	Invité

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT ETIENNE

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° d'ordre : 104 MD

THESE

présentée par

ÉCOLE NATIONALE
SUPÉRIEURE DES MINES
158, cours Fauriel
42023 ST-ÉTIENNE CÉDEX 2

Arielle GRANON

pour obtenir le titre de

SCIDEM

DOCTEUR en SCIENCE et GENIE des MATERIAUX

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne

Etude du frittage réactif dans le système Al_2O_3-AlN-MgO Application à l'élaboration d'une céramique spinelle oxynitrurée transparente

soutenue à Saint-Etienne le 8 Février 1994

Composition du jury

Monsieur	Y. LAURENT	Président-Rapporteur
Monsieur	A. MOCELLIN	Rapporteur-Examinateur
Madame	C. ALLIBERT	Examinatrice
Messsieurs	P. GRANGE	Examinateurs
	F. THEVENOT	
	P. GOEURIOT	
Monsieur	E. MENESSIER	Invité

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	**M. Philippe**	**HIRTZMAN**
Directeur de la recherche	:	**M. Michel**	**SOUSTELLE**
Directeur de l'enseignement et de la formation	:	**M. Albert**	**MATHON**
Secrétaire général	:	**M. Jean.Claude**	**PIATEK**

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

MM.	DI BENEDETTO	Dominique	Génie des procédés
	PRADEL	Jean	Sciences humaines
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

MM.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)

PRESIDENT DE L'INSTITUT
Monsieur Maurice RENAUD

Année 1993

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

BARIBAUD	Michel	ENSERG
BARRAUD	Alain	ENSIEG
BARTHELEMY	Alain	ENSHMG
BAUDELET	Bernard	ENSPG
BAUDIN	Gérard	UFR PGP
BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG/ILL
BOIS	Philippe	ENSHMG
BOUVIER	Gérard	ENSERG
BRINI	Jean	ENSERG
BRUNET	Yves	CUEFA
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSPG
CHARTIER	Germain	ENSPG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG
CHERUY	Arlette	ENSIEG
CHOVET	Alain	ENSERG
COGNET	Gérard	ENSGI
COLINET	Catherine	ENSEEG
COMMAULT	Christian	ENSIEG
CORNUT	Bruno	ENSIEG
COULOMB	Jean-Louis	ENSIEG
COUTRIS	Nicole	ENSPG
CROWLEY	James	ENSIMAG
DALARD	Francis	ENSEEG
DARVE	Félix	ENSHMG
DELLA DORA	Jean	ENSIMAG
DEPEY	Maurice	ENSERG
DEPORTES	Jacques	ENSPG
DEROO	Daniel	ENSEEG
DESRE	Pierre	ENSEEG
DIARD	Jean-Paul	ENSEEG
DOLMAZON	Jean-Marc	ENSERG
DURAND	Francis	ENSEEG
DURAND	Jean-Louis	ENSPG
FAUTRELLE	Yves	ENSHMG
FOGGIA	Albert	ENSIEG
FORAY	Pierre	ENSHMG
FOULARD	Claude	ENSIEG
GALERIE	Alain	ENSEEG
GANDINI	Alessandro	UFR/PGP
GAUBERT	Claude	ENSPG
GENTIL	Pierre	ENSERG
GENTIL	Sylviane	ENSIEG
GUERIN	Bernard	ENSERG
GUYOT	Pierre	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG
JACQUET	Paul	ENSIMAG
JALLUT	Christian	ENSEEG
JANOT	Marie-Thérese	ENSERG
JAULENT	Patrick	ENSGI
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG
JOST	Rémy	ENSPG
JOUBERT	Jean-Claude	ENSPG
JOURDAIN	Geneviéve	ENSIEG
KUENY	Jean-Louis	ENSHMG
LACHENAL	Dominique	UFR PGP
LACOUME	Jean-Louis	ENSIEG
LADET	Pierre	ENSIEG
LE NEST	Jean-François	UFR/PGP
LESIEUR	Marcel	ENSHMG
LESPINARD	Georges	ENSHMG
LIENARD	Joël	ENSIEG
LONGEQUEUE	Jean-Pierre	ENSPG
LORET	Benjamin	ENSHMG
LOUCHET	François	ENSEEG
LUCAZEAU	Guy	ENSEEG
LUX	Augustin	ENSIMAG
MASSE	Philippe	ENSPG
MASSELOT	Christian	ENSIEG
MAZARE	Guy	ENSIMAG
MICHEL	Gérard	ENSIMAG
MOHR	Roger	ENSIMAG
MOREAU	René	ENSHMG
MORET	Roger	ENSIEG
MOSSIERE	Jacques	ENSIMAG
OBLED	Charles	ENSHMG
OZIL	Patrick	ENSEEG
PANANAKAKIS	Georges	ENSERG
PAULEAU	Yves	ENSEEG
PERRET	Robert	ENSIEG
PERRIER	Pascal	ENSERG
PIAU	Jean-Michel	ENSHMG
PIC	Etienne	ENSERG
PLATEAU	Brigitte	ENSIMAG
POUPOT	Christian	ENSERG
RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
REINISCH	Raymond	ENSPG
RENAUD	Maurice	UFR/PGP
RIMET	Roger	ENSERG
ROBERT	François	ENSIMAG
ROGNON	Jean-Pierre	ENSIEG
ROSSIGNOL	Michel	ENSPG
ROYE	Daniel	ENSIEG
SABONNADIERE	Jean-Claude	ENSIEG
SAGUET	Pierre	ENSERG
SAUCIER	Gabriéle	ENSIMAG
SCHLENKER	Claire	ENSPG
SCHLENKER	Michel	ENSPG
SILVY	Jacques	UFR/PGP
SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
SOLER	Jean-Louis	ENSIMAG
SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
TICHKIEWITCH	Serge	ENSHMG
TROMPETTE	Philippe	ENSHMG
TRYSTRAM	Denis	ENSGI
VEILLON	Gérard	ENSIMAG
VERJUS	Jean-Pierre	ENSIMAG
VINCENT	Henri	ENSPG

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

BLOCH Daniel	ENSPG
BONNET Guy	ENSPG
BRECHET Yves	ENSEEG
CAILLERIE Denis	ENSHMG
GREVEN Héléne	CUEFA
LATOMBE Jean-Claude	ENSIMAG
PIERRARD Jean-Marie	ENSHMG

DIRECTEURS DE RECHERCHE CNRS

ABELLO	Louis
ALDEBERT	Pierre
ALEMANY	Antoine
ALLIBERT	Colette
ALLIBERT	Michel
ANSARA	Ibrahim
ARMAND	Michel
AUDIER	Marc
AUGOYARD	Jean-François
AVIGNON	Michel
BERNARD	Claude
BINDER	Gilbert
BLAISING	Jean-Jacques
BONNET	Roland
BORNARD	Guy
BOUCHERLE	Jean-Xavier
CAILLET	Marcel
CARRE	René
CHASSERY	Jean-Marc
CHATILLON	Christian
CIBERT	Joël
CLERMONT	Jean-Robert
COURTOIS	Bernard
CRIQUI	Patrick
CRISTOLOVEANU	Sorin
DAVID	René
DION	Jean-Michel
DOUSSIERE	Jacques
DRIOLE	Jean
DUCHET	Pierre
DUGARD	Luc
DURAND	Robert
ESCUDIER	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas
FINON	Dominique
FRUCHARD	Robert
GARNIER	Marcel
GIROD	Jacques
GLANGEAUD	François
GUELIN	Pierre
HOPFINGER	Emil
JORRAND	Philippe
JOUD	Jean-Charles
KAMARINOS	Georges
KLEITZ	Michel
KOFMAN	Walter
LACROIX	Claudine
LANDAU	Ioan
LAULHERE	Jean-Pierre
LEGRAND	Michel
LEJEUNE	Gérard
LEPROVOST	Christian
MADAR	Roland
MARTIN	Jean-Marie
MERMET	Jean
MEUNIER	Gérard
MICHEL	Jean-Marie
NAYROLLES	Bernard
PASTUREL	Alain
PEUZIN	Jean-Claude
PHAM	Antoine
PIAU	Monique
PIQUE	Jean-Paul
POINSIGNON	Christiane
PREJEAN	Jean-Jacques
RENOUARD	Dominique
SENATEUR	Jean-Pierre
SIFAKIS	Joseph
SIMON	Jean-Paul
SUERY	Michel
TEODOSIU	Christian
VACHAUD	Georges
VAUCLIN	Michel
WACK	Bernard
YAVARI	Ali-Reza
YONNET	Jean-Paul

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

BALESTRA	Francis
BALME	Louis
BECKER	Monique
BIGEON	Jean
BINDER	Zdeneck
BOE	Louis-Jean
BRECHET	Yves
CADOZ	Claude
CANUDAS DE WIT	Carlos
CHAMPENOIS	Gérard
CHOLLET	Jean-Pierre
COEY	Jean-Pierre
CORNUEJOLS	Gerard
COURNIL	Michel
CRASTES DE PAULET	Michel
DALLERY	Yves
DESCOTES-GENON	Bernard
DUGARD	Luc
DURAND	Madeleine
FERRIEUX	Jean-Paul
FEUILLET	René
FORAY	Pierre
FREIN	Yannick
GAUTHIER	Jean-Paul
GHIBAUDO	Gérard
GUILLEMOT	Nadine
GUYOT	Alain
HAMAR	Sylviane
HAMAR	Roger
HORAUD	Patrice
JACQUET	Paul
LATOMBE	Claudine
LE HUY	Hoang
LE GORREC	Bernard
LOZANO-LEAL	Rogelio
MACOVSCHI	Mihaïl
MAHEY	Philippe
METAIS	Olivier
MONMUSSON-PICQ	Georgette
MORY	Mathieu
MULLER	Jean
MULLER	Jean-Michel
NGUYEN TRONG	Bernadette
NIEZ	Jean-Jacques
PERRIER	Pascal
PLA	Fernand
RECHENMANN	François
ROGNON	Jean-Pierre
ROUGER	Jean
ROUX	Jean-Claude
SKOTNICKI	Tomasz
TCHUENT	Maurice
THOMAS	Olivier
VAHLAS	Constantin

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

DE DOCTEUR D'ETAT INPG

ABDEL-RAZEK	Adel
AKSAS	Haris
ALLA	Hassane
AMER	Ahmed
ANCELLE	Bernard
ANGENIEUX	Gilbert
ATMANI	Hamid
AYEDI	Hassine Feri
A.BADR	Osman
BACHIR	Aziz
BALANZAT	Emmanuel
BALTER	Roland
BARDEL	Robert
BARRAL	Gérard
BAUDON	Yves
BAUSSAND	Patrick
BEAUX	Jacques
BEGUINOT	Jean
BELLISSENT née FUNEZ	Marie-Claire
BELLON	Catherine
BEN RAIS	Abdejettah
BERGER-SABBATEL	Gilles
BERNACHE-ASSOLANT	Didier
BEROVAL	Abderrahmane
BERTHOD	Jacques
BILLARD	Dominique
BLANC épouse FOULETIER	Mireille
BOCHU	Bernard
BOJO	Gilles
BOKSENBAUM	Claude
BOLOPION	Alain
BONNARD	Bernard
BORRIONE	Dominique
BOUCHACOURT	Michel
BRION	Bernard
CAIRE	Jean-Pierre
CAMEL	Denis
CAPERAN	Philippe
CAPLAIN	Michel
CAPOLINO	Gérard
CASPI	Paul
CHAN-TUNG	Nam
CHASSANDE	Jean-Pierre
CHATAIN	Dominique
CHEHIKIAN	Alain
CHIRAMELLA	Yves
CHILO	Jean
CHUPIN	Jean-Claude
COLONNA	Jean-François
COMITI	Jacques
CORDET	Christian
COUDURIER	Lucien
COUTAZ	Jean-Louis
CREUTIN	Jean-Dominique
DAO	Trongtich
DARONDEAU	Philippe
DAVID	Bertrand
DE LA SEN	Manuel
DELACHAUME	Jean-Claude
DENAT	André
DESCHIZEAUX née CHERUY	Marie-Noëlle
DIJON	Jean
DOREMUS	Pierre
DUPEUX	Michel
EL ADHAM	Karim
EL OMAR	Fovaz
EL-HENNAWY	Adel
ETAY	Jacqueline
FABRE	Suzanne
FAURE-BONTE	Mireille
FAVIER	Denis
FAVIER	Jean-Jacques
FELIACHI	Movloud
FERYAL	Haj Hassan
FLANDRIN	Patrick
FOREST	Bernard
FORESTIER	Michel
FOSTER	Panayolis
FRANC	Jean-Pierre
GADELLE	Patrice
GARDAN	Yvon
GENIN	Jacques
GERVASON	Georges
GILORMINI	Pierre
GINOUX	Jean-Louis
GOUMIRI	Louis
GROC	Bernard
GROSJEAN	André
GUEDON	Jean-Yves
GUERIN	Jean-Claude
GUESSOUS	Anas
GUIBOUD-RIBAUD	Serge
HALBWACHS	Nicolas
HAMMOURI	Hassan
HEDEIROS SILIVEIR	Hamilton
HERAULT	Jeanny
HONER	Claude
HUECKEL	Tomasz
IGNAT	Michel
ILIADIS	Athananios
JANIN	Gérard
JERRAYA	Ahmed Amine
JUTTEN	Christian
KAHIL	Hassan
KHUONGQUANG	Dong
KILLIS	Andreas
KONE	Ali
LABEAU	Michel
LACAZE	Alain
LACROIX	Jean-Claude
LANG	Jean-Claude
LATHUILLERE	Chantal
LATY	Pierre
LAUGIER	Christian
LE CADRE	Jean-Pierre
LE GARDEVR	René
LE THIESSE	Jean-Claude
LEMAIGNAN	Clement
LEMUET	Daniel
LEVEQUE	Jean-Luc
LONDICHE	Henry
L'HERITIER	Philippe
MAGNIN	Thierry
MAISON	François
MAMWI	Abdullah
MANTEL épouse SIEBERT	Elisabeth
MARCON	Guy
MARTINEZ	Francis
MARTIN-GARIN	Lionel
MASSE	Dominique
MAZER	Emmanuel
MERCKEL	Gérard
MEUNIER	Jean
MILI	Ali
MOALLA	Mohamed
MODE	Jean-Michel
MONLLOR	Christian
MONTELLA	Claude
MORET	Frédéric
MRAYATI	Mohammed
M'SAAD	Mohammed
M'SIRDI	Kouider Nace
NEPOMIASTCHY	Pierre
NGUYEN	Trong Khoi
NGUYEN-XUAN-DANG	Michel
ORANIER	Bernard
ORTEGA MARTINEZ	Roméo
PAIDASSI	Serge
PASSERONE	Alberto
PEGON	Pierre
PIJOLAT	Christophe
POGGI	Yves
POIGNET	Jean-Claude
PONS	Michel
POU	Tong Eck
RAFINEJAD	Paiviz
RAGAIE	Harie Fikri
RAHAL	Salah
RAMA SEABRA SANTOS	Fernando
RAVAINE	Denis
RAZBAN-HAGHIGHI	Tchanguiz
RAZZOUK	Micham
REGAZZONI	Gilles
RIQUET	Jean-Pierre
ROBACH	Chantal
ROBERT	Yves
ROGEZ	Jacques
ROHMER	Jean
ROUSSEL	Claude
SAAD	Abdallah
SAAD	Youcef
SABRY	Mohamed Nabi
SALON	Marie-Christine
SAUBAT épouse MARCUS	Bernadette
SCHMITT	Jean-Hubert
SCHOELLKOPF	Jean-Pierre
SCHOLL	Michel
SCHOLL	Pierre-Claude
SCHOULER	Edmond
SCHWARTZ	Jean-Luc
SEGUIN	Jean
SIWY	Jacques
SKALLI	Abdellatif
SKALLI HOUSSEYNI	Abdelali
SOUCHON	Alain
SUETRY	Jean
TALLAJ	Nizar
TEDJAR	Farouk
TEDJINI	Smail
TEYSSANDIER	Francis
THEVENODFOSSE	Pascale
TMAR	Mohamed
TRIOLLIER	Michel
TUFFELIT	Denis
TZIRITAS	Georges
VALLIN	Didier
VELAZCO	Raoul
VERDILLON	André
VERMANDE	Alain
VIKTOROVITCH	Pierre
VITRANT	Guy
WEISS	François
YAZAMI	Rachid

Ce travail a été effectué au laboratoire de Céramiques Spéciales dans le centre Science des Matériaux et des Structures de L'Ecole Nationnale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Ce travail prend la suite de la thèse de Mme LAURENT-JIEVEZ et a bénéficié d'un financement de la DRET.

Je souhaiterais tout d'abord remercier M GOEURIOT de l'aide scientifique et de la confiance qu'il m'a portée afin de mener à bien ce travail.

Je suis particulièrement honorée que Monsieur le Professeur Y. LAURENT ait accepté la lourde tâche d'examinateur-rapporteur et la présidence du jury.

Je remercie Monsieur le Professeur A. MOCELLIN d'avoir examiné ce travail et accepté le rôle de rapporteur.

Que Madame ALLIBERT directrice de recherche CNRS, Monsieur le Professeur P. GRANGE et Monsieur E. MENESSIER Ingénieur de recherche C&C reçoivent mes remerciements pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et leur participation au jury.

Je remercie Monsieur J. THEVENOT, directeur de recherches, de m'avoir acceptée dans son équipe et d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je souhaiterais remercier toutes les personnes qui, tout au long de cette thèse, m'ont aidée en apportant leur amical soutien : Mme GOEURIOT pour son aide au MET, MM BRAYET et GOUTTE et Mme CHAVANNE si efficaces et si disponibles, Mme MATHAIS notre secrétaire à tous, toujours prête à nous aider, St PAUL qui souvent ouvrit les portes du MEB, Mme GIBERT qui m'a soutenue en IR.....

Et puis surtout je n'oublierais jamais ces cafés de 10h accompagnés de si bons gâteaux (pains d'épices, galettes des Rois ..).

Pour mes compagnons de bureau, Françoise, Eric, Jean-François, Krzystof et tous ceux qui ont éclairé le labo de leur amicale présence Maryse, Eric, Ives, Carole, Cécile, Alice, César, Djamal, Alain, François ,Daniel sans oublier l'équipe de choc de Bretagne Merci de votre amitié.

Pour mes parents qui depuis longtemps me soutiennent...

L'essentiel est invisible pour les yeux .....

Antoine de Saint-Exupéry

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE I - INTRODUCTION.....3

CHAPITRE II - RÉACTIVITÉ.....13

CHAPITRE III - FRITTAGE RÉACTIF 59

CHAPITRE IV - APPLICATION À L'OBTENTION
DE PIÈCES TRANSPARENTES MgAlON.....113

CONCLUSION.....153

ANNEXE A - COMPARAISON DES PROPRIÉTES DE.....157
AlON-Al_2O_3-$MgAl_2O_4$

ANNEXE B - MÉTHODOLOGIE DE LA RECHERCHE EXPÉRIMENTALE.....159

ANNEXE C - CALCUL DES INTERACTIONS.....165

ANNEXE D - ESSAIS DE FRITTAGE DE MgAlON CHAMOTTÉ.....169

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....179

INTRODUCTION

Le domaine d'utilisation des céramiques techniques est large et touche depuis quelques années les applications liées aux propriétés de transparence dans le domaine de longueur d'onde du visible et de l'infra-rouge : enveloppes transparentes pour différents types de lampes à vapeur, dômes de missile .. etc. Pour pallier au prix de revient élevé et à la technologie délicate de fabrication de monocristaux (saphir), les céramiques polycristallines ont été étudiées, notamment les céramiques à base d'alumine. En effet, l'alumine déjà utilisée pour les ampoules à vapeur de sodium présente en plus une forte propension à former des solutions solides avec d'autres composés qui conservent alors les propriétés intéressantes de transparence. Par exemple, les solutions solides Al_2O_3-$MgAl_2O_4$ et AlONγ ont un domaine étendu de transmission.

L'objet de la présente étude découle d'observations menées sur l'existence d'une solution solide constituée d'oxyde de magnésium et d'oxynitrure d'aluminium de structure cristallographique spinelle et du parallèle présumé avec les solutions solides voisines $Mg_{(1-x)}Al_{2(1+x/3)}O_4$ et AlONγ. Connaissant les propriétés optiques et mécaniques de ces deux spinelles, quelles propriétés conservera-t-on avec ce spinelle oxynitrure d'aluminium et de magnésium (MgAlON) ?

Comme l'élaboration d'une céramique polycristalline suit un procédé comprenant trois étapes principales :

- étape A : choix des réactants
- étape B : mélange des poudres, mise en forme
- étape C : le frittage des pièces,

l'obtention d'un matériau compact MgAlON nécessite donc la maîtrise de ces trois étapes. Volontairement, l'étape de mise en forme des pièces n'a pas été approfondie et consistera donc en un procédé classique de mise en suspension puis de compactage de poudres dans des moules (description du procédé dans

les différents chapitres). Le mémoire s'articulera autour des deux étapes A et C.

L'étape de fabrication de la poudre d'oxynitrure d'aluminium et de magnésium nécessite tout d'abord le choix des matières premières, cette poudre n'étant pas commercialisée. Dans le **chapitre II** on cherchera donc à déterminer le chemin réactionnel d'obtention du spinelle. Pour cela, un éventail volontairement large des réactifs est choisi, ce qui permettra, en distinguant différents couples de réaction, d'éclaircir les mécanismes intervenant et de mettre en avant le rôle privilégié de certains éléments.

L'obtention de pièces compactes s'effectue lors de l'étape de frittage qui peut être conduite soit directement sur la poudre de spinelle, soit indirectement sur un lot de poudres réactantes. La voie directe sera brièvement abordée dans l'annexe D. En revanche le **chapitre III** traitera des problèmes concomitants au frittage réactif et essaiera de faire la part entre l'influence des réactions observées au chapitre II et les mécanismes de consolidation.

Le **chapitre IV** sera l'aboutissement de la compréhension des phénomènes successifs intervenants. Des échantillons seront obtenus transparents grâce à une optimisation des conditions opératoires (l'étude de la faisabilité d'un matériau transparent constitué des éléments Mg, Al, O, N a fait l'objet d'un contrat DRET).

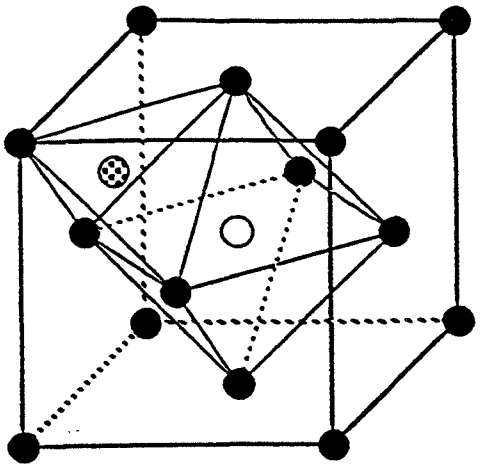
Mais tout d'abord, le **chapitre I** d'introduction situera les connaissances bibliographiques du spinelle oxynitrure d'aluminium et de magnésium ainsi que celles relatives aux deux composés voisins aluminate de magnésium et oxynitrure d'aluminium γ.

CHAPITRE I : INTRODUCTION

1- LE SPINELLE MGALON.....5

2- LE SPINELLE $MGAL_2O_4$.....9

3- LE SPINELLE γALON.....9



● Anion (32 sites par maille)

⊗ Cation en site tétraédrique (64 sites par maille)

○ Cation en site octaédrique (32 sites par maille)

Figure 1-1 : Représentation d'un huitième de la maille spinelle

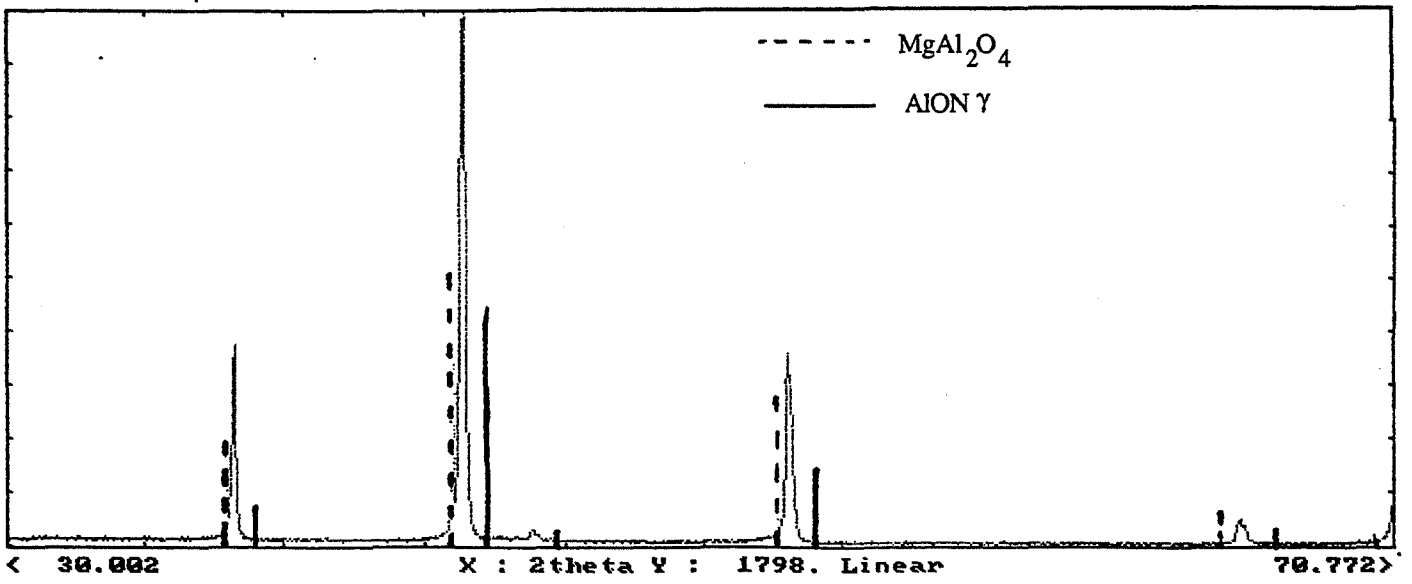


Figure 1-2 : Diagramme de diffraction du spinelle MgAlON (λ_{Co} = 1,7890)

La structure spinelle communément décrite par la formule AB_2O_4 où A et B sont respectivement relatifs à des cations bi et trivalents appartient au groupe spatial Fd3m (0h7). Cette structure de symétrie cubique est constituée d'un assemblage quasi-compact d'anions, les cations se positionnant dans les interstices. Dans une maille élémentaire constituée de 32 anions, les cations se répartissent dans la moitié des 64 sites tétraédriques et le huitième des 32 positions octaédriques (Figure 1-1). De nombreux composés appartiennent à cette famille (γAl_2O_3, $FeAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$...). Leur structure isotrope à caractère lacunaire leur confère des propriétés intéressantes : propriétés magnétiques (ferrites), propriétés optiques ($Mg_{(1-x)}Al_{2(1+x/3)}O_4$, γAlON, γAl_2O_3). Depuis de nombreuses années les systèmes Al_2O_3-AlN et MgO-Al_2O_3 ont été étudiés : notamment les solutions solides de structure cristallographique spinelle γAlON et $Mg_{(1-x)}Al_{2(1+x/3)}O_4$. Alors que $Mg_{(1-x)}Al_{2(1+x/3)}O_4$ est stable à température ambiante, γAlON est métastable sous 1600°C, ce qui pose des problèmes d'élaboration. Pour le stabiliser à plus basse température, le domaine Al_2O_3-AlN-MgO fut investi. En effet, depuis les études menées par K. H. JACK sur les SiAlON, l'existence d'une solution solide combinant les éléments Aluminium, Magnésium, Oxygène et Azote a été montrée [1].
Ce spinelle, pour plus de facilité, sera dénommé tout au long de l'étude selon l'acronyme MgAlON.

Après un état des connaissances actuelles sur MgAlON, de brefs rappels sur les spinelles voisins $MgAl_2O_4$ et AlONγ permettront de le situer dans un contexte connu.

1 - LE SPINELLE "MgAlON"

Un diagramme de diffraction de rayons X d'un spinelle MgAlON est représenté sur la figure 1-2. Ce cliché est encadré par ceux respectifs aux spinelles $MgAl_2O_4$ stœchiométrique et γAlON riche en azote.

Connaissant le domaine étendu des solutions solides $MgAl_2O_4$-Al_2O_3 et γAlON-Al_2O_3, il est difficile à priori de distinguer ce spinelle MgAlON de spinelle oxyde lacunaire ou d'un spinelle γAlON. La détermination de l'existence de MgAlON nécessite donc, outre un diagramme de diffraction X, la vérification de la présence de magnésium et d'azote.

Lors des études menées par K.H. JACK [1] sur les oxynitrures à base

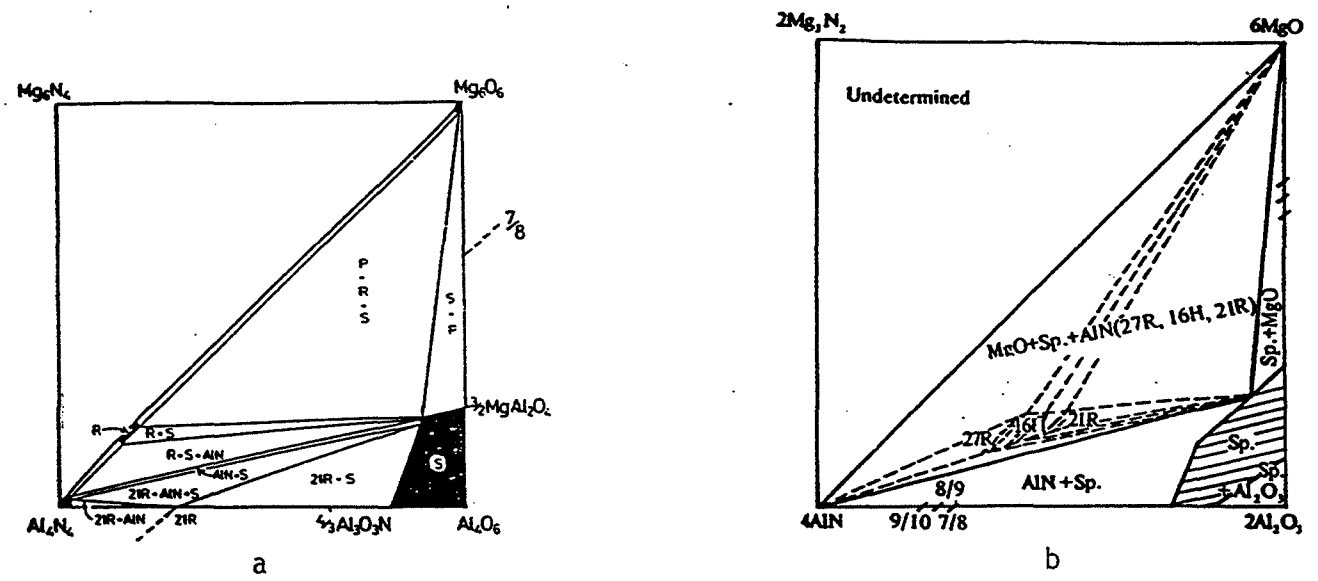
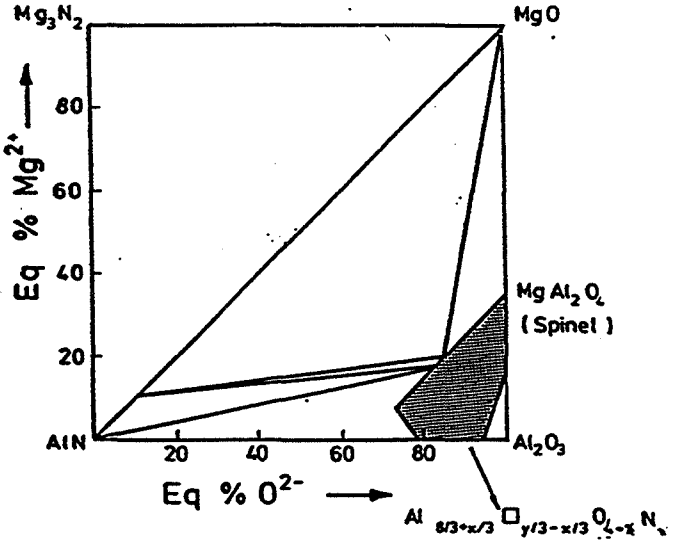


Figure 1-3 : Coupes isothermes à 1800°C du système Mg-Al-O-N
a) K. H. JACK 1976 [1]
b) W. SUN 1990 [2]

Figure 1-4 : Coupe isotherme à 1750°C du système Mg-Al-O-N
J. WEISS 1982 [3]



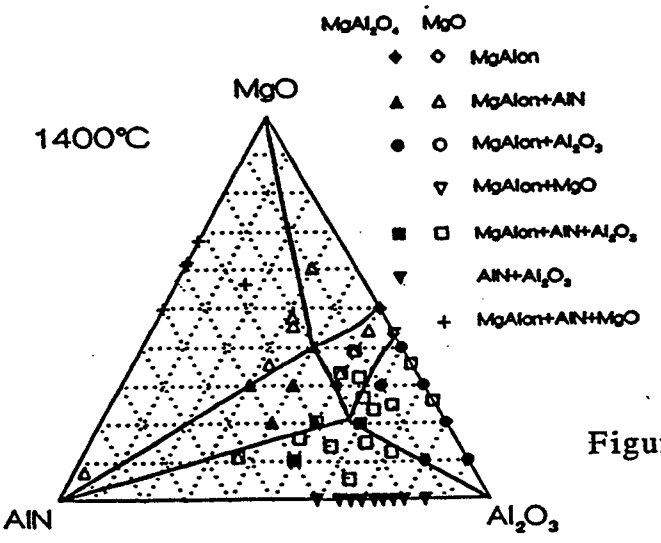


Figure 1-5 : Résultats observés à 1400°C pour des compositions AlN-Al2O3- MgO et MgAl2O4-AlN-Al2O3
R. WILLEMS 1992 [6-7]

d'aluminium et de silicium (SiAlON) et notamment du système Mg-Si-Al-O-N, il a été mis en évidence l'existence d'un spinelle combinant les éléments Mg-Al-O-N, ceci dans un large domaine d'homogénéité à 1800°C.

Ultérieurement, la dimension de ce domaine a été revue et corrigée par W. SUN [2], et se rapproche de celle observée à 1750°C par J. WEISS [3]. Les différentes coupes isothermes du système Al-Mg-O-N sont représentées sur les figures 1-3 et 1-4. En ce qui concerne l'observation de ce spinelle aux plus basses températures, seuls les travaux de F. FIEVEZ-LAURENT [4-5] et R. WILLEMS [6-7] relatent son existence à 1350°C et 1400°C. La figure 1-5 exprime les résultats expérimentaux de R. WILLEMS obtenus après 24, 48 ou 72 heures à 1400°C avec un lit de poudre constitué de 60 pds % MgO, 20 pds % BN, 15 pds % AlN et 5 pds % Al_2O_3 (la position des points ne tient pas compte des pertes de masse observées [6-7]).

Le domaine d'existence du spinelle MgAlON débute donc vers 1350°C et présente un large domaine de solubilité avec l'alumine à 1800°C.

J. WEISS observe que la formation de MgAlON s'obtient par dissolution en montée de température d'alumine et de nitrure d'aluminium dans un spinelle $MgAl_2O_4$ [3]. Selon le modèle à anion constant développé par Mc. CAULEY [8], il propose l'écriture suivante :

$$Mg_y\ Al_{3-y-1/3x}\ \square_{2/3x}\ O_{3+x+y}\ N_{1-x-y}$$

$$0 \leq x \leq 1 \qquad 0 \leq y \leq 1 \qquad x + y \leq 1$$

Par ailleurs, ayant mis en évidence une décroissance linéaire du paramètre de maille en fonction de la teneur en azote (Figure 1-6), J. WEISS [3] propose la formulation $Mg_{1-x}\ Al_{2+x}\ O_{4-x}\ N_x$ (le spinelle dérive de $MgAl_2O_4$ par addition de x moles d'AlN). Dans ces conditions Mg et N ne peuvent pas varier de manière totalement indépendante au contraire de la formulation précédente. En revanche, les travaux récents de R. WILLEMS [7] mettent en avant une dépendance double du magnésium et de l'azote conduisant à la définition d'un plan reliant le paramètre de maille aux concentrations en éléments Mg et N (cf chap. II§4).

Après ces résultats bibliographiques concernant ce spinelle MgAlON nous rappelons quelques données sur les spinelles largement connus $MgAl_2O_4$ et AlONγ.

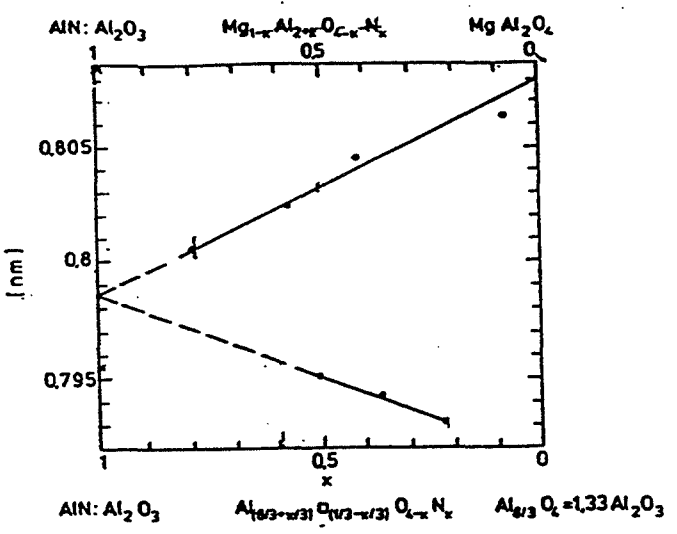


Figure 1-6 : Evolution du paramètre de maille de MgAlON et AlON γ en fonction de la composition J. WEISS 1982 [3].

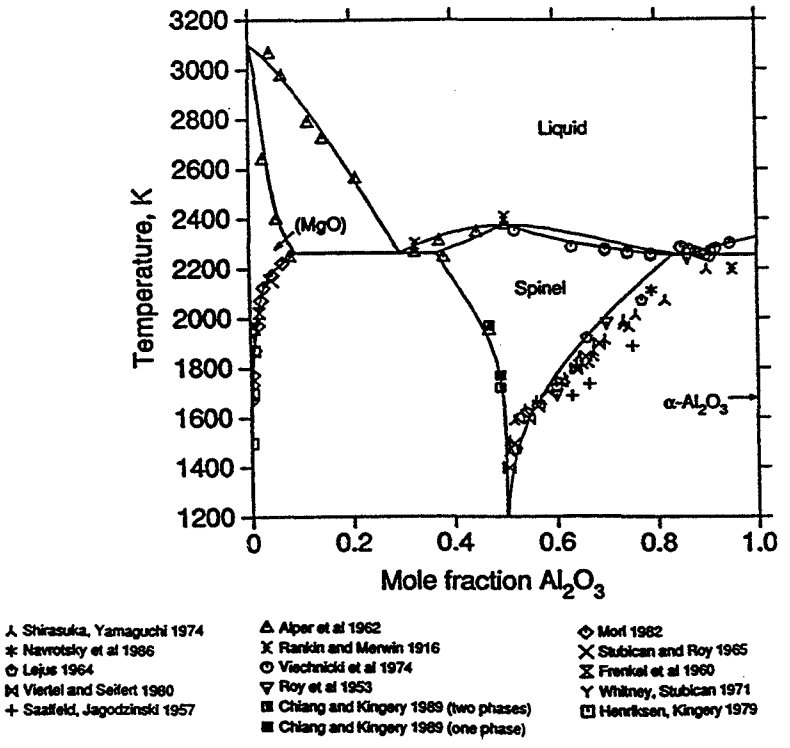


Figure 2-1 : Diagramme de phases $MgO-Al_2O_3$, B. HALLSTEDT 1992 [9].

2 - LE SPINELLE $MgAl_2O_4$

L'aluminate de magnésium communément appelé spinelle s'obtient dès 900°C par réaction entre Al_2O_3 et MgO. Les derniers résultats concernant le diagramme de phase sont reportés sur la figure 2-1 [9]. On observe ainsi un large domaine d'homogénéité de la solution solide $MgAl_2O_4$-Al_2O_3. La dissolution d'alumine est importante en montée de température et atteint un maximum de 82 mol% vers 2200°C. La substitution d'ions Mg^{2+} par des ions Al^{3+} s'accompagne de formation de lacunes [10].

Lors de revenu à basses températures de ces solutions solides fortement lacunaires, une partie de l'alumine en excès précipite (avec le passage par des phases intermédiaires [10-11]). La résistance mécanique est alors améliorée si la précipitation est fine et cohérente [12-13-14].

Il a été montré pour le spinelle $MgAl_2O_4$ que les lacunes cationiques induites de la non-stoechiométrie se positionnent dans les sites octaédriques d'où la formule [15]:

$$|Mg_{(1-x)}Al_x|_t\,|Al_{(2-x/3)}\square_{x/3}|_o\,O_4$$

L'évolution du paramètre de maille suit une loi linéaire en fonction de la composition [15] :

$$a\ (Å) = 8{,}083 - 0{,}178\ x$$

avec : $x = \dfrac{3(n-1)}{1+3n}$ si $n = \dfrac{[Al_2O_3]}{[MgO]}$ fraction molaire caractérisant la non-stœchiométrie.

ou encore :

$$a\ (Å) = 7{,}900 + 0{,}375\ [MgO]$$

[MgO] en concentration molaire

Les caractéristiques physico-chimiques du spinelle sont reportées dans le tableau de l'annexe A (tableau élaboré par R. WILLEMS [6]).

3 - LE SPINELLE γAlON

Depuis 1959, où l'existence du spinelle AlON a été mise en évidence, de nombreux auteurs se sont penchés sur l'étude du système AlN-Al_2O_3 [16 à 20]. Le diagramme de phase, présenté figure 3-1, élaboré par Mc. CAULEY et

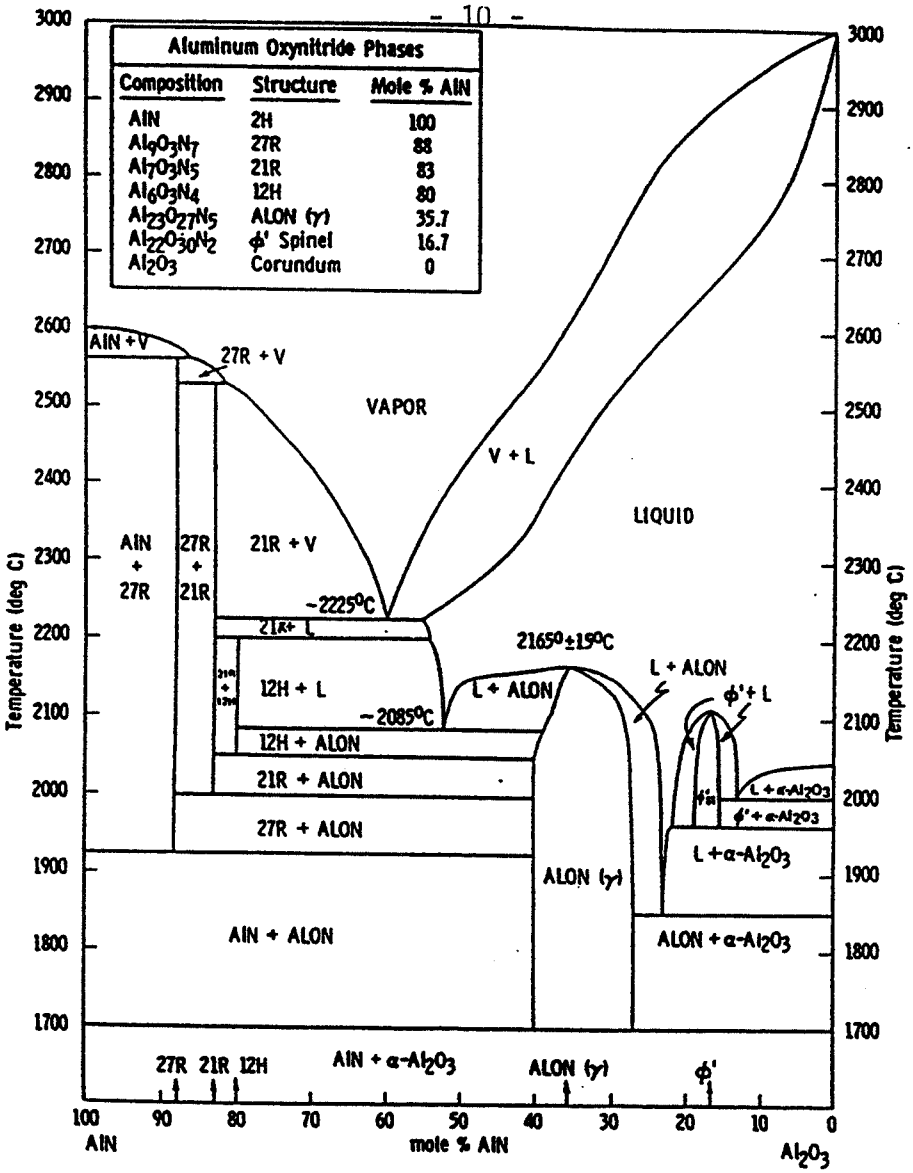


Figure 3-1 : Diagramme de phases AlN-Al_2O_3
Mc. CAULEY et N. D. CORBIN 1979 [16-18].

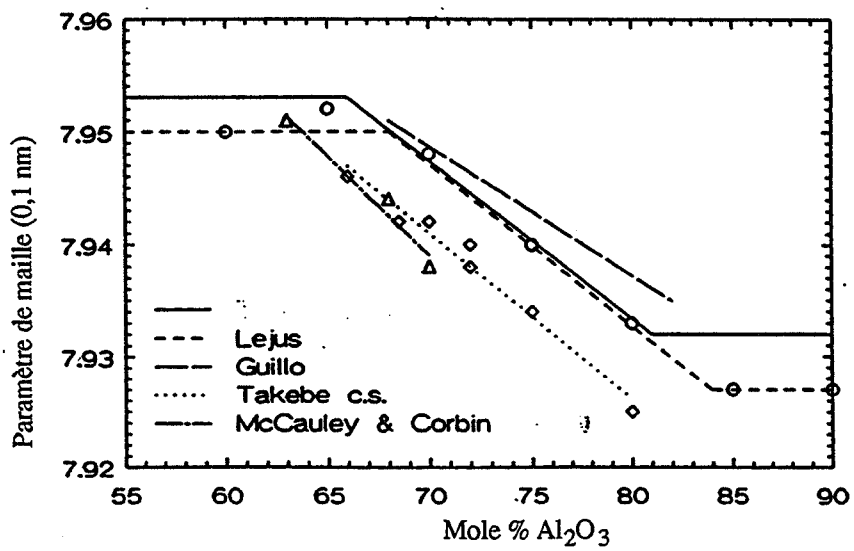


Figure 3-2 : Comparaison de l'évolution du paramètre de maille de AlONγ en fonction de la composition pour différents auteurs [6].

CORBIN en 1983 résume l'avancée des travaux actuels sur la réactivité AlN-Al_2O_3 [19]. Mais des résultats contradictoires existent quant à la stabilité de la solution solide. D'après le diagramme de phase, AlONγ est métastable à température ambiante et se démixte en AlN + Al_2O_3 au-delà de 1350°C [21]. Par contre, l'AlONγ a été synthétisé par CVD à 900°C [22] ou par nitruration par l'ammoniac à 1100°C d'alumine [23]. La stabilisation de cet AlON fait à basse température s'opère par un traitement thermique dans la zone de température donnée par les différents diagrammes de phase (> 1600°C).
Même si les limites du domaine de dissolution d'alumine dans le spinelle AlONγ restent encore indéterminées, les auteurs s'accordent sur un domaine 27-40 mol% AlN à 1700°C, celui-ci n'incluant pas le composé stoechiométrique Al_3O_3N [16,19]. Des études par diffraction neutronique ont précisé la structure spinelle Fd3m et la position principale des lacunes cationiques dans les sites octaédriques [24]. Les cations Al^{3+} occupent les sites tétraédriques et octaédriques, ceci de façon préférentielle selon le rapport oxygène/azote :

- Quand ce rapport augmente, l'aluminium occupe de préférence les sites octaédriques adoptant la coordinence qu'il possède dans l'alumine.
- Quand ce rapport diminue, l'aluminium occupe alors les sites tétraédriques se rapprochant de la coordination qu'il possède dans le nitrure d'aluminium.

De plus, pour une composition donnée, l'élévation de température entraîne une migration de l'aluminium vers les positions tétraédriques [16].

En se basant sur le modèle à anion constant de Mc CAULEY, l'écriture est la suivante [8] :

$$Al_{(8+x)/3}\square_{(1-x)/3}O_{(4-x)}N_x$$

De nombreuses études ont été menées pour déterminer l'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition. Les différents auteurs observent une dépendance linéaire mais leurs résultats diffèrent du fait de la difficulté du dosage chimique des éléments (Figure 3-2).
Pour la suite, nous nous baserons sur les résultats de A.M. LEJUS et R. WILLEMS, c'est-à-dire [6-7-16] :

$$a\ (Å) = 7{,}900 + 0{,}150\ [AlN]$$

[AlN] en concentration molaire

Les caractéristiques physico-chimiques du spinelle sont reportées dans le tableau de l'annexe A (tableau élaboré par R. WILLEMS [6]).

CHAPITRE II : RÉACTIVITÉ

1- MODE OPÉRATOIRE.....17

1-1 Matières premières
1-2 Préparation des mélanges de poudres
1-3 Traitements thermiques
1-4 Caractérisation

2- DOMAINE D'EXISTENCE DE LA SOLUTION SOLIDE MGALON.....29

2-1 Introduction
2-2 Conditions expérimentales
2-3 Résultats expérimentaux
2-4 Conclusion

3- SYNTHÈSE PAR RÉACTION SOLIDE-SOLIDE.....35

3-1 Conditions expérimentales
3-2 Le système Al_2O_3-AlN-MgO
3-3 Le système AlN-MgO
3-4 Le système AlN-$MgAl_2O_4$
3-5 Le système AlON-MgO
3-6 Conclusion générale

4- LE PARAMÈTRE DE MAILLE DE LA SOLUTION SOLIDE MGALON.....49

4-1 Mode opératoire
4-2 Résultats expérimentaux
4-3 Relation entre paramètre de maille et composition
4-4 Conclusion

5- SYNTHÈSE PAR RÉACTION SOLIDE-GAZ.....53

5-1 Introduction
5-2 Nitruration directe d'aluminate de magnésium
5-3 Nitruration directe de coprécipités d'hydroxydes mixtes
5-4 Nitruration directe d'hydroxydes mixtes en présence d'un mélange AlON-AlN
5-5 Conclusion

6- CONCLUSION.....58

Ce chapitre "Réactivité", tentera d'élucider le chemin réactionnel conduisant à l'élaboration en phase solide de spinelle MgAlON. Les réactions solide-solide sont couramment utilisées dans l'industrie Céramiques. Elles peuvent être classifiées en réactions d'addition (exemple des spinelles) :

solide A + solide B ---> solide AB

solide A + solide B ---> solide AB + gaz

ou en réactions d'échange :

solide A + solide BC --->solide AB + solide C

solide AB + solide DC ---> solide AC + solide BD

Les mécanismes de telles réactions sont complexes. La réaction nécessite un contact intime pour initier l'étape de germination de la nouvelle phase, l'étape suivante de croissance est gouvernée par des processus de diffusion à l'état solide. Les paramètres agissant sur les réactions solide-solide sont nombreux et peuvent être catalogués en deux groupes :

- les paramètres de configuration de chaque réactant (granulométrie, géométrie, état de surface) et ceux relatifs au mélange lui-même (mode d'homogénéisation, compacité, composition du mélange). Ils déterminent l'étendue de l'interface réactionnelle et la disposition relative des corps en présence.

- les paramètres physico-chimiques : température, impuretés, pression et composition de l'atmosphère gazeuse. Ils ont une influence sur les potentiels chimiques des corps en réaction.

Par le biais de la diversité des matières premières, nous chercherons la maîtrise de l'élaboration du spinelle MgAlON et non la connaissance des phénomènes de transport de matière assurant la création et la croissance de cette nouvelle phase. Le mode d'homogénéisation et le choix d'une composition, étudiés au préalable, fixeront les conditions opératoires permettant l'obtention à plus basse température possible d'un spinelle contenant une quantité moyenne d'azote (2pds%). La possibilité de synthétiser MgAlON par réaction solide-gaz sera abordée en dernier lieu.

	NITRURE D'ALUMINIUM	
Désignation commerciale (société)	grade C (STARCK)	RENNES*
Surface spécifique (m^2/g)	5,2	30
Taille des particules (µm)	0,8-1,3	90 % < 0,2
Impuretés (pds%)	0 < 2,5 C < 0,08 Fe < 0,1 autres impuretés métalliques < 0,1	en moyenne : 0,18 pds% d'oxygène adsorbé (dosage LECO [27]) autres impuretés : non communiquées

Tableau 1-1 : Caractéristiques des poudres de nitrure d'aluminium données par les fabricants.

	ALUMINE			
phase α (%)	100	98	77	5-10
Désignation commerciale (Société)	R (RENNES*)	SM8 (BAIKOWSKI)	Cr30 AS2 (BAIKOWSKI)	Cr125 AS1 (BAIKOWSKI)
Surface spécifique BET m^2/g	87	8,6	25	105
Impuretés (ppm)	non communiquée	Fe 6 Na 8 Si 40 Ca 3	Fe 5 Na 12 Si 35 K 39 Ca 3	Fe 15 Na 20 Si 40 K 30 Ca 5
distribution de la taille des particules (%) granulomètre Cilas	<1µ <3µ <6µ <8µ	taille moyenne 0,6 µm répartrition non communiquée	100	35 80 98 100	25 100
sedigraph (µm) D20 D50 D90	non communiquée	0,10 0,25 0,50	0,17 0,38 1,25	0,20 0,40 0,70

Tableau 1-2 : Caractéristiques des poudres d'alumine données par les fabricants.

(* Laboratoire Chimie des Matériaux Université de RENNES)

1 - MODE OPÉRATOIRE

1-1 - Matières premières

L'étude de l'influence des matières premières sur l'obtention et le frittage (cf. chap.III) de la phase MgAlON a nécessité des poudres diverses du point de vue de leur nature chimique, cristallographique, surface spécifique et pureté.

1-1-1 - Nitrure d'aluminium

Les deux nitrures d'aluminium répertoriés dans le tableau 1-1 sont issus de procédés différents.

L'AlN grade C, commercialisé par la Société STARCK, provient d'une nitruration directe d'aluminium fondu à 1300°C sous courant d'azote à 5% d'ammoniac.

Le laboratoire de Chimie des Matériaux de l'Université de RENNES I a montré la possibilité de nitrurer des poudres d'alumine de grande surface spécifique par l'ammoniac et ainsi d'obtenir du nitrure d'aluminium fin, pur et réactif (procédé G.V.L. [26-27]). L'AlN "Rennes" provient donc d'$Al_2O_3\gamma$ (Cr125) soumise 14h à 1220°C à un débit de 160 l/h d'ammoniac.

1-1-2 - Alumine

Les alumines utilisées proviennent de la Société BAIKOWSKI-Chimie, leurs caractéristiques sont reportées au tableau 1-2.

Précisons que l'alumine désignée par R (de forte surface spécifique) est un résidu apparaissant lors de la nitruration partielle d'$Al_2O_3\gamma$ (selon le procédé G.V.L [26-27]). Sa surface spécifique est fonction de l'$Al_2O_3\gamma$ utilisée et des conditions de nitruration [27].

	MgO	$MgAl_2O_4$	
désignation commerciale (société)	M30 Cr (BAIKOWSKI)	S30 Cr (BAIKOWSKI)	sans désignation
surface spécifique (m^2/g)	25,6	30	43
répartition taille des particules granulométre Cilas% <1µ	35	27	26
<3µ	85	63	
<6µ	100	--	
<8µ		100	
Impuretés (ppm)	non communiquées	Fe - 13 Na - 7 Si - 57 K - 200 Ca - 4	Al_2O_3 libre < 1 % MgO libre < 1% autre impureté non communiquée
sédigraphe D20 (µm)	-	-	
D50	0,30	0,2	--
D90	0,80	0,82	

Tableau 1-3 : Caractéristiques des poudres d'oxyde de magnésium et d'aluminate de magnésium données par le fabricant.

	AlON-AlN	
désignation*	$AlON_{x\%}$	$AlON^R_{x\%}$
surface spécifique (m^2/g)	80	2
Taille des particules (µm)	0,7	0,1-3
Impuretés (ppm)	non communiquée	---

Tableau 1-4 : Caractéristiques des poudres d'oxynitrure d'aluminium - nitrure d'aluminium données par le fabricant.

*x est relatif au % massique d'azote.

1-1-3 - Magnésie et aluminate de magnésium

Le magnésium a pour source une poudre d'oxyde de magnésium de structure cubique ou des poudres d'aluminate de magnésium de structure spinelle. Les caractéristiques de ces lots fournis par la Société BAIKOWSKI-Chimie sont rassemblées dans le tableau 1-3.
Il est à noter que l'aluminate de magnésium non dénommé commercialement a été élaboré à notre demande, il s'agit d'un spinelle riche en aluminium de rapport Al/Mg = 1,25.

1-1-4 - Oxynitrure d'aluminium

Les poudres d'oxynitrure d'aluminium dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau 1-4 ont été élaborées dans le laboratoire de Chimie des Matériaux de l'Université de RENNES. Au vu des travaux de J. SAPPEI [23-28-29] sur la nitruration par l'ammoniac d'alumine de transition, une alumine γ (Cr125) a été portée à 1100°C sous 115l/h d'ammoniac pour constituer un mélange AlON-AlN. La teneur en azote varie selon le lot traité de 4,6 à 6,4 pds%. Cette poudre nitrurée présente l'avantage de ne pas contenir de carbone (sa pureté est fonction de celle de l'alumine γ utilisée) et d'avoir une grande surface spécifique (la taille de grains est très proche de celle de l'alumine γ). Un recuit de cette poudre 1h à 1700°C sous azote conduit à une poudre d'oxynitrure d'aluminium γ pur, de surface spécifique d'environ 2 m^2/g [28-29]. Des lots de poudre recuits dénommés $AlON^{R}_{X\%}$ ou non recuits $AlON_{X\%}$ ont été utilisés. La variable X est relative au pourcentage massique d'azote présent dans la poudre.

1-2 - Préparation des mélanges de poudres

Nos mélanges de poudres sont préparés classiquement selon l'organigramme décrit à la figure 1-1. La mise en suspension dans l'éthanol anhydre a fait l'objet d'une optimisation de la viscosité de la barbotine.

Figure 1-1 : Organigramme de préparation des mélanges de poudres.

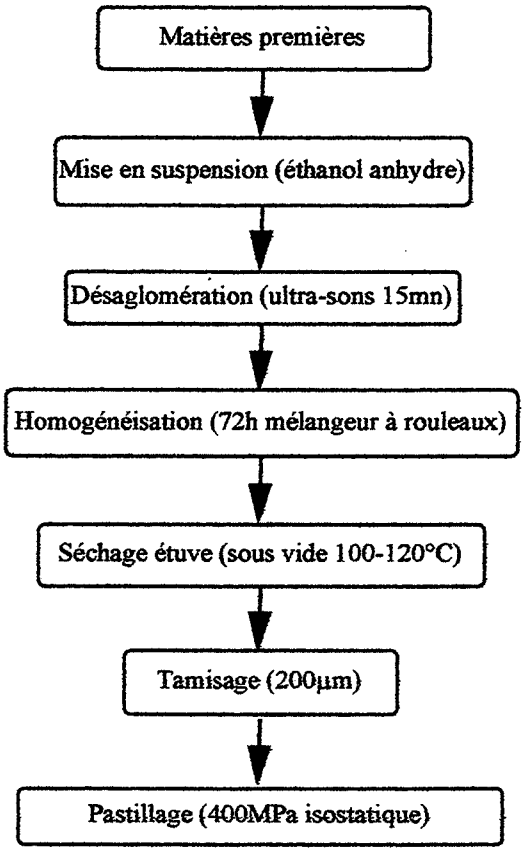
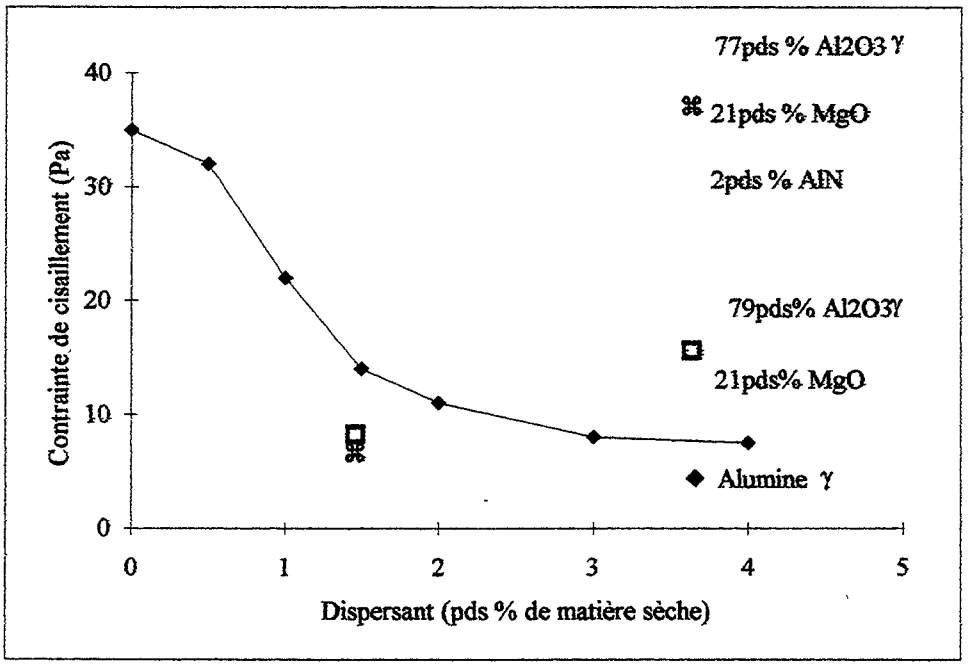


Figure 1-2 : Evolution de la viscosité de barbotines à 32% en matière sèche d'alumine γ en fonction de la quantité de dispersant.



1-2-1 - Optimisation de la viscosité des barbotines

L'obtention d'un mélange homogène, constitué de composants de masses spécifiques très différentes, s'effectue par mise en suspension dans de l'éthanol anhydre (ceci pour éviter l'hydrolyse du nitrure d'aluminium). Un défloculant est incorporé pour éviter toute agglomération néfaste à la stabilité de la barbotine.

Des études antérieures nous ont permis de choisir l'ester phosphorique (Beycostat - Sté GERLAND) qui est un défloculant de type anionique pour assurer une meilleure stabilité des barbotines [4-5]. La quantité suffisante de dispersant est obtenue par optimisation de la viscosité de barbotines contenant 32 pds% d'alumine γ. Le viscosimètre HAAKE-ROTOVISCO RV12-M500-MVI muni d'une cellule à corps tournant plein thermostatée à 20°C est utilisé selon un gradient de vitesse de 0 à 512 tours/min en 12 min. La figure 1-2 traduit les résultats obtenus. Toutes les barbotines ont un comportement rhéologique type newtonien.

La contrainte de cisaillement tend vers une limite à partir de 3 pds% d'ajout par rapport à la quantité de matière sèche. Mais cette valeur est trop forte pour l'usage visé (transparence) du matériau final. En effet, une forte teneur en ajout entraîne une forte proportion d'impuretés (carbone, phosphore). Une quantité de 1,5 pds% d'ester phosphorique est suffisante pour obtenir une faible viscosité et minimiser la pollution. On vérifie que la substitution de 21 pds% d'alumine par MgO comme l'ajout de 2 pds% d'AlN ne modifie pas la viscosité du milieu et la diminue même un peu (Fig. 1-2). La quantité de matière sèche acceptable pour une alumine aussi fine (125 m^2/g) est fixée à 40 pds%.

Toutes les barbotines seront élaborées à 40 % en masse de matière sèche dans l'alcool éthylique anhydre avec 1,5 % en masse de matière sèche d'ester phosphorique.

1-2-2 - Mélanges étudiés

Notre étude concernant la compréhension des modes d'élaboration d'une phase spinelle MgAlON et l'obtention d'échantillons transparents nous fixe

Figure 1-3 : Schématisation du domaine étudié

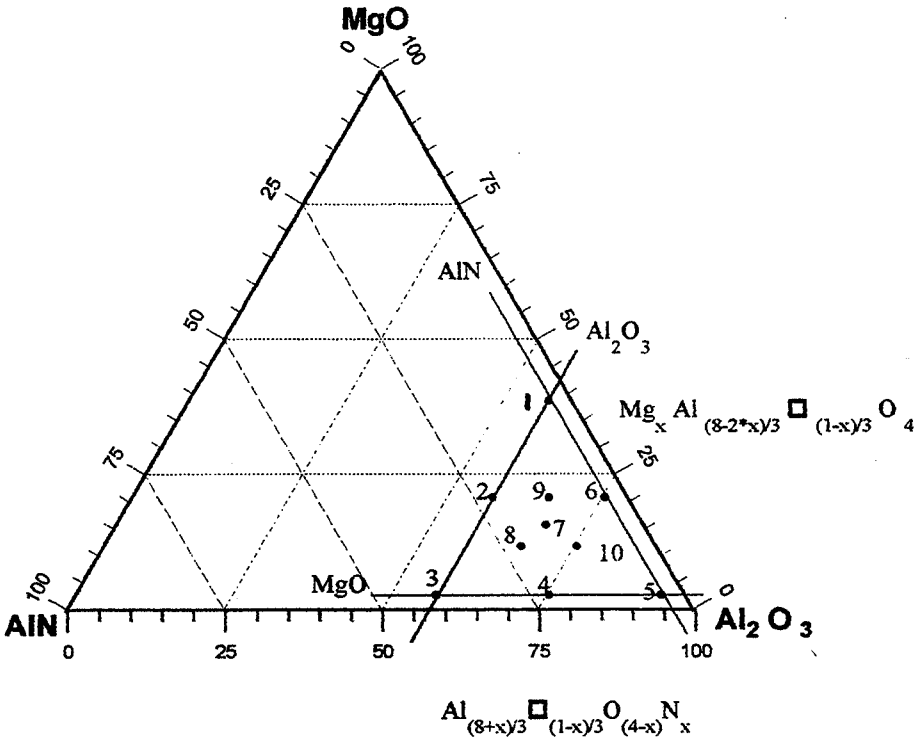


Tableau 1-5 : Compositions étudiées (mol%)

	COMPOSITIONS									
	1	2	3	4	5	6	7	8	**9**	10
Al_2O_3	57	57	57	75	93	75	68	66	**66**	75
AlN	4	22	40	22	4	4	16	22	**13**	13
MgO	39	21	3	3	3	21	16	12	**21**	12

Figure 1-3 : Schématisation du domaine étudié

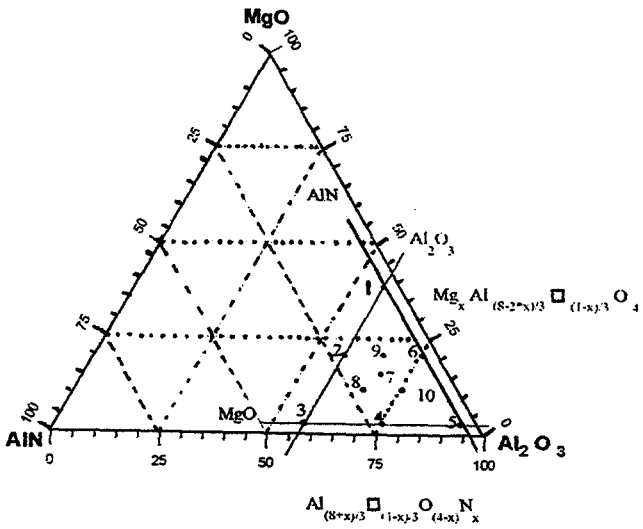


Tableau 1-5 : Compositions étudiées (mol%)

	COMPOSITIONS									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al_2O_3	57	57	57	75	93	75	68	66	66	75
AlN	4	22	40	22	4	4	16	22	13	13
MgO	39	21	3	3	3	21	16	12	21	12

lettre relative à la source de magnésium:
M MgO
S spinelle MgAl2O4 S30
Ss spinelle sous-stoechiométrique

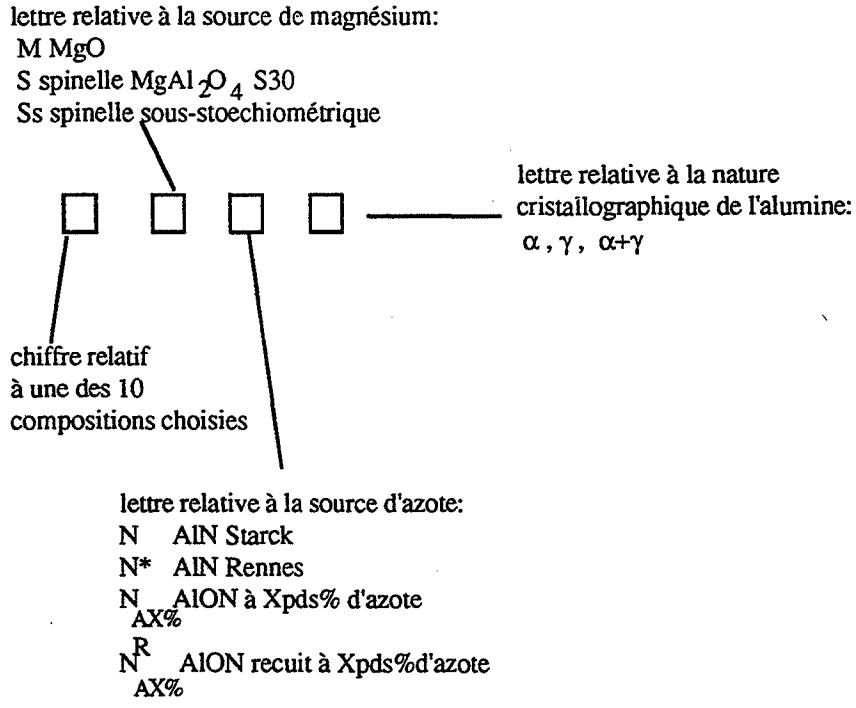
lettre relative à la nature cristallographique de l'alumine:
α, γ, α+γ

chiffre relatif à une des 10 compositions choisies

lettre relative à la source d'azote:
N AlN Starck
N* AlN Rennes
$N_{AX\%}$ AlON à Xpds% d'azote
$N^R_{AX\%}$ AlON recuit à Xpds%d'azote

dans le système Al_2O_3-AlN-MgO un domaine limité par les phases spinelles oxynitrure d'aluminium - aluminate de magnésium - alumine. Un quadrillage régulier de ce domaine par des droites d'iso-composition d'AlN, MgO et Al_2O_3 détermine dix compositions comme le schématise la figure 1-3 et le tableau 1-5.

La dénomination des mélanges élaborés avec diverses matières premières sera désormais représentée par le symbolisme suivant et constituée de quatre caractères :



Par exemple: - 9MNγ indique un mélange constitué de MgO, AlN STARCK et d'alumine γ CR125 selon les proportions fixées par la composition 9.

- 9MN*α indique un mélange constitué de MgO, AlN obtenu par nitruration partielle avec donc un résidu d'alumine α de forte surface spécifique , d'alumine α SM8 le tout dans les proportions fixées par la composition 9

Tableau 1-6 : Fours utilisés

Four	Code	Nature élément chauffant	Atmosphère	Gamme de températures utilisées
sans charge	VAS (1)	graphite	N_2 statique avec lit de poudre	25 - 1850°C
sans charge	DILATO (2)	SiC	N_2 dynamique "bulle à bulle" sans lit de poudre	25 - 1550°C
sous charge	PC (3)	graphite	N_2 dynamique "bulle à bulle"	1650°C

(1) four Vide Appareillage Scientifique
(2) dilatomètre ADAMEL DI-24
(3) presse uniaxiale DEGUSSA VSP Gr 7/10-30 kW

1-3 - Traitements thermiques

Les poudres sont en général pastillées uniaxialement puis post-pressées isostatiquement à 400 MPa.
Les traitements thermiques sont conduits dans plusieurs fours dont les dénominations et caractéristiques sont reportées dans le tableau 1-6. Leur nom de code sera désormais utilisé pour citer les appareils. Les conditions opératoires choisies pour l'étude sont également consignées dans ce tableau.

Il est à noter que pour le traitement sous charge uniaxiale (20 MPa), la poudre est directement introduite dans une matrice en graphite préalablement chemisée d'une feuille de papier graphité.

1-4 - Caractérisation

Pour l'étude et la compréhension de la réaction de formation du spinelle MgAlON, les moyens de caractérisation mis en oeuvre sont essentiellement des analyses cristallographiques et des analyses chimiques des éléments.

1-4-1 - Analyse cristallographique

L'identification des phases présentes, le calcul des paramètres de maille et l'estimation du taux de phase spinelle R sont effectués à l'aide du système DOSOPHATEX (licence ARMINES-COURBON S.A.) couplé à un diffractomètre à capteur linéaire (PHILIPS) muni d'une anti-cathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha}$ = 1,7890 Å).

- détermination du taux R :

Lors des études menées sur les systèmes biphasés AlONγ-Al_2O_3, il a été défini un rapport R* permettant d'estimer les proportions de phase spinelle dans les mélanges AlON-Al_2O_3 [6] :

$$R^* = \frac{I_{(400)}^{AlON\gamma}}{I_{(113)}^{Al_2O_3\alpha} + I_{(400)}^{AlON\gamma}} \times 100$$

où $I_{(400)}^{AlON\gamma}$ et $I_{(113)}^{Al2O3\alpha}$ représentent les intensités surfaciques des pics (400) de l'AlONγ et (113) de l'alumine α.

Cette expression a été validée par un dosage en diffraction X selon la méthode des ajouts à partir de poudres d'AlON et d'alumine parfaitement cristallisées (l'erreur de dosage est de 2vol%)

Par analogie à cette étude nous avons défini un rapport R comme étant :

$$R = \frac{I_{(400)}^{MgAlON}}{I_{(113)}^{Al_2O_3\alpha} + I_{(400)}^{MgAlON}} \times 100$$

$I_{(400)}^{MgAlON}$: intensité surfacique du pic (400) de MgAlON.

Ce rapport R s'applique uniquement pour des échantillons biphasés MgAlON-$Al_2O_3\alpha$. Il ne correspond pas à une concentration réelle de MgAlON présent dans l'échantillon mais sa variation est significative quant à l'évolution de la proportion de phase spinelle.

- détermination du paramètre de maille :

Le paramètre de maille de MgAlON est calculé à partir de la position du pic correspondant au plan cristallographique (400) qui d'après la classification de BERTAUD [30] est un plan diffractant résultant de la contribution mixte des cations et anions. Des études précédentes ont montré qu'il permettait d'obtenir un résultat identique à celui où l'ensemble des pics est pris en considération [4-5-28].

1-4-2 - Dosage chimique d'éléments

Une analyse cristallographique n'est pas une analyse suffisante pour lever l'ambiguïté sur la nature de la phase spinelle observée (cf chap.I). Il faut donc compléter l'analyse par un dosage des éléments présents.

La détermination et le dosage de l'azote s'effectuent au laboratoire par oxydation totale des échantillons dans une thermobalance NETZSCH-STA 429. Le suivi du gain de masse permet la quantification. Les diagrammes de diffraction des rayons X des phases oxydées permettent la distinction entre AlONγ et MgAlON ; l'oxydation de l'AlONγ et de MgAlON conduisant respectivement à l'alumine α et l'aluminate de magnésium.

Des dosages des éléments Mg, Al, O, N ont été effectués au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison. Les dosages d'azote par LECO vérifient les résultats obtenus par oxydation totale. Les éléments métalliques sont dosés par absorption atomique après une mise en solution préalable dans un four à pyrolyse. L'oxygène est déterminé par LECO.

2 - DOMAINE D'EXISTENCE

2-1 - Introduction

Comme le montre la recherche bibliographique (cf.chap.I), l'étude de l'étendue du domaine d'existence de la solution solide MgAlON a essentiellement concerné les hautes températures 1750-1800°C [1-2-3]. Peu d'études concernent les basses températures, seuls les travaux de F. FIEVEZ et R. WILLEMS ont mis en évidence la phase MgAlON à 1350°C et 1400°C [4-5-6-7].

Dans ce paragraphe nous nous proposons de déterminer les conditions expérimentales d'obtention, en particulier temps et température, d'échantillons monophasés.

2-2 - Conditions expérimentales

L'étude a porté sur les dix compositions présentées au § 1-2-2. Les mélanges sont élaborés à partir de nitrure d'aluminium STARCK, d'oxyde de magnésium et d'alumine γ, leur dénomination est 1MNγ à 10MNγ. Le tableau 2-1 résume les conditions expérimentales.

Cinq cycles de traitement thermique sont choisis :

- 1400°C-3h pour apprécier la cinétique de formation de MgAlON pour les températures les plus basses.
- 1550°C-1/2h et 1650°C-1/2h qui encadrent la température minimale d'obtention de l'AlONγ (≈ 1600°C).
- 1750°C-3h et 1850°C-1/2h pour comparer avec les résultats de la bibliographie [1-2-3-6-7].

Mélanges	Four (atmosphère)	Température (°C)	temps (h)	lit de poudre
1 à 10 MNγ	VAS N_2 statique	1400 1550 1650 1750 1850	3 1/2 1/2 3 1/2	A : 94 pds% Al_2O_3 6 pds% AlN B : 50 pds% 9 MNγ 50 pds% BN C : 50 pds% MgO 50 pds% AlN
2 MNγ 4 MNγ 6 MNγ 8 MNγ 9 MNγ 10 MNγ	PC 20 MPa flux N_2	1650	1/2	---
2 MNγ 4 MNγ 6 MNγ 8 MNγ 9 MNγ 10 MNγ	DILATO flux N_2	1550	1/2	---

Tableau 2-1 : Conditions opératoires suivies pour déterminer le domaine d'existence d' échantillons monophasés MgAlON.

Lit de poudre	- Δm/m
aucun	6-7 %
A : Al_2O_3-AlN (94pds%-6pds%)	6-7%
B : 9MNγ - BN (50pds%-50pds%)	2-3 %
C : MgO-AlN (50pds%-50pds%)	1-2 %

Tableau 2-2 : Variation de masse observée pour des échantillons 9MNγ traités à 1550°C-1h dans différents lits de poudre.

Les durées de traitement sont brèves, ce qui ne permet pas l'assurance de l'état d'équilibre thermodynamique. Il n'est donc pas question d'établir un diagramme d'équilibre de phases mais de **rechercher les conditions "thermo-cinétiques" d'obtention d'échantillons monophasés.**

2-3 - Résultats expérimentaux

2-3-1 - Influence du lit de poudre

Lors de traitements thermiques de céramiques de type nitrure, un lit de poudre est nécessaire pour limiter leur décomposition. Trois lits de poudre (A,B,C) ont été testés. Leur influence respective a été suivie par la variation de masse des échantillons 9MNγ à 1550°C-1h, les résultats sont reportés dans le tableau 2-2.

L'utilisation d'aucun lit ou d'un lit A entraîne une sévère perte de masse (6 à 7pds%). Cette perte peut être fortement diminuée par l'utilisation d'un lit B et quasiment annulée pour un lit C.

La perte de masse observée est attribuée pour une variation de 0,5 à 1 % de la masse totale à la désorption d'eau des poudres. Le reste est essentiellement du à la formation de l'espèce Mg_3N_2 instable dès 1200°C qui se décompose en vapeur de magnésium et d'azote. Cette espèce se forme par réaction entre MgO et AlN [31-32] ou par réduction carbothermique du MgO. Dès 1500°C il pourrait y avoir également formation d'AlN par réduction carbothermique d'Al_2O_3 [33], mais la même perte de masse est observée pour un four avec ou sans atmosphère carbonée.

2-3-2 - Etendue du domaine d'existence de MgAlON

La nature des phases présentes pour chaque composition après différents traitements est reportée sur les figures 2-1 à 2-5. Il est à noter que la position des points sur les figures représente la composition initiale et ne tient pas compte de la formation de Mg_3N_2 en montée de température. Les compositions réelles seraient décalées du côté riche en alumine.

Au vu des résultats il est donc possible d'obtenir des échantillons monophasés dès 1400°C-3h pour les compositions 1MNγ et 2MNγ. Le domaine

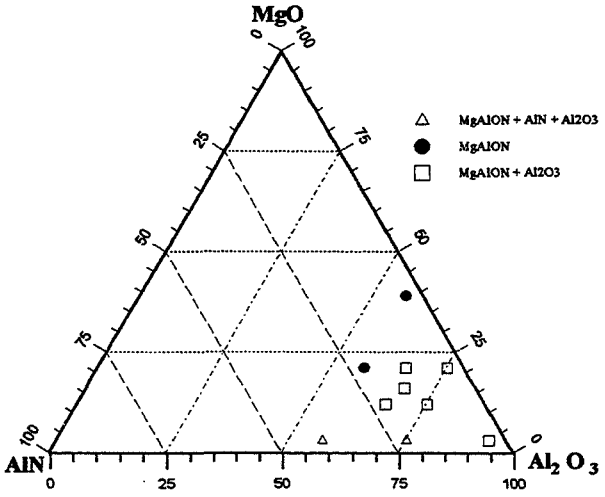


Figure 2.1 : Nature des phases présentes après 1400°C - 3h

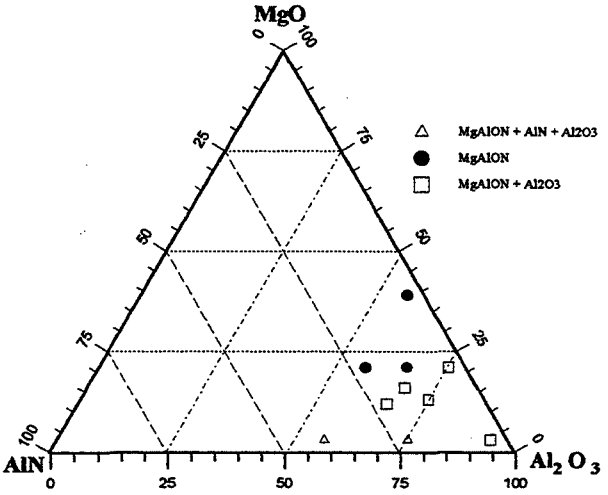


Figure 2.2 : Nature des phases présentes après 1550°C - 1/2h

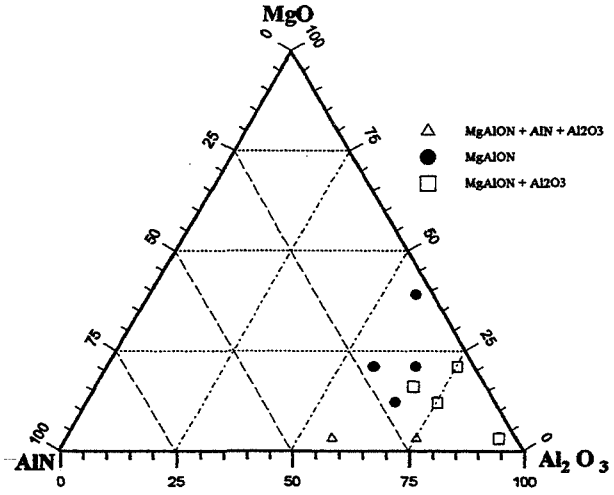


Figure 2.3 : Nature des phases présentes après 1650°C - 1/2h

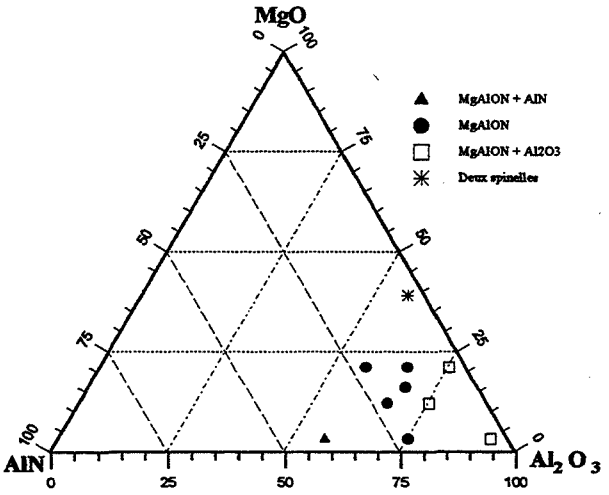


Figure 2.4 : Nature des phases présentes après 1750°C - 3h

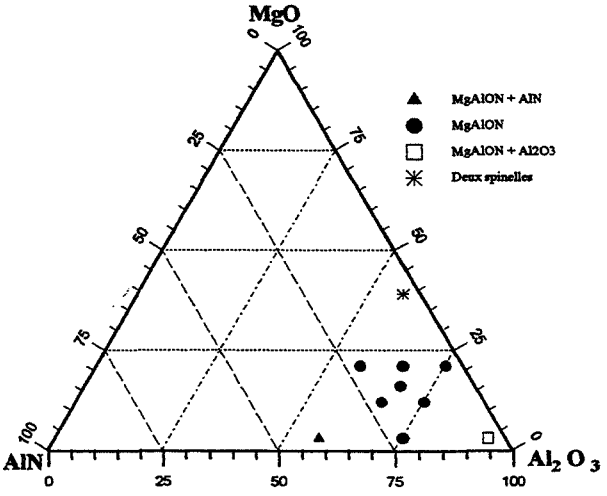


Figure 2.5 : Nature des phases présentes après 1850°C - 1/2h

d'existence augmente graduellement en montée de température du domaine de $MgAl_2O_4$ vers le domaine d'existence de l'oxynitrure d'aluminium.
Les observations à 1650°C en système ouvert VAS (Fig. 2-3) sont confirmées par une étude réalisée dans un système considéré comme fermé (presse à chaud sous 20 MPa). En effet, le tableau 2-3 montre que la nature des phases (à une exception près 4MNγ) est la même pour les deux systèmes thermodynamiques, seuls les paramètres de maille de la phase spinelle MgAlON diffèrent.
Pour 1850°C-0,5 h seules trois compositions sont biphasées :

3 MNγ présente les phases AlN-MgAlON
5 MNγ présente les phases Al_2O_3-MgAlON
1 MNγ présente deux phases spinelles.

	FRITTAGE SANS CHARGE	FRITTAGE SOUS CHARGE
2MNγ	MgAlON (8,005 Å)	MgAlON (7,992 Å)
4MNγ	Al_2O_3-AlN-MgAlON (7,970 Å)	Al_2O_3-MgAlON (7,948 Å)
6MNγ	Al_2O_3-MgAlON (8,013 Å)	Al_2O_3-MgAlON (7,995 Å)
8MNγ	MgAlON (7,970 Å)	MgAlON (7,985 Å)
9MNγ	MgAlON (7,955 Å)	MgAlON (8,000 Å)
10MNγ	Al_2O_3-MgAlON (7,985 Å)	Al_2O_3-MgAlON (7,966 Å)

Tableau 2-3 : Nature des phases et valeur du paramètre de maille de MgAlON après un traitement 1/2h à 1650°C sans charge ou sous une pression uniaxiale de 20 MPa pour différentes compositions.

2-4 - Conclusion

Cette recherche des conditions d'obtention d'échantillons monophasés effectuée dans le domaine de température 1400-1850°C a permis de déterminer des conditions stabilisatrices pour le lit de poudre, et de confirmer les résultats obtenus par R. WILLEMS, F. FIEVEZ,. WEISS et W. SUN [2-3-4-5-7].

Compositions	Al_2O_3	AlN	MgO	$MgAl_2O_4$
9 MNγ	66 (Cr125)	13 (grade C)	21	---
9 MNα	66 (SM8)	13 (grade C)	21	---
9 MNγ+α	66 (Cr30)	13 (grade C)	21	---
9 MN*α	57 (R) 25 (SM8),	13 (Rennes)	21	---
9 MN*γ+α	68 (R) 14 (Cr30)	13 (Rennes)	21	---
9 SNγ	53 (Cr125)	7 (grade C)	---	40 (S30)
9 SNγ+α	53 (Cr30)	7 (grade C)	---	40 (S30)
9 SNα	50 (SM8)	7 (grade C)	---	40 (S30)
9 SN*γ+α	13 (Cr30) 40(R)	7 (Rennes)	---	40 (S30)

Tableau 3-1 : Mélanges étudiés (mole %) conservant les proportions de la composion 9.

Compositions	AlN	MgO	$MgAl_2O_4$
MN	60,4 (grade C)	39,6	---
MN*	60,4 (Rennes)	39,6	---
SN	15 (grade C)		85 (S30)
SN*	15 (Rennes)		85 (S30)
S_sN	13 (grade C)		87 (S_s)
S_sN*	17 (grade C)		83 (S_s)

Tableau 3-2 : Mélanges étudiés (masse %) conservant le rapport N/Mg = 0,35.

3 - SYNTHÈSE PAR RÉACTION SOLIDE-SOLIDE

Le but de ce paragraphe est de déterminer le chemin réactionnel d'élaboration de MgAlON par réaction solide-solide et ainsi de noter l'influence de la nature des poudres réactantes.

3-1 - Conditions expérimentales

Au vu des résultats précédents, la composition 9 permet d'obtenir à basse température des échantillons monophasés à partir de poudres fines (9MNγ monophasé dès 1/2h à 1550°C).

Nous avons donc élaboré divers mélanges respectant les proportions de la composition 9 et d'autres conservant son rapport N/Mg = 0,35. Les proportions comme la nomenclature sont reportées dans les tableaux 3-1 et 3-2. Ces mélanges portés dans un four à environnement carboné (VAS) à des températures variant de 1000°C à 1700°C, ont fait l'objet d'un contrôle cristallographique et d'un dosage d'azote.

3-2 - Le système Al_2O_3-AlN-MgO

3-2-1 - Evolution en montée de température

La nature des phases présentes comme la valeur du paramètre de maille du spinelle observé sont reportées dans le tableau 3-3.

Pour un échantillon 9MNγ à 1100°C l'alumine γ s'est transformée en alumine α et tout l'oxyde de magnésium a disparu au profit d'une phase spinelle aluminate de magnésium. Du nitrure d'aluminium est également observé, mais un palier de 10 heures à cette température met en évidence une perte de masse liée à la disparition de cette phase. En effet, le nitrure d'aluminium réagit avec l'oxyde de magnésium ou l'aluminate de magnésium préalablement synthétisé pour former du nitrure de magnésium instable [31]. Jusqu'à 1350°C, les mêmes phases sont observées, une dissolution de

TEMPERATURE (°C)	PHASES	PARAMETRE DE MAILLE DU SPINELLE(Å)
1100°C-1h	AlN-αAl_2O_3-$MgAl_2O_4$	8,075
1100°C-10h	AlN-αAl_2O_3-$MgAl_2O_4$	8,075
1250°C-1h	AlN-αAl_2O_3-$MgAl_2O_4$	8,075
1350°C	AlN-αAl_2O_3-$MgAl_2O_4$	8,052
1400°C	traces AlN -αAl_2O_3-MgAlON	8,010
1555°C-1h	MgAlON	7,992
1555°C-1h (poudre au préalable recuite 1h à 1250°C)	MgAlON-$Al_2O_3\alpha$	8,050 (R = 0,47)

Tableau 3-3 : Evolution de la nature des phases en fonction de la température pour des échantillons 9 MNγ.

TEMPERATURE (°C)	1100	1170	1250	1350	1400	1550
PARAMETRE (Å)	8,062	8,060	8,058	8,049	8,049	8,025

Tableau 3-4 : Evolution du paramètre de maille en Å de $Mg_{1-x}\ Al_{2(1+x/3)}\ \square_{x/3}\ O_4$ par dissolution d'alumine en fonction de la température [15](paramètre initial 8,086 Å).

	9 MNα		9 MN*α		9 MNγ+α		9 MN* α+γ	
	phases	paramètre(Å)	phases	paramètre(Å)	phases	paramètre(Å)	phases	paramètre(Å)
1100°C-1h	αAl_2O_3 AlN $MgAl_2O_4$	8,074	αAl_2O_3 AlN $MgAl_2O_4$	8,070	αAl_2O_3 AlN $MgAl_2O_4$	8,073	αAl_2O_3 AlN $MgAl_2O_4$	8,074
1100°C-10h	αAl_2O_3 AlN $MgAl_2O_4$	8,070	---		αAl_2O_3 AlN $MgAl_2O_4$	8,070	---	
1300°C	---		αAl_2O_3 AlN $MgAl_2O_4$	8,045	---		αAl_2O_3 AlN $MgAl_2O_4$	8,046
1400°C	αAl_2O_3 AlN $MgAl_2O_4$	8,011	αAl_2O_3 MgAlON R = 0,65	8,018	αAl_2O_3 AlN $MgAl_2O_4$	8,030	αAl_2O_3 MgAlON R = 0,59	8,023
1555°C-1h	αAl_2O_3 MgAlON R = 0,69	8,015	MgAlON	7,992	αAl_2O_3 MgAlON R = 0,54	8,025	αAl_2O_3 MgAlON R = 0,68	8,015

Tableau 3-5 : Influence des matières premières sur l'évolution de la nature des phases et sur le rapport R.

l'alumine dans $MgAl_2O_4$ induit une baisse du paramètre de maille de 8,075 à 8,052 Å [15].

A 1400°C il reste du nitrure d'aluminium, de l'alumine α et une phase spinelle oxynitrure d'aluminium et de magnésium. En effet le paramètre de maille du spinelle observé est de 8,01 Å, ce qui, pour cette température, ne peut pas correspondre à un aluminate de magnésium (à 1400°C variation de 8,086 à 8,049 Å pour la solution solide $MgAl_2O_4$-Al_2O_3 (cf. tableau 3-4)) [15].

Une heure à 1550°C permet l'obtention d'échantillon monophasé si l'alumine γ de forte surface spécifique (125 m^2/g) est exempte d'eau adsorbée. Dans le cas contraire l'échantillon est biphasé : Al_2O_3α-"MgAlON".

Une difficulté que l'on rencontre sur cette gamme de température est l'impossibilité de suivre la disparition du nitrure d'aluminium (qui diffracte peu en comparaison des phases présentes). Ceci ne permet pas de déterminer les conditions de réaction totale. On se contente de noter l'apparition de "MgAlON" entre 1350°C et 1400°C.

A 1700°C seule la phase spinelle oxynitrurée est observée. Les variations de masse sont identiques à celles mesurées à 1500°C.

3-2-2 - Influence des réactifs

La comparaison des résultats des tableaux 3-3 et 3-5 indique un effet sensible des matières premières à partir de 1400°C. Pour cette température l'AlN n'est détecté que dans les échantillons élaborés à partir des poudres STARCK (9MNγ- 9MNα- 9MNγ+α).
A 1550°C-1h, deux échantillons sont monophasés (9MNγ, 9MN*α), l'échantillon 9MNγ+α présente le moins de phase spinelle (R = 0,54). L'utilisation de nitrure d'aluminium fin (poudre Rennes) favorise la cinétique de formation de MgAlON (R = 1 pour 9MN*α , R = 0,69 pour 9MNα) mais le facteur prépondérant reste l'alumine utilisée.

L'alumine γ élaborée à partir du procédé EX-ALUN est calcinée à basse température et la poudre présente une bonne réactivité dans le système étudié. L'alumine α (SM8) qui provient d'un broyage d'alumine γ calcinée est en revanche peu réactive (R = 0,69). L'alumine γ+α, obtenue par calcination

	phases solides	Paramètre de maille (Å)	% N massique dans le spinelle	% Mg massique dans le mélange
1200°C	MgO AlN	---	---	36,6
1550°C-1h	AlN MgO $MgAl_2O_4$	8,083	0	---
1700°C-6h	MgAlON	8,003	3,48	7,45

Tableau 3-6 : Evolution de la nature des phases et du paramètre de maille du spinelle observé (teneur en azote et en magnésium précisées) pour les échantillons MN ou MN* lors de différents traitements.

ménagée mais sans rebroyage ultérieur, conduit au moins bon résultat (R =0,54). On peut penser que les petits agglomérats de l'alumine γ (d_{50} = 0,50 µm) sont assez "mous" donc déformables et présentent ainsi une surface efficace de réaction importante. La calcination conduisant au mélange $\gamma+\alpha$ durcit les agglomérats et les fait grossir (d_{50} = 1,25 µm), la surface réactive est alors très limitée. Tandis que l'alumine α (SM8), certes calcinée à plus haute température mais rebroyée, présente des agglomérats assez fins (d_{50} = 0,70 µm). Elle est donc moyennement réactive.

La formation de "MgAlON" à partir des poudres AlN, MgO et Al_2O_3 passe par l'élaboration d'un spinelle intermédiaire aluminate de magnésium où se dissolvent en montée de température l'alumine et le nitrure d'aluminium. Le spinelle "MgAlON" s'observe dès 1350°C, sa cinétique de réaction est fortement influencée par les recuits subis par les alumines réagissantes. Une réaction parasite entre AlN et MgO (ou $MgAl_2O_4$ intermédiaire) se remarque dès 1100°C par une perte de masse due à la formation de Mg_3N_2 volatil.

3-3 - Le système AlN-MgO

Deux compositions (MN et MN*) ont été élaborées à partir des deux nitrures d'aluminium disponibles. Le tableau 3-6 montre des résultats similaires quelle que soit la provenance du nitrure d'aluminium.

Jusqu'à 1200°C, le système est inerte (vitesse de chauffe rapide 15°C/mn). Au-delà de cette température et jusqu'à 1550°C de très fortes pertes de masse sont enregistrées : une espèce volatile Mg_3N_2 se forme.

Le suivi des phases solides montre la présence d'aluminate de magnésium à 1550°C, l'azote reste concentré dans le nitrure d'aluminium. A 1700°C-6h, les pertes de masse observées sont équivalentes à celles de 1550°C-1h, les produits gazeux se forment donc essentiellement entre 1200°C et 1550°C. Le traitement de 6 heures à 1700°C conduit à un échantillon monophasé "MgAlON" constitué d'environ 3,5 % en masse d'azote.

	SN ou SN*				SsN				SsN*			
	Phases	Paramètre (Å)	pds% N (spinelle)	pds%Mg (spinelle)	Phases	Paramètre (Å)	pds% N (spinelle)	pds%Mg (spinelle)	Phases	Paramètre (Å)	pds% N (spinelle)	pds%Mg (spinelle)
1200°C	AlN $MgAl_2O_4$	8,082	0	16,6	AlN $MgAl_2O_4$	8,064	0	12,9	AlN $MgAl_2O_4$	8,064	0	14,8
1550°C 1h	AlN MgAlON	8,064	1,92	13	AlN MgAlON	8,047	2,34	---	AlN MgAlON	8,051	2,34	11
1700°C 6h	MgAlON	7,991	3,36	6,59	MgAlON	7,992	3,3	---	MgAlON	8,017	5,37	7

Tableau 3-7 : Evolution de la nature des phases pour les échantillons SN, SN*, S_sN, S_sN*.

	9SNγ	9SNγ+α	9SN*γ+α	9SNα
1h 1100°C 10h	AlN $Al_2O_3\alpha$ $MgAl_2O_4$ a = 8,072(Å) AlN $Al_2O_3\alpha$ $MgAl_2O_4$ a = 8,070(Å)	--- ---	AlN $Al_2O_3\alpha$ $MgAl_2O_4$ a = 8,063 Å ---	---
1300°C	---	---	AlN $Al_2O_3\alpha$ $MgAl_2O_4$ a = 8,050	---
1400°C	AlN $Al_2O_3\alpha$ spinelle a = 8,024	---	AlN $Al_2O_3\alpha$ spinelle 8,017	---
1550°C-1h	$Al_2O_3\alpha$ - MgAlON R = 0,68 a = 8,014 Å %N = 1,62	$Al_2O_3\alpha$ - MgAlON R = 0,53 a = 8,061 Å %N = 0,3	$Al_2O_3\alpha$ - MgAlON R = 0,59 a = 8,031	$Al_2O_3\alpha$ - MgAlON R = 0,49 a = 8,020 Å %N = 2,8

Tableau 3-8 : Influence des matières premières sur l'évolution de la nature des phases jusqu'à 1550°C-1h (source de magnésium aluminate de magnésium S). Les paramètres de maille sont précisés (a en Å) ainsi que le rapport R et la teneur en azote du mélange spinelle-alumine.

3-4 - Le système AlN-$MgAl_2O_4$

L'étude des systèmes précédents nous informant de la présence d'un spinelle intermédiaire aluminate de magnésium, il semble intéressant d'étudier spécifiquement le système AlN-$MgAl_2O_4$.

3-4-1 - Influence de la stoechiométrie de l'aluminate de magnésium

L'existence simultanée d'ions bi (Mg^{2+}) et trivalents (Al^{3+}) impose la présence de lacunes cationiques dans l'aluminate de magnésium. La quantité de celles-ci doit être reliée à la réactivité de la phase spinelle. Deux aluminates de magnésium, contenant respectivement $6,7.10^{-3}$ et 0,043 lacunes cationiques, ont donc été étudiés. Les résultats obtenus à 1200, 1550 et 1700°C pour des mélanges réalisés avec ces deux aluminates (SN, S_sN, SN*et S_sN*) sont consignés dans le tableau 3-7.

A 1200°C une forte perte de masse montre la réactivité des phases au profit de la formation de Mg_3N_2 volatil.

A 1550°C, de l'AlN s'est dissout dans l'aluminate de magnésium. On observe un oxynitrure d'aluminium et de magnésium avec une teneur en azote d'autant plus grande que le spinelle initial a une forte teneur en lacune :

- ❑ = $6,7.10^{-3}$ pour S30 et 1,92 pds% [N],
- ❑ = 0,043 pour S_s et 2,34 pds% [N].

La provenance de l'AlN n'a pas d'influence.

Entre 1550°C et 1700°C une faible quantité de Mg_3N_2 volatil se forme. En effet les pertes de masse obtenues à ces deux températures sont très voisines.

A 1700°C, les échantillons sont monophasés. Leur teneur en azote est d'autant plus grande que le spinelle oxyde a une forte teneur en lacune (S_s) et que le nitrure d'aluminium est fin (N*). La comparaison des résultats obtenus avec les mélanges élaborés avec ou sans alumine indique que la formation in situ de lacunes par ajout d'alumine permet une réaction plus rapide de l'AlN qui forme MgAlON et Mg_3N_2 en regard des échantillons contenant un aluminate lacunaire (comparaison tableau 3-7 et 3-8).

	MgO	AlON	$AlON^R$
$MN^R_{A2,7}$	11	---	89 $AlON^R_{2,7}$
$MN_{A2,7}$	11	89 $AlON_{2,7}$	---
MN_{A7-9}	36	64 $AlON^*_{7-9}$	---

* mélange effectivement constitué de AlN et AlON avec une teneur globale en azote de 7-9 % en masse.

Tableau 3-9 : Mélanges étudiés(pds%) conservant le rapport N/Mg = 0,36.

3-4-2 - Influence d'un ajout d'alumine

L'influence d'un ajout d'alumine au système AlN-"$MgAl_2O_4$" ($Mg_{0,980}Al_{2,013}\square_{6,7.10^{-3}}O_4$) a été étudiée jusqu'à 1550°C. Les résultats sont reportés dans le tableau 3-8. Les dissolutions d'AlN et d'Al_2O_3 se font progressivement en montée de température. A 1550°C, les échantillons sont biphasés Al_2O_3-"MgAlON". La proportion de phase spinelle est d'autant plus importante que l'alumine utilisée est fine ($Al_2O_3\gamma$-Cr125-R = 0,68 ; $Al_2O_3\alpha$-SM8-R = 0,49) mais la teneur en azote est plus faible. L'utilisation d'une poudre fine favorise donc la réaction secondaire de formation de Mg_3N_2 volatil.

3-4-3 - Conclusion

L'obtention de "MgAlON" par réaction solide-solide AlN-$MgAl_2O_4$ est d'autant plus aisée que le spinelle réactant contient une forte teneur de lacunes cationiques. Ces lacunes peuvent être créées in situ par dissolution d'alumine. Le choix de cette alumine est alors gouverné par la volonté d'augmenter la cinétique d'élaboration de MgAlON sans favoriser la réaction secondaire de formation de Mg_3N_2 volatil. L'alumine α (SM8) constitue la meilleure alternative.

3-5 - Le système "AlON"-MgO

Comme les résultats précédents ont mis en évidence la réaction de formation de "MgAlON" par dissolution de nitrure d'aluminium dans un spinelle intermédiaire aluminate de magnésium, on envisage maintenant les réactions à partir d'une structure d'accueil présentant les deux anions oxygène et azote : le spinelle oxynitrure d'aluminium.

Température (°C)	$MN^R_{A2,7}$ phases	a(Å) R %N	$MN_{A2,7}$ phases	a(Å) R %N	$MN_{A7,9}$ phases	a(Å) R %N
20°C	MgO AlON	7,930	MgO AlN traces AlON mal cristallisé		MgO AlN AlON mal cristallisé	
1200°C	MgO AlON	7,960				
1400°C	Al_2O_3 MgAlON	R = 0,10 8,002	MgO Al_2O_3 AlON et $MgAl_2O_4$			
1550°C 1h	Al_2O_3 MgAlON	R = 0,82 8,016 %N = 2,7	Al_2O_3 MgAlON	R = 0,34 8,036 %N = 2,2	AlN Al_2O_3 MgAlON	8,054
10h	MgAlON	7,999	Al_2O_3 MgAlON	R = 0,50 8,020		
1700°C-1h	MgAlON	7,999 2,5 % N	MgAlON	7,999 2,2 %N		

Tableau 3.10 : Evolution de la nature des phases, du paramètre de maille et du rapport R pour les échantillons $MN^R_{A2,7}$, $MN_{A2,7}$, $MN_{A7,9}$.

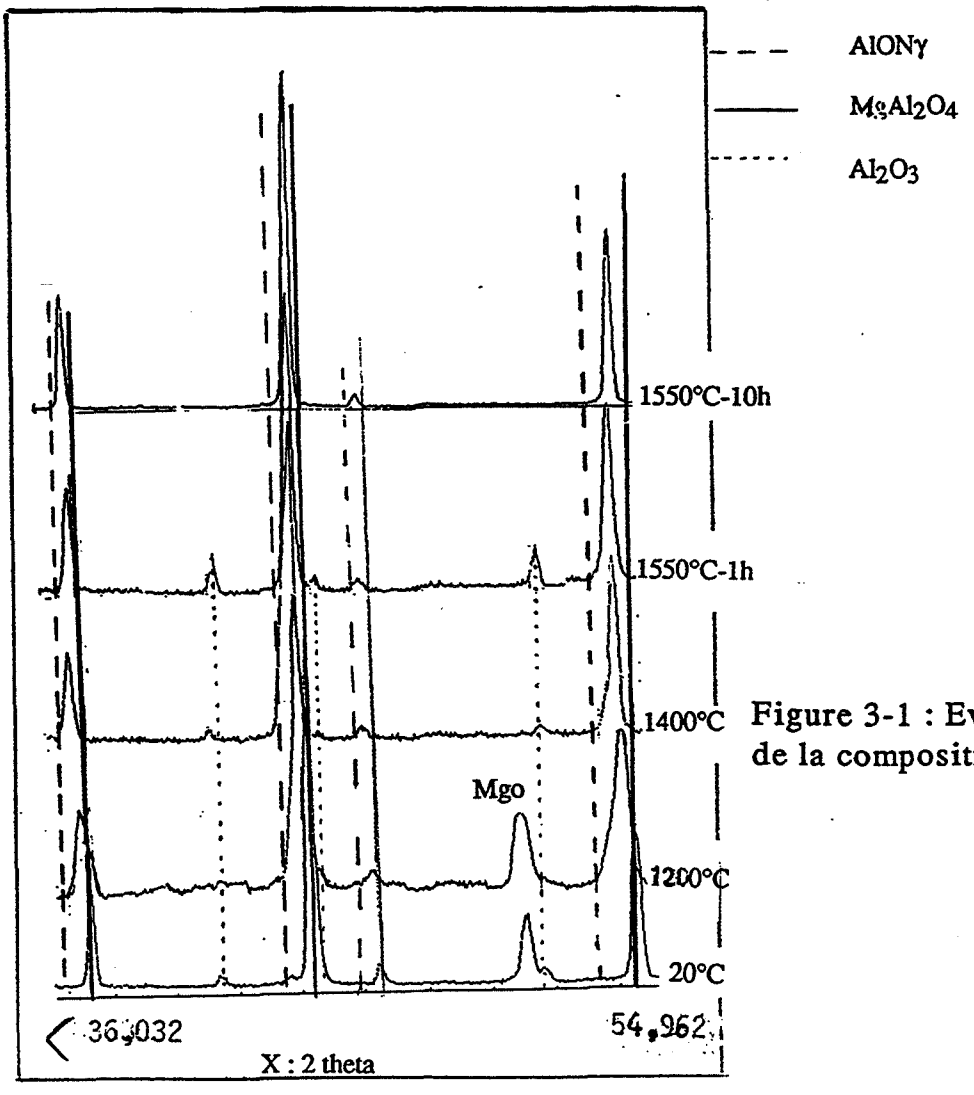


Figure 3-1 : Evolution du diagramme de diffractio de la composition $MN^R_{A2,7}$ avec la température.

3-5-1 - Evolution en montée de température

Différents mélanges sont élaborés en conservant le rapport N/Mg = 0,35. Leur composition est reportée au tableau 3-9. On notera que deux oxynitrures d'aluminium sont utilisés. L'un $N_{A7,9}$ obtenu à basse température est en fait un mélange d'AlN et d'AlON, dont la composition globale en azote est 7,9 pds%. L'autre $N^R_{A2,7}$ est obtenu après recuit de stabilisation à 1700°C d'un mélange de poudre AlN +AlON, il est constitué d'AlON pur contenant 2,7 pds% d'azote. L'étude de la nature des phases est conduite à 1200°C, 1400°C (pour la composition $MN^R_{A2,7}$), 1550°C et 1700°C (pour toutes les compositions) dans le four "VAS". les résultats sont consignés dans le tableau 3-10.

A 1200°C, un peu d'oxyde de magnésium a réagi avec la phase AlON, le paramètre de maille augmente de 7,930 à 7,960Å.

A 1400°C, on ne distingue plus de MgO mais une faible quantité d'alumine apparaît. Il s'est formé un spinelle MgAlON de paramètre de maille 8,002Å.

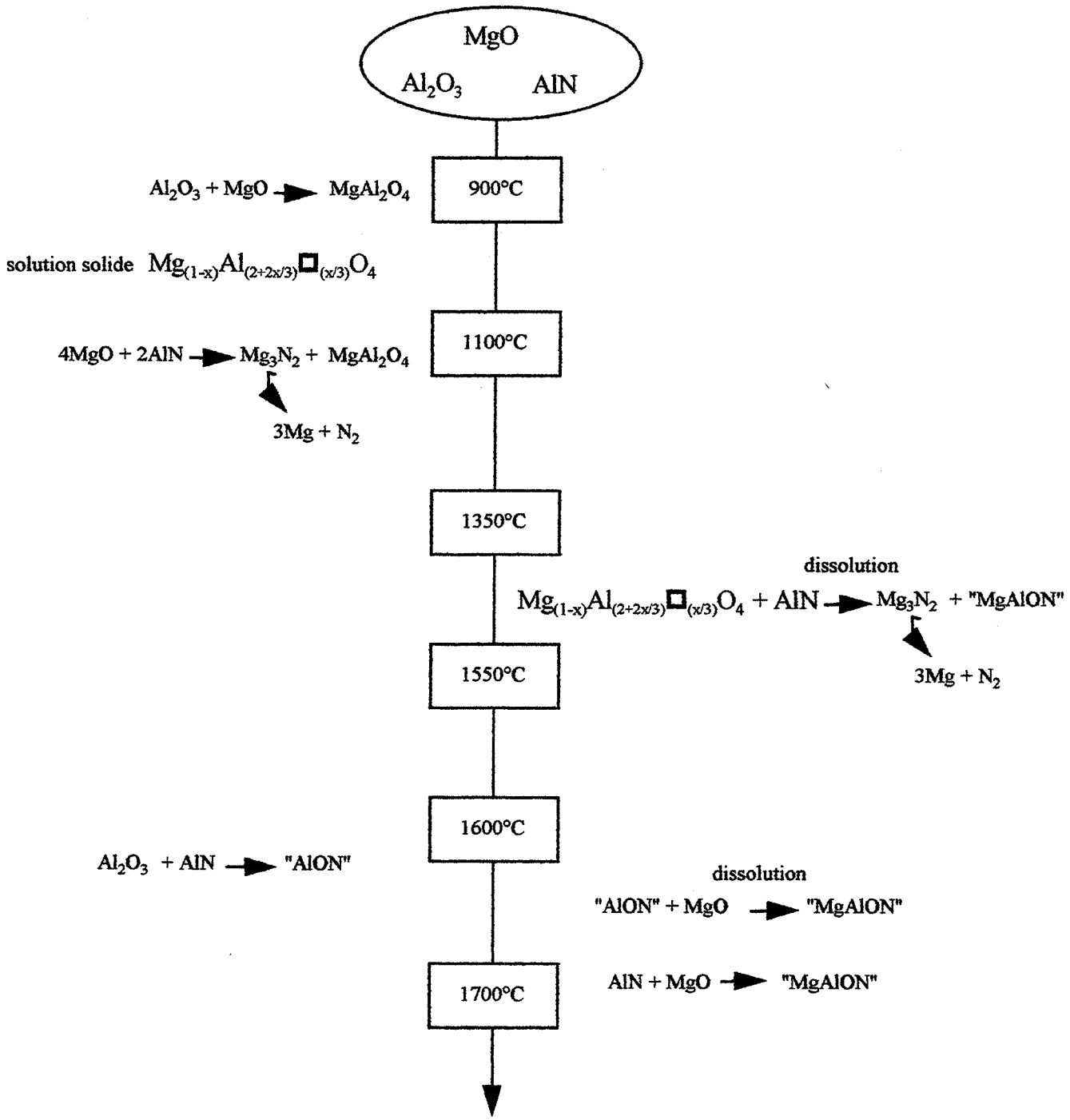
A 1550°C-1h, les échantillons sont constitués de spinelle MgAlON, d'alumine et de traces d'AlN spécifiquement pour l'échantillon $MN_{A7,9}$. Une forte perte de masse est enregistrée pour l'échantillon $MN_{A7,9}$ tandis que la masse de $MN_{A2,7}$ est quasi inchangée.
Un palier de 10h à 1550°C permet la dissolution partielle ($MN_{A2,7}$) voire totale de l'alumine dans la phase spinelle ($MN^R_{A2,7}$). Toutefois pour l'échantillon contenant initialement de l'AlON recuit ($MN^R_{A2,7}$) on observe une perte de masse.

A 1700°C-1h, les échantillons sont monophasés, leur teneur en azote est voisine de la teneur initiale. On remarque une perte de masse si les vitesses de chauffe sont de 5°C/minute au lieu de 15°C/minute.

3-5-2 - Discussion sur les variations de masse et la formation d'alumine

Nous avons déjà vu que les variations de masse sont liées à la formation de Mg_3N_2 volatil, en particulier par réaction AlN - MgO. Les résultats ci-avant sont donc interprétables selon cette idée. Que le mélange initial contienne de

Fig 3.2 : Chemin réactionnel d'élaboration de MgAlON



l'AlN ($MN_{A7,9}$) ou que celui-ci puisse apparaître par démixtion de l'AlON [21] en-dessous de 1550°C (vitesse lente de montée en température ou bien palier prolongé à 1550°C), de fortes pertes de masse ont lieu du fait de cette réaction parasite.

L'apparition d'alumine nous semble plus problématique. Certes la démixtion de l'AlON peut conduire à la présence d'alumine après un palier à 1550°C mais il n'est pas logique que le mélange initial non recuit ($MN_{A7,9}$ qui contient le moins d'AlON formé) conduise après réaction avec MgO à plus d'alumine que ce qui est observé avec le mélange constitué d'AlON recuit ($MN^{R}_{A2,7}$). Il faut donc admettre que la dissolution de MgO dans la structure spinelle oxyazotée, observable dès 1200°C (cf Figure 3-1), n'entraîne pas simultanément un réarrangement des éléments pour conduire directement à un "MgAlON" de composition fixée par l'équilibre thermodynamique. En fait, ce réarrangement produit de l'alumine (notée à 1400°C et 1550°C-1h) dans un premier temps tandis que dans un second temps cette alumine se redissout pour enfin obtenir la phase MgAlON équilibrée dont le paramètre de maille est d'ailleurs plus faible (tableau 3-10).

3-5-3 - Conclusion

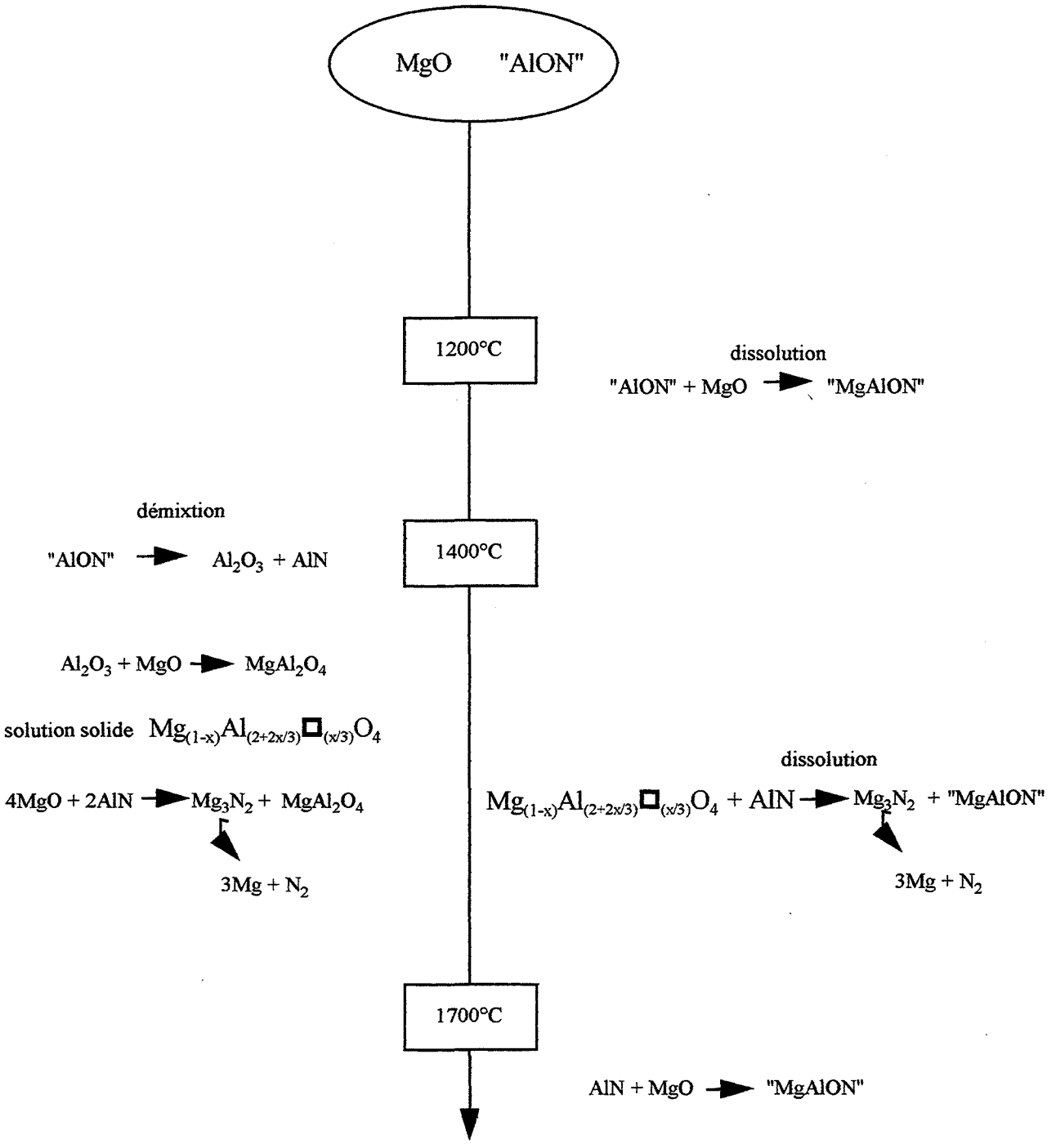
L'oxyde de magnésium en présence d'oxynitrure d'aluminium réagit pour former un spinelle oxynitrure d'aluminium et de magnésium (MgAlON). La teneur en azote peut être aisément fixée lorsque les conditions expérimentales n'entraînent pas soit la présence initiale de nitrure d'aluminium, soit le passage prolongé dans la zone de démixtion de l'AlONγ, auquel cas des pertes d'azote et de magnésium se produisent par formation de Mg_3N_2 entre AlN et MgO.

3-6 - Conclusion générale

Les figures 3-2 et 3-3 résument les réactions rencontrées en montée de température et décrivent le chemin réactionnel d'obtention de MgAlON.

Dans un système Al, Mg, O, N, la formation du spinelle oxynitrure d'aluminium et de magnésium dérive d'une solution solide de structure

Fig 3.3 : Chemin réactionnel d'élaboration de MgAlON



cristallographique spinelle étant soit l'aluminate de magnésium, soit l'oxynitrure d'aluminium. Des pertes de masse dues à la formation de l'espèce volatile Mg_3N_2 sont observées quand du nitrure d'aluminium est présent dans le mélange. La cinétique de cette réaction secondaire est importante jusqu'à 1550°C. La cinétique d'obtention de "MgAlON" par dissolution de nitrure d'aluminium dans l'aluminate de magnésium (présent ou formé in situ) est reliée à la teneur en lacunes cationiques de ce spinelle. La dissolution d'alumine permet la création de nouvelles lacunes, ce qui favorise d'autant la vitesse de formation de "MgAlON".

En ce qui concerne l'**influence des matières premières**, un paramètre à prendre en compte est la nature morphologique de l'alumine (taille et "dureté" de ses agglomérats) qui peut favoriser ou ralentir la formation de "MgAlON". En comparaison, le choix du nitrure d'aluminium a peu d'influence sur la réactivité. Il est possible de maîtriser la teneur en azote du spinelle MgAlON en choisissant l'oxynitrure d'aluminium qui réagira avec l'oxyde de magnésium selon un cycle thermique adapté (éviter la démixtion de l'AlONγ).

4 - LE PARAMÈTRE DE MAILLE DE LA SOLUTION SOLIDE "MgAlON"

L'évolution du paramètre de maille des solutions solides aluminate de magnésium et oxynitrure d'aluminium est maintenant bien établie (cf. chap. I). Mais pour la solution solide "MgAlON", la corrélation paramètre de maille - composition reste à définir. WEISS [3] propose une évolution linéaire en fonction de la teneur en azote alors que WILLEMS [7] aborde l'existence d'un plan dans l'espace (a(Å), [MgO], [AlN]).

4-1 - Mode opératoire

La détermination à ± 0,005 Å du paramètre de maille s'effectue en élaborant un cliché de diffraction des angles θ = 15 à 30° au coeur d'un échantillon. Une couche d'or fin déposée par "sputtering" sert d'étalon interne. **La composition est déterminée par un dosage chimique des éléments Al, Mg, O, N** (cf chap. II§1).

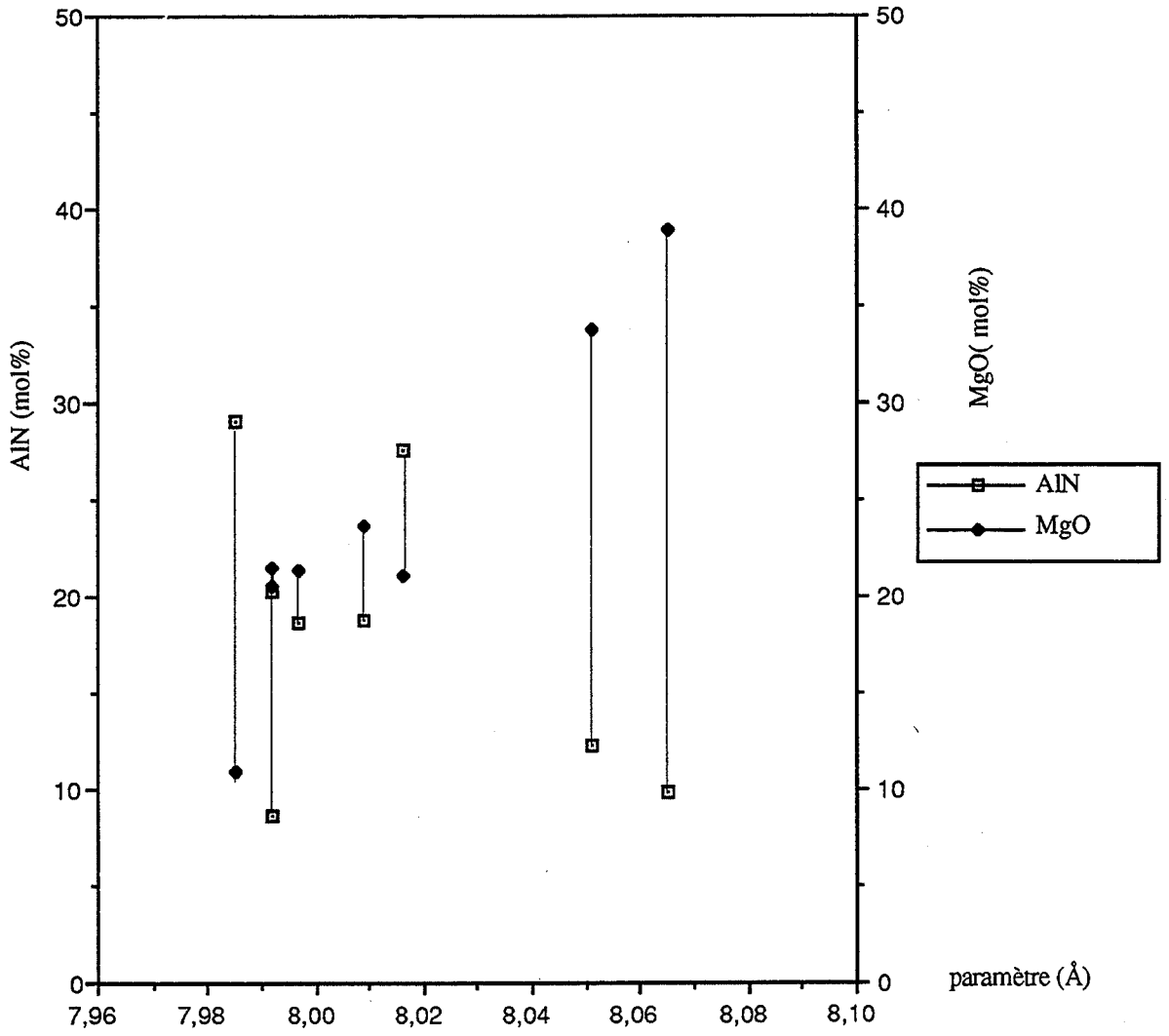


Figure 4-1 : Valeur du paramètre de maille pour différentes compositions (les teneurs en AlN et MgO sont définies suite aux dosages d'éléments).

4-2 - Résultats expérimentaux

Huit échantillons obtenus monophasés sont caractérisés du point de vue de leur composition et de leur paramètre de maille. Le tableau 4-1 rassemble les résultats obtenus. Lorsque l'on veut les représenter graphiquement (figure 4-1) il ne se dégage aucune relation entre le paramètre de maille et soit le rapport cationique Al/Mg soit la teneur en azote. Par ailleurs (chap. II-§3-5) nous avons vu le rôle joué par la dissolution de l'alumine dans la solution solide de MgAlON : le paramètre de la phase spinelle diminue significativement de 8,016 à 7,999 Å. Rappelons que la dissolution d'alumine soit dans $MgAl_2O_4$, soit dans l'AlONγ fait également diminuer le paramètre de maille de la solution solide [10-15-16].

4-3 - Relation entre paramètre de maille et composition

Au vu des résultats (tableau 4-1 et figure 4-1) nous ne confirmons donc pas la dépendance linéaire du paramètre de maille avec la teneur en azote comme l'affirme J. WEISS [3]. D'ailleurs, on peut remarquer que pour une teneur quasiment identique en azote le paramètre de maille peut prendre des valeurs très différentes : pour 10 mol% AlN on note 8,065 Å ou 7,992 Å.

L'alumine γ de structure lacunaire est le modèle dont dérive l'aluminate de magnésium et l'AlONγ. La formulation suivante peut être choisie :

$Al_{8/3}\square_{1/3}O_4$ où $\square$ représente les lacunes cationiques

Son paramètre de maille est de 7,900Å.

Les solutions solides γ AlON et $MgAl_2O_4$ sont décrites comme dérivant de l'alumine γ (selon le modèle à anion constant de Mc Cauley [8]) par dissolution de nitrure d'aluminium ou d'oxyde de magnésium [15-16]. L'évolution de leur paramètre de maille respectif s'écrit :

pour γAlON $\quad a(Å) = 7,900 + 0,150\ [AlN]$ [16]

pour $MgAl_2O_4$ $\quad a(Å) = 7,900 + 0,375\ [MgO]$ [15]

[AlN] et [MgO] étant respectivement les concentrations molaires en nitrure d'aluminium et oxyde de magnésium.

Ces équations sont celles de deux droites sécantes dans l'espace (a (Å), [MgO], [AlN]). Elles déterminent donc un plan dont l'équation s'écrit :

$$a(Å) = 7,900 + 0,375\ [MgO] + 0,150\ [AlN]$$

COMPOSITIONS	VALEURS EXPERIMENTALES (± 0,005Å)	VALEUR CALCULEE (Å)
$Mg_{0,376}\ Al_{2,54}\ \square_{0,084}\ O_{3,628}\ N_{0,372}$	7,992	8,007
$Mg_{0,20}\ Al_{2,71}\ \square_{0,09}\ O_{3,469}\ N_{0,530}$	7,985	7,985
$Mg_{0,36}\ Al_{2,478}\ \square_{0,162}\ O_{3,846}\ N_{0,154}$	7,992	7,994
$Mg_{0,386}\ Al_{2,522}\ \square_{0,092}\ O_{3,662}\ N_{0,338}$	7,997	8,008
$Mg_{0,415}\ Al_{2,579}\ \square_{0,005}\ O_{3,432}\ N_{0,568}$	8,016	8,020
$Mg_{0,769}\ Al_{2,219}\ \square_{0,012}\ O_{3,805}\ N_{0,195}$	8,065	8,061
$Mg_{0,438}\ Al_{2,492}\ \square_{0,07}\ O_{3,649}\ N_{0,351}$	8,009	8,016
$Mg_{0,649}\ Al_{2,313}\ \square_{0,038}\ O_{3,763}\ N_{0,236}$	8,051	8,045

Tableau 4-1 : Influence de la composition sur le paramètre de maille ceci pour des valeurs expérimentales et pour des valeurs calculées à partir de l'équation du plan a = 7,900+0,375[MgO] + 0,150[AlN].

Les paramètres de maille calculés pour diverses compositions à partir de cette équation sont en bonne adéquation avec les valeurs expérimentales comme le montre le tableau 4-1. Au vu des coefficients 0,375 et 0,150, on observe une influence prépondérante de la teneur en magnésium sur la valeur du paramètre de maille. Les fortes valeurs (8,065 Å) sont obtenues pour les fortes concentrations en oxyde de magnésium (37,3 mol%) (Figure 4-1). Ces résultats diffèrent légèrement de ceux de R. WILLEMS [7]. Son plan défini à partir de trois points induit une plus faible influence de l'oxyde de magnésium:

$$a = 7,900 + 0,206\ [MgO] + 0,160\ [AlN] \quad [7]$$

4-4 - Conclusion

L'évolution du paramètre de maille de la solution solide de structure cristallographique spinelle combinant les quatre éléments Mg, Al, O, N est décrite par l'équation d'un plan. Ce plan est déterminé par les lois d'évolution respectives aux solutions solides des spinelles aluminate de magnésium et oxynitrure d'aluminium. Il ne peut donc être question de déterminer la composition d'une solution solide MgAlON à partir de la seule valeur du paramètre de maille.

5 - SYNTHÈSE PAR RÉACTION SOLIDE-GAZ

5-1 - Introduction

Le laboratoire de Chimie des Matériaux de RENNES a mis en évidence la possibilité de synthétiser du nitrure d'aluminium pur par nitruration directe au-delà de 1200°C d'alumine de transition [26-27-34]. Les travaux de J. SAPPEI [23-28-29] sur l'obtention d'oxynitrure d'aluminium γ ont montré que l'alumine γ lors d'une réaction avec l'ammoniac peut fixer l'azote tout en conservant sa structure lacunaire spinelle.

Peut-on former un oxynitrure mixte d'aluminium et de magnésium par nitruration d'un spinelle aluminate de magnésium ou d'un hydroxyde mixte d'aluminium et de magnésium ?

Produit	T° palier (°C)	durée palier (h)	débit l_{NH3}/h	nature du composé
S	1250	13	40	$MgAl_2O_4$ + AlN + MgO
	1250	13	90	$MgAl_2O_4$ + AlN + MgO
	1250	24	90	$MgAl_2O_4$ + AlN + MgO
	1250	39	90	$MgAl_2O_4$ + AlN + MgO (traces)
S_s	1250	24	90	$MgAl_2O_4$ + AlN + MgO
S30 (60pds%) $Al_2O_3\gamma$ (40pds%)	1250	24	90	$MgAl_2O_4$ + AlN + MgO

Tableau 5-1 : Essais de nitruration de poudres d'aluminate de magnésium (S30 ou sous stoechiométrique S_s Al/Mg =1,25) ou de mélanges aluminate de magnésium-alumine.

débit l/h	Température de palier (°C)	Durée de palier (h)	$MgAl_2O_4$	AlN	MgO
60	600	39	cristallisation progressive	-	
	700	39		Néant	
	800	66		-	
	1000	19			
	1200	19	oui	oui	oui
	1300	17	oui	oui	oui

Tableau 5.2 : Phases produites au cours d'essais de nitruration de coprécipités d'hydroxyde mixte de magnésium et d'aluminium (Mg/Al = 1,2).

Al/Mg	phases
3	$MgAl_2O_4$-AlN-MgO
2,25	
1	
0,9	

Tableau 5-3 : Influence du rapport molaire Al/Mg des coprécipités d'hydroxydes mixtes d'aluminium et de magnésium lors de la nitruration à 1100°C-19h.

Cette étude a fait l'objet d'une coopération avec le laboratoire de Chimie des Matériaux de RENNES et correspond aux travaux de laboratoire effectués dans le cadre du DEA de Melle Céline LOUIS [35].

5-2 - Nitruration directe d'aluminate de magnésium

Les essais conduits dans un four horizontal tubulaire sont menés sur des poudres d'aluminate de magnésium de teneur en lacune différente (S, S_s, cf § 1) et également sur un mélange d'alumine γ (40 pds%) et d'aluminate de magnésium S30 (60 pds%). Les résultats sont consignés dans le tableau 5-1.

Quelles que soient les conditions opératoires : produit initial (teneur en lacunes), durée du palier de nitruration ou débit d'ammoniac, à 1250°C les produits de nitruration restent identiques. On note la présence d'aluminate de magnésium (dont le paramètre de maille est conservé), de nitrure d'aluminium et d'oxyde de magnésium. La longueur du palier de traitement entraîne une perte de $MgAl_2O_4$ au profit des espèces MgO et AlN. Un recuit sous azote à la même température conduit aux phases $MgAl_2O_4$ et AlN avec la formation de l'espèce volatile Mg_3N_2. Le spinelle $MgAl_2O_4$ est donc instable sous ammoniac à 1250°C, sa décomposition entraîne la formation de MgO et d'alumine. Cette alumine sous courant d'ammoniac donne du nitrure d'aluminium qui peut réagir avec MgO pour former Mg_3N_2 volatil.

Au contraire de nombreux oxydes réfractaires, il n'est donc pas possible de nitrurer directement l'aluminate de magnésium par l'ammoniac.

5-3 - Nitruration directe de coprécipités d'hydroxydes mixtes

Devant l'impossibilité de nitrurer directement une structure spinelle, il est peut-être préférable de nitrurer un mélange d'hydroxydes d'aluminium et de magnésium afin d'éviter la présence initiale de spinelle.

Les coprécipités d'hydroxydes mixtes d'aluminium et de magnésium (Al/Mg variable) sont préparés par précipitation en milieu basique de sels d'aluminium et de magnésium [35]. Les coprécipités sont chauffés sous courant d'ammoniac de débit 60 l/h. Les résultats présentés dans les tableaux 5-2 et 5-3 indiquent une cristallisation progressive de l'aluminate de magnésium jusqu'à 1000°C puis, comme lors des essais de nitruration de

Mélange % massique	Conditions opératoires	atmosphère débit (l/h)	phases présentes	% pds N dans le spinelle
42,3 Al/Mg = 2,1 57,7 AlON-AlN (19,4 % pds N)	13h 800°C puis 2h 1200°C	NH_3 94 l/h ou 15 l/h	spinelle AlN traces $Al_2O_3\alpha$	1,02
		Argon		1,32
42,3 Al/Mg = 3 57,7 AlON-AlN (19,4 % pds N)	2h 800°C puis 13h 1200°C ou 13h 800°C puis 2h 1200°C	NH_3 94 l/h	spinelle $Al_2O_3\alpha$	0,8
42,3 Al/Mg = 3 57,7 AlON-AlN (19,4 % pds N)	13h 800°C puis 2h 1200°C	NH_3 15 l/h	spinelle AlN traces $Al_2O_3\alpha$	1,35
42,6 Al/Mg = 2,1 57,4 AlON-AlN (6 % N)	3 h 800°C 3h 1200°C	NH_3 15 l/h	spinelle $Al_2O_3\alpha$	0,33

Tableau 5-4 : Influence des conditions opératoires et des compositions initiales sur la teneur en azote de MgAlON obtenu après nitruration.

$MgAl_2O_4$ présentés dans le paragraphe précédent, on observe à plus haute température de l'oxyde de magnésium et du nitrure d'aluminium. Les résultats restent inchangés pour un rapport molaire Al/Mg variant de 1 à 3.

5-4 - Nitruration directe d'hydroxyde mixte en présence d'un mélange AlON- AlN

Les résultats précédents nous suggèrent de retarder au maximum la cristallisation de l'aluminate de magnésium. Dans ce but, des mélanges constitués de coprécipités d'hydroxyde de magnésium et d'aluminium et d'AlONγ obtenu par nitruration partielle d'alumine γ et de nitrure d'aluminium (formé lors de cette nitruration) ont subi différents traitements sous ammoniac [35].

Les principaux résultats sont consignés dans le tableau 5-4. On note la présence d'une phase MgAlON de faible teneur en azote. Le choix d'un palier à 800°C avant un second palier à 1200°C permet une meilleure réactivité entre le coprécipité en début de cristallisation et le mélange AlON-AlN. La teneur en azote de MgAlON est indépendante de la durée de traitement mais fonction de la teneur présente dans le mélange AlON-AlN. De plus, l'ammoniac ne joue aucun rôle au niveau de la nitruration, il ne constitue qu'une atmosphère protectrice (comme l'argon).

5-5 - Conclusion

Cristallographiquement, l'alumine γ est moins bien organisée que ne l'est l'aluminate de magnésium, la nitruration en oxynitrure possible avec l'alumine s'avère impossible avec l'aluminate. Certes, on peut former MgAlON à basse température ($T<1000°C$) à partir d'hydroxydes mixtes aluminium-magnésium et d'AlONγ, mais il s'agit vraisemblablement d'une réaction solide-solide entre l'aluminate se formant peut-être en contact de l'AlON et ce dernier (la réaction est possible sans ammoniac). Les chances de réussites pourraient résider en la conservation du caractère amorphe des réactants solides. L'ajout par exemple d'Y_2O_3 (qui retarde la formation de l'oxyde à partir du nitrate d'aluminium [36]) pourrait avoir ce rôle.

6 - CONCLUSION

Le rôle de l'oxyde de magnésium est complexe et multiple. A l'état de traces, il permet, selon certains auteurs, d'accélérer la cinétique de transformation d'alumine γ en alumine α [37] ou d'augmenter le domaine de stabilité de l'alumine γ [38]. En fait, M. DAUZAT [39] a montré que l'addition de Mg^{2+} avait un rôle différent sur les transformations successives de l'alumine $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$. En plus forte concentration il induit la précipitation d'une solution solide de structure cristallographique spinelle :

$$Mg_{1-x}Al_{2+2x/3}O_4.$$

Nous venons de confirmer qu'il peut stabiliser la structure spinelle de l'AlONγ dans le domaine 1200°C-1550°C par la formation d'une solution solide MgAlON. La formation de cette solution solide suit un chemin réactionnel où l'existence d'une structure d'accueil de structure cristallographique spinelle est obligatoire pour conduire à la phase recherchée. Mais, les mécanismes de restructuration de cette structure d'accueil restent encore incertains. En effet, des questions se posent et sur le rôle exact de Mg_3N_2 formé quand du nitrure d'aluminium existe et sur la présence d'alumine intermédiaire lors de la réaction AlON-MgO.

Un point particulièrement intéressant est l'influence des matières premières sur la teneur en azote retenue par la solution solide MgAlON. Il s'avère que celle-ci ne peut être fixée a priori que si l'azote se trouve déjà initialement dans la structure d'accueil (AlONγ). Cependant, il faut alors que le cycle thermique n'induise pas de démixtion propre à favoriser les départs de matière par réaction MgO (ou $MgAl_2O_4$)-AlN. Ces réactions sont critiques au-dessous de 1550°C.

Lorsque la structure d'accueil est l'aluminate de magnésium, sa réactivité vis-à-vis de l'AlN dépend étroitement de son caractère lacunaire : plus la teneur en lacune cationique est importante, plus la réaction est facilitée.

En ce qui concerne la solution solide MgAlON proprement dite, il est à noter que son paramètre de maille est fortement influencé par le magnésium qui est le cation le plus gros. Le fort coefficient dont il est crédité dans l'équation d'évolution du paramètre de maille montre son importance majeure pour établir les distances interatomiques dans la structure spinelle oxyazotée.

CHAPITRE III : FRITTAGE - RÉACTIF

1- MODE OPÉRATOIRE.....62

1-1 Analyse dilatométrique
1-2 Frittage sans charge
1-3 Caractérisations physico-chimiques des échantillons
1-4 Atomisation

2- INFLUENCE DE LA COMPOSITION.....65

3- INFLUENCE DES RÉACTANTS SUR LE FRITTAGE EN CONDITIONS NON-ISOTHERMES.....67

3-1 Mélanges "Al_2O_3 - AlN - MgO"
3-2 Mélanges "Al_2O_3 - AlN - $MgAl_2O_4$"
3-3 Conclusion
3-4 Mélanges "AlON - MgO"
3-5 Conclusion

4- ETUDE DES PARAMÈTRES DE FRITTAGE.....81

4-1 Stratégie suivie
4-2 Résultats expérimentaux

5- CONCLUSION PARTIELLE.....93

6- ETUDE MICROSTRUCTURALE.....94

6-1 Influence de la composition
6-2 Influence de la densité à vert
6-3 Influence du lit de poudre
6-4 Influence du cycle thermique
6-5 Discussion

7- ETUDE DU FRITTAGE - RÉACTIF DES COMPOSITIONS AlON-MgO.109

8- CONCLUSION.....110

Ce chapitre est consacré au frittage-réactif de la solution solide spinelle "MgAlON" en utilisant diverses poudres Al_2O_3-AlN-MgO ou Al_2O_3-AlN-$MgAl_2O_4$ ou "AlON"-MgO. Le frittage sans charge étudié reste délicat sans adjonction d'aides au frittage, les nitrures comme les oxynitrures possédant des liaisons covalentes marquées.

Dans l'industrie céramique, lorsque l'on désire fritter un matériau AB, deux façons peuvent être pratiquées :

- Soit préparer par réaction chimique à l'état solide ce composé AB à partir de A et de B (ou de précurseurs) puis le fritter (après un broyage éventuel).
- Soit effectuer les deux opérations (réaction et frittage) simultanément, on parle alors de frittage-réactif.

La seconde voie a été choisie préférentiellement pour éviter toute pollution inéluctable apportée par le broyage du composé AB. L'examen de la bibliographie sur le phénomène du frittage réactif montre que plusieurs chemins sont envisageables :

- le cas le plus courant est celui de la réaction se produisant à plus basse température que le frittage.
- dans certaines conditions expérimentales (utilisation de poudres très fines) la densification peut précéder la réaction. Ceci a été obtenu par N. CLAUSSEN et JAHN pour le système zircon-alumine [40].
- les deux phénomènes de densification et réaction se déroulent simultanément.

Ainsi, les conséquences dimensionnelles sur l'échantillon sont relatives à ces chemins dans la mesure où le produit formé a un volume équivalent différent de ceux des phases réagissantes. Nous tenterons donc de relier les phénomènes physico-chimiques aux observations dimensionnelles. L'influence des matières premières (éventail volontairement large) éclaircira les conséquences engendrées sur le frittage-réactif de MgAlON.

L'étude s'effectuera en plusieurs volets pour tendre vers une maîtrise de la microstructure en plus de l'obtention d'échantillons monophasés de densité maximale. Tout d'abord l'influence des matières premières, discutée lors du suivi en conditions non isothermes, permettra de distinguer des lots de comportements différents. Puis, une étude méthodologique des paramètres de frittage tentera de donner des cycles optimum de frittage pour chacun des cas.

1 - MODE OPÉRATOIRE

Les différents échantillons sont élaborés selon le procédé énoncé au chap.II§1-2.

1-1 - Analyse dilatométrique

Une analyse dilatométrique permet de relier les phénomènes dimensionnels observés lors du frittage aux mécanismes se produisant au sein du matériau. L'appareil utilisé est un dilatomètre ADAMEL DI24 permettant de travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée jusqu'à 1550°C. Les échantillons, préparés par pastillage uniaxial, ont une densité à vert variant de 48 à 51% et ont suivi le cycle reporté sur la figure 1-1.

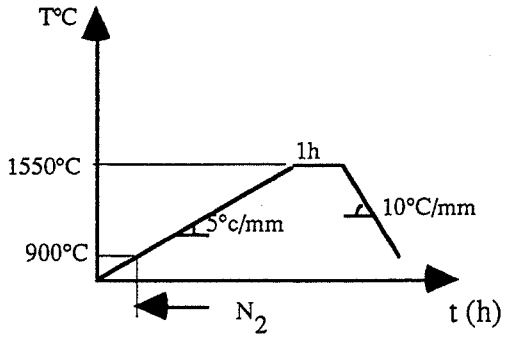


Figure 1-1 : Cycle suivi lors de l'étude dilatométrique

1-2 - Frittage sans charge

Le frittage sans charge d'échantillons pastillés (uniaxialement puis isostatiquement à 400MPa) est conduit dans un four "VAS" à résistor de graphite sous atmosphère contrôlée (N_2). L'étude de l'influence des paramètres de frittage est menée selon la stratégie de la méthodologie expérimentale (annexeB)[41]. La présence de BN dans le lit de poudre stabilisateur permet de limiter la pollution par le carbone.

1-3 - Caractérisations physico-chimiques des échantillons

Outre le diagramme de diffraction de rayons X qui permet la détermination de la nature des phases et de la valeur R (cf. chap.II§1-4), les échantillons sont caractérisés du point de vue :

- microstructural :

La microstructure est révélée par attaque thermique sous azote à 1590°C(température sans incidence sur la microstructure) d'échantillons préalablement polis (papier SiC, diamant 6-3-1µm). L'observation des échantillons, métallisés à l'or fin, s'effectue sur un microscope électronique à balayage JEOL - JSM 840.

- masse volumique et porosité ouverte :

La masse volumique apparente des échantillons est mesurée

- soit selon le principe de la poussée d'Archimède :

$$d_A = \frac{P_s}{(P_i - P_e)} \times d_{H_2O}$$

d_{H_2O}: masse volumique (g/cm^3) de l'eau à 20°C

P_S : pesée à sec de l'échantillon

P_e : pesée de l'échantillon imprégné d' eau en suspension dans l'eau

P_i : pesée de l'échantillon imprégné d' eau en suspension dans l'air

- soit à l'aide d'un pycnomètre à Hélium :

L'appareil détermine le volume d'un échantillon par changement de pression d'hélium dans un volume d'enceinte calibré, d'où la masse volumique

$$d_{He} = \frac{P_s}{V_{He}}$$

P_S : pesée à sec de l'échantillon

V_{He} : volume de l'échantillon

Ces méthodes permettent de déterminer le pourcentage de porosité ouverte par comparaison des résultats :

$$\%Po = \frac{d_{He} - d_A}{d_{He}} \times 100$$

1-4 - Atomisation

Lors de l'ajout de liants-plastifiants, un atomiseur BUSCHI-190 est utilisé, ce qui permet d'élaborer des agglomérats fins.

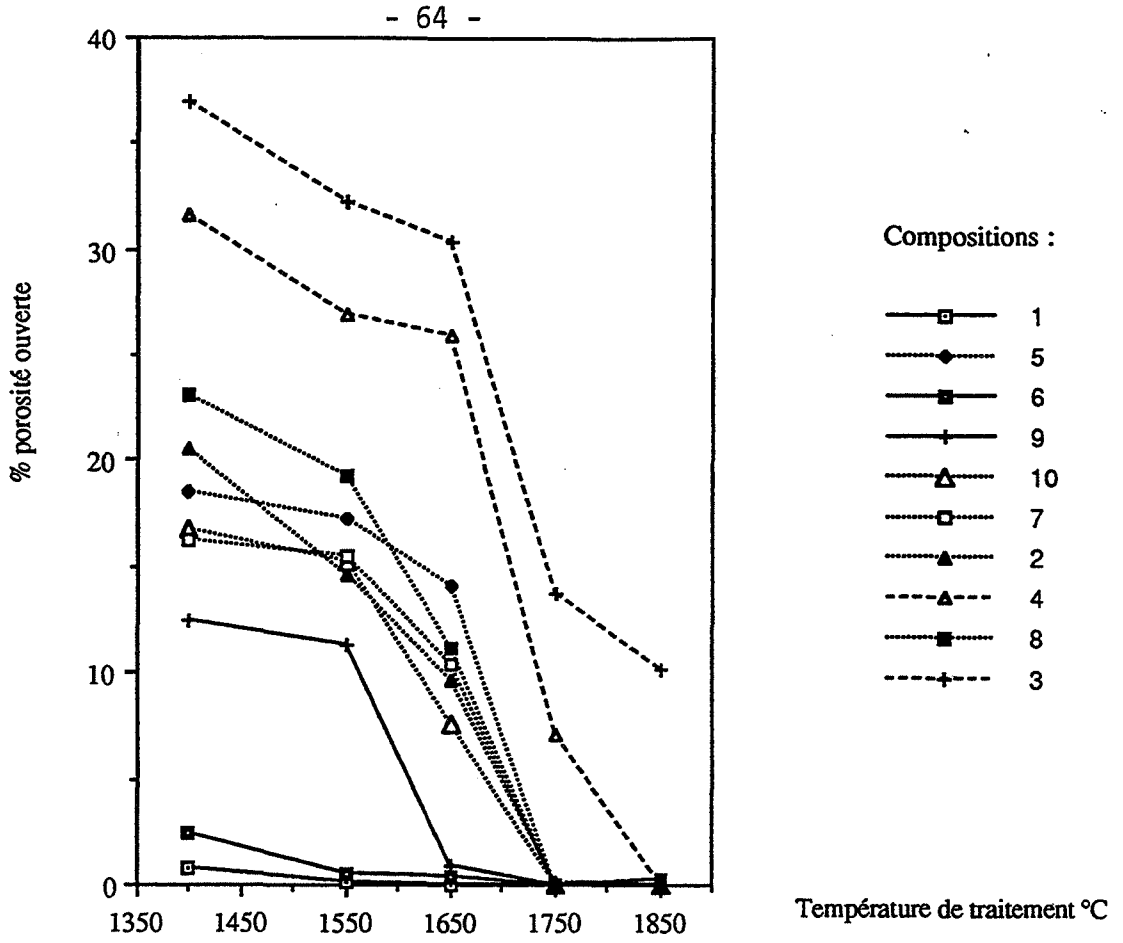


Figure 2-1 : Evolution de la porosité ouverte en fonction de la température de traitement pour les dix compositions étudiées.

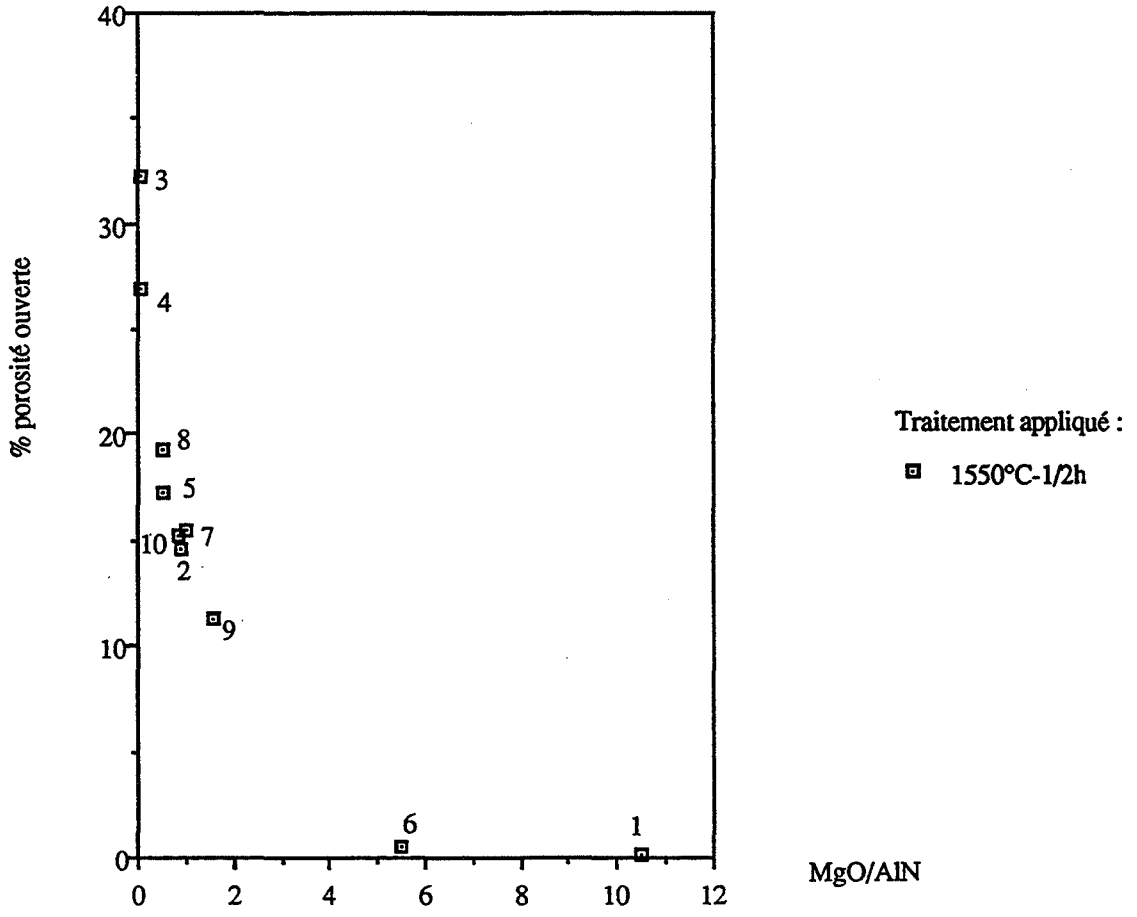


Figure 2-2 : Evolution du pourcentage de porosité ouverte en fonction du rapport massique MgO/AlN, pour les dix compositions traitées à 1550°C-1/2h.

2 - INFLUENCE DE LA COMPOSITION

Conjointement à l'étude de réactivité réalisée pour dix compositions et cinq cycles thermiques (chap. II§2), la densification des matériaux a été suivie dans ce même domaine expérimental. Comme la densité théorique des produits n'est pas accessible, la variable étudiée est la porosité ouverte.

Les résultats de frittage sans charge des dix compositions traitées dans le domaine 1400°C-1850°C sont reportés sur la figure 2-1. Quatre types de comportement se distinguent :

- Les compositions 3 et 4MNγ ferment leur porosité ouverte uniquement à partir de 1850°C.
- Les compositions 2, 5, 7, 8 et 10MNγ ferment leur porosité ouverte dés 1750°C.
- La composition 9MNγ présente une porosité ouverte quasi-nulle à 1650°C.
- Les compositions 1 et 6MNγ n'ont plus de porosité ouverte dés 1550°C.

L'étude des isocompositions en MgO (2, 6, 9MNγ ou 3, 4, 5MNγ) et en AlN (2, 4, 8MNγ ou 1, 5, 6MNγ) montre l'effet bénéfique de MgO sur la densification alors que l'AlN est, comme il est bien connu, un inhibiteur de frittage. La figure 2-2 traduit ce résultat par le biais du rapport MgO/AlN.

L'objectif est de densifier totalement la solution solide spinelle pure à plus basse température possible. Des dix compositions initiales seules 1MNγ, 2MNγ, 8MNγ et 9MNγ semblent être favorables à une densification rapide. 9MNγ présente de plus le meilleur compromis entre une teneur moyenne en azote et une bonne capacité de densification (1MNγ a uniquement 4mol%AlN, 2et 8MNγ ont certes 22mol%AlN mais %Po = 0 à 1750°C).

La suite de l'étude concernera uniquement la composition 9MNγ qui fixe les proportions entre les éléments comme : 66 mol% Al_2O_3, 13 mol% AlN, 21 mol% MgO

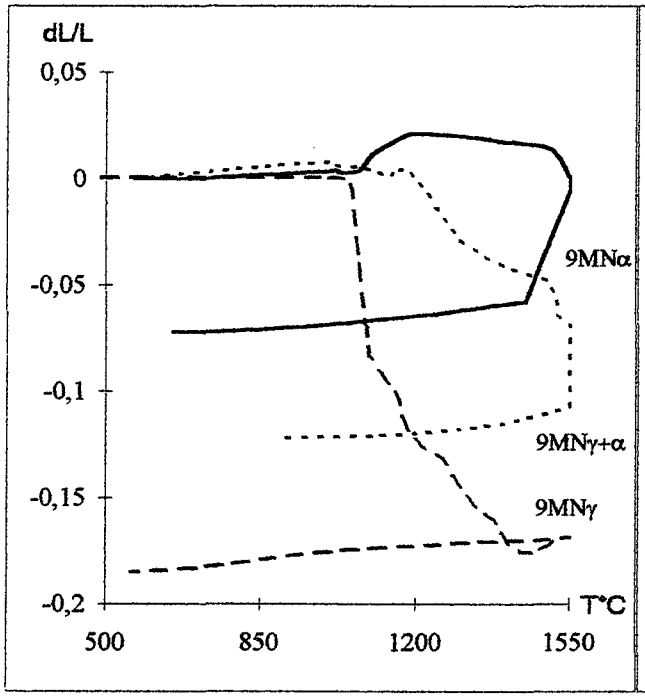


Fig 3.1 : Evolution du retrait pour différentes compositions.

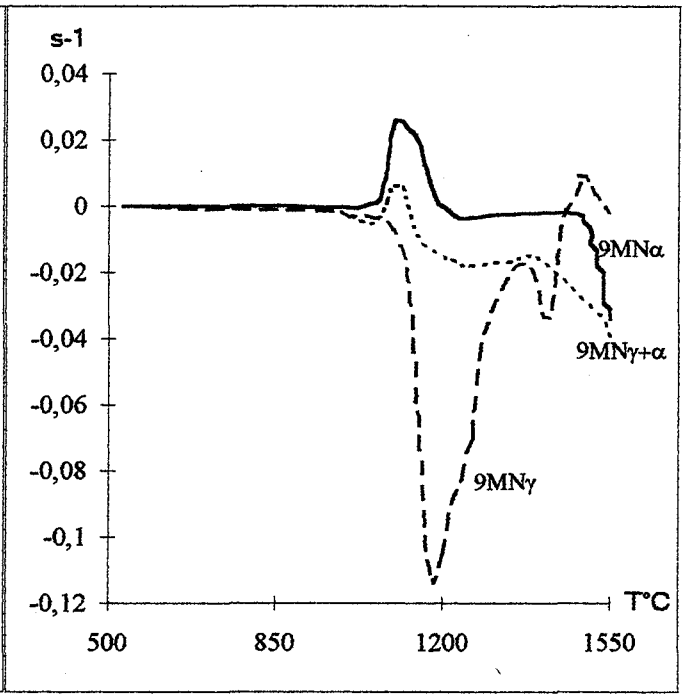


Fig 3.2 : Evolution des vitesses de retrait pour différentes compositions.

3 - INFLUENCE DES RÉACTANTS SUR LE FRITTAGE EN CONDITION NON ISOTHERME

Les diverses matières premières étudiées au chapitre II sont reprises pour l'analyse dilatométrique. Les échantillons sont élaborés en respectant les proportions fixées par la composition 9.

3-1 - Mélanges "Al_2O_3 - AlN - MgO"

Les compositions sont détaillées dans le tableau 3-1 chap.II p34.

3-1-1 - Description des résultats pour la composition 9MNγ

La densification des matériaux comprimés à froid à 50±2% de la densité théorique est suivie par le biais du retrait et de la vitesse de retrait en montée de température. La corrélation avec l'étude de la nature des phases par diffraction des rayons X permettra d'interpréter les incidences des réactions ayant lieu au sein de l' échantillon sur l'évolution de la vitesse de retrait enregistrée. Les figures 3-1 et 3-2 présentent les courbes correspondantes à l'échantillon 9MNγ.

Le retrait global est de 18,5% après une heure à 1550°C. Trois maxima de vitesse de retrait sont notés :

- deux à 1160°C et 1410°C correspondent à un retrait effectif de l'échantillon.
- un à 1460°C correspond à une dilatation.

Le suivi de la nature des phases indique la formation de $MgAl_2O_4$ aux alentours de 1000°C, la transformation totale au-delà de 1200°C de $Al_2O_3\gamma$ en $Al_2O_3\alpha$ et le début de formation de MgAlON vers 1350°C. L'échantillon est obtenu monophasé après une heure à 1550°C.

3 -1-2 - Influence de la nature cristallographique de l'alumine

Pour identifier les phénomènes relatifs à chacun des pics observés sur la courbe vitesse de retrait en fonction de la température, trois alumines

Compositions	Densité à cru	%volumique de phase $Al_2O_3\gamma$	dm/m 1100°C-1h	dm/m 1550°C-1h	dl/l globale	phases
9MNγ	49	22	-5	-7	-18,5	MgAlON
9MNγ+α	52	7,4	-3,5	-3,5	-12,2	$Al_2O_3\alpha$ (R=0,54) MgAlON
9MN*γ+α	49	1,25	-4,9	-5,1	-16,8	$Al_2O_3\alpha$ (R=0,68) MgAlON
9MNα	54	-	-2,5	-2,5	-7,2	$Al_2O_3\alpha$ (R=0,69) MgAlON
9MN*α	52	-	-4,6	-6	-14,3	MgAlON

Tableau 3-1 : Influence des matières premières sur les variations de dimensions des échantillons et sur les pertes de masse.

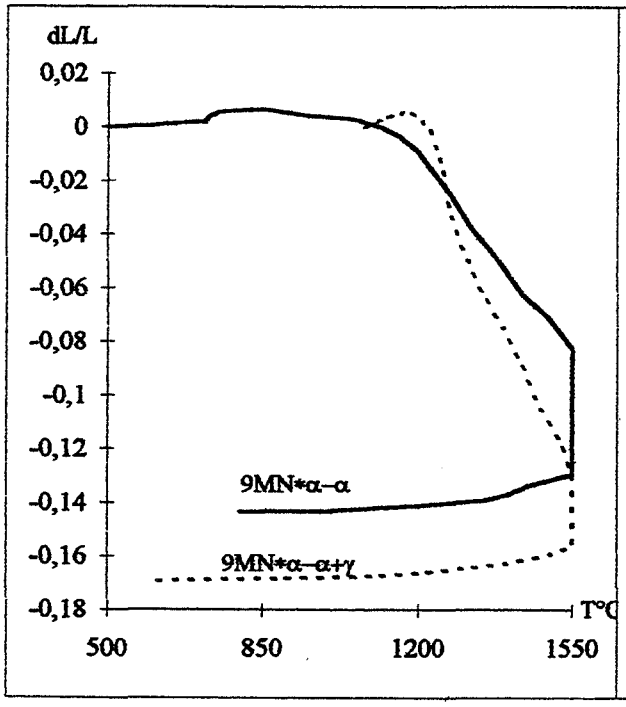


Fig 3.3 : Evolution du retrait pour différentes compositions.

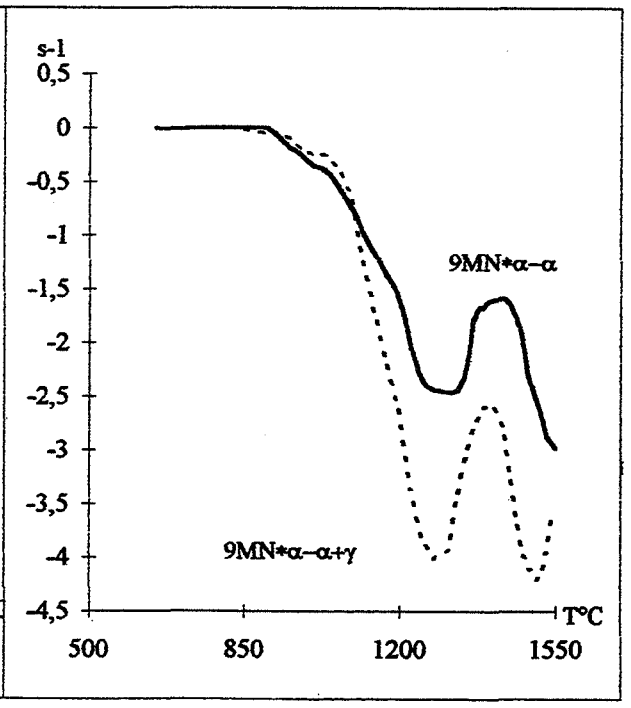


Fig 3.4 : Evolution des vitesses de retrait pour différentes compositions.

cristallographiquement différentes ont été testées : Al_2O_3 α (9MNα), Al_2O_3 γ (9MNγ), un mélange Al_2O_3 γ et α (9MNγ+α). Les figures 3-1, 3-2 et le tableau 3-1 illustrent les résultats obtenus.

Le retrait global après traitement varie de 7,2% (9MNα) à 18,5% (9MNγ). Le mélange constitué d'alumine α a un comportement original. On note une dilatation importante jusqu'à 1200°C puis l' échantillon reprend ses dimensions initiales en début de palier à 1550°C, le frittage ne débute qu'ensuite.

Le comportement de 9MNγ+α peut être considéré comme intermédiaire entre ceux des compositions extrêmes 9MNγ et 9MNα. La nature des phases observées ne diffère pas, seul est noté un meilleur rendement quand de l'alumine α est utilisée (R = 0,69 pour 9MNα, R = 0,54 pour 9MNγ+α).

3-1-3 - Influence du nitrure d'aluminium

La substitution du nitrure d'aluminium Starck (N) par de l'alumine partiellement nitrurée (N*) favorise la réactivité et le frittage comme l'attestent les résultats du tableau 3-1. Les courbes dilatométriques (Figures 3-3 et 3-4) ne donnent pas d'indication particulière pouvant expliquer ce comportement favorable. Toutefois, il semble que les résultats ne doivent pas être reliés à la qualité du nitrure d'aluminium mais plutôt à la poudre composite AlN-Al_2O_3 obtenue lors de la nitruration. Ceci sera d'ailleurs repris et confirmé lors de l'étude du frittage réactif à plus hautes températures (chap. III§6).

3 -1-4 - Discussion-Interprétation

Les résultats énoncés ci-dessus placent directement le système étudié dans le cadre d'un frittage-réaction concomitant.

Deux domaines de température ressortent au vu des produits de réaction : dans un premier domaine $MgAl_2O_4$ se constitue par réaction entre Al_2O_3 et MgO, dans un second domaine MgAlON se forme par réaction entre $MgAl_2O_4$-Al_2O_3 et AlN.

Les phénomènes dimensionnels découlent de la transformation physique (retrait dû au rapprochement des centres des grains par frittage) et chimique (réaction entre les phases). Dans le cas présent, l'aspect réactif est prépondérant dans la mesure où la phase spinelle formée ($MgAl_2O_4$ comme

MgAlON) a un volume équivalent supérieur à celui des réactants (Al_2O_3-MgO, Al_2O_3-MgO-AlN). Si celle-ci précipite à l'interface des grains réactants une dilatation peut-être induite mais dés que la "phase interfaciale s'écoule" (denomination de A. ANSEAU&CO [42]) au joint de grains (par diffusion de matière) la densification doit reprendre comme il a été noté pour le système $ZrSiO_4$-Al_2O_3 [42]. Ces comportements sont fonctions de facteurs cinétiques eux-mêmes dépendants des paramètres de configuration, à savoir la taille, la forme des particules et la répartition spatiale des réactants dans le mélange.

L'analyse de l'évolution de la vitesse de retrait en montée de température peut être conduite de la façon suivante.

- Pour le premier pic situé dans le domaine de température de formation du spinelle $MgAl_2O_4$:

La grande surface spécifique de l'alumine γ représente une puissante force motrice pour le frittage en dessous de 1150°C. Mais la transformation de l'alumine γ en alumine α, vermiculaire et poreuse qui occupe le même volume, contrebalance l'effet bénéfique du changement cristallin (densité de l'alumine γ 3,67 pour une densité de l'alumine α de 3,98). La vitesse de retrait chute [43-44]. De plus, à ce phénomène se superpose la réaction de formation de $MgAl_2O_4$. La dilatation observée pour l'échantillon 9MNα laisse présager que $MgAl_2O_4$ précipite entre les grains en contact. La diffusion au joint de grains de cette phase interfaciale est facilitée par l'utilisation de poudres fines (pour 9MN*$_\alpha$ aucune dilatation n'est observée) ou/et par la configuration des poudres d'alumine γ (9MNγ, 9MN*γ+α, 9MNγ+α aucune dilatation n'est observée). La densification se poursuit.

Le choix des poudres influe donc directement sur la cinétique de diffusion ce qui se traduit par un frittage plus ou moins facilité.

- Dans le domaine de température de formation de MgAlON :

On observe expérimentalement que lorsque l'élaboration de MgAlON (vers 1350°C) intervient dans une matrice déjà bien frittée, une dilatation peut être observée (échantillon 9MNγ). Pour les matrices moins denses (exemple type 9MNα), la dilatation due à la constitution de $MgAl_2O_4$ est si importante que le frittage de MgAlON intervenant à beaucoup plus haute température ne peut rattraper le retard de frittage accumulé.

Un point important qui n'a pas encore été abordé est la formation parasite du nitrure de magnésium signalée au chapitre II. Les résultats consignés dans le tableau 3-1 nous montrent que la présence de poudres fines (alumine γ et résidus d'alumine partiellement nitrurée) est favorable au départ

de Mg_3N_2. L'oxynitrure formé est alors moins riche en azote et devrait donc fritter plus facilement.
L'essentiel des pertes de matière a lieu avant 1100°C (tableau 3-1) c'est à dire dans un domaine de température où on ne peut pas négliger les phénomènes d'évapo-condensation. On peut supposer que la présence de magnésium en phase gazeuse accentuerait l'intensité de ces mécanismes. Quoi qu'il en soit, dans l'état actuel des recherches, on ne peut certifier cette hypothèse. De plus, au cours de la formation de "MgAlON" entre l'aluminate de magnésium intermédiaire et le nitrure d'aluminium ont lieu les substitutions Oxygène-Azote et Magnésium-Aluminium dans le réseau hôte spinelle. Ceci entraîne une migration du magnésium (le plus gros cation du réseau $R_{Mg^{2+}} = 0,65Å$ $R_{Al^{3+}} = 0,50Å$) pour construire de nouvelles mailles spinelles. On peut donc penser que la stabilité de Mg_3N_2 dans ce domaine de température (1350°C) a un rôle sur cette migration dont dépend et le frittage du matériau et l'élaboration de la solution solide. Pour lever cette indétermination, il conviendrait d'écrire les équations cinétiques pour déterminer l'étape limitante du frittage réactif et définir ainsi le rôle exact de cette phase volatile Mg_3N_2 qui actuellement est considérée comme parasite dans la mesure où elle affaiblit la teneur en azote du spinelle recherché.

3-2 - Mélanges $MgAl_2O_4$ - Al_2O_3 - AlN

Les résultats du chapitre II comme ceux du paragraphe précédent montrent clairement l'existence d'une phase spinelle aluminate de magnésium intermédiaire lorsque les poudres initiales sont Al_2O_3 - AlN - MgO. Il semble donc intéressant d'étudier un système dans lequel l'aluminate de magnésium soit présent initialement. Les mélanges considérés sont détaillés dans les tableaux 3-1 et 3-2 du chapitre II (concentration des éléments selon la composition 9).

3 -2 -1 - Description des résultats

Comme précédemment, l'alumine utilisée est sous diverses formes cristallographiques : α, γ, $\gamma+\alpha$. Les résultats sont consignés sur les figures 3-5 et 3-6 et dans le tableau 3-2.

Compositions	% densité à cru	dM/M 1550°C-1h	dl/l globale	phases
9SNγ	49	-5,9	-18,6	$Al_2O_3\alpha$ (R=0,68) MgAlON
9SNγ+α	51	-3,2	-16,5	$Al_2O_3\alpha$ (R=0,53) MgAlON
9SNα	52	-3	-15,2	$Al_2O_3\alpha$ (R=0,49) MgAlON

Tableau 3-2 : Influence des matières premières sur les pertes de masse et le retrait total.

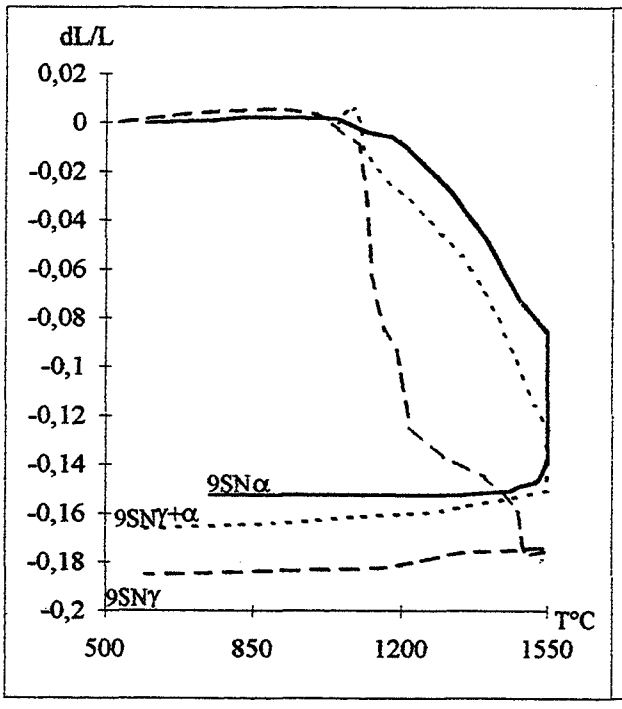


Fig 3.5 : Evolution du retrait pour différentes compositions.

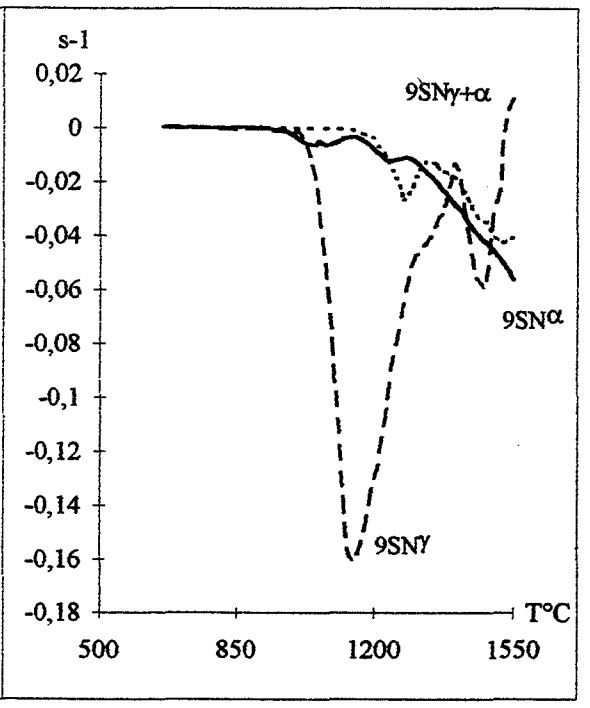


Fig 3.6 : Evolution des vitesses de retrait pour différentes compositions.

La courbe évolution de la vitesse de retrait en fonction de la température de la composition 9SNγ est très voisine de celle observée avec la composition 9MNγ (Figure 3-6). Les remarques précédentes sont transposables : rôle de l'alumine γ, formation de la solution solide $MgAl_2O_4$ - Al_2O_3, dissolution d'AlN dans une matrice bien frittée et légère dilatation.

Pour le comportement des échantillons 9SNα et 9SNγ+α, l'évolution de la vitesse de retrait a une amplitude plus faible. Il existe, bien entendu, aucune dilatation liée à la formation in-situ de $MgAl_2O_4$ (comparaison 9MNα et 9SNα). Les échantillons 9SNγ+α (comme auparavant 9MNγ+α) ont un comportement intermédiaire vis à vis de 9SNγ et 9SNα. Après 1 h à 1550°C, les échantillons restent biphasés Al_2O_3-MgAlON (Tableau 3-2). La réactivité est moindre quand l'alumine α est utilisée (R = 0,49) en revanche le retrait global reste sensiblement identique quelle que soit l'alumine (dL/L≈-17%). Comme précédemment, on observe une perte de masse d'autant plus marquée que des poudres d'alumine γ sont utilisées (comparaison tableau 3.1 et 3.2).

Pour compléter l'étude dilatométrique, le comportement des deux mélanges (SN et SsN) constitués d'aluminate de magnésium de stœchiométrie différente ont été suivis (Figures 3-7 et 3-8).

La vitesse de retrait passe par un maximum à température d'autant plus basse que le spinelle utilisé a moins de lacunes cationiques (1400 °C pour SN, 1520 °C pour SsN, échantillons de même densité à vert initiale). Après 1 h à 1550 °C, les deux échantillons sont biphasés. Le taux de MgAlON le plus élevé est obtenu pour SsN (spinelle initial le plus lacunaire) et la concentration en azote de ce spinelle est plus importante (chapitre II §3). Ceci peut donc expliquer en partie le retard au frittage observé pour SsN. De plus, les résultats sont conformes à ceux obtenus par P. REIJNEN sur le frittage de $NiAl_2O_4$ [45] : la présence de lacunes cationiques (induites par un ajout d'Al_2O_3) limite la densification.

3-3 - Conclusion

Les résultats énoncés précédemment concernent le cas où l'azote est concentré initialement dans le nitrure d'aluminium et la source de magnésium est soit MgO soit $MgAl_2O_4$.

L'élaboration de MgAlON passe par une première étape qui est la création d'un réseau hôte spinelle : l'aluminate de magnésium. La forte concentration en alumine (choix de la composition 9) induit sa dissolution dans

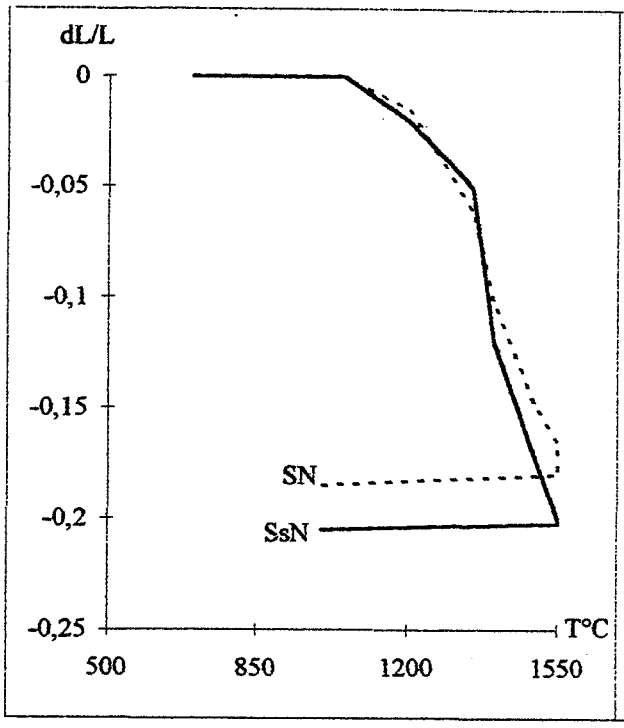


Fig 3.7 : Evolution du retrait pour différentes compositions.

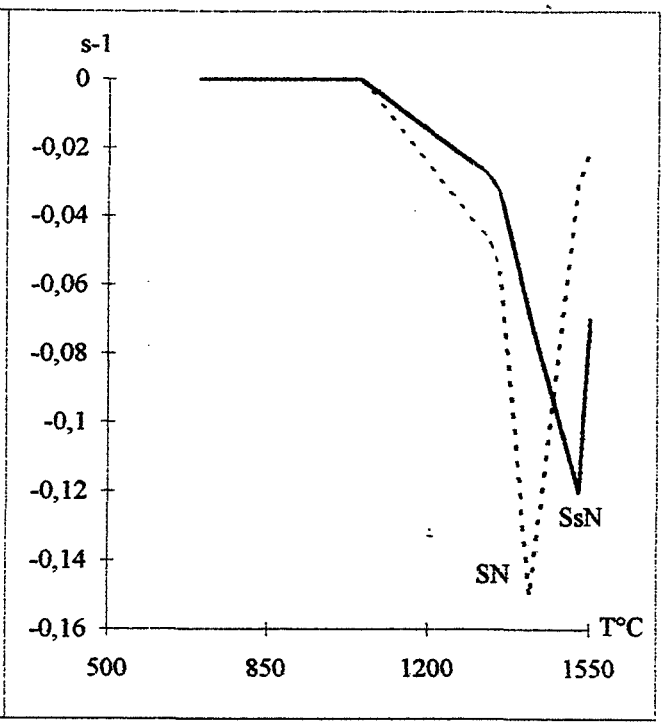


Fig 3.8 : Evolution des vitesses de retrait pour différentes compositions.

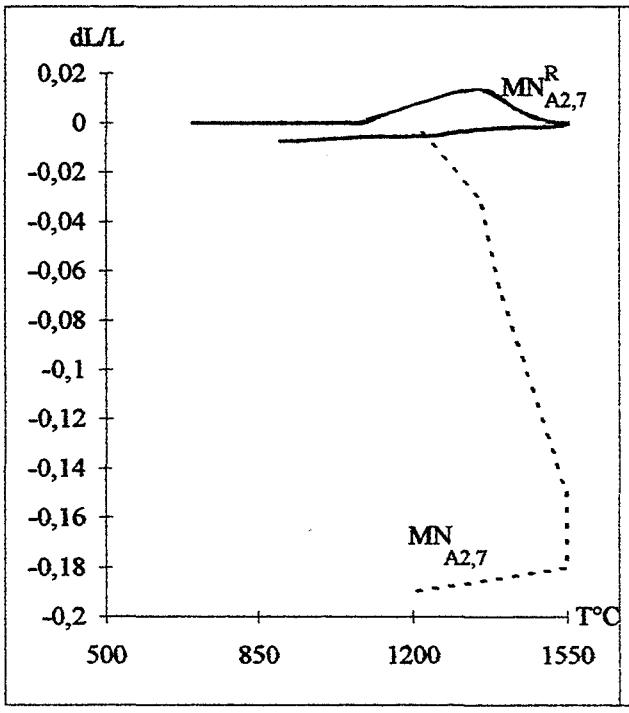


Fig 3.9 : Evolution du retrait pour différentes compositions.

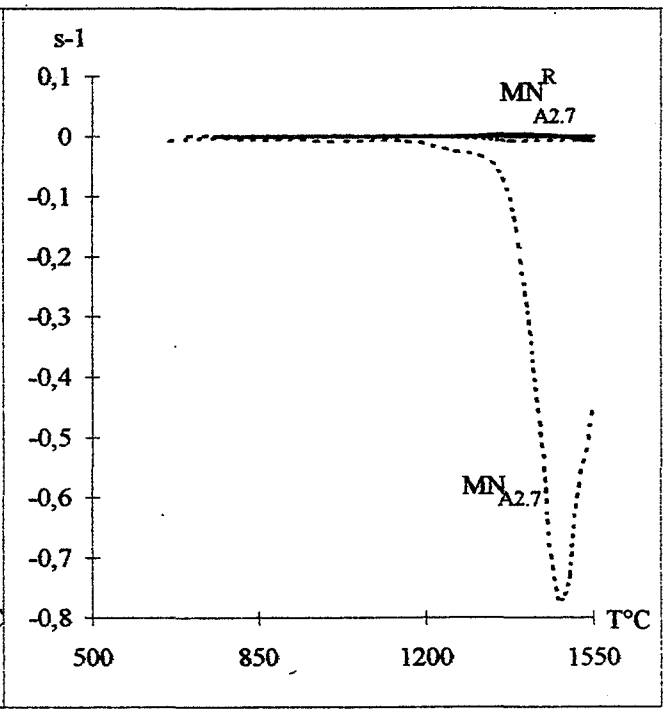


Fig 3.10 : Evolution des vitesses de retrait pour différentes compositions.

le spinelle (formé ou non in-situ). Il se forme alors une solution solide fortement lacunaire. Durant cette première étape (domaine de température <1300°C), les variations dimensionnelles observées, lors du frittage réactif, sont en liaison étroite avec la nature cristallographique de l'alumine. Pour l'alumine γ on observe un retrait important, pour l'alumine α de faible surface spécifique une dilatation est notée.

Ainsi, la densification du matériau dépendra de la cinétique de formation de cette phase intermédiaire interfaciale et de la cinétique de son écoulement le long des joints de grains. La densification aisée avec l'alumine γ ou/et des poudres fines (αR), devient problématique avec l'utilisation d'alumine α plus grossière (SM8).

La formation de MgAlON s'effectue ensuite par dissolution du nitrure d'aluminium dans la solution solide aluminate de magnésium. Cette dissolution induit une augmentation des volumes équivalents et un réarrangement de la maille spinelle. Une dilatation est observée lorsque la matrice est déjà bien frittée (exemple de 9MNγ). En revanche, plus la cinétique de formation de $MgAl_2O_4$ est rapide au détriment de la "cinétique d'écoulement", plus la densification ultérieure de MgAlON est difficile (échantillon 9MNα). L'influence du caractère lacunaire du spinelle intermédiaire se traduit par une bonne réactivité mais une densification tardive (S, SsN).

L'observation du retard au frittage d'échantillons présentant à basse température MgAlON s'explique en partie par la présence de liaisons covalentes marquées mais ceci doit être complété par des considérations cinétiques relatives à la configuration géométrique des grains intervenant lors de tous les phénomènes.

Des questions restent posées quant aux rôles exacts joués par Mg_3N_2 sur les mécanismes du frittage réactif.

3 - 4 - Mélange "AlON - MgO"

3 - 4 - 1 - Description

Des essais sont réalisés à partir de deux poudres obtenues par nitruration à 1050°C sous ammoniac d'alumine de transition. L'une de ces poudres est recuite à 1700°C ($N^R_{A2,7}$) pour stabiliser l'AlONγ. Mais un frittage partiel de la poudre est inéluctable. L'autre poudre ($N_{A.2.7}$)est utilisée "brute

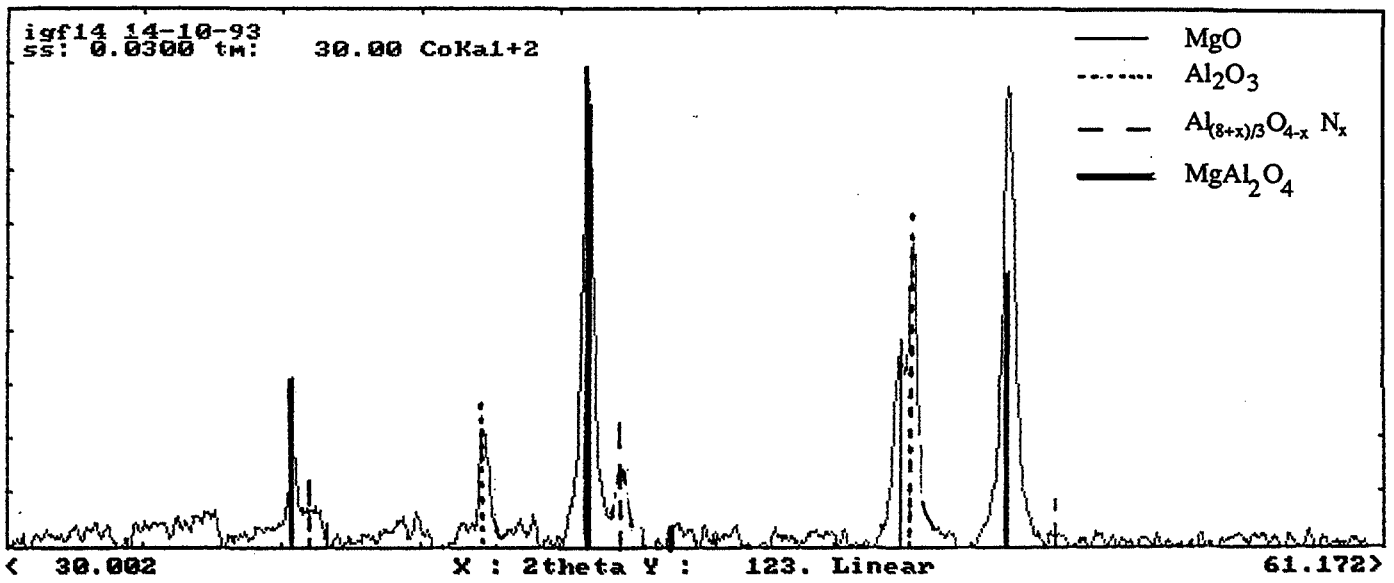


Figure 3-11 : Diagramme de diffraction de $MN_{A2,7}$ traité à 1400°C

de nitruration" elle est donc constituée d'un mélange d'alumine, de nitrure d'aluminium et d'AlON mal cristallisé [23-28].

Les mélanges sont dénommés $MN^{R}_{A2,7}$ et $MN_{A.2.7}$ (tableau 3-9 Chap. II§3).

Les essais dilatométriques (reportés aux figures 3-9 et 3-10) menés sur la composition $MN^{R}_{A2,7}$) montrent une dilatation qui débute vers 1050°C, atteint un maximum de 1,8 % à 1400°C où la vitesse de retrait change de signe. Après une heure à 1550°C, le retrait global est de 0,4 %, l'échantillon présente des traces d'alumine (R = 0,82).

Les essais élaborés à partir de la poudre non recuite ($MN_{A.2.7}$) ne montrent aucune dilatation (figures 3-9 et 3-10). La vitesse de retrait est maximum à 1400 °C. Après 1 heure à 1550 °C, l'échantillon est biphasé MgAlON-Al_2O_3 (R = 0,34), le retrait global est de 18,5 %.

3 - 4 - 2 - Discussion-Interprétation

Ces résultats montrent la dissolution à basse température (dés 1050°C) de l'oxyde de magnésium dans l'AlONγ (cf. chap.II) et parallèlement on observe une dilatation. Cette dilatation ne peut être attribuée à une précipitation interfaciale de MgAlON dans la mesure où un réseau hôte spinelle existe. Elle correspond en fait à la réorganisation des mailles spinelles accueillant l'oxyde de magnésium. Il y a redistribution avec création de mailles complémentaires. Mais cette création n'est pas instantanée dans la mesure où de l'alumine apparaît transitoirement (cf. chap.II§3-5). Le frittage est également handicapé par la granulométrie grossière de la poudre initiale ($N^{R}_{A2,7}$).

L'utilisation d'une poudre d'AlON non préalablement stabilisée conduit à un échantillon partiellement densifié et réagi mais il est difficile d'éclaircir les phénomènes in situ. En effet, une complexité supplémentaire est apportée du fait de la configuration même des grains réactants. J. SAPPEI a montré que l'AlON mal cristallisé se positionne en surface des grains d'alumine [28] ce qui peut être schématisé (Figure 3-12) :

ECHANTILLONS	RÉACTION	FRITTAGE
9MNγ	●●●	●●●
9MNγ+α	●	●●
9MNα	●●●	○
9MN*α	●●●	●●
9MN*γ+α	●●	●●
9SNγ	●●	●●
9SNγ+α	●●	●●
9SNα	●●	●
9SN*γ+α	●●	●●
SN ou SN*	●●	●●
SsN ou SsN*	●●	●●●
$MN_{AR2,7}$	●●●	○
$MN_{A2,7}$	●●	●●●

Tableau 3-8 : Influence des compositions sur la réaction de formation de MgAlON et sur le frittage

critère de qualité: le nombre de ●

mauvais ○

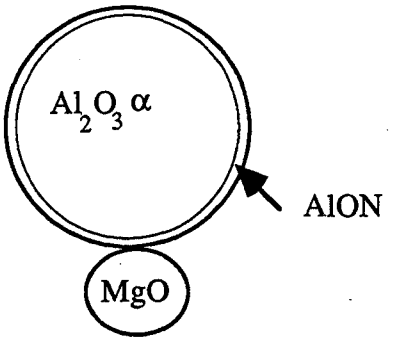


Figure 3-12 : Schématisation de la configuration des poudres.

A 1400°C (cf. Figure 3-11) on observe la présence simultanée de MgO, Alumine, $MgAl_2O_4$ et AlON. La couche externe d'oxynitrure d'aluminium présente sur les grains d'alumine n'empêche donc pas la formation d'aluminate de magnésium intermédiaire.

3 - 5 - Conclusion

L'obtention de MgAlON s'effectue par dissolution du nitrure d'aluminium dans une solution solide $MgAl_2O_4$-Al_2O_3 ou par dissolution de magnésie dans l'oxynitrure d' aluminium γ. Nous avions l'ambition d'éclaircir le frittage réactif de MgAlON mais, ne connaissant pas le degré d'avancement de la réaction ni la composition exacte de la solution solide se formant à tout moment nous ne pouvons pas avoir accès au taux de densification. Nous n'avons donc pu mesurer que le retrait des échantillons pour suivre le frittage. Toutefois, par le jeu de l'évolution des volumes des phases qui disparaissent ou apparaissent, il est possible d'essayer d'appréhender la phénoménologie du frittage-réactif.

Au vu des résultats il ressort que, pour obtenir des échantillons denses,, la formation de la solution-solide spinelle oxyazotée doit être retardée en température pour avoir lieu dans une matrice relativement dense. La réaction de formation d'une espèce de volume équivalent supérieur contrebalance ainsi positivement le problème de frittage d'un composé à liaisons à caractère covalent marqué (composé oxyazoté) qui présente des lacunes cationiques.

Le frittage réactif d'une solution solide élaborée à partir d'AlON préalablement stabilisé et de MgO est intéressant pour maîtriser la teneur en azote final (Chap.II) de MgAlON. Mais la densification est difficile. En effet, comme la réaction de formation de MgAlON débute à basse température (≈1200°C), il se pose le problème du frittage d'un composé covalent. Pour utiliser une telle voie il faudrait augmenter l'énergie de surface de l'AlON.

	FACTEURS						
	Facteurs principaux			Facteurs secondaires			
	L1 durée de frittage (h)	L2 température de frittage (°C)	L3 temps du palier intermédiaire (h)	L4 vitesse de chauffe (°C/mm)	L5 vitesse de refroidissement (°C/mm)	L6 durée de palier de dégazage à 900°C sous vide (h)	L7 température du palier intermédiaire (°C)
Valeur basse (-)	1	1550	0	2	2	1	1250
Valeur haute (+)	4	1675	1	15	15	4	1350

Tableau 4-1 : Détermination des 7 paramètres (facteurs) de frittage étudiés.

Expériences	A (L1)	B (L2)	C (L3)	AB (L4)	AC (L5)	BC (L6)	ABC (L7)
1	-	-	-	+	+	+	-
2	+	-	-	-	-	+	+
3	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	-	+	-	-	-
5	-	-	+	+	-	-	+
6	+	-	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+

Figure 4-1 : Matrice d'expériences déterminée pour trois facteurs principaux et quatre générateurs indépendants.

L'influence globale des matières premières sur l'élaboration d'un échantillon MgAlON relativement dense est reportée au tableau 3-8. On distingue ainsi cinq mélanges permettant un bon équilibre entre la réactivité et le frittage. Ce sont des mélanges essentiellement constitués de MgO-AlN-Al_2O_3 (9MNγ, 9MN*$_\alpha$, 9MN*α+γ) ou d'une phase spinelle sous-stœchiométrique (SsN, SsN*, $MN_{A2,7}$).

4 - ETUDE DES PARAMÈTRES DE FRITTAGE

Au vu des différents comportements mis en évidence lors du traitement non isotherme jusqu'à 1550°C, cinq compositions sont choisies pour l'étude des paramètres de frittage : 9MNγ, 9MNα, 9MNγ+α, 9SNγ, 9MN*$_\alpha$

4 - 1 - Stratégie suivie

Le but est d'obtenir un matériau monophasé MgAlON dense. Les caractéristiques du matériau sont définies par la valeur R (relative au critère biphasé Al_2O_3-MgAlON cf chap.II§1-4-1) et par le pourcentage de porosité ouverte (%Po). L'optimisation du point de vue densité sera abordée ultérieurement en parallèle avec l'évolution microstructurale (§6 de ce même chapitre).

Les réponses que nous allons suivre sont donc :

- Le rapport R relatif à la réaction $R = \frac{I_{(400)}^{MgAlON}}{I_{(113)}^{Al_2O_3\alpha} + I_{(400)}^{MgAlON}} \times 100$

- La porosité ouverte Po relative au frittage

La stratégie suivie est dictée par une méthodologie expérimentale dont les développements sont présentés en annexe B. L'étape principale consiste à choisir des paramètres en distinguant les principaux des secondaires, puis à fixer les valeurs hautes et basses qu'ils prendront lors des expériences.

Pour l'étude du frittage réactif de MgAlON, sept facteurs sont retenus (Tableau 4-1). Trois, sont a priori, considérés comme ayant une influence majoritaire :

- L1 : durée de frittage 1h ou 4h

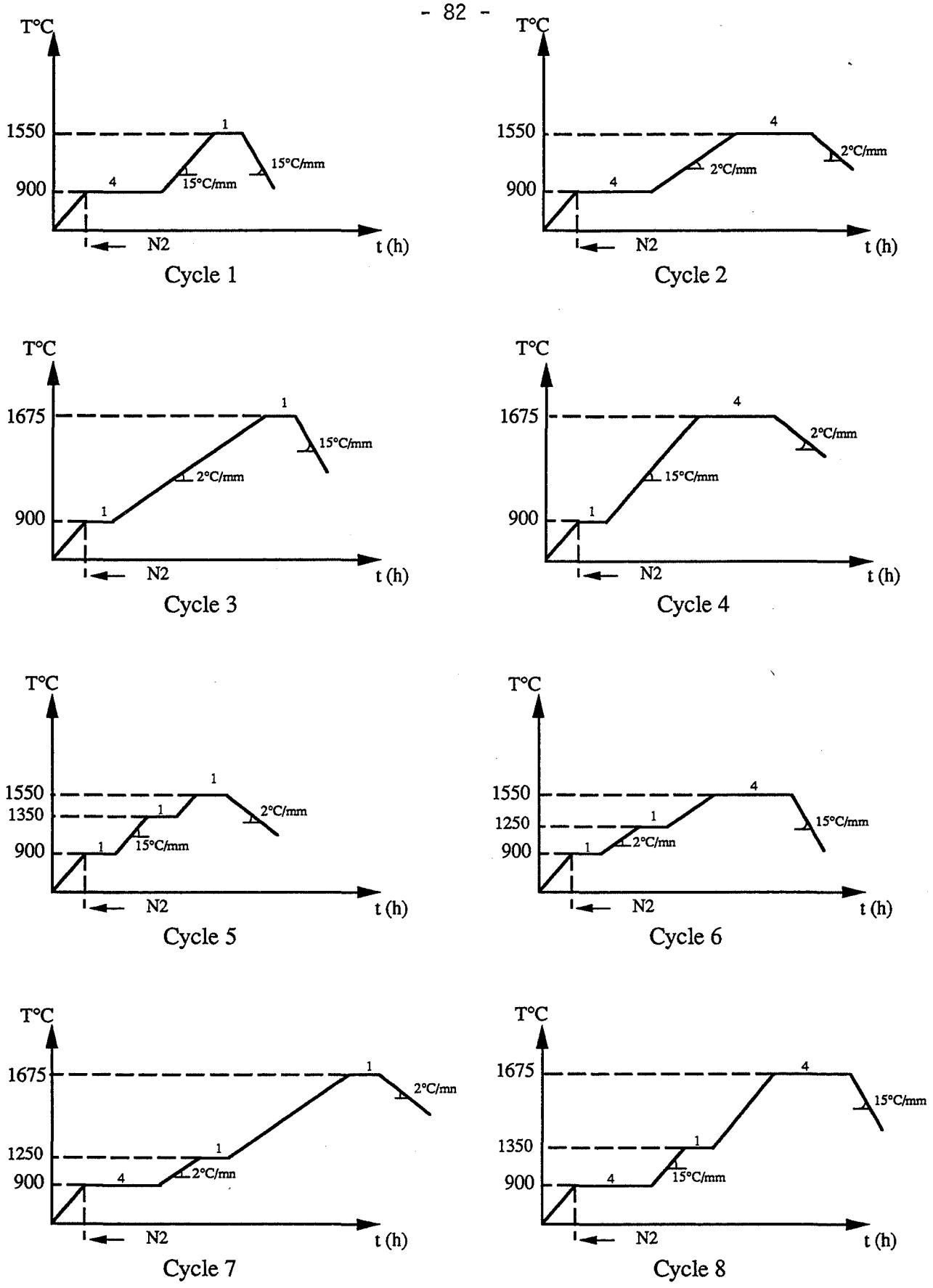


Figure 4-2 : Description des 8 cycles de traitement thermique à conduire.

- L_2 : température de frittage 1550°C ou 1675°C, domaine de température voisin de celui de l'AlONγ

- L_3 : choisi suite aux résultats donnés par l'étude dilatométrique (§3) il est relié à l'existence d'un palier intermédiaire (0h ou 1h) à une température voisine de celle de la formation du spinelle intermédiaire aluminate de magnésium.

Les quatre facteurs suivants (facteurs dits secondaires), seront définis dans la matrice d'expérience comme des combinaisons du premier ou deuxième ordre :

- L_4 : vitesse de chauffe 2°C/mn ou 15°C/mn
- L_5 : vitesse de refroidissement 2°C/mn ou 15°C/mn
- L_6 : durée du palier de dégazage sous vide à 900°C (1h ou 4h)
- L_7 : température du palier intermédiaire 1250°C ou 1350°C c'est à dire une température où MgAlON ne se forme pas encore et une température où sa formation débute.

La matrice d'expériences déterminée à l'aide du logiciel Nemrod [46] est présentée à la figure 4-1. Elle définit huit expériences dont les cycles sont détaillés sur la figure 4-2.

Remarque : Toutes les expériences ont été conduites en utilisant comme lit de poudre stabilisateur 50pds%9MNγ - 50pds%BN (cf chap.II§2).

4 - 2 - Résultats expérimentaux

4 - 2 - 1 - Influence des facteurs sur la réactivité

A partir des valeurs expérimentales de R reportées dans le tableau 4-2, le poids des facteurs calculé est reporté précisément sur une échelle linéaire (Figure 4-3) pour chacune des compositions. Le mode de calcul, la signification de ce poids et le mode de lecture des graphiques sont rappelés dans l'annexe B.

Ainsi, quelles que soient les compositions, seuls les cycles effectués à haute température (1675°C cycles 3, 4, 7, 8) permettent l'obtention d'échantillons monophasés. Sur l'ensemble des expériences, $9MN^*_\alpha$ est la composition qui réagit le mieux (R moyen de 0,942). Les autres compositions ont un comportement voisin.

COMPOSITIONS	CYCLES DE FRITTAGE							
	1	2	3	4	5	6	7	8
9MNγ	8,01 0,90	8,01 0,86	8,02 1	8,00 1	7,98 0,87	8,01 0,91	7,99 1	8,00 1
9MNγ+α	8,01 0,81	8,04 0,86	8,03 0,99	7,99 1	8,01 0,77	8,01 0,85	8,01 1	8,00 1
9MNα	8,00 0,85	8,02 0,78	8,00 1	8,00 1	8,01 0,79	8,00 0,86	7,99 1	7,99 1
9SNγ	7,99 0,82	8,02 0,79	8,00 1	7,99 1	7,97 0,79	8,00 0,84	7,99 1	7,99 1
9MN*α	8,01 0,92	8,015 0,95	8,02 1	8,00 1	8,03 0,87	8,03 1	8,00 1	8,00 1

Tableau 4-2 : Evolution du paramètre de maille (Å) et du rapport R en fonction des cycles de frittage pour les divers mélanges.

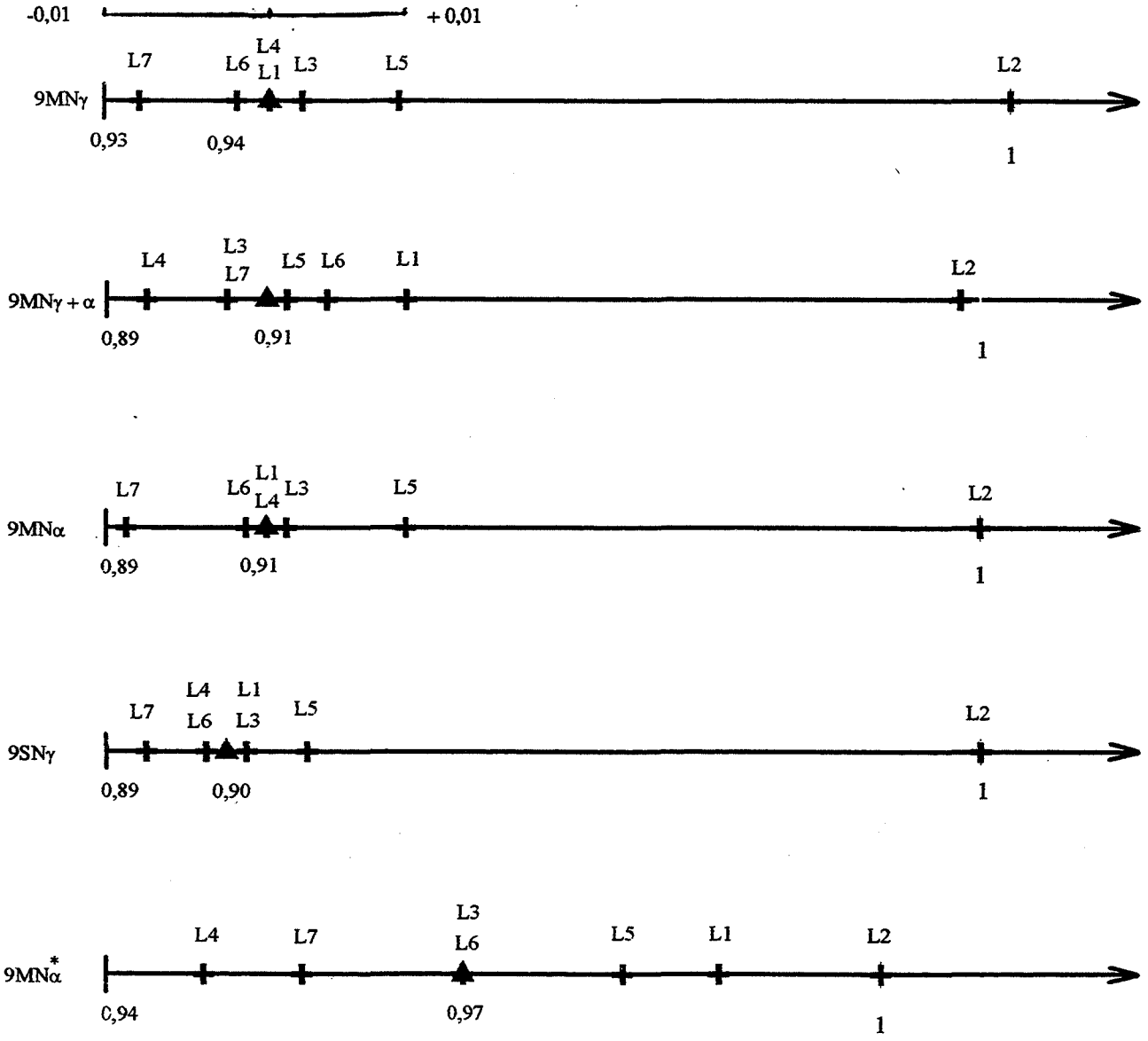


Figure 4-3 : Représentation graphique des facteurs sur la réactivité (barre d'erreur ± 0,01)

Remarque : La baisse de réactivité de 9MNγ (baisse vis à vis des résultats précédemment exposés) s'explique par un vieillissement des poudres dû à la forte hygroscopie de l'alumine γ.

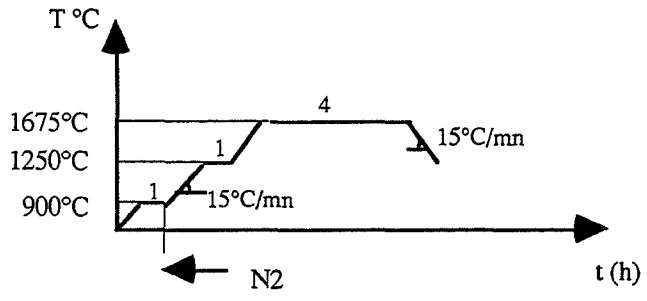
Le poids d'un facteur n'est pris en compte que si sa valeur excède l'erreur sur la mesure et sa valeur (figure 4.3) est la résultante d'une moyenne (cf. définition annexe B). Il faut donc moduler la lecture du graphique par l'observation des interactions possibles entre les facteurs (pour plus de clarté, les représentations graphiques de ces intéractions sont consignées dans l'annexe C).

Ainsi, quelle que soit la composition, la température de frittage (L_2) est le paramètre qui a le plus d'influence (figure 4.3). On distingue deux groupes de compositions ayant un comportement voisin, un groupe $9MN^*_\alpha$ - 9MNγ+α et un autre 9MNγ – 9SNγ – 9MNα.

- Pour les compositions 9MNγ, 9SNγ et 9MNα :

L_2 fixé en valeur haute, n'interagit avec aucun des facteurs L_1 (durée de frittage) L_3 (temps de palier intermédiaire) L_4 et L_5 (vitesses de chauffe et de refroidissement). En revanche, L_1 qui a une influence moyenne faible interagit avec L_4 et L_3. Si la durée du frittage est fixée à 4 heures, la vitesse de chauffe doit être rapide (15°C / mn) et un palier intermédiaire doit exister. L'interaction entre L_3 et L_7 (température de palier intermédiaire) est faible. On peut se contenter de fixer L_7 à sa valeur basse 1250°C.

Le cycle permettant l'obtention d'échantillons monophasés se définit comme :



les vitesses de refroidissement et le palier de dégazage sont déterminés arbitrairement de façon à induire un coût moindre.

COMPOSITIONS	DENSITÉ À VERT							
	1	2	3	4	5	6	7	8
9MNγ	52,2	50,3	50,6	49,4	51,1	51,4	51,9	51,4
9MNγ+α	56,2	56,8	56,2	-	55,2	56,8	56,2	56,5
9MNα	60,2	60,2	61,2	59,4	60,5	60,2	60,7	60,5
9SNγ	52,9	52,9	59,3	53,4	52,1	53,5	53,2	52,9
9MN*α	55	55	55,3	54,2	55,3	54,5	55	55,3

Tableau 4-3 : Pourcentage de densité à vert des échantillons avant traitement.

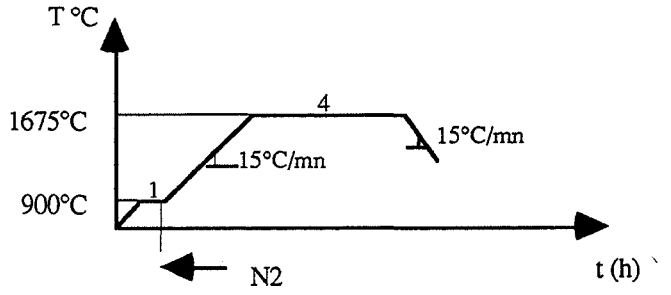
COMPOSITIONS	CYCLES DE FRITTAGE							
	1	2	3	4	5	6	7	8
9MNγ	7,6	0	0	2,5	0,89	0,2	0	0
9MNγ+α	22	0,2	0	0	18,7	19	0	0
9MNα	19	24,6	16,5	10,4	28,4	29,2	15,5	0,17
9SNγ	0	0,2	0	0,2	0,34	0,2	0,13	0
9MN*α	18	0,3	0	0,2	17,3	16,5	0	0

Tableau 4-4 : Evolution du pourcentage de porosité ouverte en fonction des cycles de frittage appliqués pour les divers mélanges.

- Pour les compositions 9MN*$_\alpha$ et 9 MNγ+α :

L_1 et L_2 doivent être à leur valeur haute (selon la représentation graphique du poids des facteurs et des interactions fig. 4-3, annexe C).
Quand L_2 est donc fixé à 1675°C, L_3, L_4 , et L_5 peuvent prendre des valeurs quelconques car il n'existe alors aucune interaction . Quand L_1 prend la valeur haute (4 heures), L_3 comme L_5 peuvent prendre une valeur quelconque (cf. interactions). L'observation de leur poids les fixe alors à L_3 = 0 heure, L_5 = 15°C/mn.

D'où le cycle optimum :



4 - 2 - 2 - Influence des facteurs sur l'aptitude au frittage

Dans le tableau 4-3 sont précisées les densités à vert des pastilles des différentes composition. On remarque la bonne aptitude à se compacter de la poudre 9MNα. Un classement qualitatif peut être établi : 9MNα, 9MNγ+α, 9MN*$_\alpha$, 9SNγ puis 9 MNγ. Les mesures de pourcentage de porosité ouverte sont reportées dans le tableau 4.4. La représentation graphique du poids des facteurs est reportée précisément sur la figure 4-4.

Tout d'abord, deux compositions de comportement extrême se remarquent: 9SNγ et 9MNα. La composition 9SNγ ferme très bien sa porosité quel que soit le cycle de frittage, au contraire de 9MNα qui densifie extrêmement mal. Cette composition fera donc l'objet d'une étude concernant l'influence d'ajouts d'aides au frittage (annexe D). De même que précédemment, la détermination d'un cycle optimum pour fermer la porosité ouverte est déduite de l'observation concomitante du poids des facteurs et de leurs interactions (annexe C).

- Pour les compositions 9MN*$_\alpha$ et 9 MNγ+α :

Le paramètre le plus important est la température de frittage L_2 qui, fixée à sa valeur haute, n'interagit avec aucun autre paramètre. La durée du palier (L_1) a des interactions multiples d'une part avec la vitesse de chauffe (L_4), la vitesse

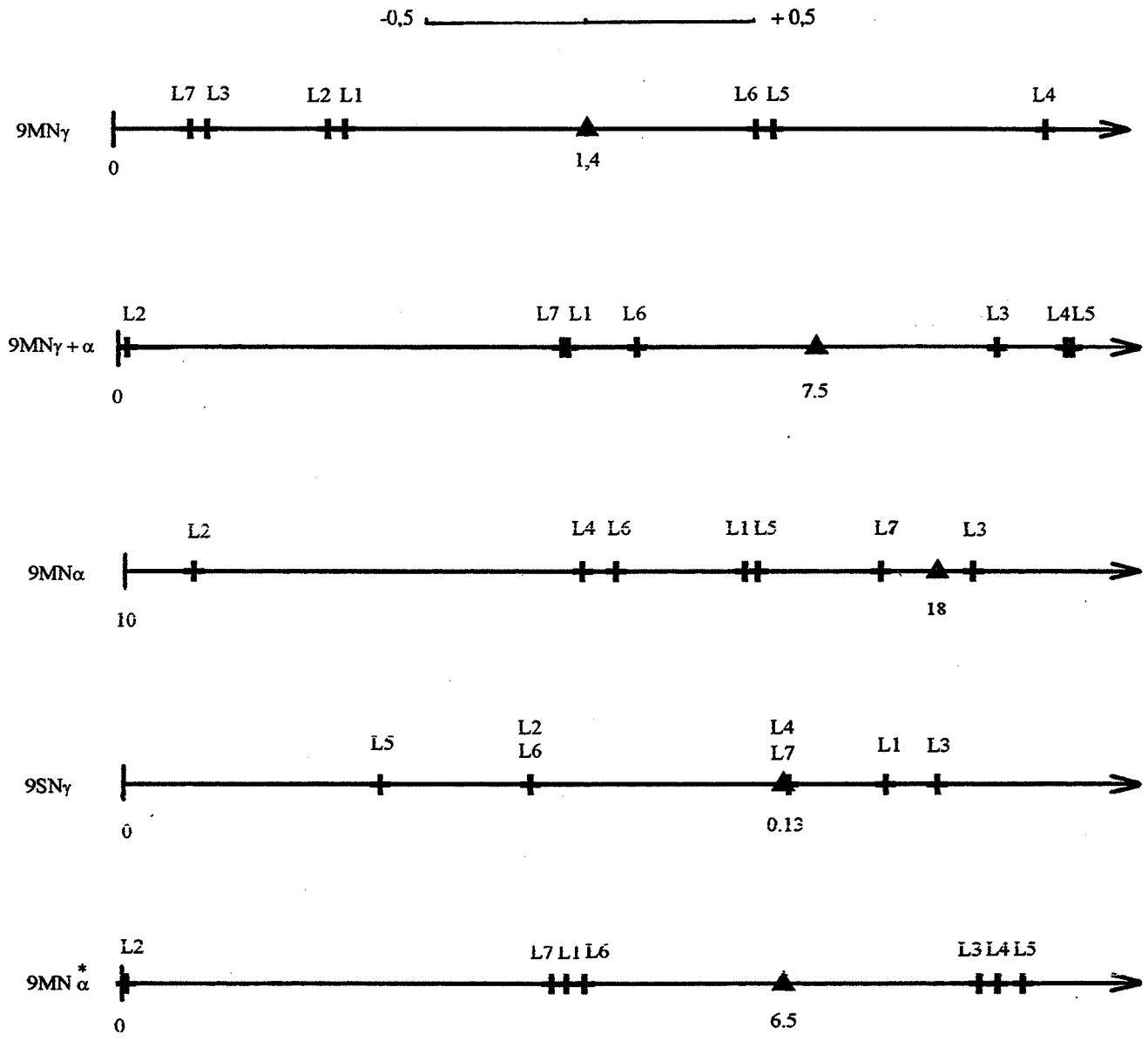
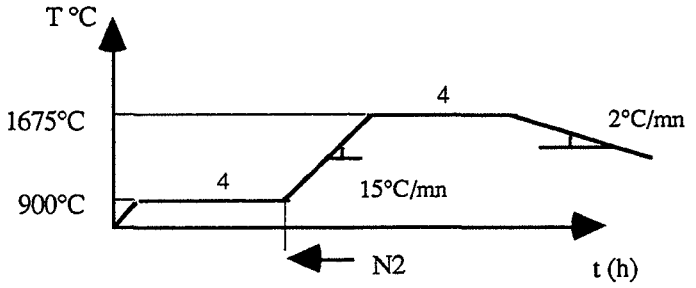


Figure 4-4 : Représentation graphique du poids des facteurs sur le pourcentage de porosité ouverte (barre d'erreur ± 0,5).

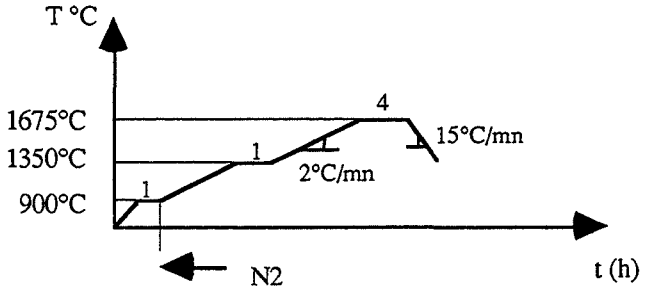
de refroidissement (L_5) et l'existence du palier intermédiaire (L_3). Quand L_1 prend une valeur haute (4h), la vitesse de refroidissement (L_5) doit être lente (2°C/mn) au contraire de la vitesse de chauffe (15°C/mn). Aucun palier intermédiaire n'est nécessaire. Ce dernier point annule automatiquement toute discussion sur le facteur L_7 (température du palier intermédiaire).
Le cycle optimum peut alors se définir :



Les conditions opératoires concernant le palier de dégazage seront traitées ultérieurement lors du suivi de la microstructure.

- Pour la composition 9MNγ :

Aucun paramètre ne semble avoir d'influence prépondérante (cf. fig.4-4) le matériau se densifie assez bien dans toutes les conditions mais la température de frittage L2 interagit avec tous les paramètres (annexe C). Si la température de frittage est fixée à sa valeur haute (L2 = 1675°C) ceci induit une durée brève (L1 = 1h). Quel que soit le choix de L2 il faut toujours un palier intermédiaire d'une heure (L3) à 1350°C (L7), une vitesse de chauffe lente, une vitesse de refroidissement rapide. Et les interactions entre la durée de frittage (L1) et ces vitesses sont également vérifiées d'où un cycle :



COMPOSITION	CYCLES DE FRITTAGE							
	1	2	3	4	5	6	7	8
9SNγ	3,38	3,33	3,42	3,53	3,42	3,37	3,40	3,50

Tableau 4-5 : Evolution de la masse volumique (g/cm^3) en fonction des cycles de frittage appliqués pour la composition 9SNγ.

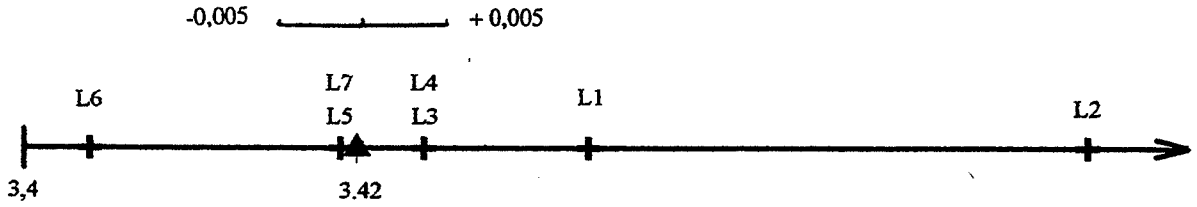
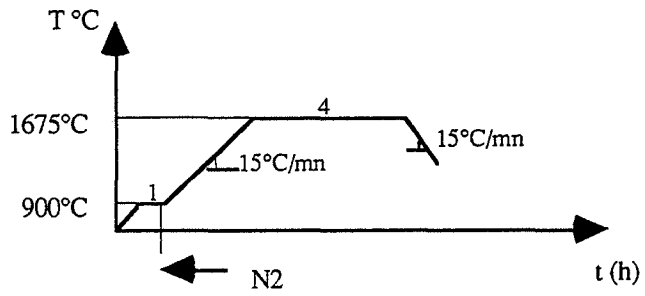


Figure 4-5 : Représentation graphique du poids des facteurs sur la masse volumique (g/cm^3) de 9SNγ (barre d'erreur ± 0,005).

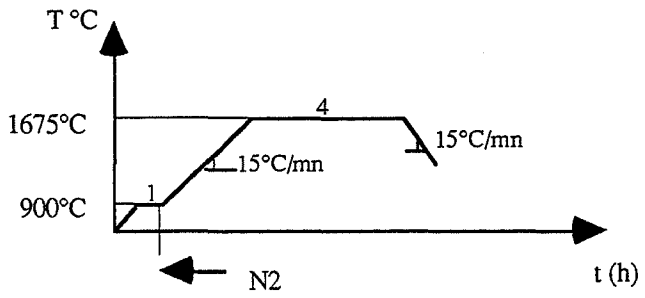
- Pour la composition 9SNγ :

La porosité ouverte se ferme relativement bien quel que soit le cycle de frittage utilisé. On ne peut donc pas tirer de conclusion dans le cadre de l'influence des paramètres sur l'évolution de la porosité ouverte. Par contre, si l'on suit la masse volumique des échantillons, on observe (Tableau 4-5 et Figure 4-5) que le paramètre prépondérant est la température de frittage L2 et que des interactions existent. Pour une valeur haute de L2, les paramètres L3, L4, L5 sont fixés de façon à définir le cycle :



4 - 2 - 3 - Cycle optimum de frittage réactif de MgAlON

On a pu distinguer à nouveau le comportement particulier de 9MNα (cf. §3). La réaction s'effectue facilement mais il est difficile d'ajuster les paramètres de frittage (dans la gamme choisie) pour fermer la porosité ouverte. Cette composition fera donc l'objet d'une étude de l'influence d'ajouts d'aide au frittage (cf. annexe D). Pour les autres compositions, on a défini les conditions optimales vis-à-vis de la réactivité d'une part et de la capacité à fermer la porosité ouverte d'autre part. L'intersection de ces deux ensembles correspond à l'optimum recherché pour le frittage réactif. Pour les compositions 9MN*α et 9MNγ+α on définit ainsi le cycle:



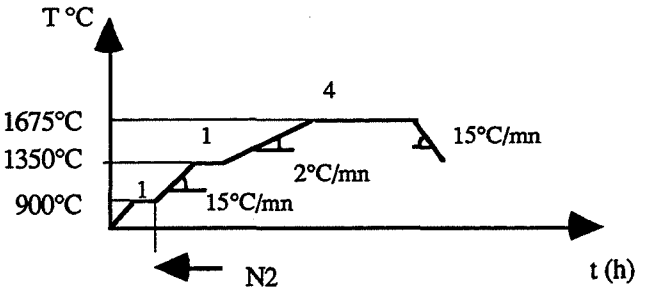
	CYCLES THERMIQUES				CYCLE OPTIMUM
	3	4	7	8	
9MNγ	3,40	-	3,47	3,53	3,54
9MNγ+α	3,56	3,61	3,60	3,62	3,54 à 3,62
9SNγ	3,42	-	-	3,50	3,55
9MN*α	3,60	3,60	3,59	3,61	3,61

Tableau 5-1 : Evolution de la masse volumique (en g/cm3) d'échantillons monophasés sans porosité ouverte.

Ce cycle ressemble fortement au cycle 4 étudié précédemment. Le choix d'une vitesse de refroidissement rapide est motivé par la volonté de s'abstraire de toute démixtion éventuelle. Certes macroscopiquement on ne distingue pas d'instabilité, mais les deux spinelles voisins AlONγ et $MgAl_2O_4$ présentent cette particularité dans certaines conditions opératoires (ch. I). Le palier de dégazage, fixé à une heure sous vide, sera étudié ultérieurement quant à son influence sur l'évolution de la microstructure.

- Pour la composition 9MNγ :

Il est difficile de trouver un cycle englobant précisément toutes les conditions. On peut définir un cycle hybride :



Mais pour cette composition un problème de vieillissement de la poudre (adsorption d'eau due à la forte surface spécifique de l'alumine) met en cause son usage ultérieur dans le cadre de l'obtention d'échantillons transparents.

- Pour la composition 9SNγ :

Il est également difficile de concilier les deux cycles optimum pour la réactivité et le frittage tels qu'ils ont été définis précédemment. Des expériences conduites selon le cycle de 9MNγ+α - $9MN^*_\alpha$ permettent d'obtenir des échantillons monophasés de densité supérieure à celle atteinte par les autres cycles (voir tableau 5-1). Ce cycle sera donc conservé.

5 - CONCLUSION PARTIELLE

Jusqu'à 1550°C, lors de l'étude non isotherme, on distingue un comportement au frittage réactif sensiblement différent selon les compositions étudiées. Un classement avait même été défini (Tableau 3-8 §3-5). L'optimisation des paramètres de frittage permet de gommer des différences et de cerner un cycle conduisant à l'obtention d'échantillons monophasés sans porosité ouverte. Les compositions 9SNγ et 9MNγ+α qui avaient un

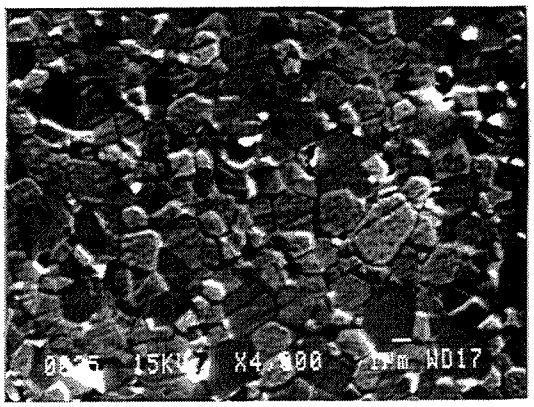
comportement médiocre, présentent des caractéristiques similaires respectivement à celles de 9MNγ et $9MN^*_\alpha$. Les masses volumiques des échantillons monophasés obtenus à partir des différents cycles et du cycle optimum sont reportées dans le tableau 5-1. Ces valeurs restent faibles (9MNγ en frittage sous charge à 1650°C 1/2h 20 MPa atteint une masse volumique de 3,619 g/cm^3) et diffèrent encore largement selon les échantillons. Une étude microstructurale permettra donc de suivre l'évolution de la porosité résiduelle et d'affiner certains paramètres du frittage réactif.

6 - ETUDE MICROSTRUCTURALE

6 - 1 - Influence de la composition

Pour le cycle optimum et en utilisant un lit de poudre 9MNγ-BN, la microstructure a été suivie sur les compositions 9MNγ, 9SNγ, 9MNγ+α et $9MN^*_\alpha$.

Les échantillons $9MN^*_\alpha$ et 9MNγ+α (d_{vert} 55 %) ont une masse volumique identique (cf. tab. 5-1) et une microstructure homogène fine de taille moyenne des grains inférieure à 5 µm) et la porosité est intergranulaire : cf. micro 6-1:

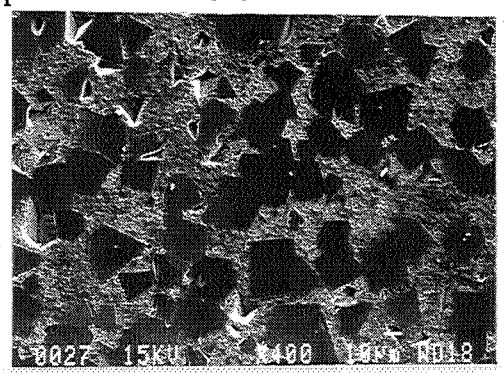


1 µm

Micro 6-1

Les échantillons 9SNγ et 9MNγ (d_{vert} 50%) qui présentent une réactivité voisine et des masses volumiques voisines de 3,55 g/cm^3 (tableau 5-1) ont une microstructure inhomogène : des grains d'une vingtaine de microns sont entourés de grains de l'ordre du µm. La porosité est essentiellement répartie entre les grains les plus petits cf micro 6-2 :

Micro 6-2



10 µm

Remarque : Pour la suite de l'étude, la composition 9MNγ est abandonnée au profit de la composition 9SNγ qui présente les mêmes particularités (masse volumique et microstructure).

6-2 - Influence de la densité à vert

*6-2-1 - Les échantillons 9MN*α*

La nitruration d'alumine γ par l'ammoniac peut être conduite de façon à obtenir des taux de nitruration différents. Dans ces conditions la quantité d'alumine α à rajouter pour obtenir la composition 9 sera différente. Nous étudions maintenant les trois poudres suivantes :

- 9MN*α100 : 82pds% Al_2O_3α (SM8), 11pds% MgO, 7pds% AlN provenant d'une nitruration totale.
- 9MN*α7,9 : constitué d'alumine partiellement nitrurée de façon à obtenir directement les bonnes teneurs en AlN et Al_2O_3α, 11pds% MgO.
- 9MN*α : composition étudiée précédemment qui est donc constituée d'alumine α (SM8) et d'un résidu provenant de la nitruration partielle. Ce résidu contient 11,7pds% AlN.

Pour une même composition nous allons ainsi mesurer l'influence de la morphologie des poudres sur la densification et la microstructure des matériaux obtenus selon un cycle 6h-1675°C en lit de poudre constitué de 50 pds% 9MNγ-50 %pds BN (Tableau 6-1).

	COMPOSITIONS				
	9MNγ	9MNα	9MN*α100	9MN*α7,9	9MN*α
pds% Al_2O_3αSM8 ($8m^2/g$)	0	82	82	0	25
%dvert	51	60	60	50	54
% porosité ouverte	0	10	7	0	0
d(g/cm^3) après traitement 1675°C-6h-9MNγ-BN	3,54	3,33	3,39	3,54	3,60

Tableau 6-1 : Etude comparative d'échantillons utilisant une teneur variable en alumine α (SM8), échantillons obtenus monophasés suite à un traitement à 1675°C-6h dans un lit de poudre 9MNγ-BN (50pds%)

Une comparaison peut également être établie avec des échantillons n'utilisant pas d'alumine partiellement nitrurée. Mis à part 9MNγ, tous les échantillons présentent la même microstructure fine et homogène (cf. micro 6-1) avec une porosité intergranulaire plus ou moins marquée. L'utilisation d'une poudre totalement nitrurée induit une bonne réactivité mais une mauvaise densification (résultat identique 9MNγ et 9MN*α100). L'utilisation de poudres de fortes surfaces spécifiques ($Al_2O_3\gamma$ 105 m^2/g et résidu de nitruration 80 m^2/g) conduit à un résultat moyen (9MN*α7,5 et 9MNγ d = 3,54 g/cm^3). Le meilleur résultat est observé pour l'utilisation d'une poudre composite AlN-Al_2O_3 complétée avec de l'alumine de faible surface spécifique ($Al_2O_3\alpha$ SM8). Un optimum de répartition des agglomérats est alors atteint (d'où une bonne densité à vert, et une bonne masse volumique).

6-2-2 - Les échantillons 9MNγ + α

Les masses volumiques des échantillons 9MNγ+α traitées selon le cycle optimum à 1675°C-6h avec un lit de poudre MgO-AlN (50 pds%) varient fortement selon le taux de compressibilité initiale (tableau 6-2).

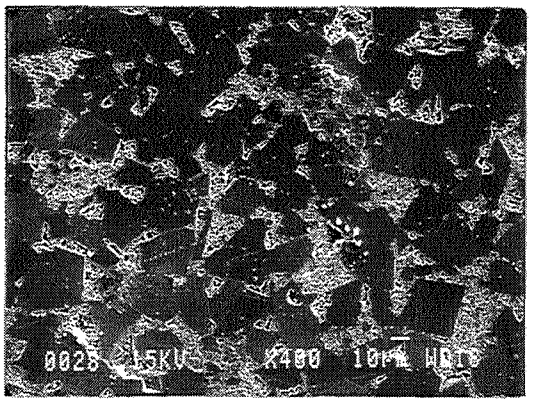
	pds% LIANT-PLASTIFIANT (50pds%PVB-50pds%PEG1500)			
	0	0	0	3
$\%d_{vert}$	55	56	60	62
$d(g/cm^3)$	3,53	3,55	3,60	3,60

Tableau 6-2 : Evolution de la masse volumique obtenue par traitement à 1675°C-6h dans un lit de poudre MgO-AlN, en fonction du taux de compressibilité pour un échantillon 9MNγ+α élaboré avec ou sans liant-plastifiant.

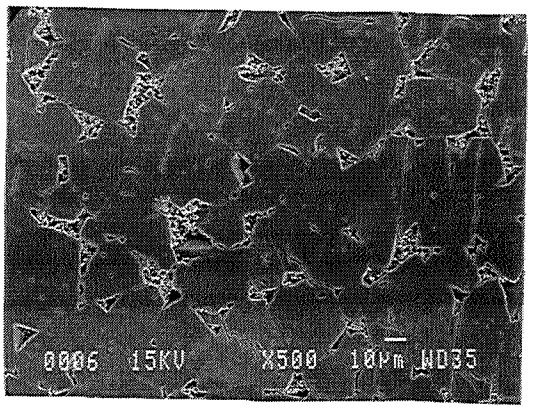
Un ajout de liant-plastifiant (PVB-PEG 1500) lors de l'atomisation du mélange pallie à ce problème. Dans nos conditions d'atomisation, la microstructure finale des produits ainsi préparés présente parfois quelques gros grains d'une dizaine de microns dans une matrice de grains très fins (1 µm).

6-2-3 - Les échantillons 9SNγ

Les micrographies 6-3 et 6-4 obtenues à partir d'échantillons de densité à vert respective 55 et 53% indiquent que la microstructure finale est plus homogène quand l'échantillon présente une plus faible densité à vert.



10 µm



Micro 6-3

Micro 6-4

6-3 - Influence du lit de poudre

Nous avions vu lors du chapitre II, que pour limiter les pertes de masse des échantillons (départ de Mg_3N_2) deux lits de poudre stabilisateurs pouvaient être utilisés :

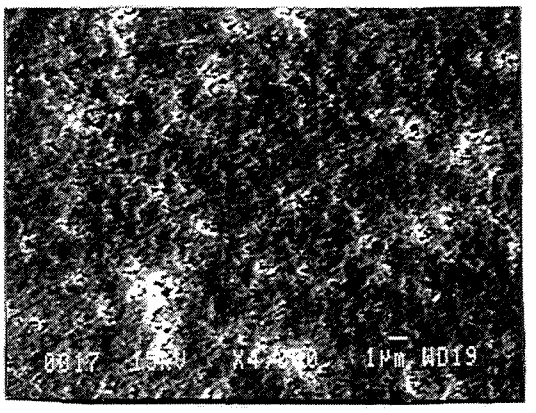
soit : 50 pds% 9MNγ - 50 pds% BN

soit : 50 pds% MgO - 50 pds% AlN.

- Pour les échantillons 9MNγ + α et $9MN^*_\alpha$ (même densité à vert initiale) quel que soit le lit stabilisateur on observe une microstructure très fine et poreuse à 1550°C (micro 6-5).

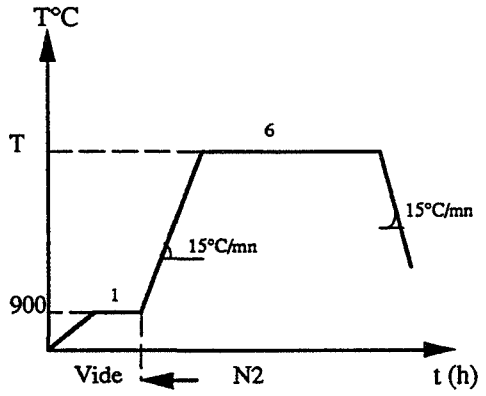
Micro 6-5

1 µm

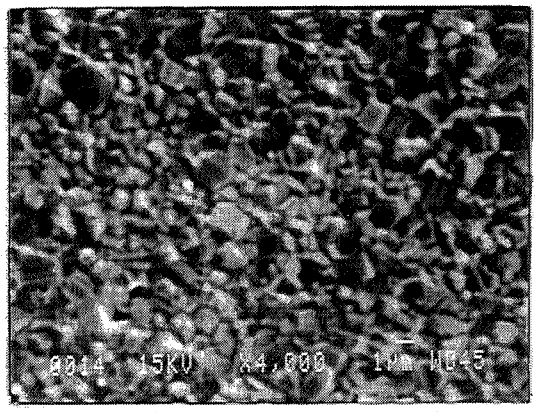


COMPOSITIONS 9MN$\gamma+\alpha$ et 9MN* α

Influence de la température de frittage :



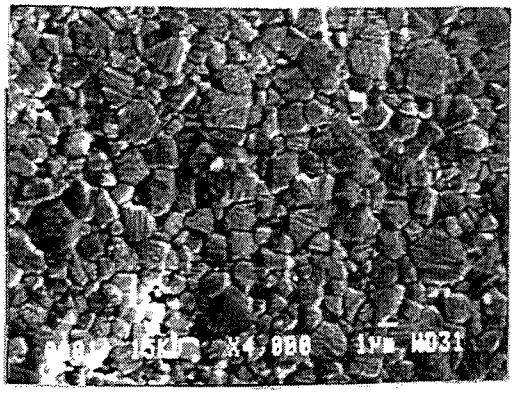
T = 1550°C



d = 3,40g/cm3

1 μm Micro 6-8

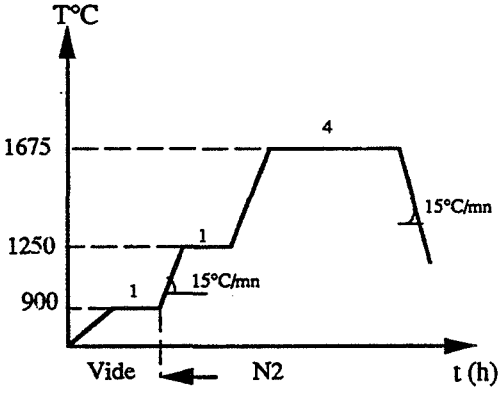
T = 1675°C

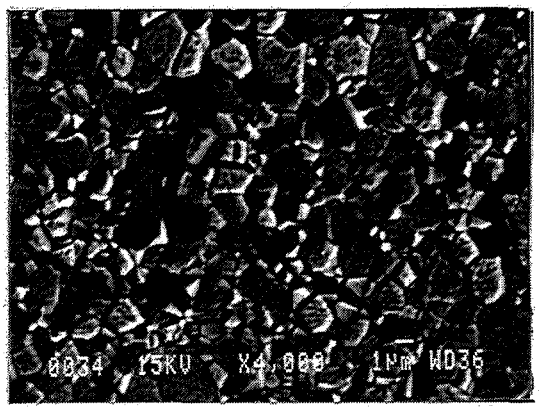


d = 3,59g/cm3

Micro 6-9

Influence de l'existence d'un palier intermédiaire :

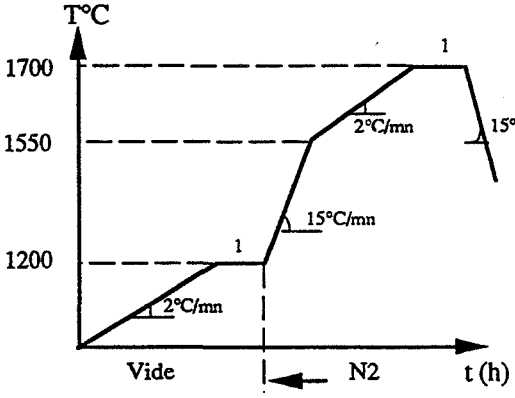


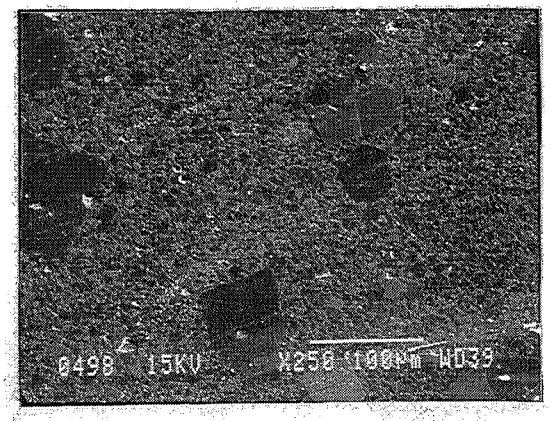


d = 3,60g/cm3

Micro 6-10

Influence de de la température de dégazage :

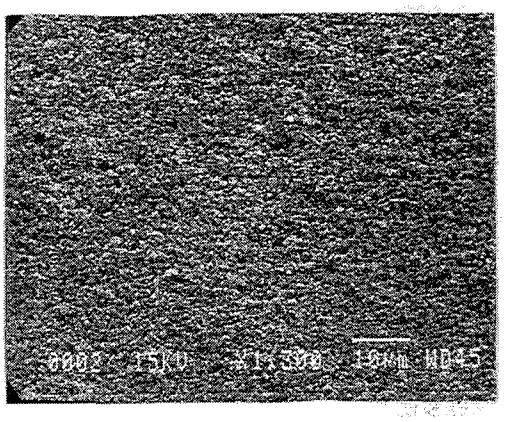




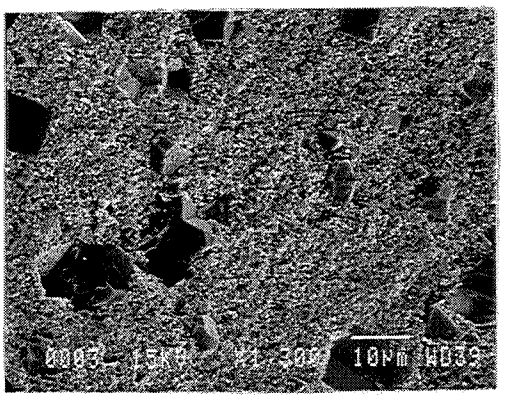
d = 3,62g/cm3

100 μm Micro 6-11

- Pour les échantillons 9SNγ (même densité à vert), on observe une microstructure fine homogène quand le lit de poudre est constitué de MgO et AlN (Micro 6-6) et une microstructure inhomogène (quelques gros grains) quand on utilise 9MNγ et BN alors que les masses volumiques des échantillons sont identiques (3,43 g/cm^3 à 1550°C) Micro 6-7.



10 µm



Micro 6-6 Micro 6-7

6-4 - Influence du cycle thermique

6-4-1 - Compositions $9MN_{\gamma+\alpha}$ et $9MN^*_{\alpha}$

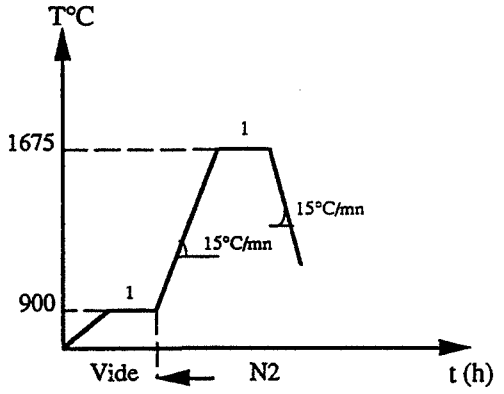
Tous les cycles sont effectués dans un lit de poudre 50 pds% MgO - 50 pds% AlN.

La température de frittage s'est révélée être un facteur prépondérant sur le frittage réactif de MgAlON. Nous confirmons ce résultat. La température de frittage variant de 1550 à 1675°C, la masse volumique croît de 3,40 à 3,59 g/cm^3 tandis que la taille des grains ne croît que légèrement conformément aux micrographies 6-8 et 6-9. La microstructure reste toutefois très fine, la taille moyenne des grains n'excédant pas 3 à 4 µm.

Nous avons vérifié que la durée du palier de dégazage à 900°C (variant de 1 à 8h) avec un palier intermédiaire à 1250°C (micrographie 6-10) n'a aucune influence sur la masse volumique et la microstructure. Par contre il ne semble pas souhaitable d'effectuer un dégazage sous vide jusqu'à 1200°C car malgré une bonne température, il apparaît de très gros grains sur les micrographies (6-11).

COMPOSITIONS 9MNγ+α et 9MN* α

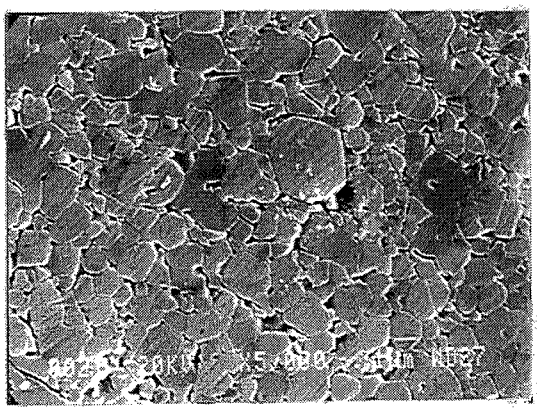
Influence des conditions de recuit :



Recuit : T = 1675°C
t = 4h

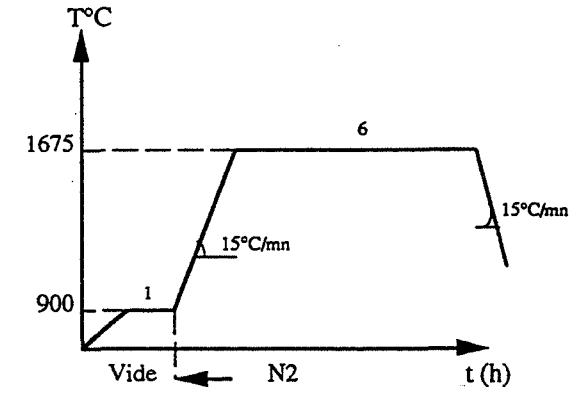
Augmentation de la masse volumique
de 3,57g/cm3 à 3,60g/cm3

La microstructure reste homogène :



1 µm

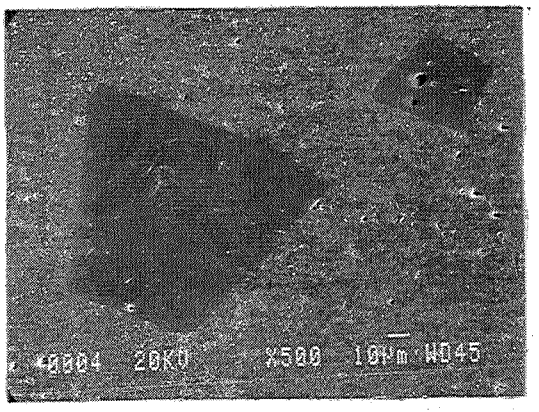
Micro 6-12



Recuit : T = 1750°C
t = 6h

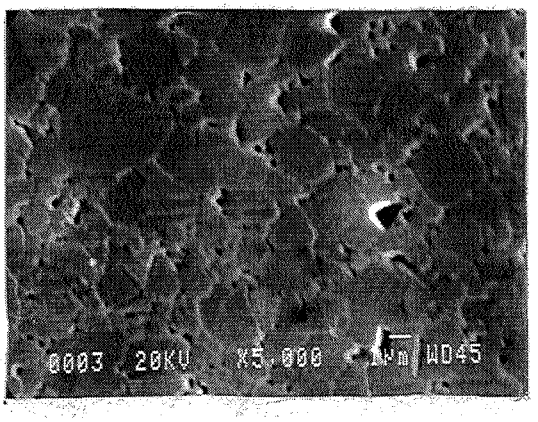
Diminution de la masse volumique
de 3,60g/cm3 à 3,59g/cm3

La microstructrure s'inhomogénéise :



10 µm

Micro 6-13



1 µm

Micro 6-14

Un recuit à 1675°C d'un matériau préalablement densifié 6h à 1675°C permet d'augmenter légèrement la taille des grains (6-12). En revanche un recuit à 1750°C induit une microstructure inhomogène et la masse volumique chute légèrement (6-13, 6-14).

6-4-2 - Composition 9SNγ

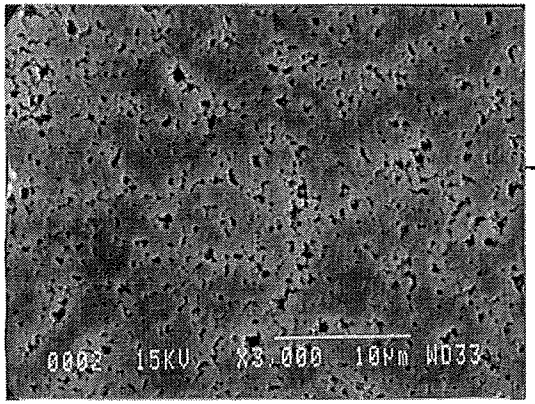
Il a déjà été précisé l'influence du taux de compressibilité des poudres et du lit de poudre sur la microstructure d'échantillons 9SNγ mais les paramètres propres au cycle thermique appliqué ont également un rôle important.

La température de frittage est un facteur déterminant de ce frittage réactif (§4), la planche des micrographies 6-15 et 6-18 montre à 1550°C une microstructure homogène mais peu dense tandis qu'à 1675°C la densité croît (3,50g/cm^3) et la taille des grains s'inhomogénéise d'autant plus que l'on part d'une densité à vert forte (§ 6-3-4).

Les facteurs secondaires (vitesse de chauffe, palier intermédiaire, dégazage à plus haute température) ont des incidences diverses sur la microstructure. Une vitesse de chauffe lente conduit à une porosité intergranulaire plus forte, la masse volumique chute de 3,50 à 3,47 g/cm^3 mais la taille des grains est peu affectée (micro 6-18 et 6-21). Un palier intermédiaire à 1350°C (non préconisé dans un cycle optimum) induit une microstructure bimodale très fortement marquée (micro 6-23). Un dégazage prolongé à 900°C n'a pas d'incidence sur la taille et la répartition granulométrique.

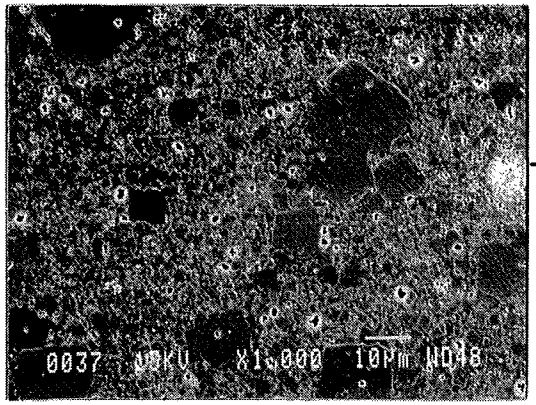
L'effet d'un recuit dépend de la température du premier traitement thermique. Si celui-ci est effectué à basse température (1550°C) des recuits successifs à 1675°C et 1700°C donnent des microstructures très inhomogènes avec des gros et des petits grains (micro 6-15, 6-16, 6-17). Par contre, un recuit à 1700°C d'un frittage effectué à 1675°C permet une légère densification, les grains gardent une taille constante moyenne de 50 µm (micro 6-19).

T = 1550°C



Micro 6-15

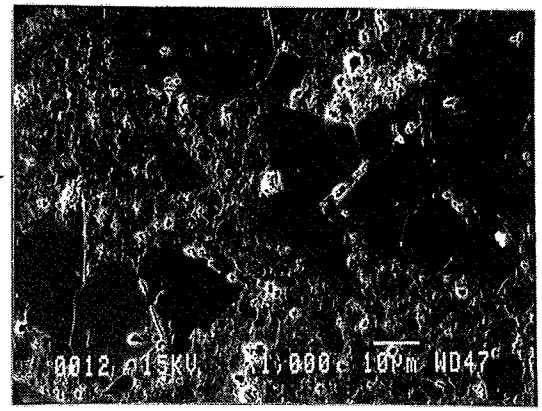
d = 3,40 g/cm3



Micro 6-16

Recuit à 1675°C

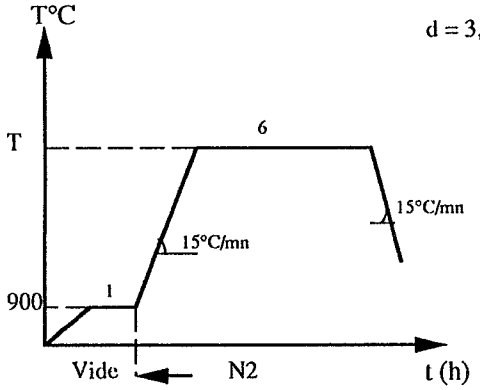
d = 3,495 g/cm3



Micro 6-17

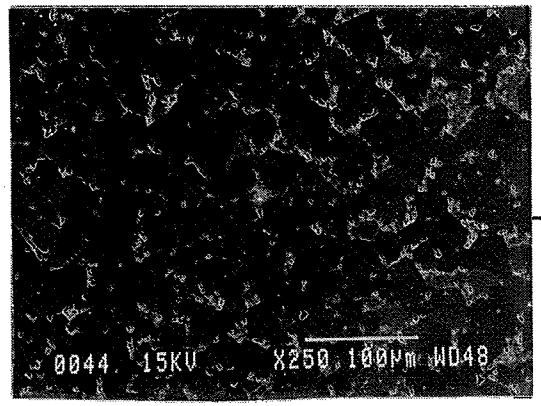
Recuit à 1700°C

d = 3,55 g/cm3



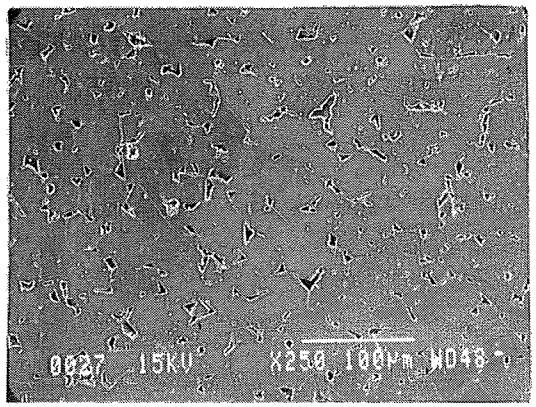
T = 1675°C

Recuit à 1700°C



Micro 6-18

d = 3,50 g/cm3



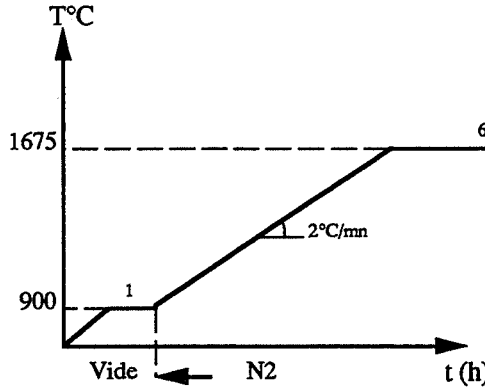
Micro 6-19

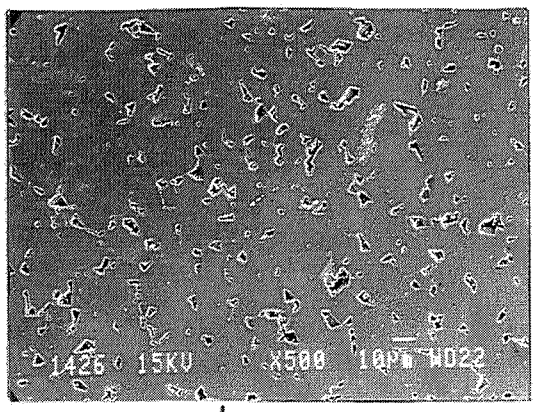
d = 3,53 g/cm3

Influence de la température de frittage et des recuits :

COMPOSITION 9SNγ

COMPOSITION 9SNγ



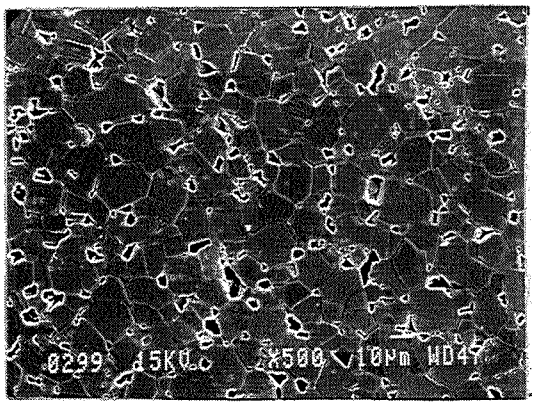


d = 3,47 g/cm3

Micro 6-21

Recuit à 1675°C

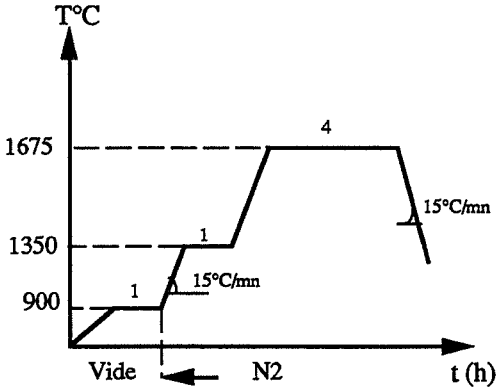
Influence des vitesses de chauffe :

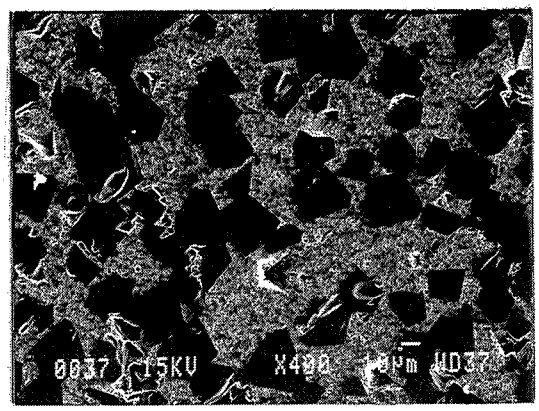


d = 3,50 g/cm3

Micro 6-22

Influence de l'éxistence d'un palier intermédiaire :

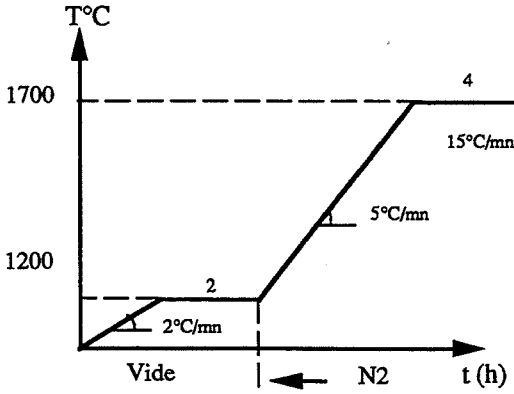


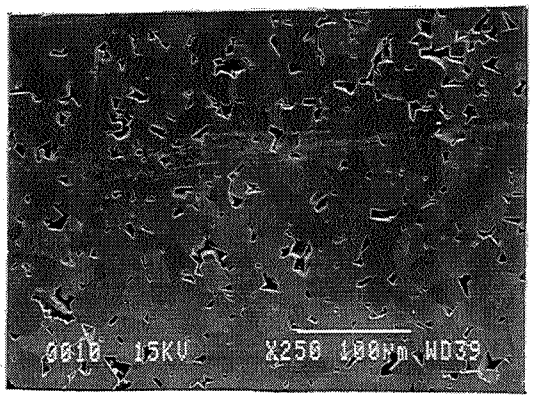


d = 3,50 g/cm3

Micro 6-23

Influence de la température de dégazage :





d = 3,48 g/cm3

Micro 6-24

6-5 - Discussion

Au vu des microstructures présentées, les compositions étudiées se distinguent en deux groupes de comportement différent :

- le groupe 9MNγ+α, $9MN^*_\alpha$ qui présente continuellement une microstructure fine et homogène. Une inhomogénéité n'est observée que dans deux cas : un recuit à 1750°C et un dégazage à 1250°C.

- le groupe 9SNγ, 9MNγ où la microstructure est sujette à de nombreux paramètres : taux de compressibilité, lit de poudre, température, vitesses de chauffe, etc. Mais, quelle que soit la microstructure initiale, on peut par recuits successifs (inférieur à 1750°C) obtenir une microstructure homogène fortement poreuse, la taille moyenne des grains étant de 10 µm.

L'observation des différences relatives au choix du lit de poudre stabilisateur sur la microstructure des échantillons 9SNγ est édifiante et pourrait s'interpréter en fonction de l'atmosphère de magnésium et d'azote induite autour de l'échantillon. En effet, les constituants MgO et AlN présents dans les lits de poudres réagissent pour former du Mg_3N_2 instable. Le lit de poudre MgO-AlN conduit à une atmosphère plus riche en azote et magnésium que le lit de poudre 9MNγ-BN qui présente ces réactants en proportion moindre. Or, en début de frittage, peut intervenir le mécanisme d'évapo-condensation dont la cinétique est liée aux pressions partielles des éléments volatils intervenant. Si ce mécanisme intervient, on suppose que le milieu MgO-AlN créant une atmosphère riche en Mg_3N_2 limite alors la formation de Mg_3N_2 au sein de l'échantillon, ce qui diminue le nombre de sites de croissance. Travaillant sous atmosphère d'azote on peut envisager une influence microstucturale de la pression partielle de magnésium.

Ainsi, différents facteurs considérés a priori comme secondaires, prennent une importance sur l'évolution microstructurale du matériau : le lit de poudre, le taux de compressibilité, (une faible valeur favorise les interfaces solide-gaz, une microstructure à grains majoritairement plus gros est observée), le palier de dégazage à 1250°C et une vitesse lente de chauffe dans le domaine 900-1550°C qui favorise la réaction de formation de Mg_3N_2 au sein du matériau engendre une croissance exagérée des grains telle qu'elle est notée sur micro 6-21 éch. 9MNγ + α, micro 6-24 ...).

Mais, les pertes de masse certes plus marquées pour 9SNγ et 9MNγ que pour $9MN^*_\alpha$ et 9MNγ+α ne peuvent pas, à elles seules, expliquer le comportement microstructural si différent entre ces deux lots.

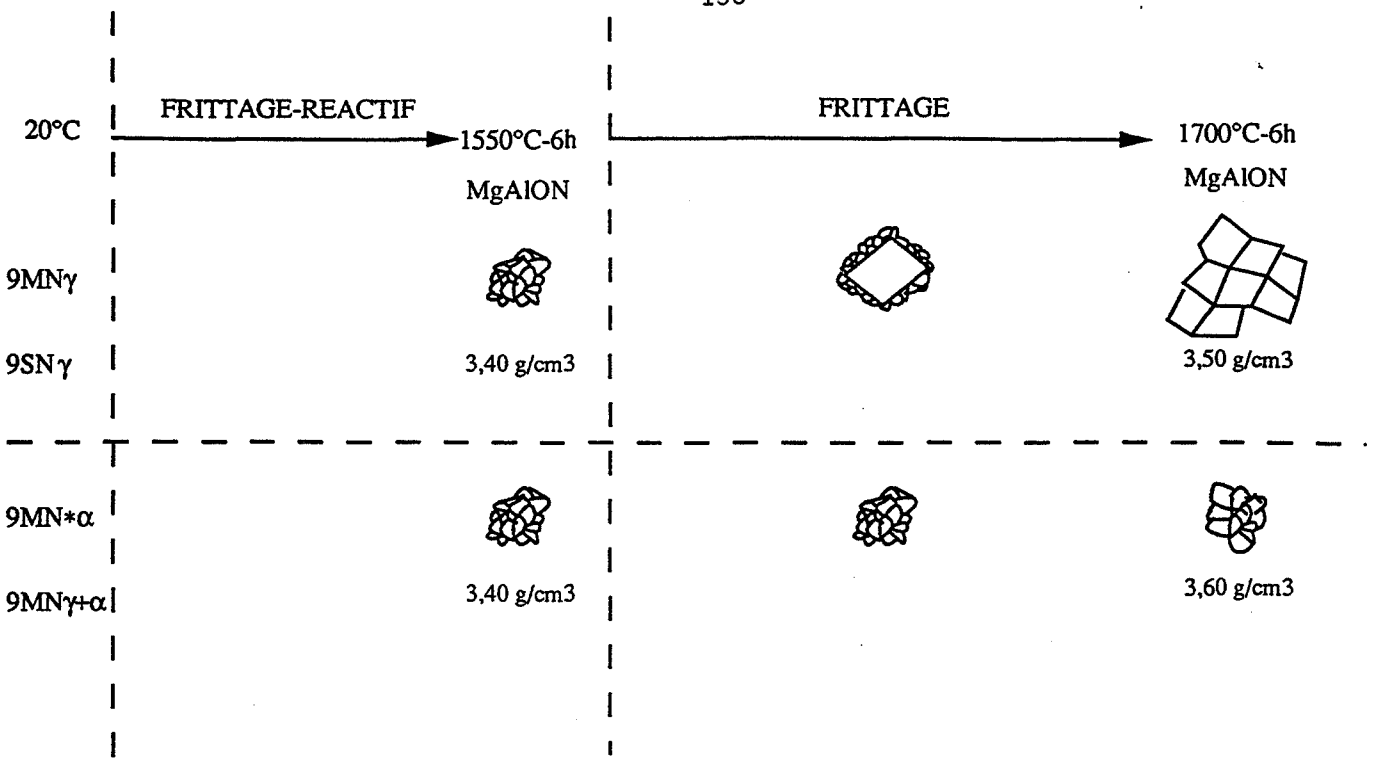


Figure 6-1 : Schématisation de l'évolution des phénomènes intervenant en montée de température, évolution notamment sur la microstructure et la masse volumique (données pour 9SNγ, 9MNγ+α)

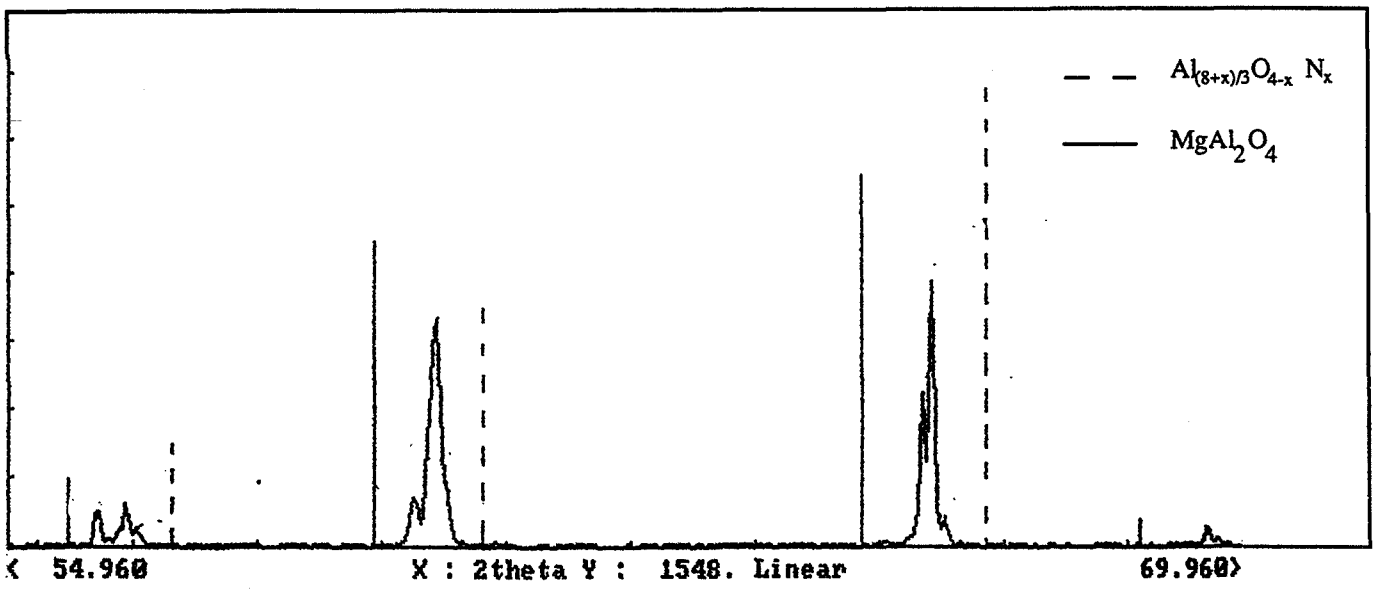


Figure 6-2 : Diagramme de diffraction de 9SNγ traité à 1625°C-6h.

Les résultats représentés schématiquement sur la figure 6-1 distinguent deux domaines de température. Jusqu'à 1550°C, les phénomènes complexes du frittage réactif (cf § 3 de ce même chapitre) conduisent à des échantillons monophasés de faible masse volumique (3,40 g/cm^3) et de microstructure fine homogène. Entre 1550°C et 1700°C seuls les mécanismes de frittage interviennent. Les échantillons 9MNγ+α et 9MN$^*_\alpha$, au contraire de 9MNγ et 9SNγ, conservent une microstructure homogène quelle que soit la température, et la taille des grains croît lentement.

Lors de la croissance cristalline d'un matériau aluminate de magnésium dense il a été montré que la mobilité du joint de grains est liée à la stoechiométrie de la phase [47-48]. Dans le domaine de température 1200-1800°C, la mobilité est bien plus importante dans les solutions solides riches en magnésie que dans celles riches en alumine. En fait, la variation de mobilité des joints de grains en fonction de la stoechiométrie est directement reliée à la différence de stoechiométrie au niveau du joint de grain même, différence d'autant plus grande que la solution solide est riche en alumine. Cette différence stoechiométrique modifie alors les mécanismes limitants du frittage [48].

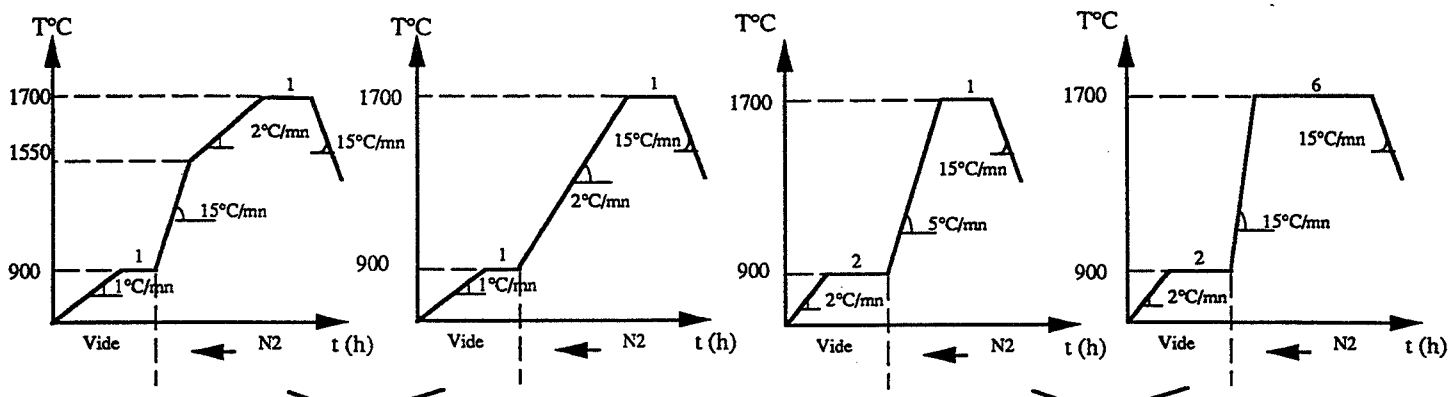
Entre 1550°C et 1700°C, s'effectue (dans notre cas) le frittage d'une solution solide lacunaire MgAlON. On peut donc, de la même façon que pour le frittage de l'aluminate de magnésium, supposer que la non-stoechiométrie influe sur la cinétique de croissance des grains. La microstructure inhomogène (échantillon 9SNγ) serait la conséquence d'une différence stoechiométrique. Effectivement une analyse fine par diagramme de diffraction des rayons X (temps de comptage doublé et dispositif à anode tournante) montre l'existence de pics multiples relatifs à une structure spinelle (cf. figure 6-2), et le paramètre de maille diffère très légèrement entre 1550°C et 1700°C (cf. tableau 6-1). Par contre à 1700°C, le diagramme de diffraction indique la présence d'un spinelle unique.

	1550°C-6h	1700°C-6h
9SNγ	7,992	7,987
9MNγ+α	8,002	8,002

Tableau 6-1 : Evolution du paramètre de maille (Å) de deux compositions en fonction de la température.

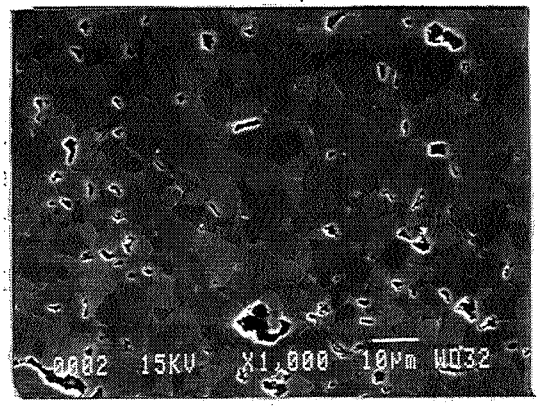
COMPOSITION $MN_{A2,7}$

Influence des vitesses de chauffe :



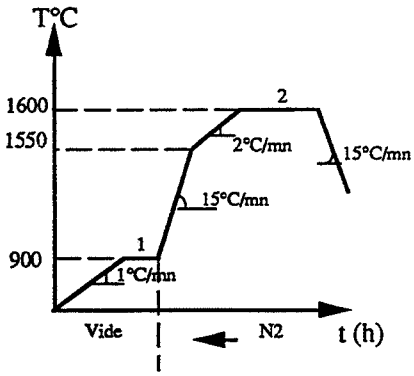
d =3,614 g/cm3 d = 3,555 g/cm3 d = 3,477 g/cm3 d = 3,488 g/cm3

Micro 7-1

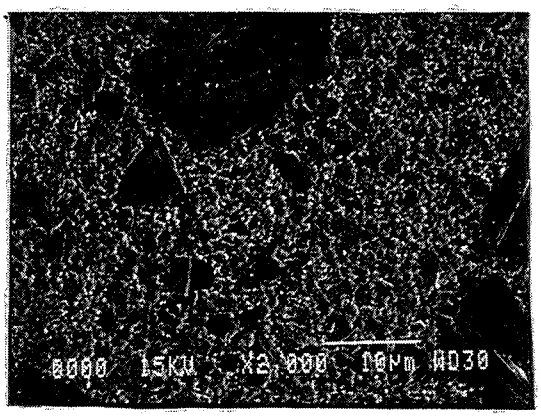


Micro 7-2

Influence de la température de frittage :

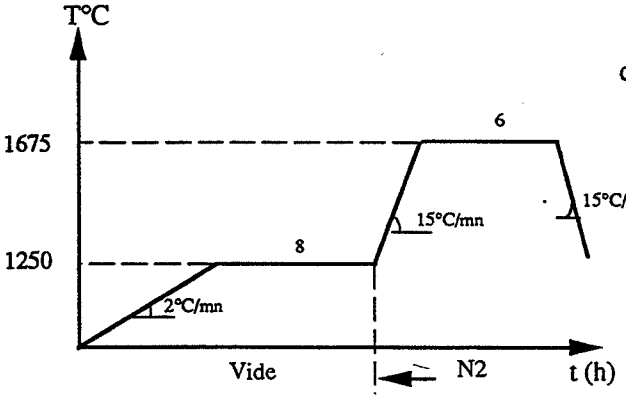


d = 3,598g/cm3

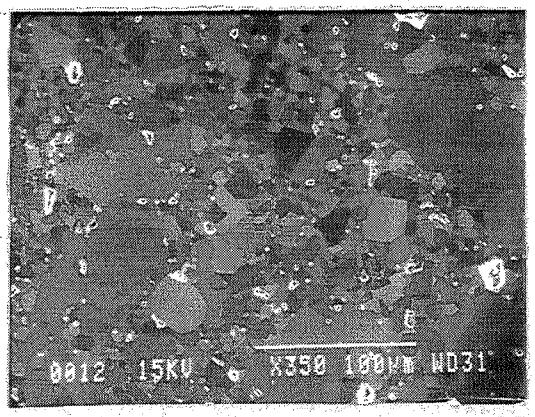


Micro 7-3

Influence de de la température de dégazage :



d = 3,610g/cm3



Micro 7-4

Une faible hétérogénéité chimique pourrait donc engendrer une inhomogénéité microstructurale.

L'origine de cette hétérogénéité chimique provient d'une différence de réactivité des mélanges de poudres étudiés. Certains conduisent rapidement à une phase MgAlON homogène (9MNγ+α, 9 MN^*_α) et le grossissement des grains est alors très limité au contraire des mélanges 9SNγ et 9MNγ (formation de la phase MgAlON homogène plus difficile).

Ainsi, la présence d'une espèce volatile (Mg_3N_2), l'inhomogénéité chimique et les défauts de structure (lacunes cationiques) sont autant de facteurs pouvant être à l'origine des comportements microstructuraux observés.

7 - ETUDE DU FRITTAGE RÉACTIF DES COMPOSITIONS AlON-MgO

Les compositions AlON-MgO présentent un chemin réactionnel d'élaboration de MgAlON légèrement différent de celui des compositions présentées précédemment (9MNγ+α, 9MN^*_α, 9SNγ). Une étude distincte a été conduite sur les échantillons $MN_{A2,7}$. Les échantillons $MN^R_{A2,7}$ sont abandonnés, l'étude dilatométrique ayant mis en évidence leur mauvaise aptitude à la densification.

Les expériences sont conduites dans un lit de poudre MgO-AlN (50 pds%). Les résultats sont reportés sur la page en vis à vis. Tous les échantillons sont obtenus monophasés, le paramètre de maille évolue de 8,010 à 7,994 Å, et les pertes de matière enregistrées varient de 2 à 3 %.

Le paramètre le plus important influençant la microstructure et la masse volumique se révèle être la vitesse de chauffe. Plus la vitesse est uniforme et rapide plus la masse volumique est faible (il faut alors augmenter le temps de palier, micro 7-2) et la microstructure devient homogène en taille de grains mais avec une très forte porosité (comparaison micro 7-1 et 7-2). La masse volumique la plus élevée s'obtient en utilisant une vitesse de chauffe rapide jusqu'à 1550°C-15°C/h) puis lente (2°C/mn). Elle diminue peu, même si la température de frittage passe de 1700°C à 1600°C (3,614 g/cm^3 à 3,598 g/cm^3). La microstructure en revanche est inhomogène : grains de 15 µm noyés dans une matrice de petits grains de l'ordre du µm (micro 7-1). Pour limiter cette inhomogénéité tout en conservant une bonne densification, le palier de dégazage doit être long (8 h) à une température relativement élevée de 1250°C (Micro 7-4).

Les pertes de masse étant faibles et très voisines, quel que soit le cycle, on ne peut donc comme précédemment émettre l'hypothèse des pressions partielles de magnésium et d'azote comme source d'inhomogénéité mais plutôt envisager une influence de l'inhomogénéité chimique et stoechiométrique.

8 - CONCLUSION

La préparation d'une solution solide lacunaire MgAlON in situ par mélange et densification de poudres réactives fait intervenir de nombreux phénomènes interactifs qui déterminent les paramètres de frittage ainsi que la microstructure du matériau.

Il a été montré, lors du chapitre précédent, que la formation de MgAlON nécessite la présence obligatoire d'une phase spinelle intermédiaire AlONγ ou $MgAl_2O_4$. Il s'avère que la formation in situ d'aluminate de magnésium se localise entre les grains réactants, ce qui provoque un éloignement des centres des grains. Cet éloignement induit une dilatation modulable par un choix adéquat des matières premières. Le choix des matières premières est donc primordial. Elles gouvernent les phénomènes intervenant car elles préfigurent de la taille, la forme, la répartition spatiale des réactants dans le mélange, c'est-à-dire de tous les paramètres de configuration qui influent sur les facteurs cinétiques relatifs aux réactions et aux mécanismes de frittage. Du large éventail de matières premières étudiées, on distingue deux compositions (9MNα et $MN^{R}_{A2,7}$) qui privilégient la réaction au frittage. Elles ne permettent donc pas, pour le domaine de température et de conditions opératoires explorées, de conduire à un matériau dense.

De l'influence du choix des réactants découlent deux paramètres prépondérants : la stoechiométrie et l'atmosphère de frittage. L'influence de la stoechiométrie se manifeste par les problèmes de frittage relatifs au caractère covalent de la solution solide auxquels s'additionne le rôle de la teneur en lacune cationique. Une concentration importante de lacunes favorise la cinétique de réaction mais limite le frittage, ce qui n'est pas sans conséquence sur le grossissement des grains.

L'atmosphère de frittage est ajustable par des paramètres extérieurs, c'est-à-dire le cycle thermique et le lit de poudre stabilisateur. L'atmosphère est gouvernée par la réaction de formation de l'espèce Mg_3N_2. Son rôle exact en ce qui concerne les mécanismes intervenant lors de la réaction (restructuration) ou lors du frittage n'est pas élucidé. Mais, son influence est marquée vis-à-vis de

la composition et sur l'homogénéité microstructurale. Le domaine de température critique étant ciblé (< 1550°C), on peut ajuster les paliers intermédiaires et les vitesses de chauffe ou/et choisir un lit de poudre adéquat pour obtenir la microstructure désirée.

CHAPITRE IV : APPLICATION À L'OBTENTION DE PIÈCES TRANSPARENTES MGALON

1- INTRODUCTION.....117

2- CONDITIONS OPÉRATOIRES.....123

2-1 Rappels
2-2 Post Compression Isostatique à Chaud (CIC)
2-3 Compositions étudiées

3- RELATION MICROSTRUCTURE-TRANSPARENCE : OPTIMISATION DU CYCLE DE POST-COMPRESSION ISOSTATIQUE À CHAUD.....127

3-1 Influence de l'homogénéité initiale de la microstructure
3-2 Influence des recuits
3-3 Conclusion

4- INFLUENCE DES DÉFAUTS.....143

4-1 Les défauts par pollution chimique
4-2 Les défauts microstructuraux
4-3 Influence des défauts sur les propriétés mécaniques

5- LES ÉCHANTILLONS ALON - MGO.....149

6- CONCLUSION.....151

L'intérêt d'une céramique polycristalline transparente provient de la combinaison des propriétés optiques et des propriétés de résistance mécanique, à l'érosion, aux milieux radioactifs .. etc.
L'alumine, la céramique technique la plus usuelle s'obtient transparente de diverses façons : monocristalline (saphir), polycristalline poreuse à 60 % [49], polycristalline avec un faible ajout d'oxyde de magnésium [4]. De plus, les solutions solides de structure cristallographique spinelle constituées d'alumine et nitrure d'aluminium (AlONγ) ou d'oxyde de magnésium ($Mg_{(1-x)}Al_{(2+2x/3)}O_4$) présentent un domaine de transmission étendu dans l'infrarouge et le visible (%T = 80 de 0,1 à 6 µm) [15-51-52-53].

Comme il a été montré qu'un ajout d'oxyde de magnésium stabilise la structure spinelle de l'AlONγ en formant une solution solide de MgAlON. Ce spinelle MgAlON conservera-t-il les propriétés optiques de AlONγ ?

Après de brèves généralités sur les propriétés optiques des céramiques, ce chapitre traitera donc de l'élaboration d'une céramique MgAlON polycristalline transparente. Pour cela, on étudiera l'influence d'une post-compression isostatique à chaud sur la densification totale des échantillons et l'incidence notamment microstructurale sur les propriétés optiques, ceci en diversifiant toujours les matières premières.

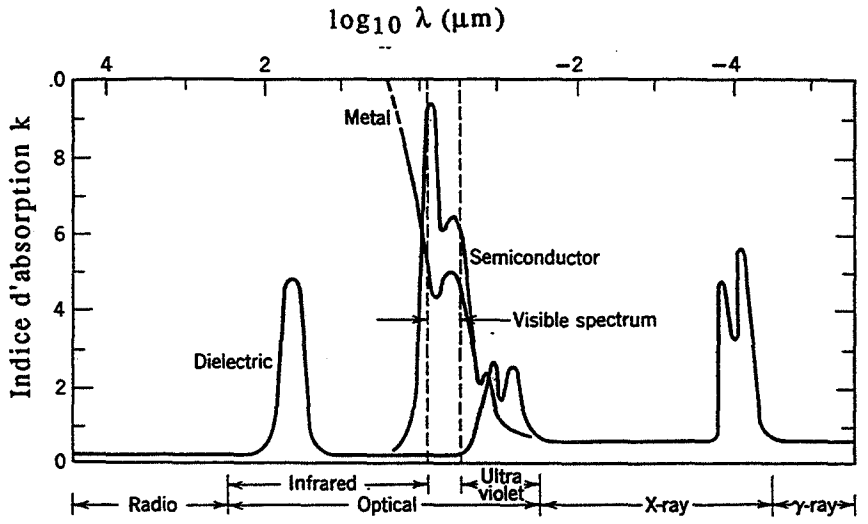


Figure 1-2 : Variations de l'indice d'absorption k pour les métaux, les semiconducteurs et les diélectriques.

1 - INTRODUCTION

Pour décrire le comportement optique d'un matériau dans la gamme ultra violet, visible, infra-rouge, on distingue d'une part des facteurs intrinsèques reliés aux propriétés diélectriques et responsables de la transparence et d'autre part des facteurs extrinsèques (présence de pores, d'inclusions ou d'impuretés) responsables, par diffusion, du caractère translucide. Un matériau est dit translucide si le faisceau lumineux incident diffuse au travers de celui-ci, ce qui ne permet pas la reconstruction de l'image d'un objet (illustration Figure 1-1). Un milieu dans lequel il n'y a pas de perte d'énergie électromagnétique est dit transparent.

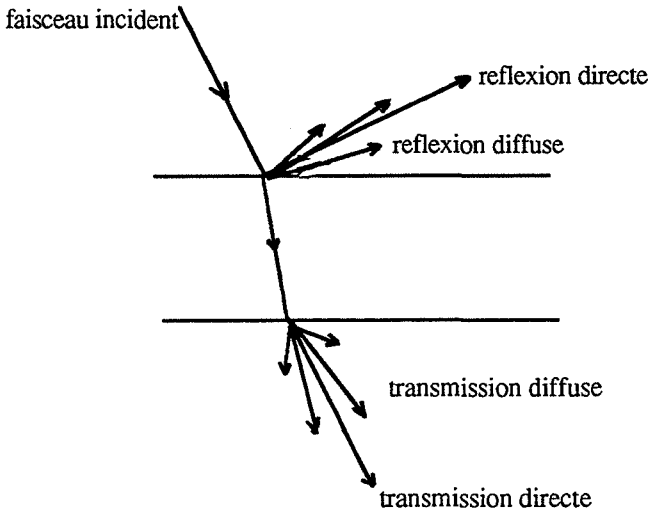


Figure 1-1 : Vue schématique du parcours d'un faisceau lumineux à travers un matériau translucide. Une forte transmission directe définit un matériau transparent, une transmission diffuse totale conduit à un matériau translucide.

Les principaux mécanismes régissant l'absorption intrinsèque de photons (lumière) dans un solide sont les vibrations élastiques des ions du réseau, la polarisabilité électronique et les transitions électroniques existantes entre les bandes de valence et les bandes de conduction (gap). Dans le domaine des courtes longueurs d'onde, l'absorption est due aux transitions électroniques ; dans le domaine des grandes longueurs d'ondes elle est fonction des vibrations des liaisons. La figure 1-2 schématise la variation de l'indice d'absorption pour différents matériaux en fonction de la longueur d'onde [54].

Suivant le formalisme généralement utilisé, on définit un indice de réfraction complexe n* tel que :

$n^* = n - ik$ avec n : indice de réfraction optique

k : indice d'absorption

où $n^{*2} = \varepsilon_r' + i\varepsilon_r'' = \varepsilon_r$ avec ε_r la permittivité complexe du matériau

On relie les propriétés optiques du milieu à son comportement diélectrique par

$\varepsilon_r' = n^2 + k^2$ qui représente la constante diélectrique relative

$\varepsilon_r'' = 2nk$ qui fait apparaître le terme de pertes diélectriques

Pour un échantillon à faces parallèles et pour une incidence proche de la normale, on définit le coefficient de transmission T à travers le matériau comme :

$$T = \frac{I_{sortante}}{I_{entrante}} = (1-R)^2 e^{-\beta x}$$

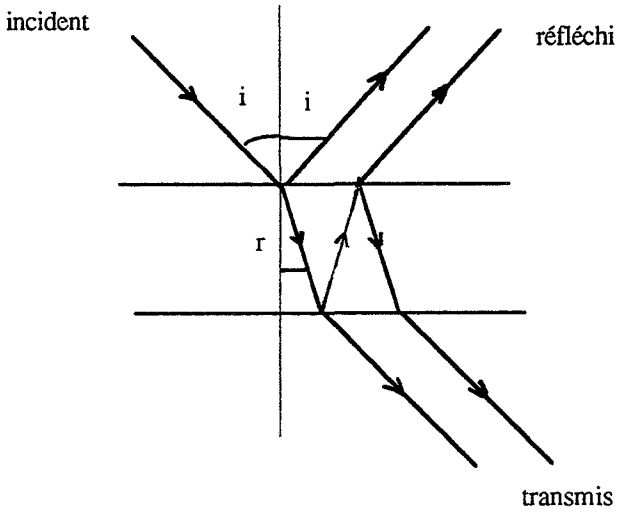
avec $R = \dfrac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ coefficient de réflexion

x : épaisseur de l'échantillon

β : coefficient d'absorption $\beta = \dfrac{4\eta k}{\lambda}$ (λ : longueur d'onde)

En optique géométrique l'indice relatif de réfraction entre les phases détermine les propriétés de réflexion et de réfraction. Si l'angle d'incidence est i et l'angle de réfraction r, on a la relation :

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$



De nombreux facteurs influencent donc les propriétés optiques des polycristaux. Ces facteurs se cataloguent en :

- facteurs intrinsèques : indice de réfraction
  coefficient d'absorption
  biréfringence

- facteurs extrinsèques : présence et nature des pores
  inclusions
  impuretés

La biréfringence, révélateur du caractère d'anisotropie optique, peut-être aussi responsable du caractère translucide du matériau. Un milieu est optiquement anisotrope lorsque la vitesse des ondes électromagnétiques y varie suivant la direction. Par exemple, dans une céramique polycristalline, deux grains en contact ont peu de chance d'être orientés de la même façon. Leurs indices de réfraction, fonction de la direction de propagation des ondes électromagnétiques, peuvent être différents ce qui induit une perte par réflexion au joint de grain :

$$r_{jg} = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2}$$

avec n_1 et n_2 relatifs à chacun des grains pour une incidence donnée

Ainsi, l'élaboration d'une céramique polycristalline transparente n'est possible sans orientation privilégiée des grains que si le système de cristallisation est de symétrie cubique. Mais, des céramiques alumineα et fluorure de magnésium (structure tétragonale) comme le nitrure d'aluminium (structure hexagonale) s'obtiennent transparentes du fait de la faible anisotropie optique (pour l'alumine $n_y = n_x = 1{,}760$ et $n_z = 1{,}768$, pour MgF_2 n varie de 1,378 à 1,390). Le nitrure d'aluminium s'obtient plus difficilement transparent, l'anisotropie est plus grande [55].

Les facteurs extrinsèques relèvent des conditions opératoires.
Tout d'abord la présence de pores ou/et d'inclusions rend le système optiquement hétérogène, une partie du faisceau incident est diffusé. La diminution de l'intensité du faisceau est fonction essentiellement du rapport indice de réfraction de la particule - indice de réfraction de la matrice mais il se rajoute un effet du rapport diamètre de particule (d) - longueur d'onde du faisceau incident (λ) :

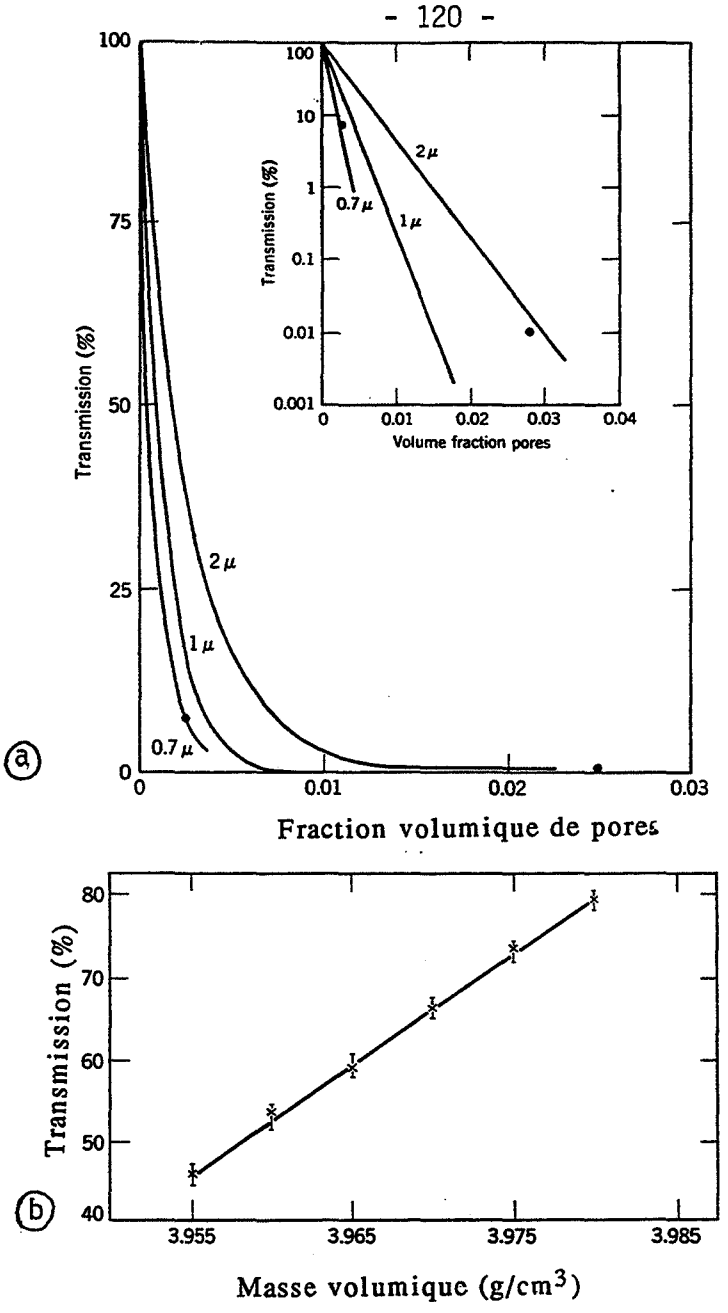


Figure 1-3 : a - Courbes de transmission d'alumine polycristalline contenant de petites quantités de porosité résiduelle (épaisseur 0,5 mm)[51].

b - Effet de la masse volumique sur le taux de transmission à 4,5 μm pour de l'alumine de taille de grains de 27± 3 μm, d'épaisseur 0,5 mm et de finition polissage < 5 μm [51].

- quand d << λ, la perte d'intensité augmente avec la taille des particules et est inversement proportionnel à λ^4. Elle atteint un maximum pour d = λ

- quand d > λ, elle diminue proportionnellement à 1/d

Expérimentalement on observe effectivement une influence de la taille des grains, de la porosité et de leur concentration [49-50-56].
Pour l'alumineα, une taille de pores de 0,5 à 2 µm induit une diffusion maximum et la transmission chute rapidement avec la concentration de pores (Figure 1-3) [54]. En contrepartie des échantillons poreux à 60 % mais avec une taille de pore de 100 à 150 Å s'obtiennent transparents [49].
Des inclusions, d'indice de réfraction différent de la matrice limitent la transmission. L'ajout d'oxyde de magnésium pour la densification totale de l'alumine est fréquemment utilisé mais il induit la précipitation aux points triples de spinelle aluminate de magnésium [50].

Les joints de grains ont un rôle important car ils sont fréquemment le lieu de ségrégation d'impuretés, d'inhomogénéité stoechiométrique. Lors du grossissement anormal des grains ils sont le lieu de fissures et jouent alors le rôle d'un pore vis-à-vis de la transmission [50-55]. Les défauts de stoechiométrie ont un rôle du fait des modifications de population d'électrons et de trous qui interviennent dans les bandes de conduction et de valence. Par exemple ZrO_2, blanc en composition stoechiométrique, devient noir quand augmentent les défauts en oxygène. Une étude sur les défauts diminuant les caractéristiques optiques de Y_2O_3 a mis en évidence que la non stoechiométrie modifiant la bande d'énergie Odu gap dans le réseau, altère les propriétés électrique et spectroscopique du matériau [55].

L'obtention d'un matériau polycristallin transparent nécessite donc, outre des caractéristiques intrinsèques (indice de réfraction, coefficient d'absorption ...) une homogénéité chimique, une porosité nulle ou ultra-fine, des joints de grains propres sur une microstructure homogène. L'isotropie cristalline est recommandée mais non nécessaire.

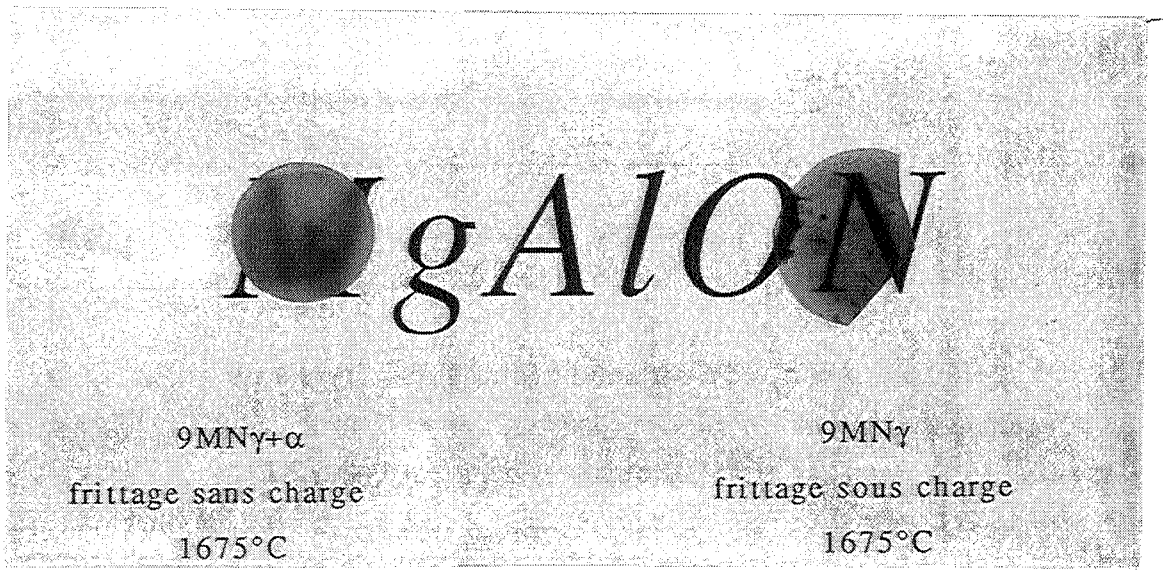


Photo 1 : Caractère transparent de deux échantillons frittés sans charge(e=1,8mm) ou sous charge (e=1,5mm).

Figure 2-1 : Spectre de transmission dans l'infra-rougede 9MNγ+α traité 4h-1675°C (e=3mm)

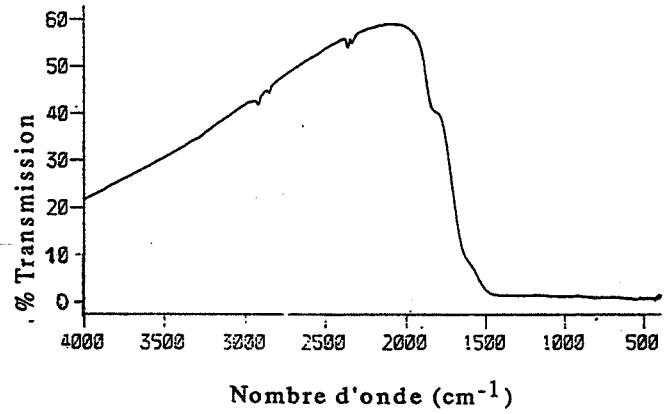


Figure 2-3 : Spectre de transmission dans l'infra-rouge de 9MNγ traité sous charge 1675°C-1/2h-20MPa (e = 1,5mm)

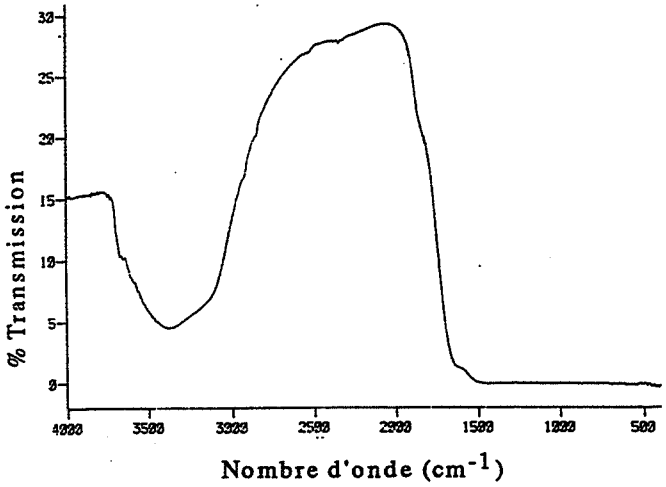
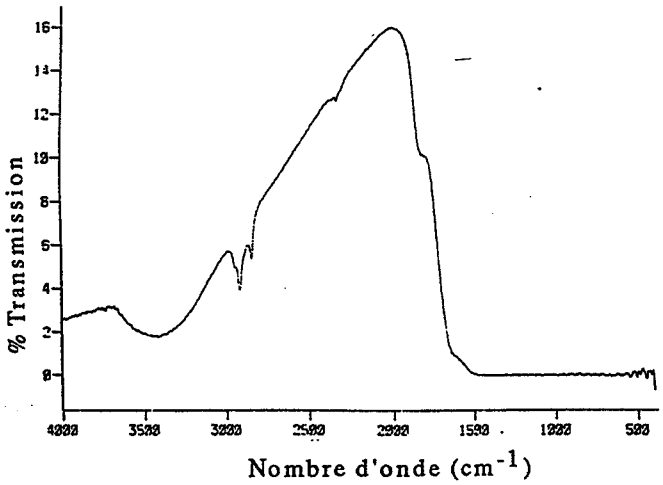


Figure 2-2 : Spectre de transmission dans l'infra-rouge 9MNγ+α traité 4h-1675°C puis recuit à 1750°C, microstructure inhomogène (e=1,8mm).



2 - CONDITIONS OPÉRATOIRES

2-1 - Rappels

Le chapitre précédent a permis la maîtrise des paramètres de frittage pour l'obtention d'échantillons MgAlON de microstructure prévisible. Des échantillons 9MNγ+α, élaborés par frittage sans charge, présentent un caractère translucide et une faible transparence dans l'infra-rouge (cf. photo 1 et figures 2-1 et 2-2). Pour une microstructure fine et homogène (micrographie taille moyenne 2 µm présentée chap. III) et une masse volumique de 3,607 g/cm^3 la transmission maximale dans l'infra-rouge est de 57 % (figure 2-1, échantillon 9MNγ+α, épaisseur 3 mm traité 4h-1675°C). Pour une microstructure inhomogène (micrographie présentée ch. III), une masse volumique de 3,612 g/cm3, la transmission maximale dans l'infra-rouge est de 16 % (figure 2-2, échantillon 9MNγ+α, épaisseur 1,8 mm traité 4h-1675°C puis recuit 4h à 1750°C).

Un échantillon 9MNγ, élaboré par frittage sous charge (1675°C-1/2h--20 MPa), présente, en dépit d'une coloration verte, une légère transparence dans le visible (photo 1). Sa microstructure présente une taille moyenne de grains de 10 µm, sa masse volumique est de 3,619 g/cm^3, la transmission maximale dans l'infra-rouge n'est que de 27 % et le spectre présente une bande d'absorption intense relative aux vibrations des liaisons hydroxyles (figure2-3, échantillon 9MNγ, épaisseur 1,5 mm). A partir du dosage des éléments présents dans cet échantillon (cf. ch. II, tableau 4-1) la densité théorique est déterminée comme 3,625. Le frittage sous charge uniaxiale n'a pas permis une densification totale. Nous tenterons donc de l'atteindre en effectuant une post-compression isostatique à chaud sur des échantillons préalablement frittés sans charge (porosité ouverte nulle).

2-2 - Post Compression Isostatique à Chaud (CIC)

Le matériau MgAlON présente donc un "potentiel transparent" mais un taux de densification insuffisant et une mauvaise déshydratation des poudres limitent le taux de transmission dans le visible et l'infra-rouge. Nous

étudierons donc l'influence d'une post-densification isostatique à chaud sur la densification, l'évolution microstructurale et la transparence. Les expériences sont conduites à NATIONAL FORGE EUROPE par l'intermédiaire de CERAMIQUES & COMPOSITES. Les conditions opératoires sont fixées selon la méthode du simplex (cf annexeB). Le Simplex est centré volontairement sur la température de 1675°C (température de frittage sans charge). Cinq expérimentations ont été effectuées (cf. Figure 2-4). La pression d'azote dans l'enceinte est de 43 MPa à froid et de 155 MPa à chaud.

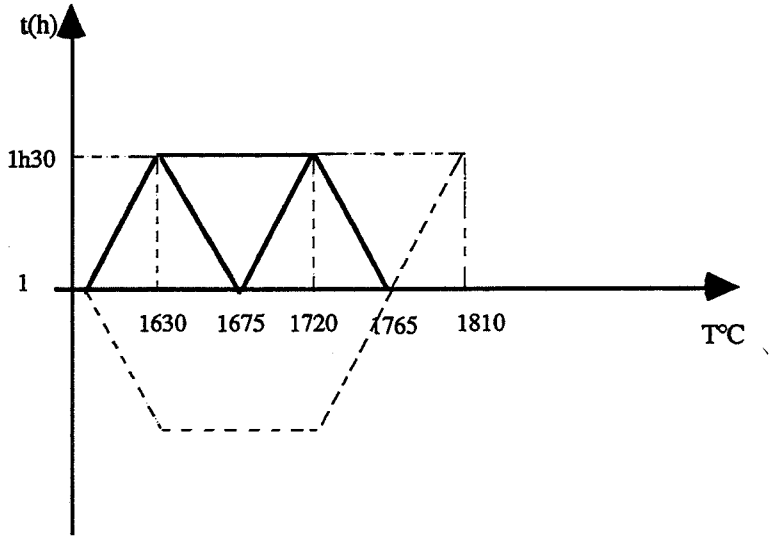


Figure 2-4 : Représentation graphique des conditions opératoires (temps, température) de post-compression isostatique à chaud effectuées.

Les échantillons polis (jusqu'au 1 µm) sont caractérisés du point de vue microstructural (attaque thermique 1580°C), transparence à l'infra-rouge (domaine 4000 à 400 cm^{-1}, spectrographe IR à transformée de Fourier BIORAD FTS 40), transparence à l'UV, au visible et au proche infra-rouge (0,19- 1,2 µm, spectromètre UV-visible PERKIN-ELMER Lambda 2). Les masses volumiques sont déterminées à l'aide d'un pycnomètre à hélium. Comme les éléments Mg, N, Al et O n'ont pas été systématiquement dosés sur tous les échantillons, nous ne raisonnerons pas directement en terme de pourcentage de densification mais nous savons que la densité théorique peut osciller de 3,625 à 3,667 alors que le paramètre de maille est très voisin (cf. tableau 2-1).

PARAMÈTRE DE MAILLE (Å)	COMPOSITIONS	$d_{théorique}$
7,992	$Mg_{0,360}Al_{2,478}O_{3,846}N_{0,154}$	3,625
7,992	$Mg_{0,376}Al_{2,540}O_{3,628}N_{0,372}$	3,667
7,997	$Mg_{0,386}Al_{2,522}O_{3,662}N_{0,338}$	3,655
8,009	$Mg_{0,438}Al_{2,492}O_{3,649}N_{0,351}$	3,649

Tableau 2-1 : Evolution de la densité théorique en fonction de la composition.

Remarque : Tous les échantillons présentés ultérieurement ont un paramètre de maille qui varie de 7,994 à 8,004 Å.

2-3 - Compositions étudiées

Les expériences ont été conduites sur six compositions : 9SNγ, $9MN^*_{\alpha}$, $9MN^*_{\gamma+\alpha}$, $MN_{A2,7}$, 9MNγ+α et une composition élaborée avec des liants plastifiants pour augmenter le taux de compressibilité $(9MN\gamma+\alpha)_l$ (tableau 2-2). Les liants et plastifiants sont du PVB (polyvinyl butyral) et du PEG1500 (polyéthylène glycol). Leurs proportions respectives sont 50 pds% pour un total de 1,5% en masse vis-à-vis du mélange. Un ajout trop important (3 %), comme un cycle de déliantage trop rapide laisse des résidus de carbone néfastes pour la transparence (cf § 4). Le mode d'élaboration est schématisé sur l'organigramme (Fig. 2-5). Le séchage des barbotines s'effectue à l'aide d'un atomiseur de paillasse BUSCHI-190. Les échantillons comprimés isostatiquement à froid (400 MPa) sont cylindriques (l = 10 mm, ∅ 20 mm) ou parallélépipédiques (30 x 30 x 10 mm^3). L'augmentation de la taille a nécessité pour la composition 9SNγ uniquement une adaptation du cycle de préfrittage, le cycle optimum défini au chapitre précédent induit de nombreuses fissures quel que soit l'état de compressibilité initial. Il s'est révélé nécessaire d'utiliser une vitesse de montée en température lente pour pallier ce problème :

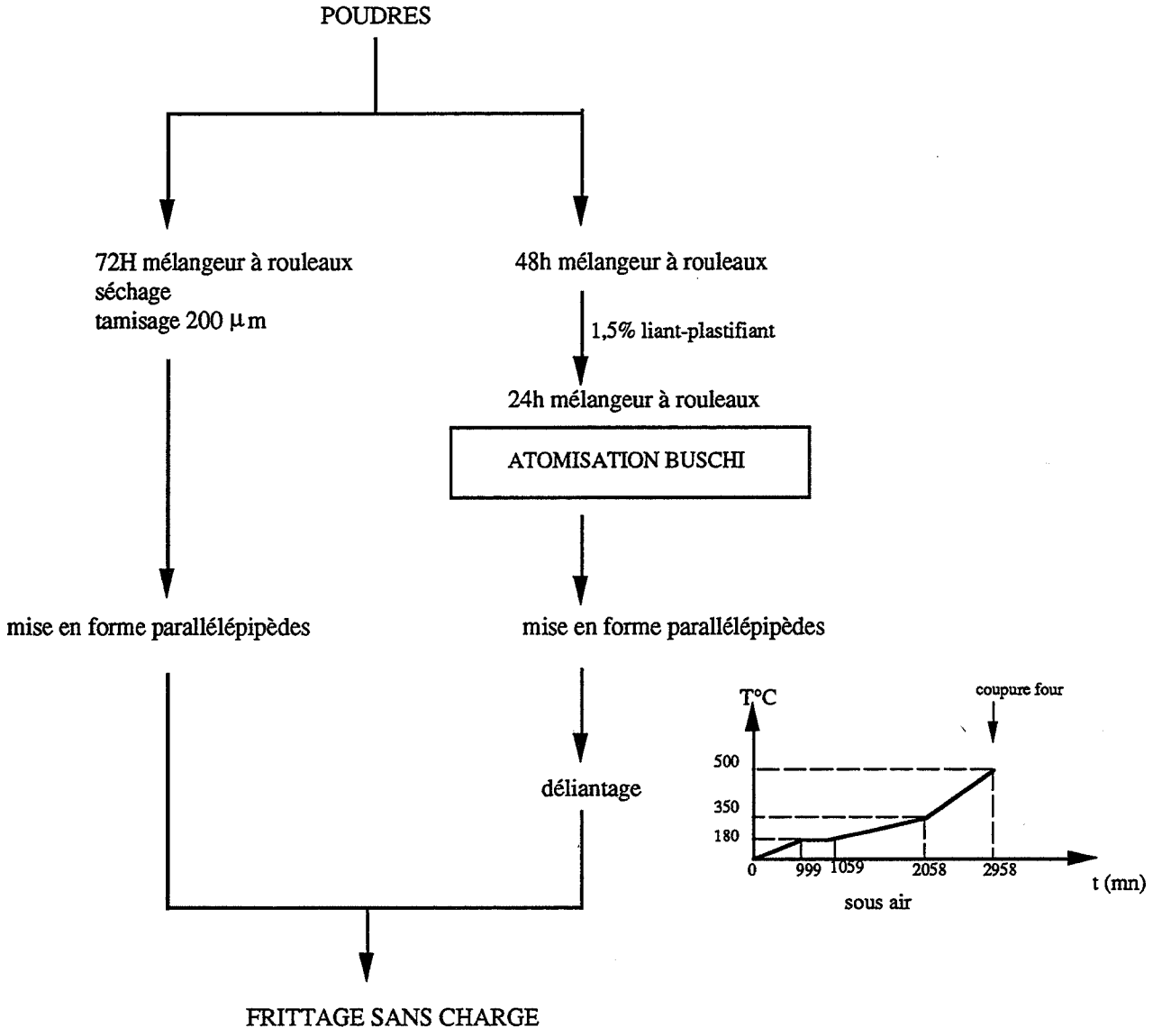
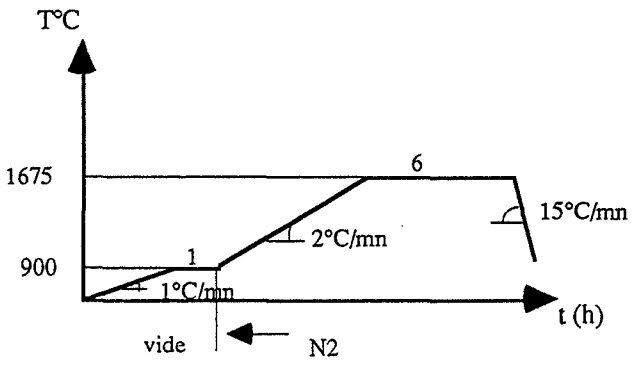


Figure 2-5 : Procédé d'élaboration des échantillons.

COMPOSITIONS	Al_2O_3	AlN	MgO	$MgAl_2O_4$	$AlON_{2,7}$
9SNγ	53 (Cr125)	7 (grade C)	--	40 (S30)	--
9MN*α	57 (R) 25 (SM8)	13 (Rennes)	21	--	--
9MN*γ+α	68 (R) 14 (Cr30)	13 (Rennes)	21	--	--
9MNγ+α	66 (Cr30)	13 (grace C)	21	--	--
$MN_{A2,7}$	--	--	11	--	89

Tableau 2-2 : Rappel des compositions étudiées (mol%).



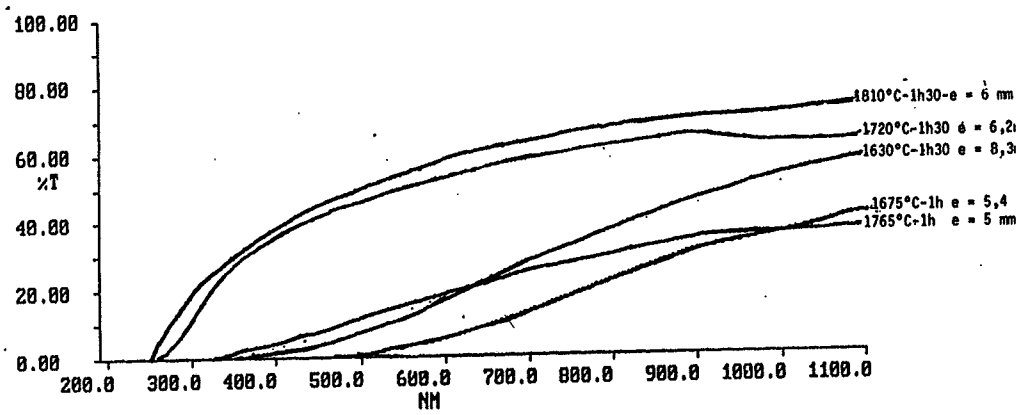
Nous appellerons "préfrittage" l'élaboration d'échantillons sans porosité ouverte. Au contraire des compositions 9MN*α, 9MN*α+γ, 9SNγ, $(9MN\gamma+\alpha)_1$, 9MNγ+α, la composition $MN_{A2,7}$ ne subira qu'un seul essai de post-compresion isostatique à chaud à 1810°C-1h30.

3 - Relation microstructure-transparence : optimisation du cycle de post-compression isostatique à chaud (post-CIC).

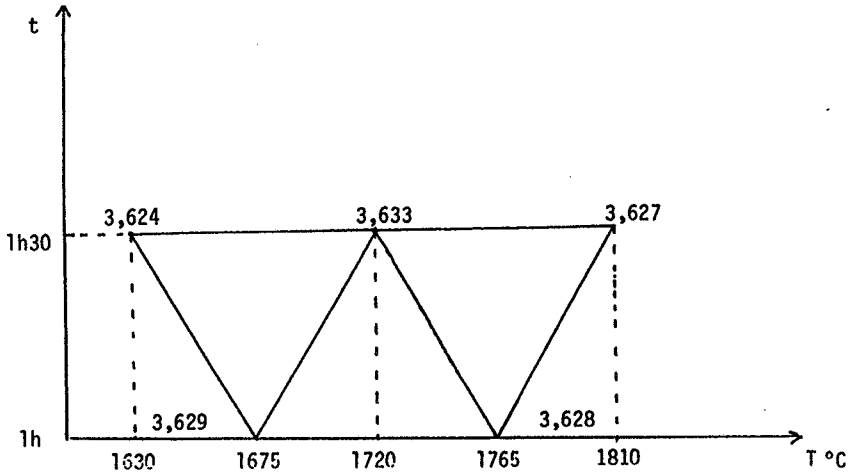
Les réponses étudiées sont la masse volumique, le pourcentage de transmission dans le visible et l'infra-rouge et les microstructures. Elles sont consignées sur des planches séparées pour chacune des compositions étudiées (planches 1 à 6). Dans la mesure où la post CIC n'induit pas d'évolution chimique, quel que soit le cycle choisi, nous ne préciserons pas la valeur du paramètre de maille de la phase MgAlON observée.

Remarque : Les valeurs de masse volumique sont données à titre indicatif uniquement. Elles ne sont pas corrélées aux propriétés optiques, dans la mesure où le taux de densification n'a pas été déterminé pour chacune des compositions.

PLANCHE 1 : Influence de la post-CIC pour les échantillons 9MN* α



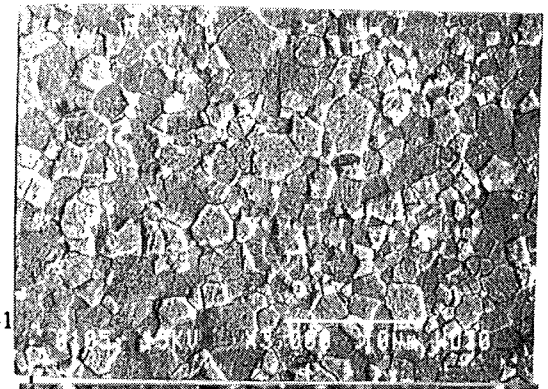
Influence des conditions opératoires de post CIC sur le pourcentage de transmission dans le visible.



Evolution de la masse volumique (g/cm^3) selon les conditions opératoires de post-CIC.

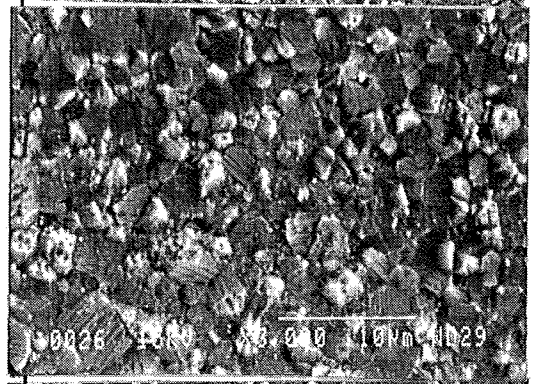
post-CIC 1630°C ou 1675°C

Micro 3-1



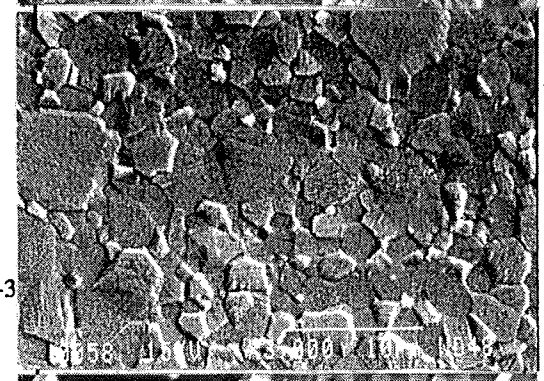
post-CIC 1720°C

Micro 3-2



post-CIC 1765°C

Micro 3-3



post-CIC 1810°C

Micro 3-4

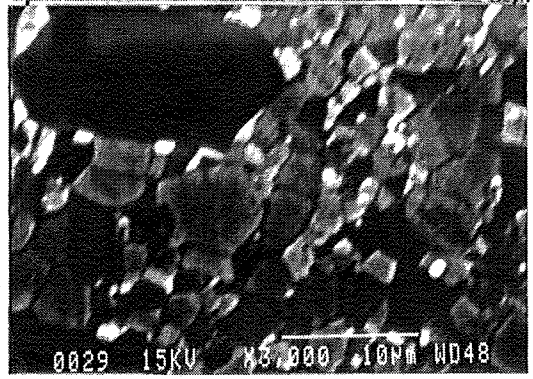
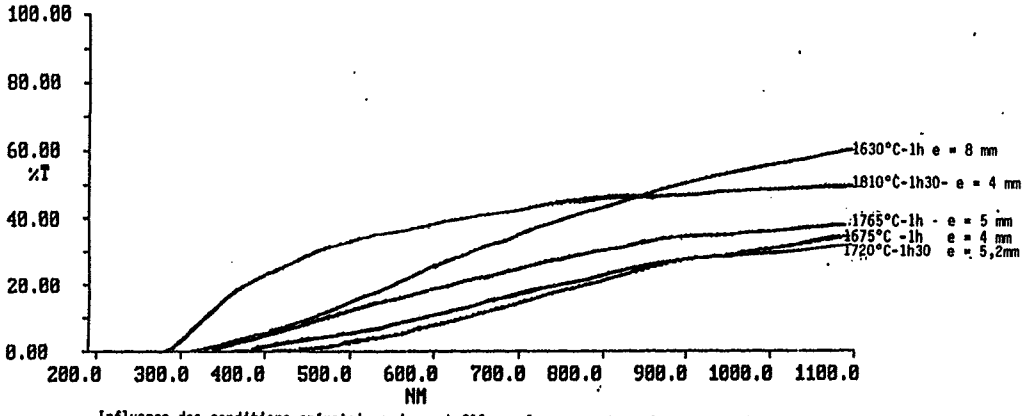
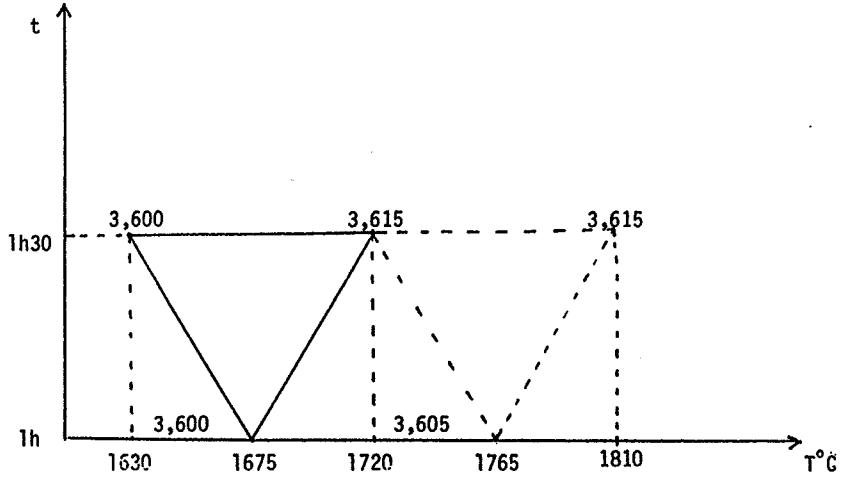


PLANCHE 2 : Influence de la post-CIC pour les échantillons 9MN* $\gamma+\alpha$



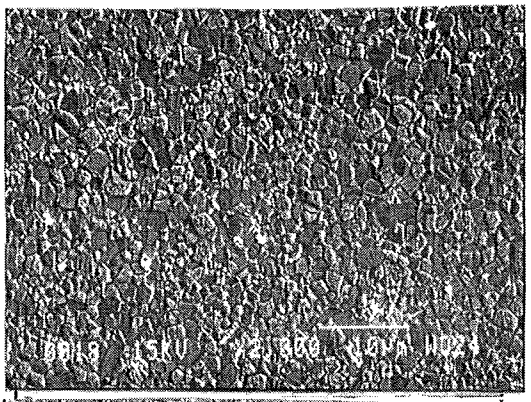
Influence des conditions opératoires de post CIC sur le pourcentage de transmission dans le visible.



Evolution de la masse volumique (g/cm^3) selon les conditions opératoires de post-CIC.

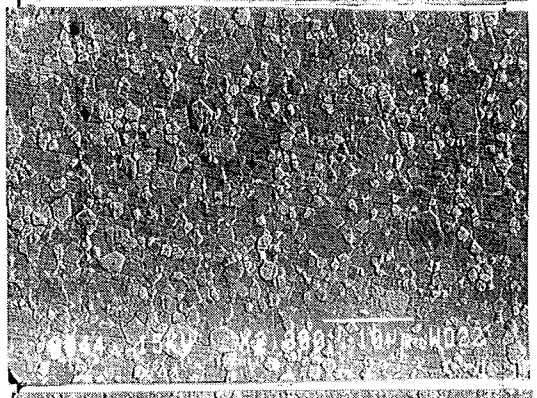
post-CIC 1630°C ou 1675°C

Micro 3-5



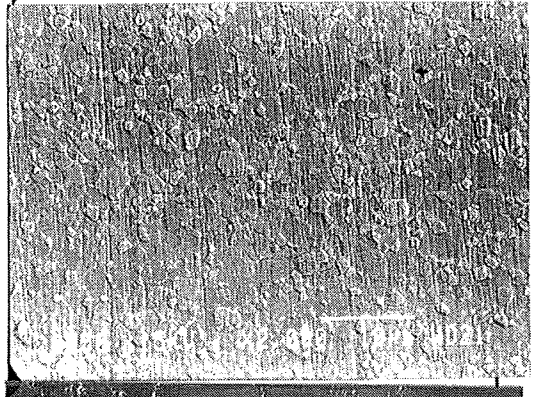
post-CIC 1720°C

Micro 3-6



post-CIC 1765°C

Micro 3-7



post-CIC 1810°C

Micro 3-8

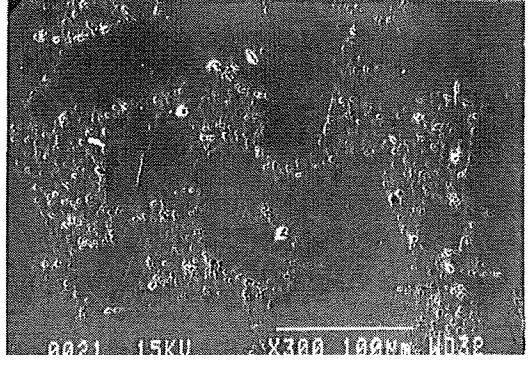
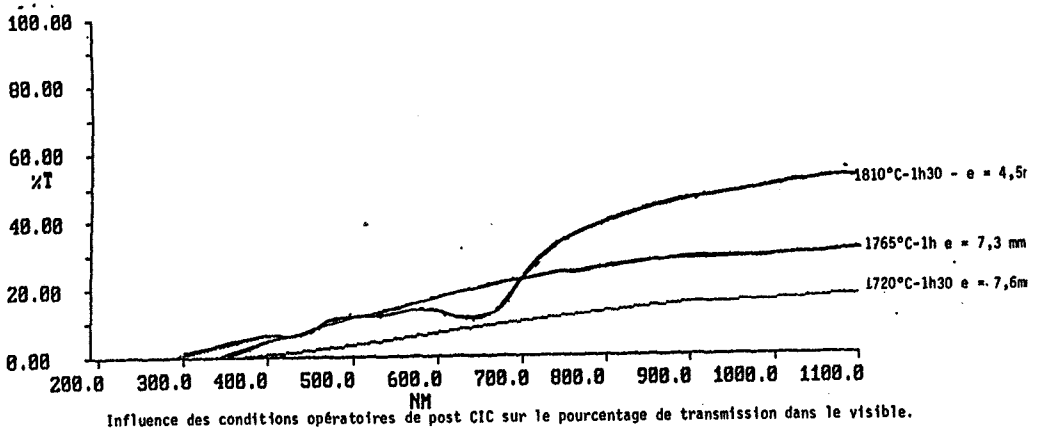
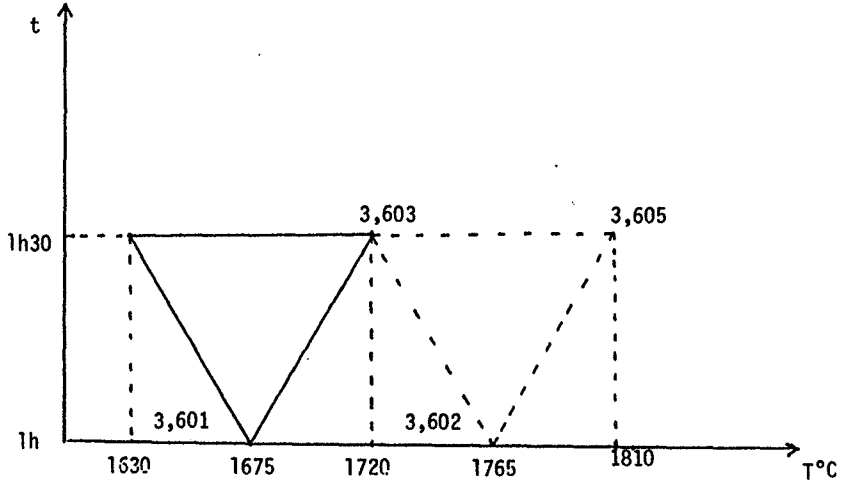


PLANCHE 3 : Influence de la post-CIC pour les échantillons 9MN $\gamma+\alpha$



Influence des conditions opératoires de post CIC sur le pourcentage de transmission dans le visible.



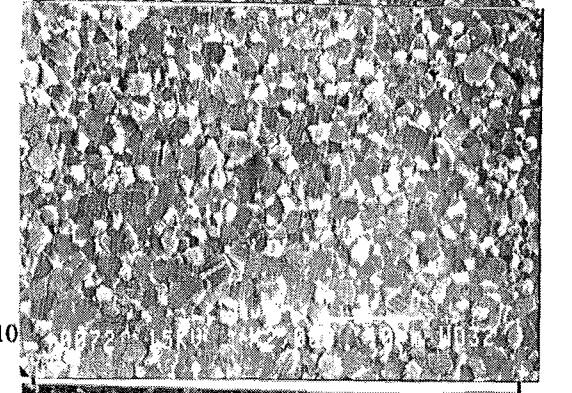
Evolution de la masse volumique (g/cm^3) selon les conditions opératoires de post-CIC.

post-CIC 1675°C

Micro 3-9

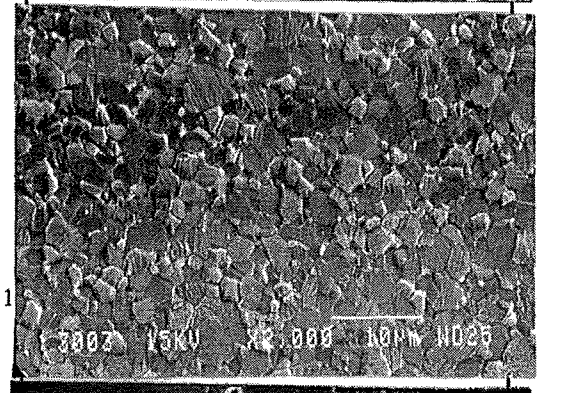
post-CIC 1720°C

Micro 3-10



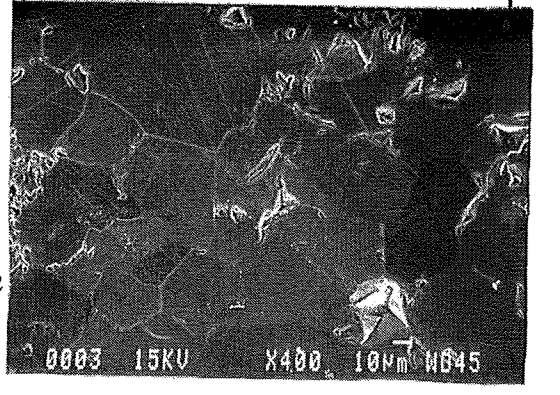
post-CIC 1765°C

Micro 3-11



post-CIC 1810°C

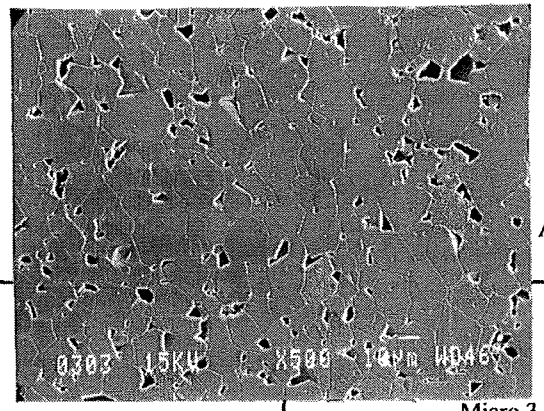
Micro 3-12



	9MN*α		9MN*γ+α	9MNγ+α		$(9MN\gamma+\alpha)_1$	9SNγ
Avant-CIC	3,606	3,601	3,587	3,570	3,578	3,600	3,485
CIC 1630°C 1h30	3,624		3,600	--	--	--	--
CIC 1675°C 1h		3,629	3,600	3,601		3,625	3,605
1CIC 720°C 1h30		3,633	3,615	3,603		3,629	3,499
CIC 1765°C 1h	3,628		3,605		3,602	3,626	3,565
CIC 1810°C 1h30	3,627		3,615		3,605	3,628	--

Tableau 3-1 :Evolution de la masse volumique avant et après traitement post-CIC pour les différentes compositions.

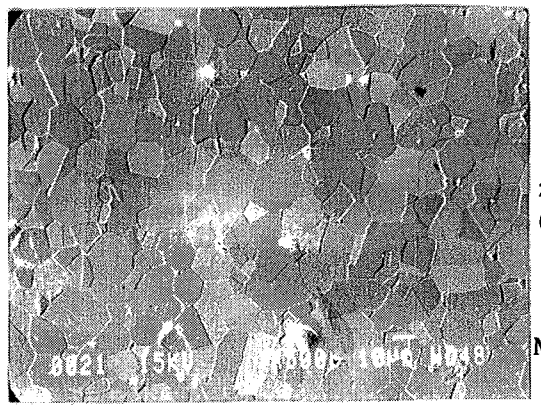
PLANCHE 4 : Evolution microstructurale avant et après CIC des échantillons 9SN γ



AVANT CIC

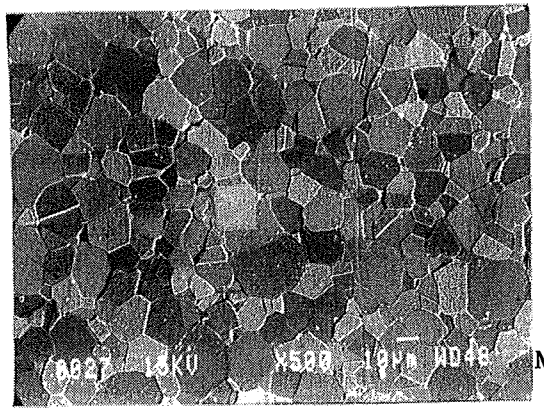
Micro 3-10

post-CIC 1675°C



zone opaque (à cœur)

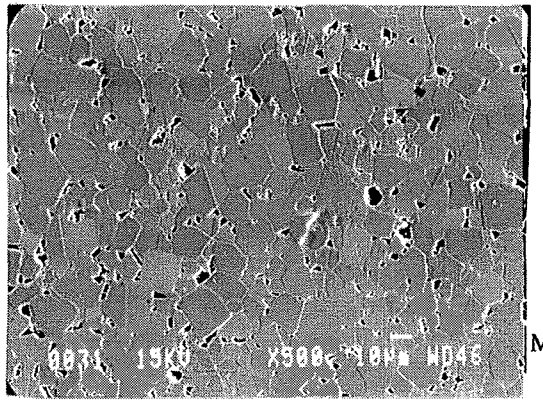
Micro 3-11



zone translucide (à cœur)

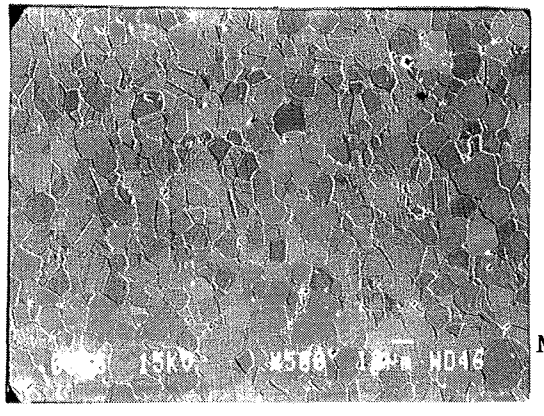
Micro 3-12

post-CIC 1720°C



zone opaque (à cœur)

Micro 3-13



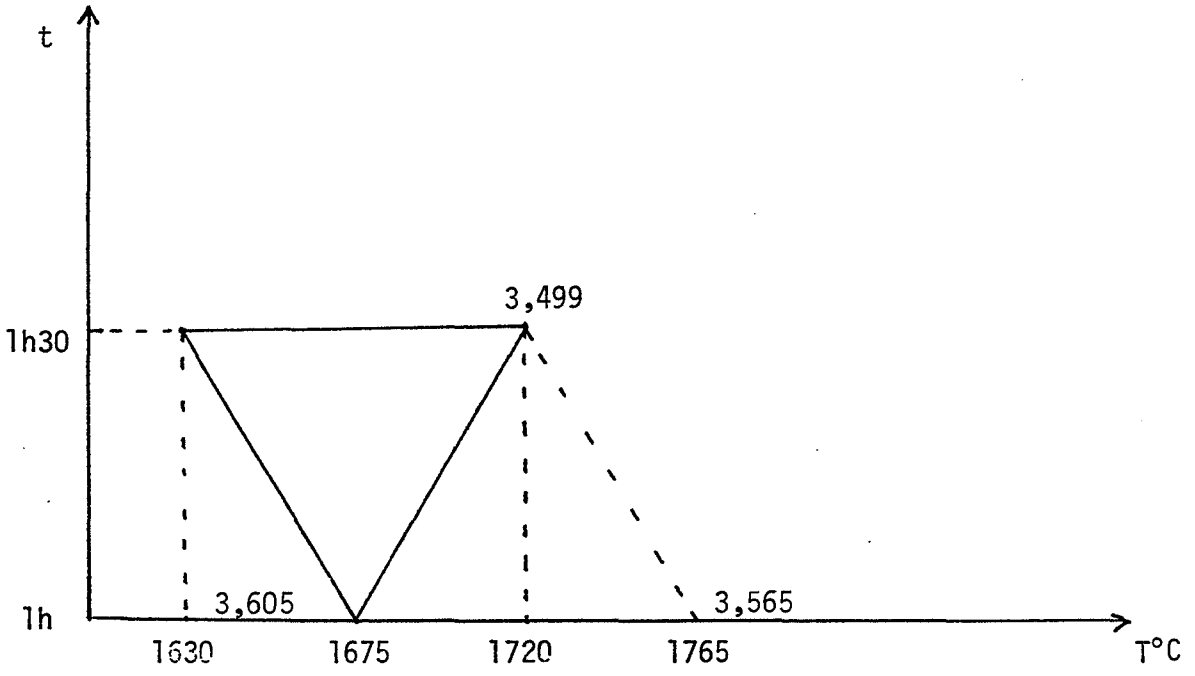
zone translucide (au bord)

Micro 3-14

post-CIC 1765°C

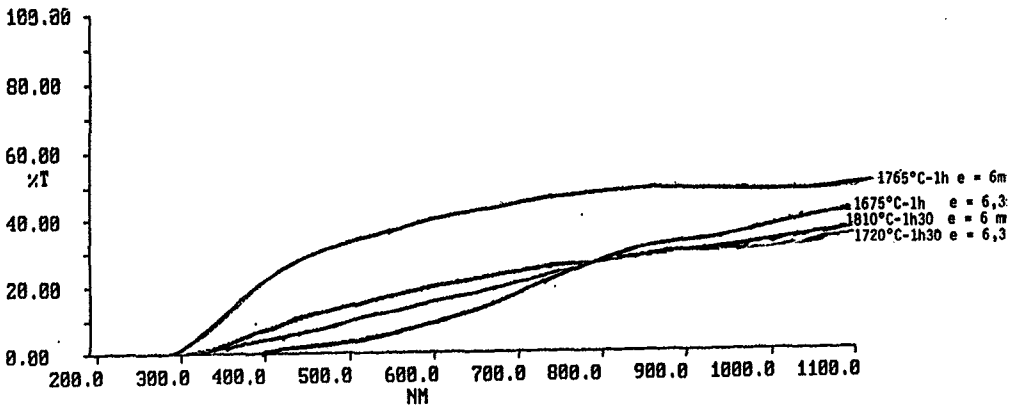
zone opaque (à cœur)

Micro 3-15

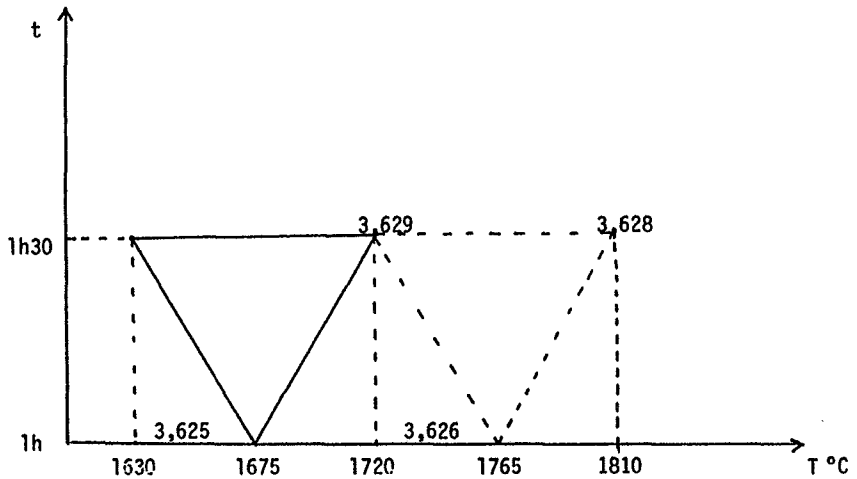


Evolution de la masse volumique (g/cm^3) selon les conditions opératoires de post-CIC pour 9SNγ

PLANCHE 5 : Influence de la post-CIC pour les échantillons $(9MN\gamma+\alpha)_1$



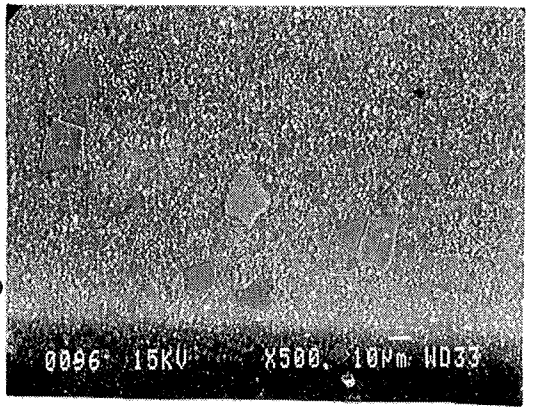
Influence des conditions opératoires de post CIC sur le pourcentage de transmission dans le visible.



Evolution de la masse volumique (g/cm^3) selon les conditions opératoires de post-CIC .

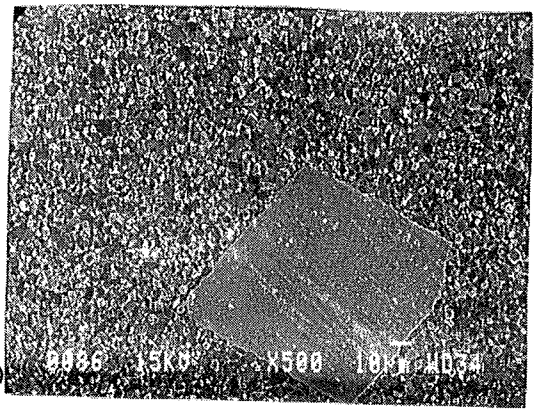
post-CIC 1675°C
ou 1720°C

Micro 3-19



post-CIC 1765°C

Micro 3-20



post-CIC 1810°C

Micro 3-21

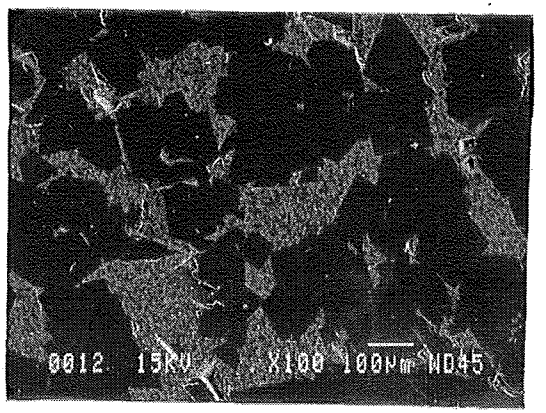
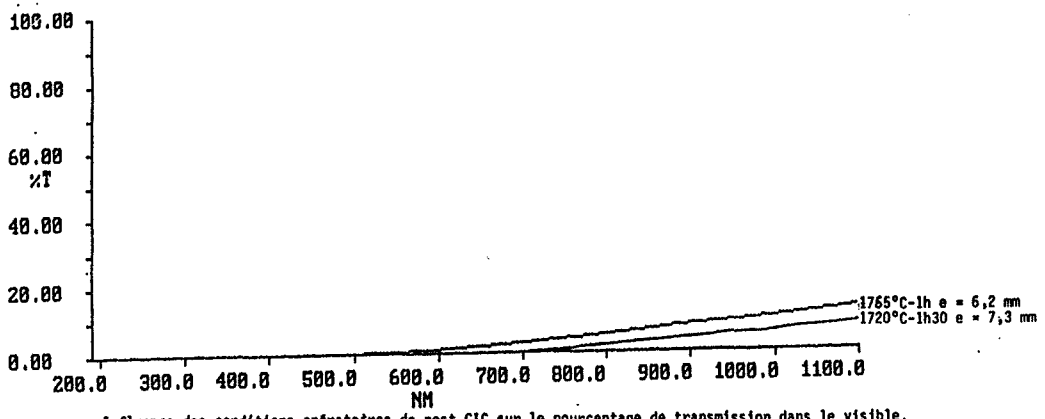
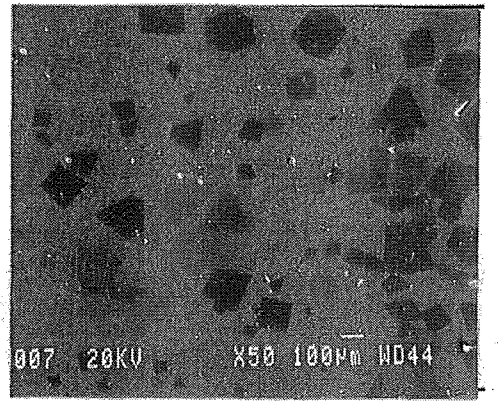


PLANCHE 6 : Influence de la post-CIC pour les échantillons 9MN γ+α recuit à 1750°C

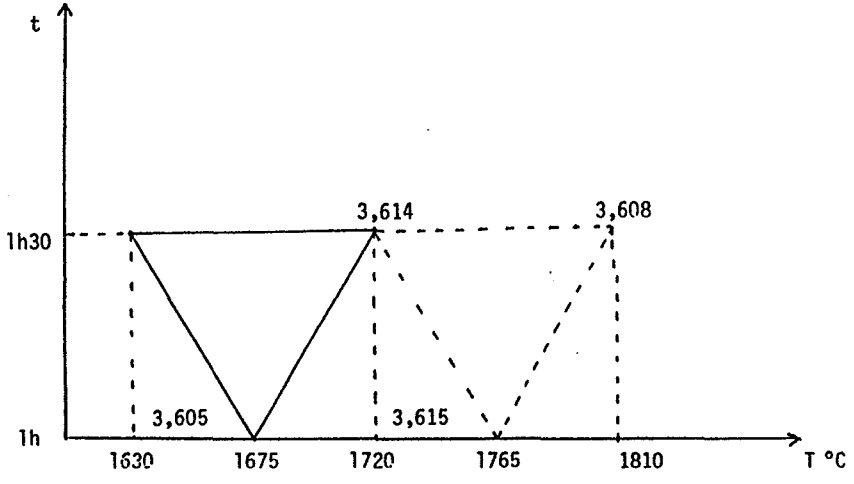


Influence des conditions opératoires de post CIC sur le pourcentage de transmission dans le visible.

Microstructure inhomogène avant CIC ou post-CIC 1675°C,1720°C ,1765°C (la microstructure évolue trés peu)

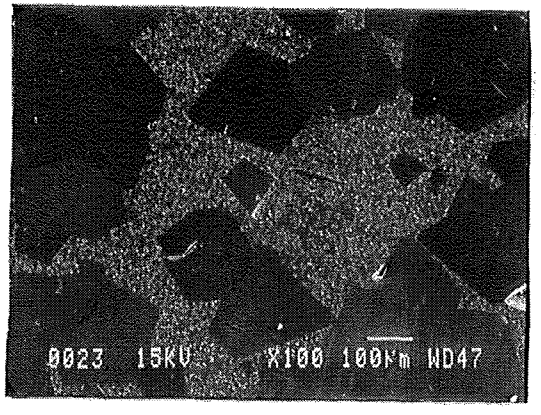


Micro 3-22



Evolution de la masse volumique (g/cm^3) selon les conditions opératoires de post-CIC

post-CIC 1810°C



Micro 3-23

3-1 - Influence de l'homogénéité initiale de la microstructure

3-1-1 - Evolution à partir d'une microstructure homogène

Les échantillons 9MN*α, 9MN*α+γ et 9MNγ+α après un traitement de préfrittage conduit à 1675°C-6h dans un lit de poudre MgO-AlN (cf. figure 3-1) présentent une microstructure de taille moyenne de grains de 2 µm (cf. microstructure ch. III § 6). Sur les plages observées, aucune hétérogénéité (grains de 10 µm ou plus) n'a été notée.

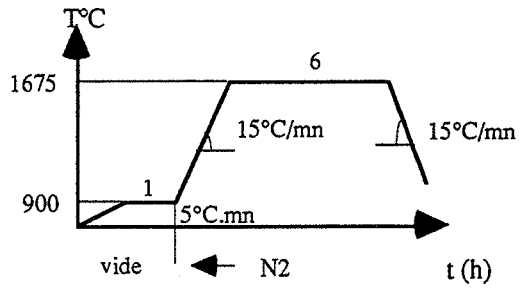


Figure 3-1 : Cycle de pré-frittage des échantillons 9MN*α, 9MN*α+γ et 9MNγ+α

L'échantillon 9SNγ après pré-frittage (conditions reportées dans le paragraphe précédent) présente une microstructure homogène en taille de grains (10-20 µm) avec une forte porosité intergranulaire (micro rappelée sur la planche 4). L'évolution des caractéristiques des échantillons après traitement post CIC est reportée sur les planches 1 à 4 ainsi que sur le tableau 3-1 (évolution de la masse volumique).

Tous les échantillons peuvent être obtenus transparents mis à part 9SNγ qui conserve un caractère opaque ou faiblement translucide. Le meilleur taux de transmission 70 % à 0,7 µm est obtenu pour 9MN*$_\alpha$ suite à une post-compression à 1810°C-1h30.

Entre 1630 et 1765°C (planches 1 à 3), la post CIC permet un léger grossissement homogène de la taille des grains mais celle-ci reste toujours inférieure à 10 µm. En parallèle à ce grossissement, on observe une amélioration des propriétés optiques.

A 1810°C, le grossissement de grains devient notable sauf exception pour 9MN*$_\alpha$ où la majorité des grains reste inférieure à 10 µm. L'échantillon 9MNγ+α (planche 3) qui a une microstructure homogène de taille 50-70 µm a

un taux de transmission limité dans le domaine du visible (0,4-0,7 µm). En effet, l'échantillon présente une coloration verte que nous relions à la présence d'eau (bande de vibration OH en infra-rouge). Pour 9MN*α+γ (microstructure observée après polissage sans attaque!) le grossissement est inhomogène. La microstructure est bimodale (grains de 100 µm et grains de 5-6 µm), le taux de transmission dans le visible n'est pas affecté (50 % à 0,7 µm).

L'échantillon 9SNγ obtenu par post CIC à 1675°C est opaque malgré une microstructure homogène de taille de grains 20-30 µm. La porosité observée sur la microstructure est vraisemblablement responsable de cette opacité. En effet, il a été montré que pour une alumine polycristalline 0,01 volume % de pores de 0,7 µm, répartis dans une microstructure dont la taille moyenne des grains est de 27 µm, opacifie le matériau [54].

Remarque : Il est à noter (planche 4) les résultats surprenants de 9SNγ traités à 1720°C post CIC. Ceci est consécutif à l'existence d'une croûte épaisse dense obtenue après pré-frittage. Cette croûte rend alors inefficace la post CIC (d = 3,485 g/cm^3 chute à 3,439 g/cm^3).

3-1-2 - Evolution à partir d'une microstructure inhomogène

L'échantillon $(9MN\gamma+\alpha)_1$ préfritté selon le cycle figure 3-1 à 1675°C présente une microstructure faiblement inhomogène. On observe quelques gros grains (10 µm) répartis dans une matrice de petits grains (1 µm).

Une inhomogénéité microstructurale peut être induite volontairement dans un échantillon 9MNγ+α traité sous charge à 1675°C puis recuit à 1750°C, (micro 6-13 ch. III §6). La concentration de gros grains (10µm) présents est plus importante que celle observée pour $(9MN\gamma+\alpha)_1$. Les échantillons présentant les meilleures propriétés optiques sont $(9MN\gamma+\alpha)_1$ post CIC 1765°C-1h (planches 5 et 6).

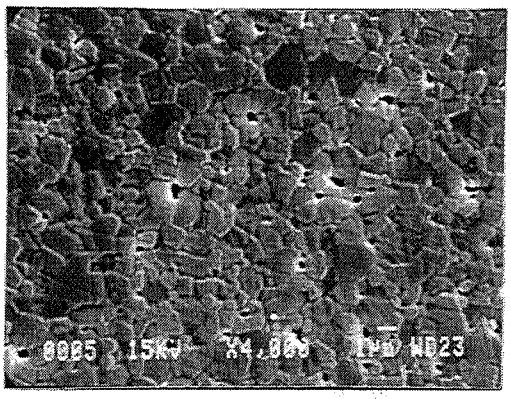
Comme précédemment, nous n'observons pas d'évolution marquée de la microstructure pour les traitements de post CIC 1675, 1720 et 1765°C. La matrice de petits grains ne grossit que légèrement, seule la concentration de gros grains ainsi que leur taille augmente un peu. Les propriétés optiques augmentent en conséquence (ceci est observable pour les échantillons $(9MN\gamma+\alpha)_1$ qui ont la même épaisseur).

PLANCHE 7 : Evolution microstructurale

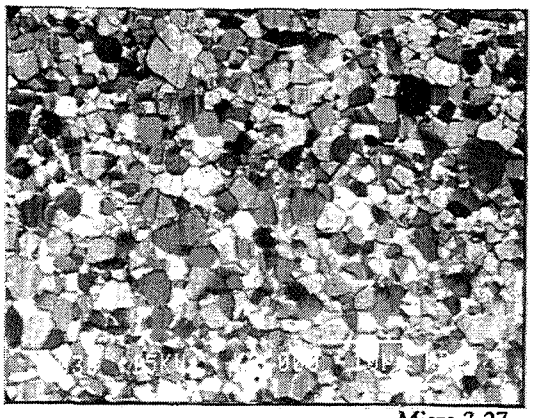
AVANT CIC → POST-CIC 1810°C-1h30

$(9MN\gamma+\alpha)_1$

1625°C-3h
d = 3,58 g/cm3



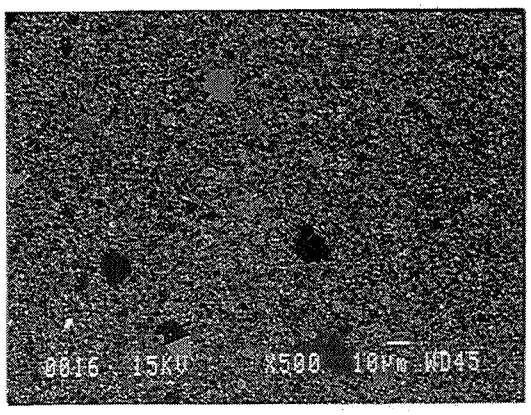
Micro 3-24



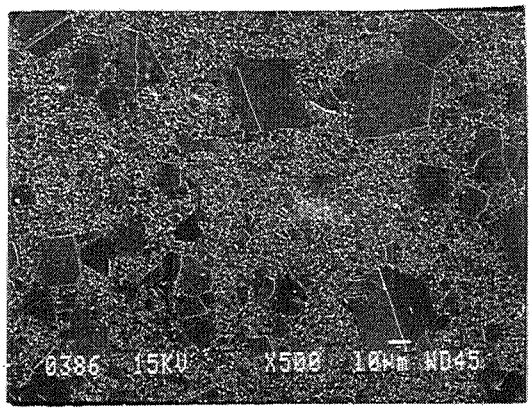
d = 3,639 g/cm3 Micro 3-27

$(9MN\gamma+\alpha)_1$

1625-6h
d = 3,58 g/cm3



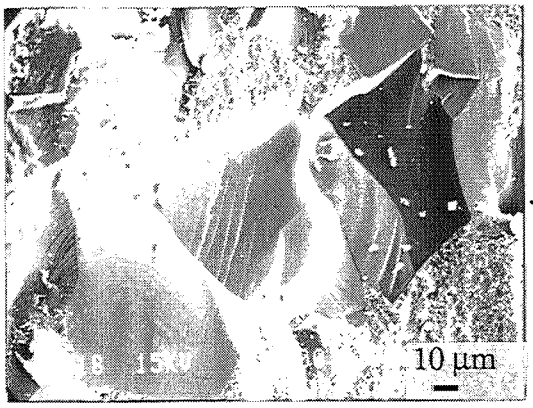
Micro 3-25



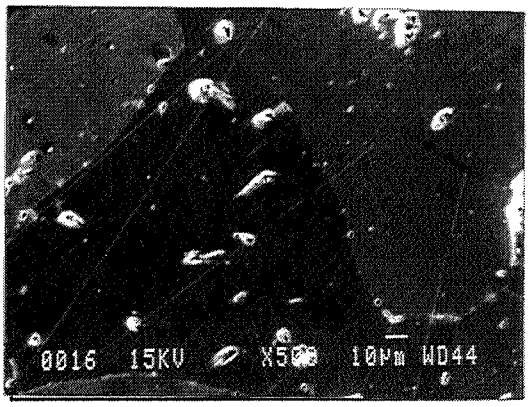
d = 3,628 g/cm3 Micro 3-28

9MNγ+α

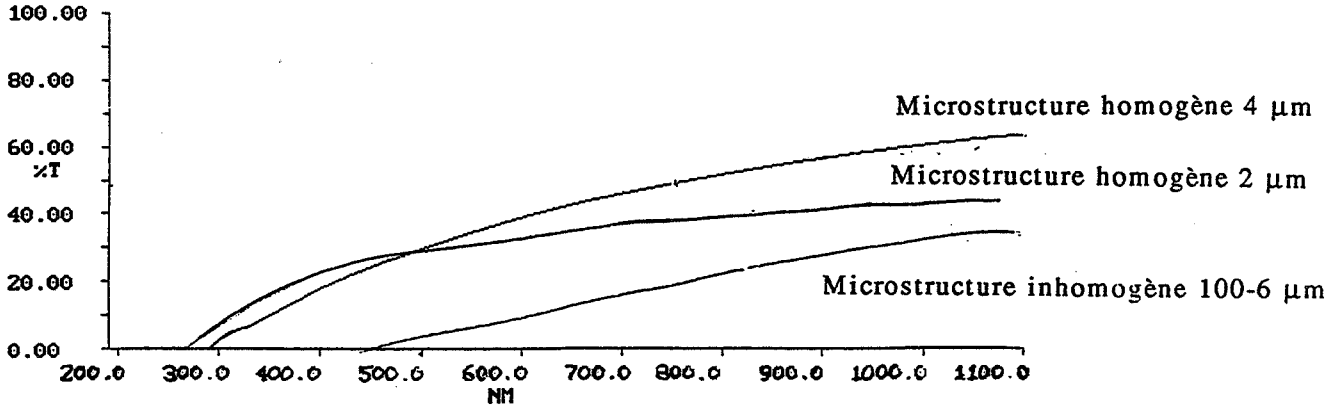
1700°C-6h
d = 3,58 g/cm3



Micro 3-26



d = 3,60 g/cm3 Micro 3-29



Influence de la microstructure sur les courbes de transmission d'échantillons $(9MN\gamma+\alpha)_1$ traités selon différents préfrittages mais avec le même traitement CIC à 1810°C-1h30

A 1810°C, il s'opère un important changement microstructural. La matrice de petits grains (2-3 µm) a largement disparu au profit de très nombreux gros grains (100-200 µm). Les propriétés optiques chutent considérablement (T=15 % à 0,7 µm $(9MN\gamma+\alpha)_l$, $9MN\gamma+\alpha$ est opaque).

3-1-3 - Conclusion

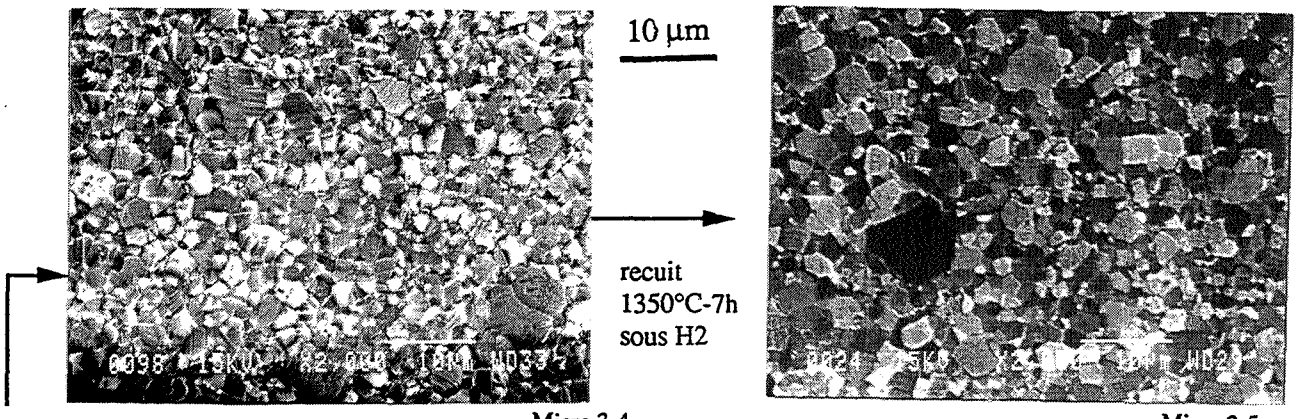
Le traitement de post-compression isostatique à chaud à 1810°C-1h30 est critique quant à l'évolution microstructurale et les propriétés optiques. Son effet est fonction de la microstructure initiale des échantillons traités. Ainsi on observe :

- soit une augmentation de la population de gros grains, si l'échantillon est faiblement inhomogène initialement ; planche 7 - échantillon $9MN(\gamma+\alpha)_l$ 1625°C-6h.
- soit une augmentation quasi régulière de la taille des grains si la microstructure initiale est fine et homogène : planche 7 - échantillon $9MN(\gamma+\alpha)_l$ 1625°C-3h, planche 1 - échantillon $9MN^*_\alpha$ 1675°C-6h, planche 3 - $9MN\gamma+\alpha$ 1675°C-6h.
- soit une augmentation "catastrophique" si la microstructure présente initialement une forte population de gros grains : planche 7 - $9MN\gamma+\alpha$ 1700°C-6h, planche 6 - $9MN\gamma+\alpha$ recuit 1750°C.

Les meilleures propriétés optiques sont observées corrélativement avec une microstructure homogène. Le taux de transmission augmente avec la taille des grains (planche 7 courbes de transmission). Un caractère bimodal de la microstructure est généralement néfaste vis-à-vis de la transparence sauf si l'écart de taille de grains n'est pas trop important : $9MN^*\alpha+\gamma$ à un % T = 50 % à 0,7 µm pour une taille de grain de 100 et 6 µm, $(9MN\gamma+\alpha)_l$ à un %T = 15 % à 0,7 µm pour une taille de grain de 150 et 2 µm.

Afin d'améliorer les propriétés optiques, on cherche à augmenter la taille des grains (tout en conservant une microstructure homogène) de l'échantillon post compressé isostatiquement à chaud. Deux alternatives sont envisageables, soit maîtriser la microstructure du préfritté, soit traiter par recuit l'échantillon post-compressé.

Influence des recuits sans presion



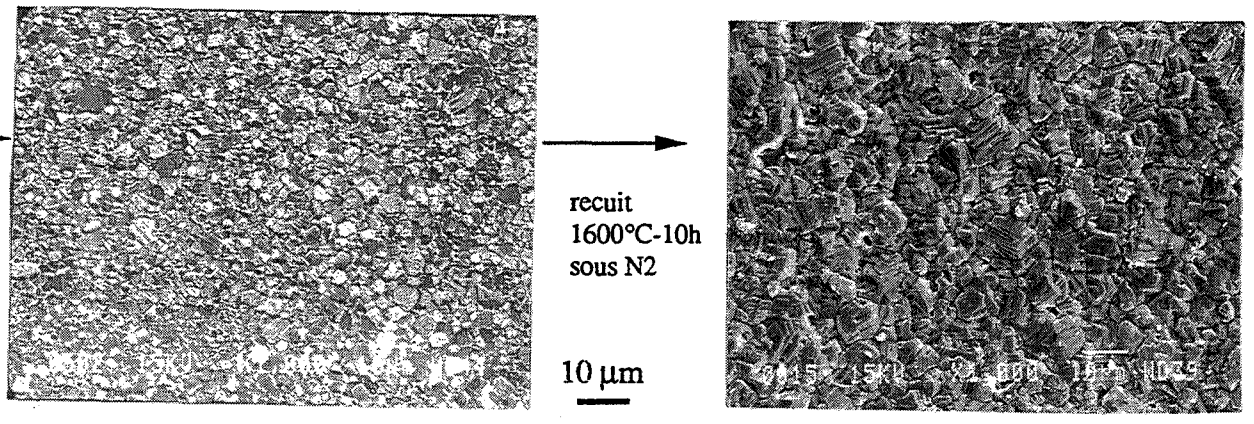
Micro 3-4

d = 3,639 g/cm3

Micro 3-5

9MNγ+α

CIC
1630°C-1h30

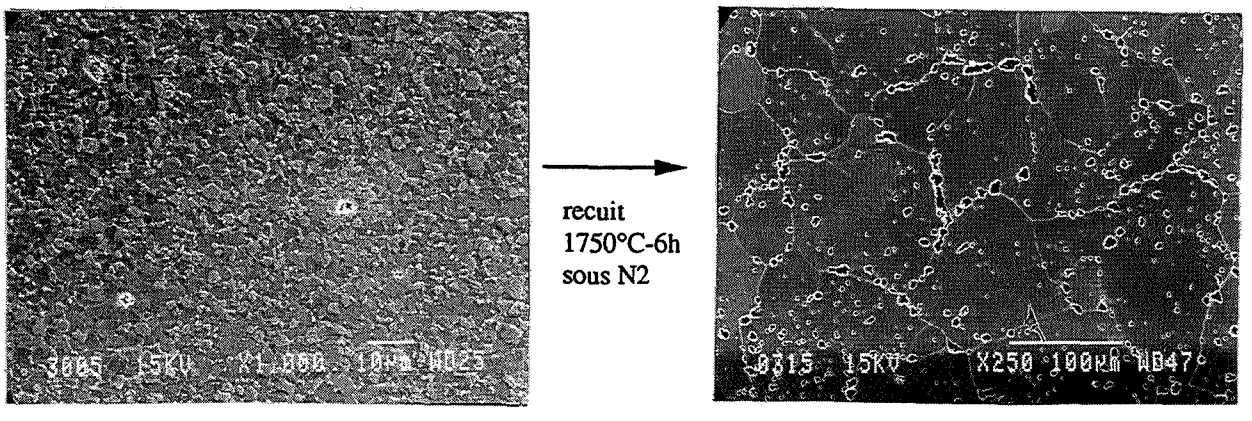


Micro 3-6

Micro 3-7

9MNγ+α

CIC
1675°C-1h



Micro 3-8

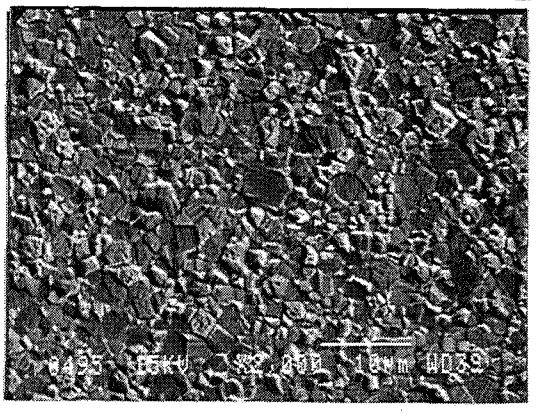
Micro 3-9

3-2 - Influence des recuits

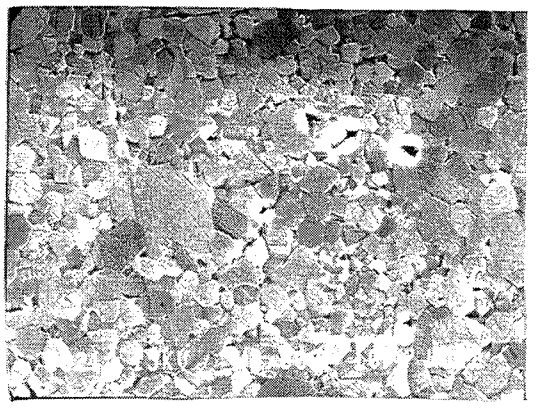
3-2-1 - Recuit sous pression

Suite à un problème technique chez National Forge, certains échantillons ont subi deux cycles CIC. Le premier 0h30 à 1810°C, refroidissement puis 1h à 1810°C à nouveau sous 150 MPa d'azote. Le double cycle détruit l'unité structurale ainsi que la transparence comme l'illustrent les microstructures suivantes (échantillon (9MNγ+α)].

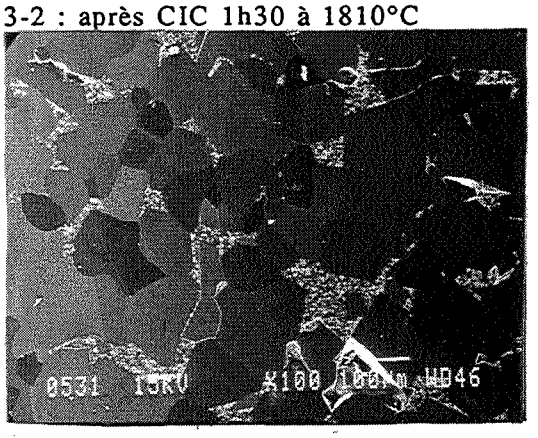
10 µm



Micro 3-1 : avant CIC



Micro 3-2 : après CIC 1h30 à 1810°C



100 µm

Micro 3-3 : après CIC 0h30 puis 1h30 à 1810°C

3-2-2 - Recuit sans pression

A nouveau nous mettons en évidence l'existence d'une température critique au-dessous de laquelle le grossissement de grains de MgAlON reste faible. Le recuit sous azote 10h à 1600°C permet un léger grossissement de

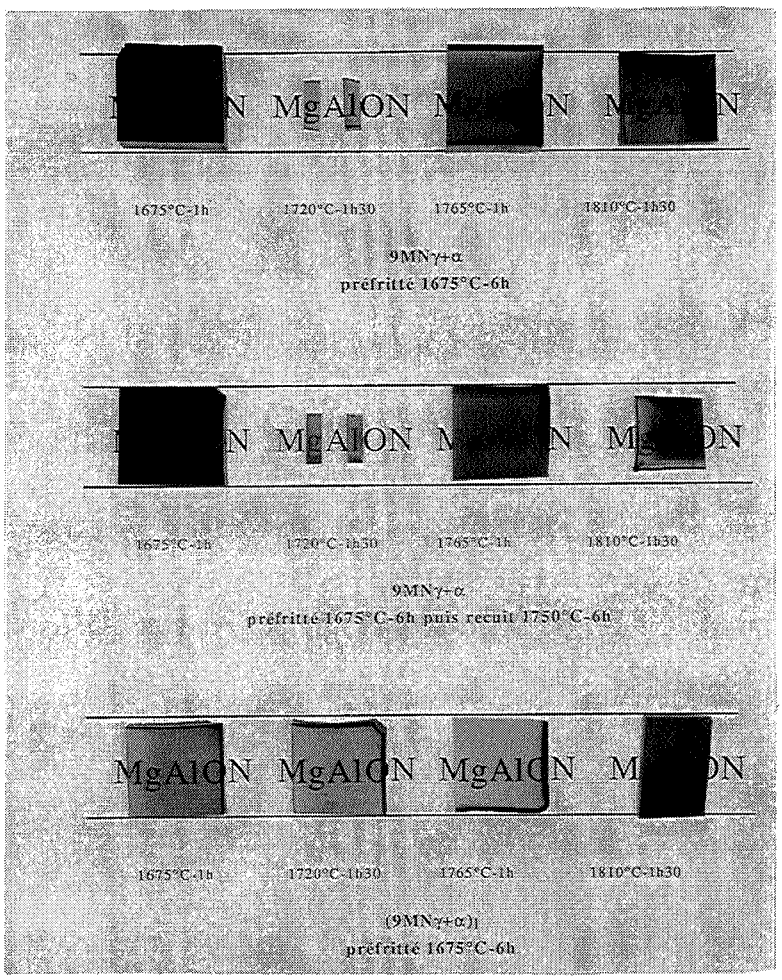


Planche 1 : Influence des conditions opératoires de post-compression isostatique à chaud sur le caractère transparent de divers échantillons.

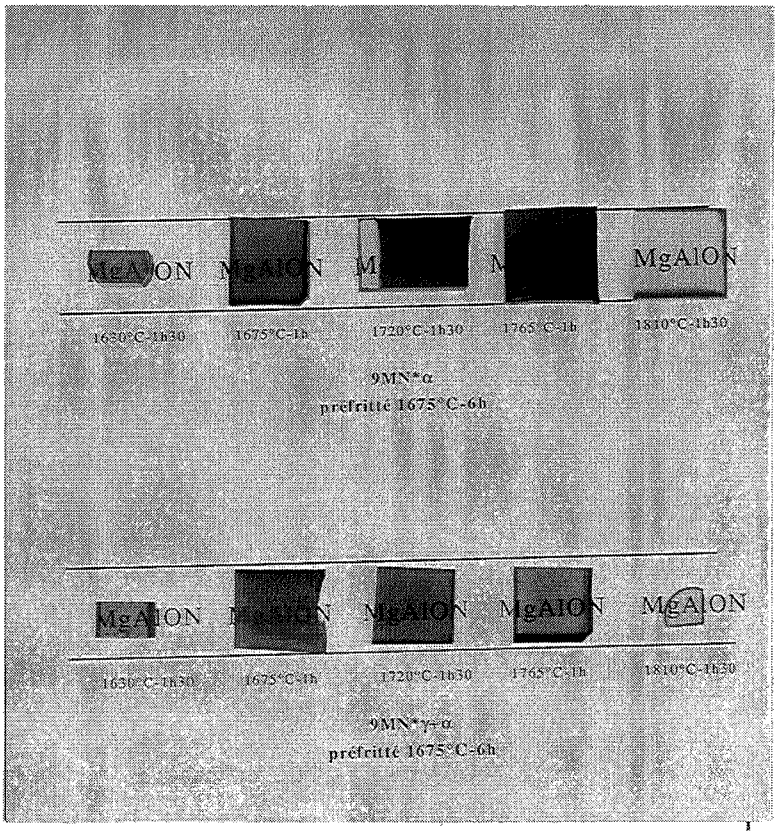


Planche 2 : Influence des conditions opératoires de post-compression isostatique à chaud sur le caractère transparent de divers échantillons.

grains qui se traduit par une transmission meilleure dans l'I.R. (Micro3-7). Par contre, un recuit sous azote de 6h à 1750°C permet un grossissement général des grains mais une forte porosité intra et intergranulaire apparaît (Micro3-9). Un recuit à 1350°C-7h sous hydrogène entraîne une légère augmentation de la taille des grains (Micro 3-5), la transmission dans l'I.R. s'en trouve accrue (Figure 4-4).

3-3 - Conclusion

L'augmentation de la température de post-compression isostatique à chaud permet une amélioration des propriétés optiques (cf, photos montrées en vis à vis) si la microstructure ne présente pas de caractère inhomogène trop marqué.

L'amélioration des propriétés optiques nécessite une taille moyenne des grains légèrement supérieure à celle observée pour 9MN*α CIC 1810°C-1h30 (Ø < 10 µm). Mais, même si un recuit ménagé effectué à 1600°C permet un grossissement des grains, les propriétés optiques ne sont pas améliorées pour autant. La solution réside dans le choix du couple conditions de préfrittage - conditions de CIC, choix à adapter selon les compositions.

4 - INFLUENCE DES DÉFAUTS

La translucidité ou la transparence des échantillons obtenus permet, par une simple observation visuelle, de repérer les principaux types de défauts.

4-1 - Les défauts par pollution chimique

Certains échantillons présentent une coloration verte ou marron plus ou moins marquée. La comparaison entre des spectres en transmission dans l'IR de différents échantillons (cf. Figures 4-1 à 4-4) indique que pour l'échantillon présentant la meilleure transparence 80 % dans la région 4000-1850 cm^{-1} il réside une bande d'absorption vers 3200 cm^{-1} (vibrations N-H) et un épaulement vers 2100 cm^{-1}.

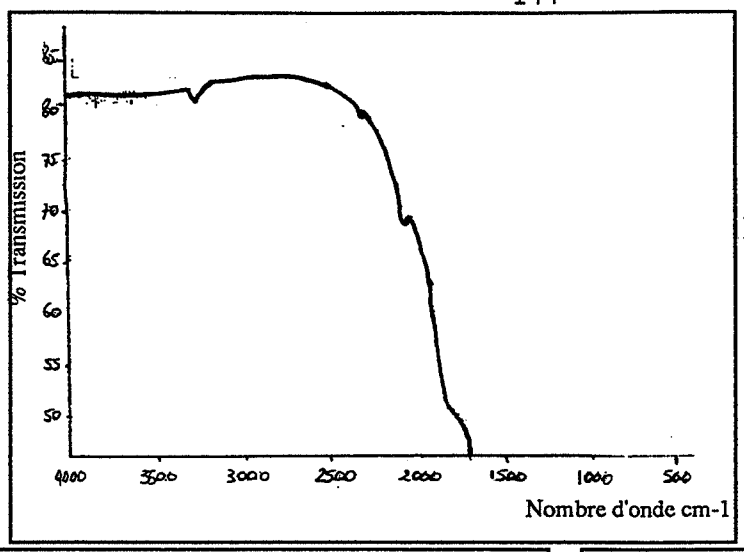


Fig 4-1 : 9MN*α
CIC 1630°C-1h30
e = 9mm

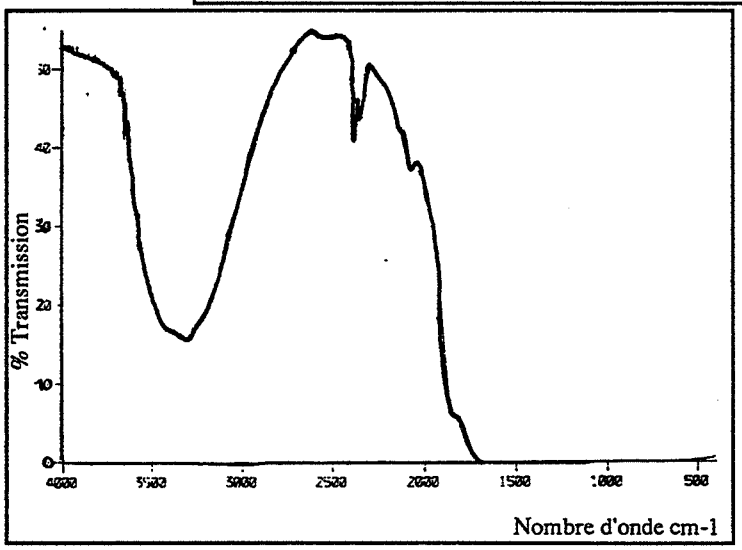


Fig 4-2 : 9MN γ+α
CIC 1810°C-1h30
e = 4mm
coloration verte

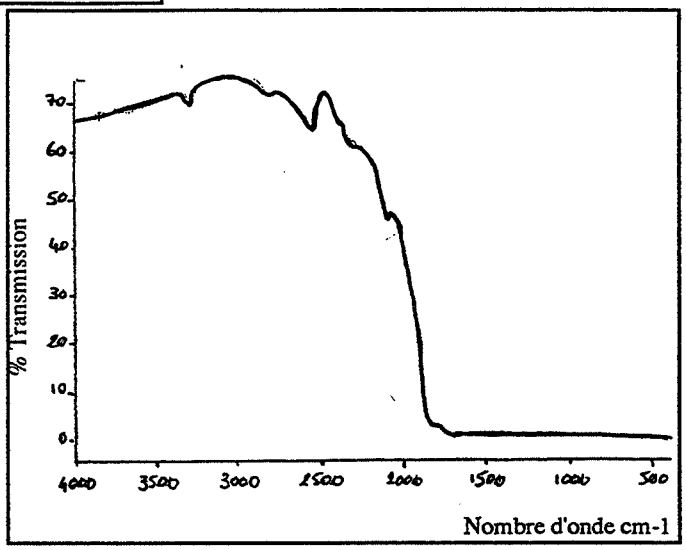


Fig 4-3 : 9MN*α
CIC 1720°C-1h30
e = 6,2mm
coloration marron

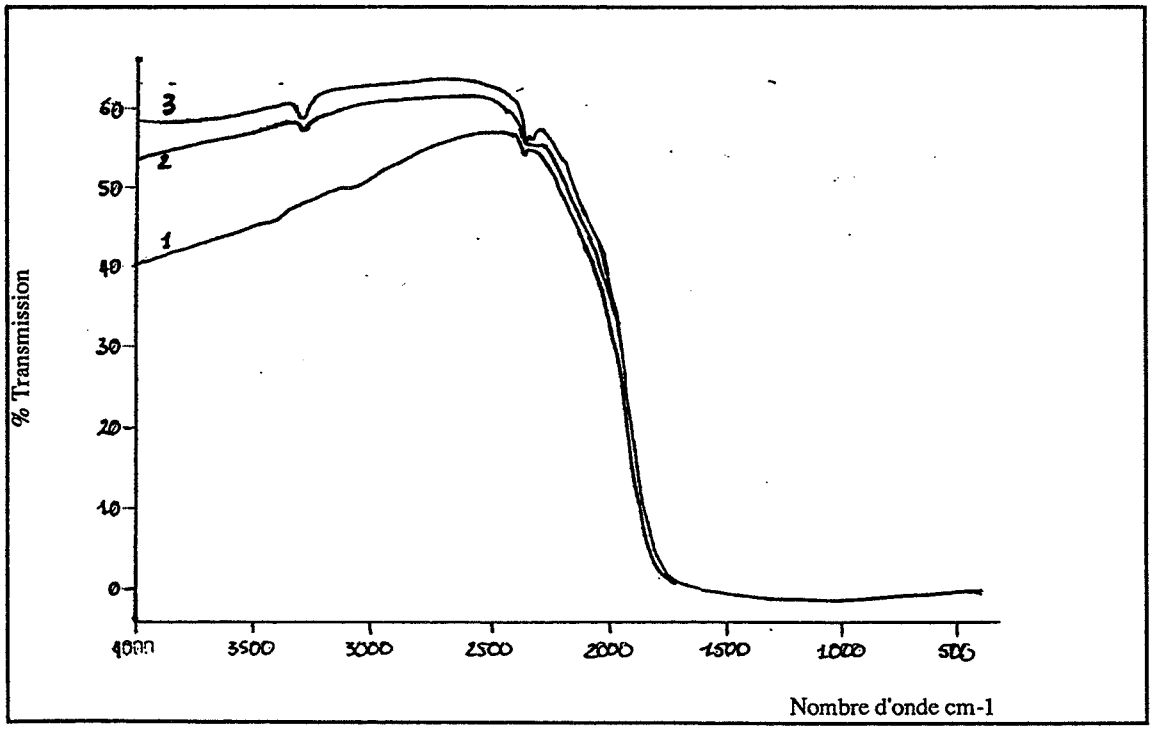


Fig 4-4 :

1 - (9MN γ+α)
3% liants-plastifiants
CIC 1630°C-1h30
e = 3mm

2 -1 retraité 7h sous H2
à 1350°C

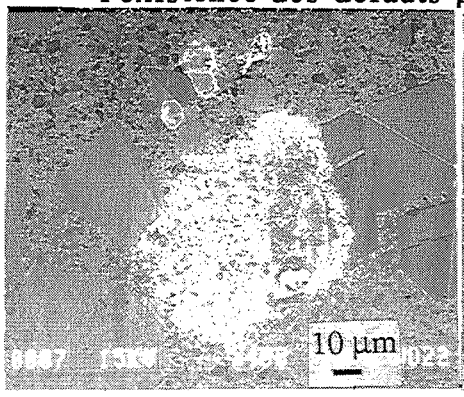
3 - (9MNγ+α)
1,5% liants-plastifiants
CIC1675°C-1h
e = 6mm

Les échantillons de coloration verte (exemple 9MNγ+α CIC 1810°C 1h30) présentent une très forte absorption liée aux réactions des liaisons hydroxyles. Les échantillons 9MNγ+α élaborés avec 3 % de liants-plastifiants sont fortement colorés (brun) et on observe les vibrations des liaisons CH_2, une amélioration du pourcentage de transmission peut s'effectuer en retraitant l'échantillon sous H_2 pendant 7h à 1350°C ou en diminuant les quantités d'espèces carbonées (1,5 pds% au lieu de 3 pds%) et en effectuant un cycle de déliantage lent (cf § 2 figure 2-5).

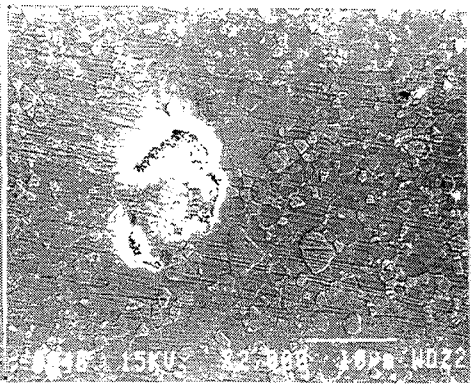
En dernier lieu un échantillon 9MN*α a été obtenu fortement coloré, l'observation du spectre de transmission dans l'IR a révélé la présence de nombreuses bandes d'absorption que nous n'avons pas malheureusement corrélé à des vibrations connues (Figure 4-3). Un traitement préalable à haute température de ce lot de poudre ne permet pas l'élimination de ces espèces polluantes inconnues.

4-2 - Les défauts microstructuraux

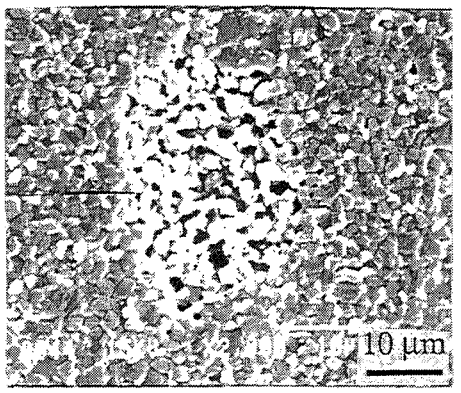
Il a été montré précédemment qu'une forte inhomogénéité microstructurale (grains 20 µm dans une matrice de grains de quelques microns) limite fortement la transparence. Sur les échantillons sont observés ponctuellement des points opaques, une analyse microstructurale a révélé l'existence des défauts présentés ci-dessous.



Micro4-1



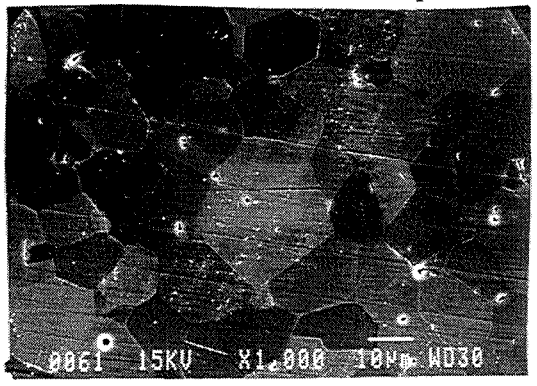
Micro4-2



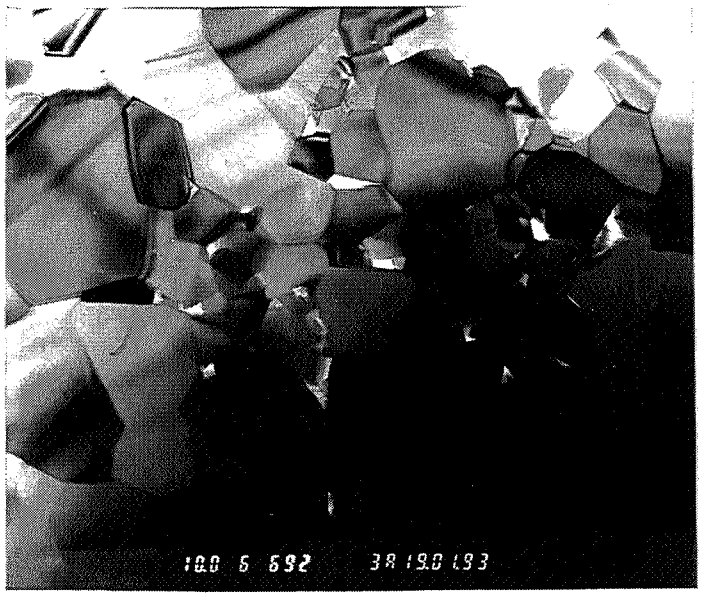
Micro 4-3

Il existe en outre pour certains échantillons une porosité résiduelle.

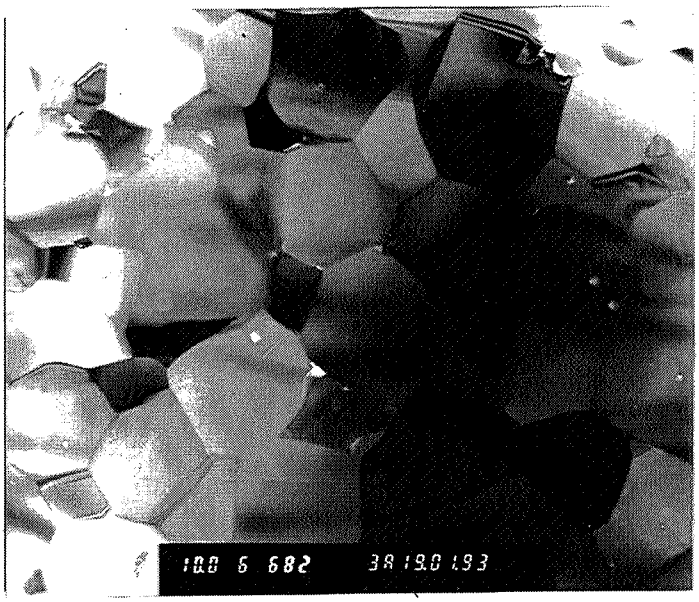
Micro 4-4



Etude de microscopie électronique à transmission

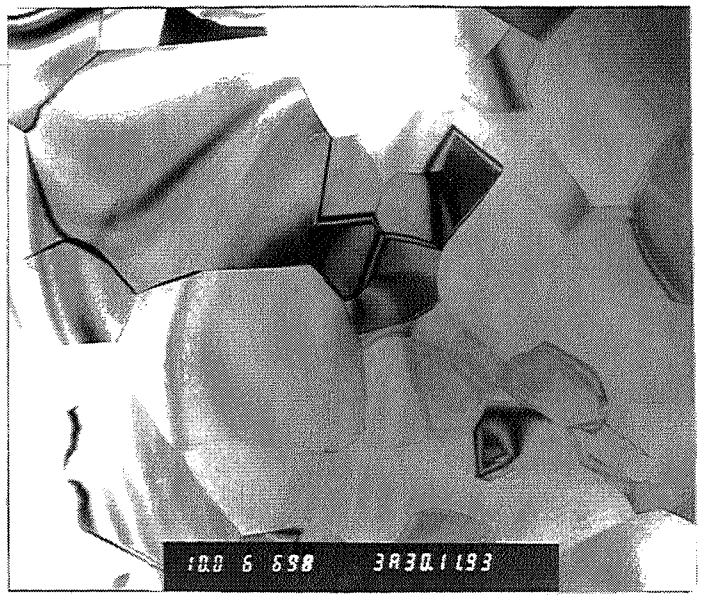


Micro 4-5

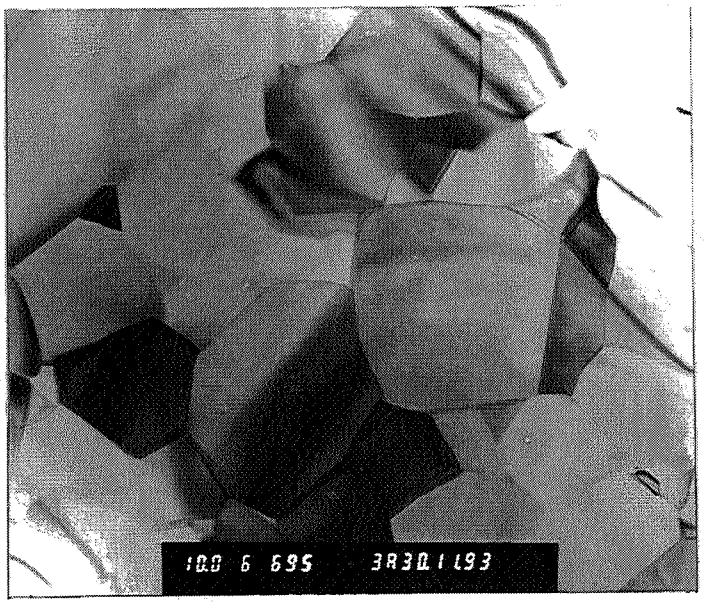


Micro 4-6

Echantillon (9MN $\gamma+\alpha)_1$ fritté sans charge à 1675°C-6h



Micro 4-7



Micro 4-8

Echantillon (9MN$\gamma+\alpha)_1$ fritté sans charge à 1675°C-6h puic post-CIC à 1765°C-1h

Ces défauts proviennent essentiellement d'une mauvaise densification consécutive à l'existence d'agglomérats.

Il est à noter qu'une étude de microscopie électronique à transmission sur deux lames minces d'échantillons $(9MN\gamma+\alpha)_1$ (avant CIC (opaque) et post CIC 1765°C (transparent)) n'a mis en évidence qu'une différence de porosité (Micro 4-5 à 4-8).

4-3 - Influence des défauts sur les propriétés mécaniques

Ces défauts microstructuraux influent sur les propriétés optiques mais également sur les propriétés mécaniques. Des essais de résistance en flexion trois points ont été menés sur des barrettes (26 x 3 x 4 mm^3) de caractéristiques différentes :

- $9MN\gamma+\alpha$ post CIC 1720°C-1h30, microstructure fine et homogène (Micro 4-11)
- $9MN\gamma+\alpha$ préalablement recuit à 1750°C puis post CIC 1720°C-1h30, microstructure inhomogène (Micro 4-10), (mêmes dimensions que précédemment)
- $(9MN\gamma+\alpha)_1$ post CIC 1810°C-1h30, microstructure inhomogène, barrette translucide verte (Micro 4-9 dimensions identiques).

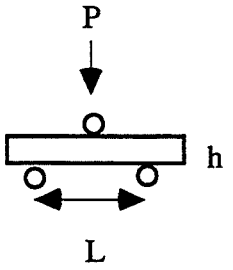
Les essais sont effectués à vitesse de traverse constante (0,1 mm/min) sur une machine "INSTRON N° 0004". La contrainte à la rupture au niveau de la face en tension est calculée avec la formule suivante :

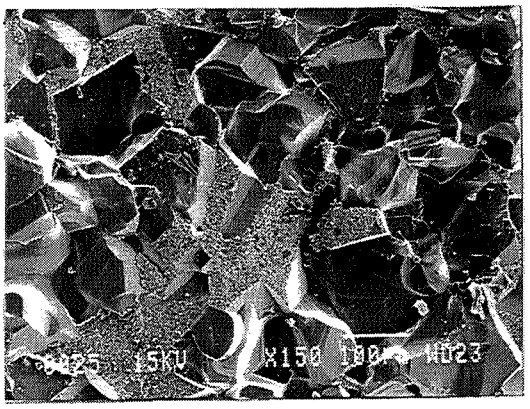
$$\sigma_{RF} = \frac{3PL}{2lh^2}$$

σ_{RF} :contrainte de rupture en flexion (MPa)

P :charge à la rupture (N)

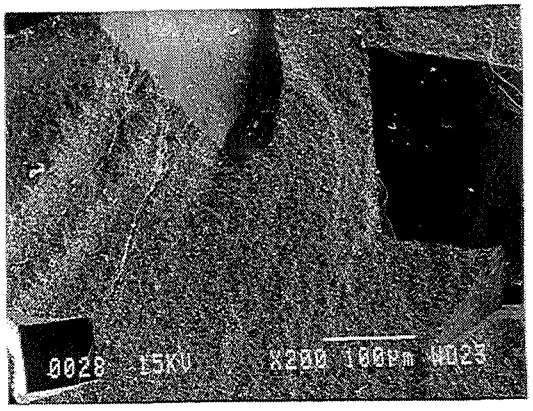
L :distance entre les deux points d'appui inférieur (15 mm)





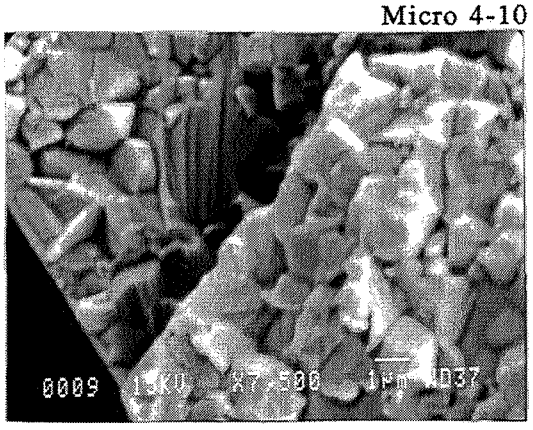
Micro 4-9

$\sigma_f = 50 \pm 8$ MPa



Micro 4-10

$\sigma_f = 150 \pm 60$ MPa



Micro 4-11

$\sigma_f = 300 \pm 20$ MPa

MgAl2O4	AlON
σ_f = 200MPa [50] Ø = 150 µm	σ_f= 200MPa [49] Ø = 200 µm
σ_f = 410 ± 20 MPa [15] Ø = 0,5 µm	σ_f = 450 ± 50 MPa [6] Ø = 25 µm
σ_f = 184 ± 11 MPa [51] Ø = 65 – 4 µm (binodal)	σ_f = 500 ± 51 MPa [6] Ø = 27 µm
	σ_f = 494 ± 72 MPa [6] Ø = 70 µm
	σ_f = 300 ± 35MPa [51] Ø = 145 µm

Tableau 4-1 : Valeurs de résistance à la flexion d'échantillons transparents $MgAl_2O_4$, AlONγ de microstructures différentes (données bibliographiques).

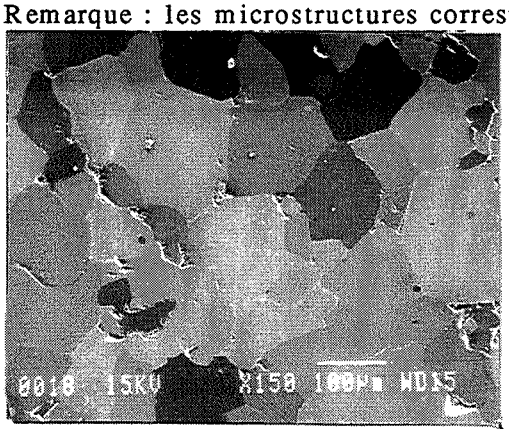
La résistance à la flexion trois points est directement liée à la taille des grains. Ainsi passe-t-on de 50 MPa pour un échantillon présentant un grossissement anormal des grains à 300 MPa pour une microstructure constituée de grains fins et homogènes. Du fait du nombre trop limité d'essais effectués, ces valeurs ne sont qu'indicatives et nous pouvons difficilement comparer ces résultats avec ceux obtenus pour les spinelles transparents AlONγ et $MgAl_2O_4$ de microstructure très différente de nos échantillons (les valeurs de la bibliographie sont reportées dans la tableau 4-1).

5 - LES ÉCHANTILLONS ALON-MGO

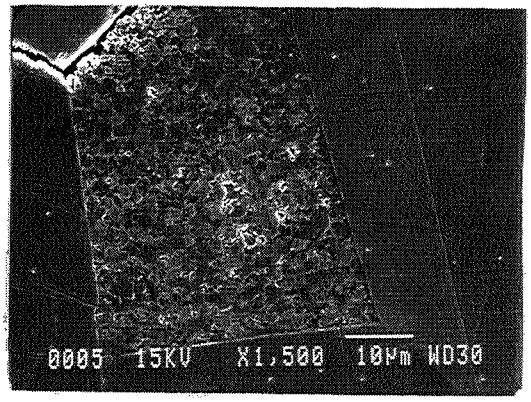
En dépit d'une diversification des microstructures des échantillons préfrittés (cf. ch. III), aucun échantillon n'a malheureusement été obtenu transparent. L'observation microstructurale indique :

- soit une microstructure homogène de gros grains fortement poreux,
- soit une microstructure inhomogène conservant de très nombreux défauts.

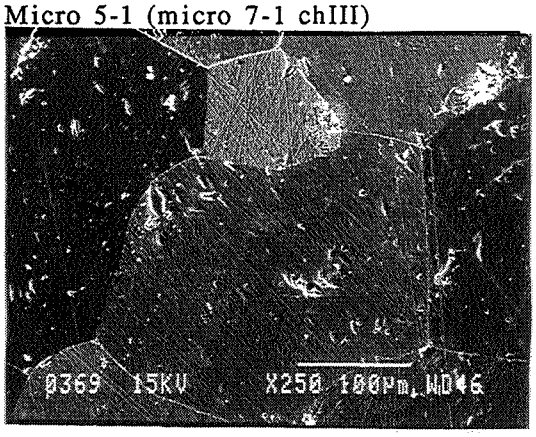
Remarque : les microstructures correspondantes avant CIC sont précisées entre parenthèses



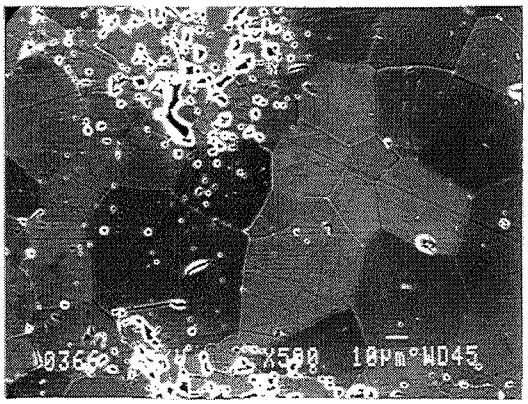
Micro 5-1 (micro 7-1 chIII)



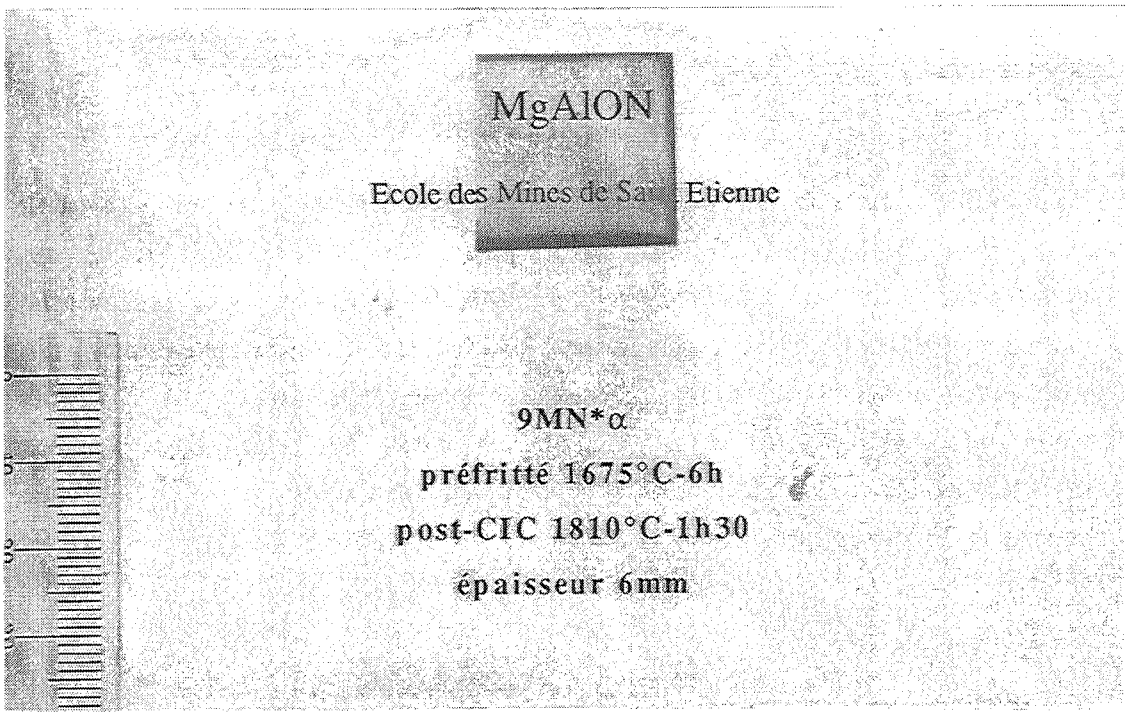
Micro 5-2 (micro 7-3 chIII)



Micro 5-3 (micro 7-4 chIII)



Micro 5-4 (micro 7-2 chIII)



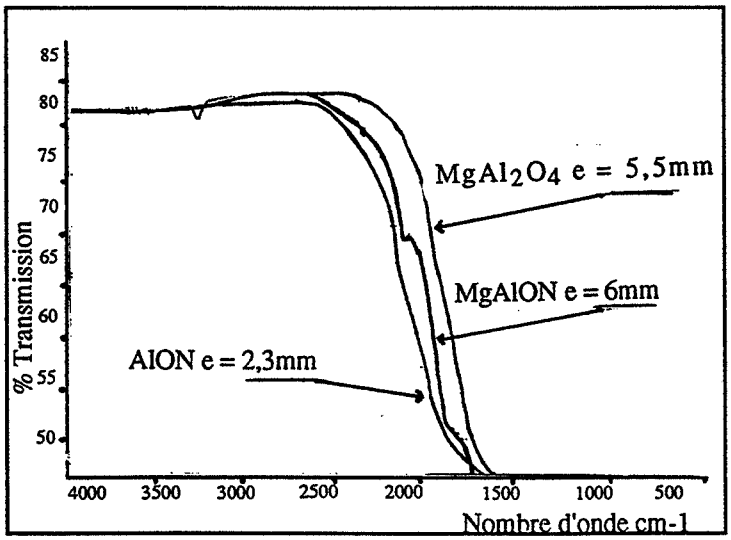


Figure 6-1 : Commparaison des courbes de transmission dans l'infra-rouge des spinelles MgAl2O4 (e =5,5mm)
AlON (e = 2,3mm)
MgAlON (e = 6mm)

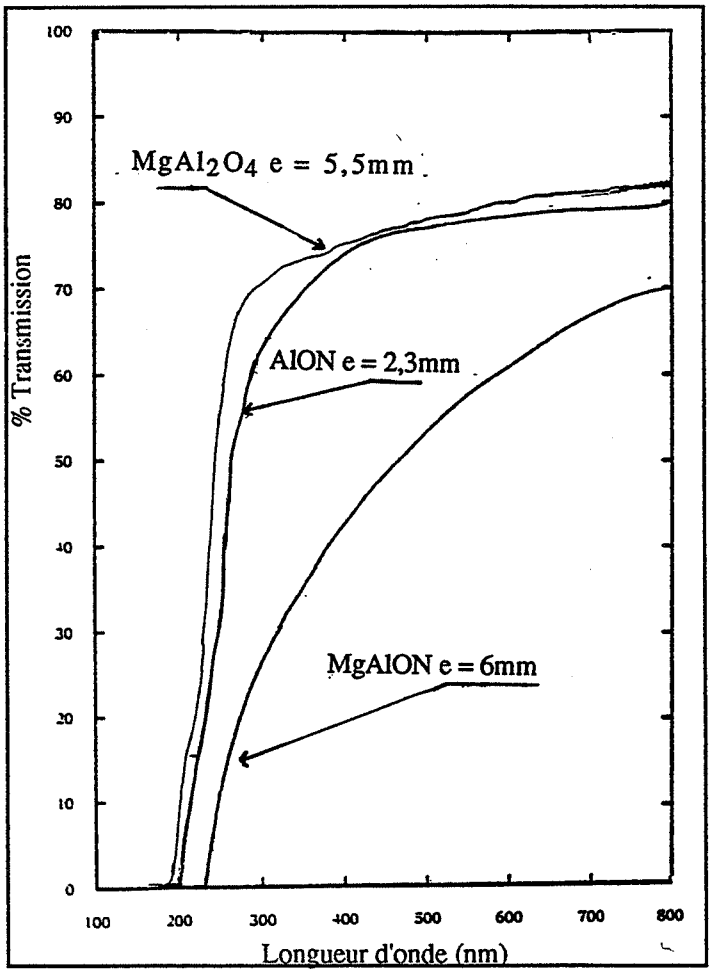


Figure 6-2 : Commparaison des courbes de transmission dans le visible des spinelles MgAl2O4 (e =5,5mm)
AlON (e = 2,3mm)
MgAlON (e = 6mm)

6 - CONCLUSION

Il s'est avéré que des diverses compositions étudiées (mélanges Al_2O_3-AlN-MgO, Al_2O_3-AlN-$MgAl_2O_4$, AlON-MgO), seule l'utilisation d'une composition ne présentant pas initialement de composé spinelle permet l'élaboration d'échantillons MgAlON de 6 mm d'épaisseur transparents pour 60-70 % dans le domaine de longueur d'onde 0,25-7 µm (70 %T à 0,7 µm - 80 %T dans l'infra-rouge).

Les caractéristiques optiques de MgAlON sont intermédiaires entre celles de l'AlONγ et de $MgAl_2O_4$ (cf. figures 6-1 et 6-2). Même si la transmission est inférieure dans le domaine 0,25 - 0,5µm, l'allure de la courbe comme la microstructure toujours très fine (< 7 µm) laisse présumer une amélioration possible.

L'obtention d'échantillons transparents nécessite un suivi drastique de la microstructure avant la post-compression isostatique à chaud. En effet elle préfigure du traitement à appliquer. L'amélioration des propriétés optiques (purification des poudres, augmentation de la taille des grains) corrélée à l'optimisation des propriétés mécaniques doit faire l'objet d'une étude supplémentaire.

Dans les conditions explorées, les échantillons élaborés à partir de $MgAl_2O_4$-AlN-Al_2O_3 ou AlON-MgO ne sont pas transparents. Ceci est lié à l'existence de porosités résiduelles mais l'analyse microstructurale de 9SNγ CIC à 1675°C nous laisse penser que la transparence doit être reliée à des paramètres physiques : désorientation cristallographique, biréfringence due à des contraintes au sein des grains.

CONCLUSION

L'objet de ce travail était de démontrer la faisabilité d'une solution solide contenant les éléments Mg, Al, O, N transparente dans le visible et l'infra-rouge. L'obtention d'un matériau MgAlON dense a nécessité l'approfondissement des connaissances sur le chemin réactionnel d'élaboration d'une part et la maîtrise des paramètres de consolidation d'autre part. Dans ce cadre, l'étude s'est fondée sur une grande diversité des matières premières. Des compositions ont été élaborées en prenant pour source de magnésium : l'oxyde de magnésium ou l'aluminate de magnésium et comme source d'azote : du nitrure d'aluminium ou l'oxynitrure d'aluminium γ.

L'obtention par réaction en phase solide de MgAlON est une réaction d'addition entre une structure spinelle hôte et de l'AlN ou MgO. Cette structure spinelle hôte provient des poudres elles-mêmes ou est formée in situ. Selon nos conditions opératoires, deux voies d'élaboration ont été définies et peuvent se schématiser comme :

Voie 1 $Al_2O_3 + AlN + MgO \longrightarrow Mg_{(1-x)}Al_{2(1+x/3)}O_4 + AlN \longrightarrow MgAlON$

Voie 2 $AlON\gamma + MgO \longrightarrow MgAlON$

La voie 1 est une réaction d'addition pour laquelle nous n'avons pas pu définir si le départ d'espèces gazeuses magnésium et azote observé découle uniquement d'une réaction secondaire (MgO-AlN ou $MgAl_2O_4$-AlN) ou s'il est inéluctable lors de la formation de MgAlON. Actuellement, ce départ de matière est considéré comme parasite dans la mesure où il affaiblit la teneur en azote retenue par la solution solide.

La voie 2 permet de fixer a priori la teneur en azote du spinelle MgAlON si les conditions opératoires ne permettent pas la démixtion de l'AlONγ. Sinon, du nitrure de magnésium se forme par réaction entre AlN et MgO. Lors de la dissolution de MgO dans AlONγ, il apparaît de l'alumine transitoire, ce qui

pose le problème d'une restructuration non immédiate de la maille spinelle hôte en cours de réaction.
Ainsi, pour la voie 1 comme pour la voie 2, la présence de nitrure d'aluminium induit une réaction qui affaiblit la teneur en azote du spinelle recherché. Mais il s'est avéré que comme le domaine critique est de 1100 à 1550°C, il est possible par un cycle opératoire adapté et en utilisant un lit de poudre approprié MgO-AlN de minimiser ces pertes.

Le paramètre de maille de la solution solide MgAlON dépend des concentrations en azote et magnésium, avec une importance marquée pour ce dernier. Il n'est donc pas possible par simple observation du paramètre de maille de définir la composition.

Le chemin réactionnel d'élaboration de MgAlON met en avant la formation d'espèces spinelles de volume équivalent supérieur aux volumes des réactants ($Mg_{(1-x)}Al_{2(1+x/3)}O_4$ intermédiaire et MgAlON). l'obtention d'un échantillon dense nécessite donc un compromis entre les réactions et les mécanismes permettant la consolidation. Lors de l'étude du frittage réactif ne connaissant pas les degrés d'avancement relatifs à la réaction et au frittage, on ne peut dissocier ces phénomènes interactifs et les éclaircir. Mais globalement, on peut distinguer trois domaines de température d'action différente :

- Un domaine où se forme uniquement le spinelle intermédiaire $Mg_{(1-x)}Al_{2(1+x/3)}O_4$ (20°C-1300°C, vitesse de chauffe de 5°C/min).

Ce spinelle précipite à l'interface des grains réactants d'où un éloignement des centres des grains. L'évolution de dimension de l'échantillon (retrait ou dilatation) est alors modulable par le choix des matières premières. En effet, elles fixent les paramètres de configuration qui influencent les cinétiques relatives à la formation et à l'écoulement de cette phase aux joints de grains.

- Un domaine où MgAlON se forme (1300-1550°C, vitesse de chauffe 5°C/min).

De la configuration induite lors de la formation de $Mg_{(1-x)}Al_{2(1+x/3)}O_4$ découle une consolidation plus ou moins aisée du matériau. Les paramètres influant pour la voie 1 dans ce domaine sont essentiellement la teneur en lacune du spinelle $MgAl_2O_4$ et le rôle présumé des pressions partielles de magnésium (formation de Mg_3N_2) sur les mécanismes d'évapo-condensation. Pour la voie 2 la restructuration du réseau hôte avec apparition d'alumine est vraisemblablement une étape limitante vis-à-vis du frittage réactif.

- Un domaine de densification de MgAlON (supérieur à 1550°C)

Tous les paramètres intervenant auparavant : départ de matière, configuration des grains déterminent une stoechiométrie et une homogénéité chimique particulière dont découlera l'évolution microstructurale.

Ainsi, pour chaque lot de matières premières, un chemin optimum a été défini pour conduire à un matériau dense. Outre les paramètres temps et température, la vitesse de chauffe, l'existence d'un palier intermédiaire et la température de dégazage se sont révélés être importants lors de l'évolution microstructurale dans la mesure où ils déterminent la stoechiométrie et l'atmosphère de frittage (pression partielle de magnésium).

Une étude de post-compression isostatique à chaud a permis d'augmenter considérablement les propriétés optiques des échantillons frittés sans charge (80%T dans l'infra-rouge). De plus, au vu de la microstructure fine (< 7 µm) le caractère transparent est un résultat perfectible en ajustant le couple microstructure après frittage sans charge - température de post-compression isostatique à chaud.

Cependant, des échantillons sans porosité et présentant une faible inhomogénéité de grains (50 à 100 µm) sont opaques. Nous pensons qu'il faudrait se pencher sur des paramètres que nous n'avons pas encore évoqués tels que la désorientation relative des grains et l'existence de contraintes résiduelles pour expliquer ces résultats surprenants.

Lors de cette étude, nous avons donc mis à jour les mécanismes globaux de réaction et de densification et ainsi apporté des solutions relatives à la réalisation de pièces massives (20x20x6 mm3) transparentes dans le visible et l'infra-rouge. Mais la complexité des phénomènes n'a pas permis de remonter aux mécanismes élémentaires qui régissent la cinétique de transformation des phases. Toutefois, il s'avère qu'il existe une convergence d'informations vers un élément clé : le magnésium. Son rôle est primordial tant sur la réactivité que sur l'évolution microstructurale de la solution solide MgAlON recherchée.

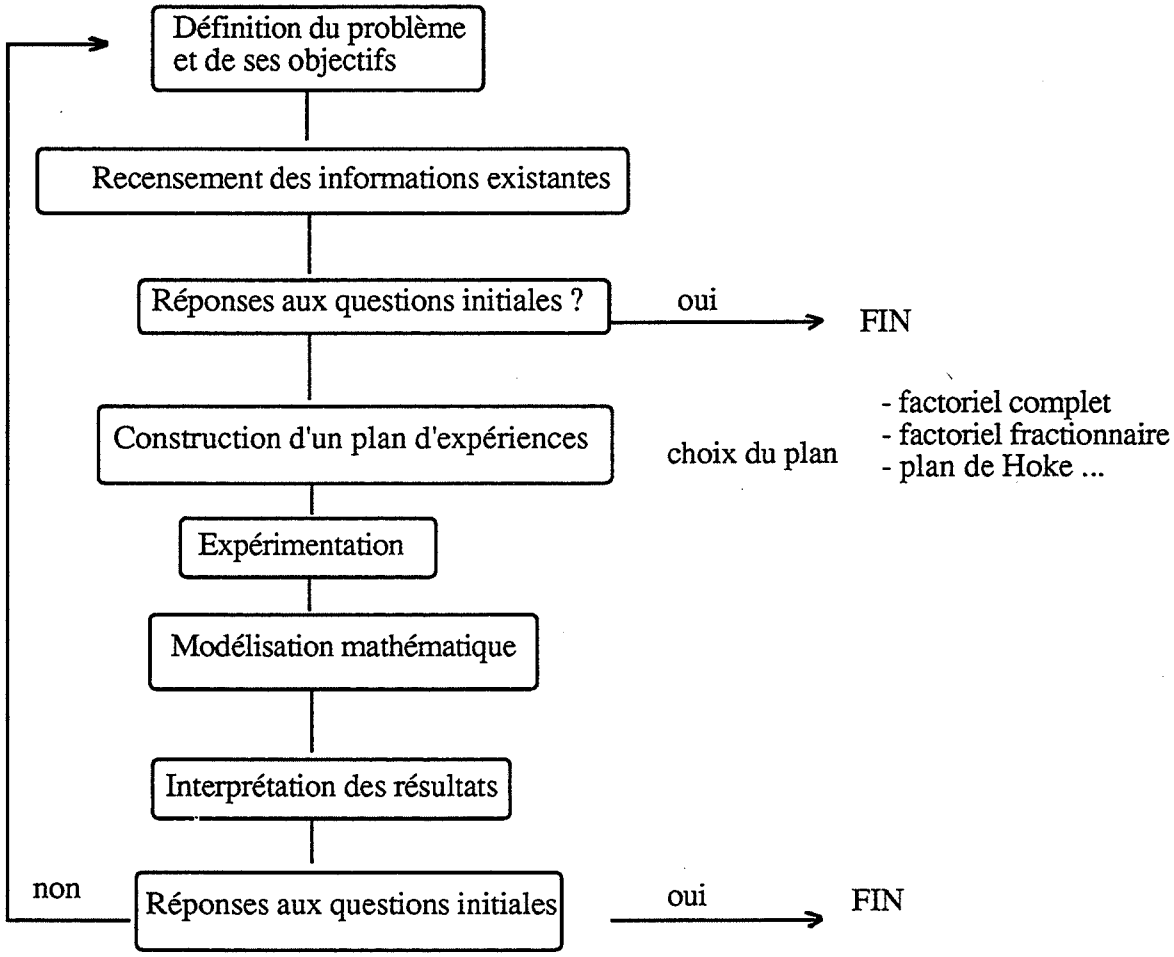
ANNEXE A : COMPARAISON DES PROPRIETES DE ALON, AL2O3, ALN ET MGAL2O4
(Cf Thèse de R. WILLEMS [6])

Property (unit)	Al_2O_3	AlN	$MgAl_2O_4$	Alon
Mechanical:				
ΔT_c (K)	200	250		175
K_{Ic} (MPa · m$^{1/2}$)	4-5	2.7	2	2.4
E (GPa)	396	315	258	330
E ⊥ (GPa)		342		
E ∥ (GPa)		324		
∂E/∂P (-)	4.8			2.9
∂E/∂T (GPa · K^{-1})	-1.23e-4			-2.8e-2
K (GPa)	251		198	210
∂K/∂P (-)	3.97		4.6	4.4
∂K/∂T (GPa · K^{-1})	-0.87e-4		-1.5e-4	-1.7e-2
G (GPa)	162	126	104	134
∂G/∂P (-)	1.75		0.5	0.9
∂G/∂T (GPa · K^{-1})	-1.63e-4		-0.9e-4	-1.2e-2
H_v (GPa)	19.5(2N)	12 (1N)	16(2N)	19(2N)
ν (-)	0.235	0.245	0.26	0.253
C_{11} (GPa)	495		280	380
C_{33} (GPa)	497		--	126
C_{44} (GPa)	146		154	
C_{12} (GPa)	160		154	
C_{13} (GPa)	115		--	
C_{14} (GPa)	-23		--	
σ_f (MPa)	450 (2μm)	340 (1μm)	172	300
"	280 (25μm)	310 (2μm)		
"	200 (100μm)	370 (30μm)		
Optical:				
n (-, λ=0.5 μm)	1.77	2.2	1.72	1.79
$I/I_{0,total}$ max (%)	90	80	80	86
$I/I_{0,line}$ max (%)		42	80	86
IR cut-off (μm)	7		6.2	5.2
UV cut-off (μm)	0.2		0.26	0.24

Property (unit)	Al_2O_3	AlN	$MgAl_2O_4$	Alon
General:				
a (nm)	0.4758	0.31114	0.80834	0.74
c (nm)	1.2991	0.49792	--	--
ρ (g cm^{-3})	3.98	3.26	3.58	3.7
u_{spinel} (-)	--	--	0.392	0.382
"			0.387	
$E_{lattice}$ (eV)	-160.4			
$E_{atomisation}$ (J mol^{-1})		263.3		
Thermal:				
α (K^{-1}, 20 °C)	5.4e-6	2.5e-6	7.0e-6	5.8e-6
α (K^{-1}, 600 °C)	7.9e-6	4.8e-6	8.4e-6	7.8e-6
α (K^{-1}, 1000 °C)	9.1e-6	6.0e-6	9.8e-6	
α (K^{-1}, 20-1000 °C)	8.3e-6			7.4e-6
λ ($Wm^{-1}K^{-1}$, 20 °C)	30	200	14.9	11
λ ($Wm^{-1}K^{-1}$, 600°C)	10		8	6.2
a (m^2 s^{-1}, 300 °C)	3.7e-6			4.3e-6
a (m^2 s^{-1}, 400 °C)	3.0e-6			2.7e-6
c (J $kg^{-1}K^{-1}$)	880	734	837	707
Magnetical:				
χ (g^{-1})	-0.35e-6		0.62e-6	-0.34e-6
Electrical:				
ε^0 (-)		8.8	7.77	8.5
ε^0_{33} (-)	11.54	9.14	--	--
ε^0_{11} (-)	9.34	8.50	--	--
ε^∞ (-)	3.1	4.7	8.63	9.28
ε^∞_{33} (-)		4.84	--	--
ε^∞_{11} (-)		4.68	--	--
tan(δ) (-)	<1e-4	3e-4	2e-4	2e-4
ΔE_g (eV)	8.8	6.28		6.2
"	7.2 (γ-Al_2O_3)	5.8		

ANNEXE B : MÉTHODOLOGIE DE LA RECHERCHE EXPÉRIMENTALE

La méthodologie de la recherche expérimentale est un outil permettant à l'expérimentateur un gain de temps d'énergie et de coût en optimisant sa stratégie expérimentale. Elle repose sur la définition exacte du but à atteindre et peut s'articuler de la façon suivante :



La méthodologie expérimentale s'articule donc autour du choix d'un plan d'expérience. Durant notre travail nous avons choisi deux plans : soit une matrice factorielle fractionnaire (ch. III Frittage-Réactif), soit la méthode du simplex pour la recherche d'un optimal (ch. IV Transparence).

Matrice factorielle fractionnaire

L'ensemble des expériences est représenté sous forme matricielle, les lignes correspondent aux expériences à effectuer et les colonnes aux facteurs. Pour rendre complètement compte du phénomène étudié il serait nécessaire de faire une matrice complète, c'est-à-dire 2^k avec k le nombre de facteurs. Cela représente beaucoup de manipulations, aussi préfère-t-on utiliser une matrice factorielle fractionnaire. Mais dans ce cas, il faut savoir que la réponse relative à un facteur ne sera pas pure, elle sera entachée d'erreurs dues aux interactions entre les facteurs.

Soit - k le nombre de facteurs

Soit - I le nombre de générateurs indépendants

Le nombre d'expériences à effectuer sera :

$$N = 2^{k-I}$$

Dans notre cas, 7 facteurs (paramètres de frittage) sont déterminés, 3 sont principaux et 4 sont considérés comme indépendants, on aura donc $2^{7-4} = 8$ expériences. La matrice se construit alors :

nombre d'expériences	FACTEURS PRINCIPAUX			INTERACTIONS				RÉPONSES	
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	R	%Po
1	-	-	-	+	+	+	-	R1	P1
2	+	-	-	-	-	+	+	R2	P2
3	-	+	-	-	+	-	+	R3	P3
4	+	+	-	+	-	-	-	R4	P4
5	-	-	+	+	-	-	+	R5	P5
6	+	-	+	-	-	-	-	R6	P6
7	-	+	+	-	+	+	-	R7	P7
8	+	+	+	+	+	+	+	R8	P8

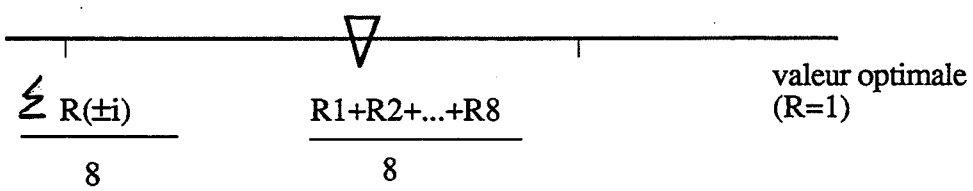
La colonne i des facteurs principaux est une alternance de 2^{i-1} fois (-1) et 2^{i-1} fois (+1) ; i variant de 1 à k. Les signes - et + sont à assimiler à une valeur basse et une valeur haute que prend le facteur. Les choix de ces valeurs

doivent être motivés par la nécessité de définir un domaine le plus ciblé possible. Un logiciel (NEMROD) permet de calculer ces matrices. Pour chaque expérience les réponses étudiées sont les mesures R et %Po, leurs valeurs sont dénommées pour chacune des expériences : R1 à R8 et P1 à P8. **L'effet d'un facteur est donné par la somme des i réponses pondérées par les signes figurant dans la colonne (±i) de l'effet recherché soit $\sum_{1}^{8}(\pm i)\times R_i$ divisée par le nombre d'expériences.** Par exemple l'effet du facteur A sur R est :

$$\frac{(-R1+R2-R3+R4-R5+R6-R7+R8)}{8}$$

L'analyse des effets est obtenue en reportant les effets des facteurs sur une échelle linéaire où se trouve indiquée la valeur moyenne $\overline{R}=\sum_{1}^{8}\frac{R_i}{8}$

Pour le facteur R :



Le poids du facteur correspond alors à :

- quand le facteur passe de la valeur basse (-) à la valeur haute (+) son poids est donné par la valeur moyenne $\overline{R}$ qui augmente de :

$$\overline{R}-\frac{\sum_{1}^{8}(\pm i)\times R_i}{8}$$

Par exemple figure 4-3 chIII, le poids de L_5 pour la réactivité de la composition 9MNγ indique que lorsque L_5 passe de la valeur 2°C/mn à 15°C/mn on observe une amélioration de R de 0,9425 à 0,953. Il faut donc fixer L_5 à sa valeur haute (car on s'approche de R=1)

Le poids n'a de signification que si sa valeur excède l'erreur sur la mesure. De plus, sa valeur est la résultante d'une moyenne (on somme 8 valeurs), il faut donc moduler la lecture du graphique par l'observation des interactions

possibles entre les facteurs. Ces interactions se représentent par les diagrammes suivants : par exemple pour l'interaction AB il faut reporter la moyenne des expériences pour :

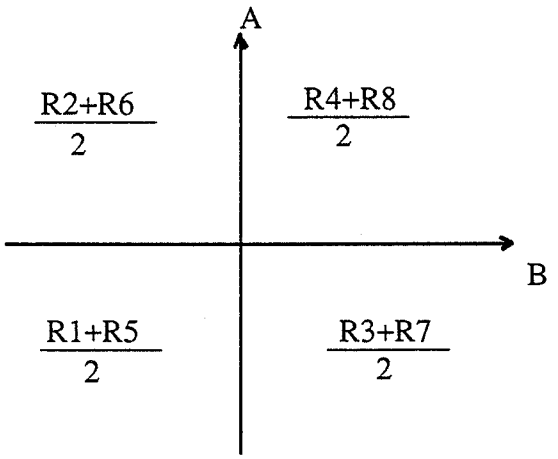
A(+) et B (+) soit $\frac{R4+R8}{2}$

A (+) et B (-)

A (-) et B (-)

A (-) et B (+)

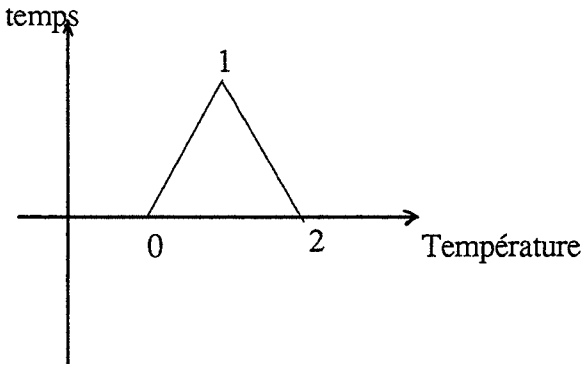
d'où :



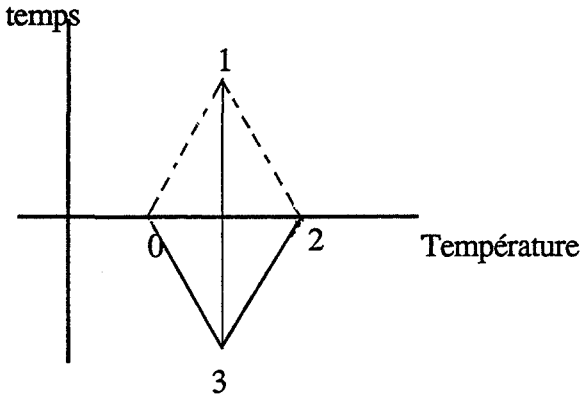
Il y aura interaction entre les facteurs si, par exemple le sens de variation pour A n'est pas le même pour les valeurs hautes (+) et basses (-) de B ou vice versa.

Méthode du simplex

La méthode utilise un polyèdre à k + 1 sommets, k étant le nombre de facteurs. Dans notre cas, les deux facteurs sont : le temps et la température de post compression isostatique à chaud (chap. IV). On a donc :



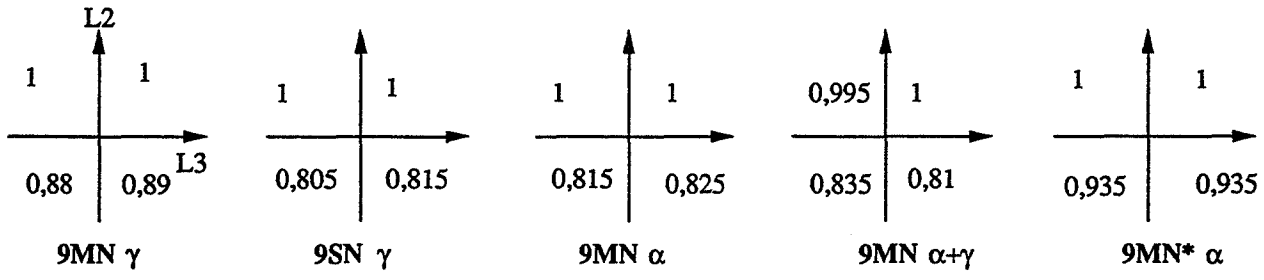
Trois expériences 0, 1, 2 sont menées selon les valeurs choisies arbitrairement. On observe les résultats (par exemple taux de transmission), l'expérience conduisant au plus mauvais résultat est abandonnée au profit de l'expérience symétrique par rapport au côté opposé et ainsi de suite jusqu'à ce que le point optimum soit cerné. Exemple de 1 conduisant au plus mauvais résultat, l'expérience 3 se définit de la façon suivante :



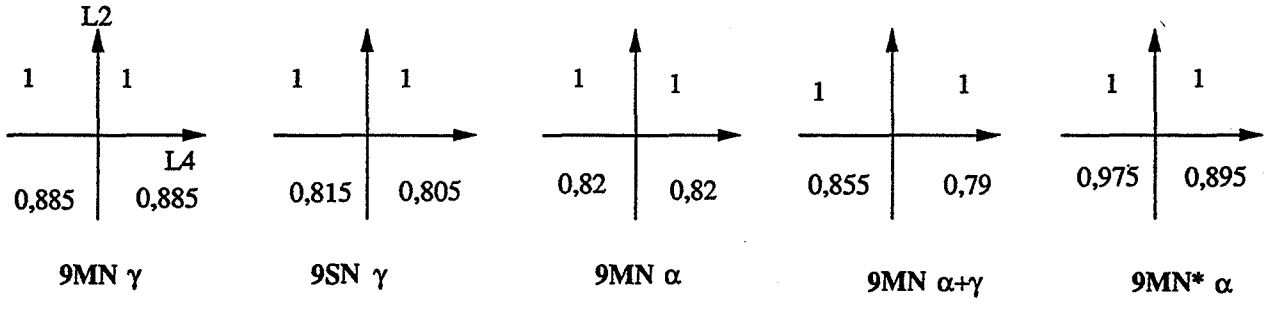
Puis les résultats des expériences 0, 2, 3 sont comparés et ainsi de suite.

ANNEXE C : CALCUL DES INTÉRACTIONS

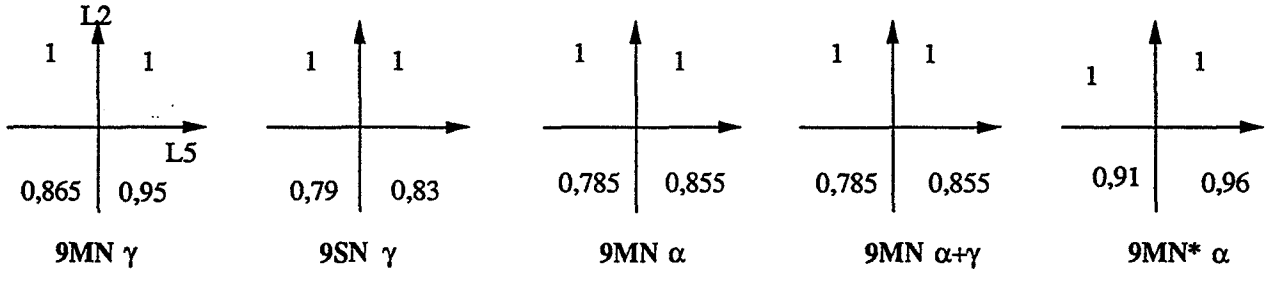
Détermination des intéractions entre différents facteurs sur le résultat R (réactivité).



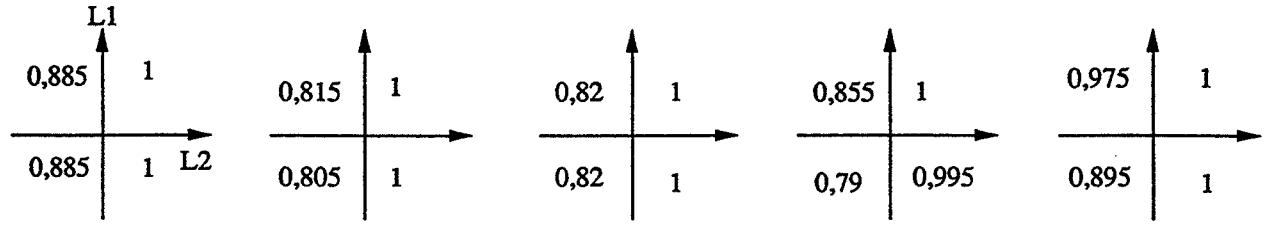
REACTIVITE Intéractions L2-L3



REACTIVITE Intéractions L2-L4

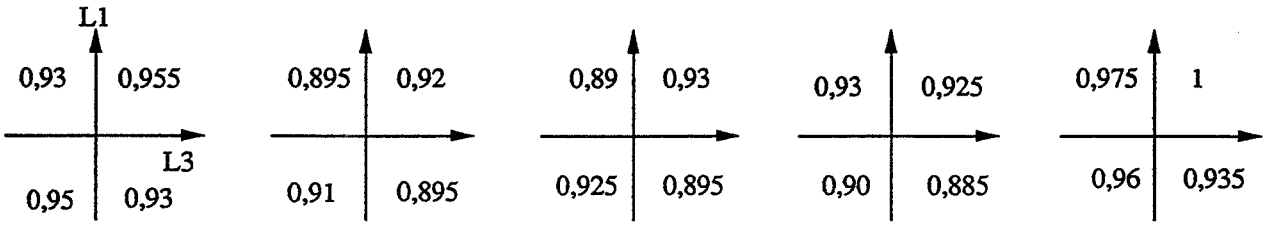


REACTIVITE Intéractions L2-L5



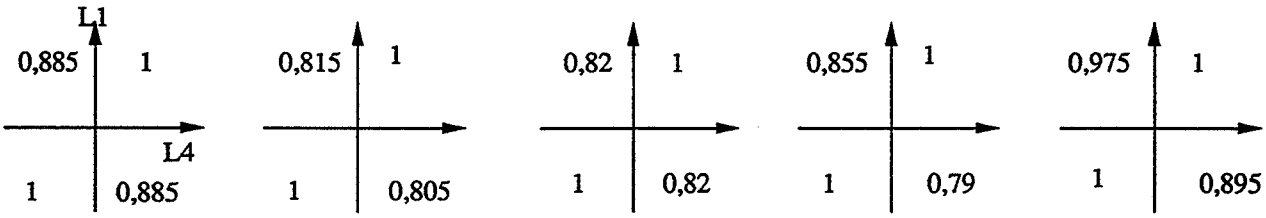
9MN γ 9SN γ 9MN α 9MN α+γ 9MN* α

REACTIVITE Intéractions L1-L2



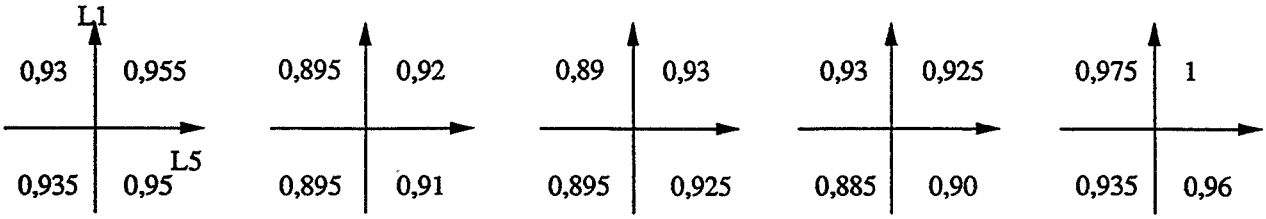
9MN γ 9SN γ 9MN α 9MN α+γ 9MN* α

REACTIVITE Intéractions L1-L3



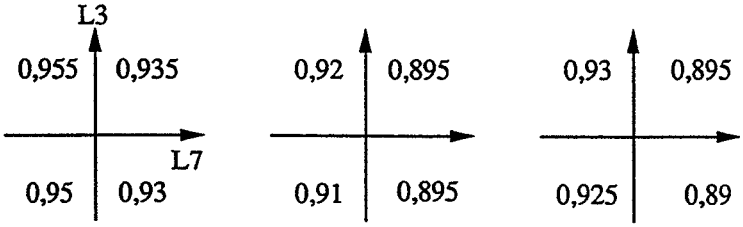
9MN γ 9SN γ 9MN α 9MN α+γ 9MN* α

REACTIVITE Intéractions L1-L4



9MN γ 9SN γ 9MN α 9MN α+γ 9MN* α

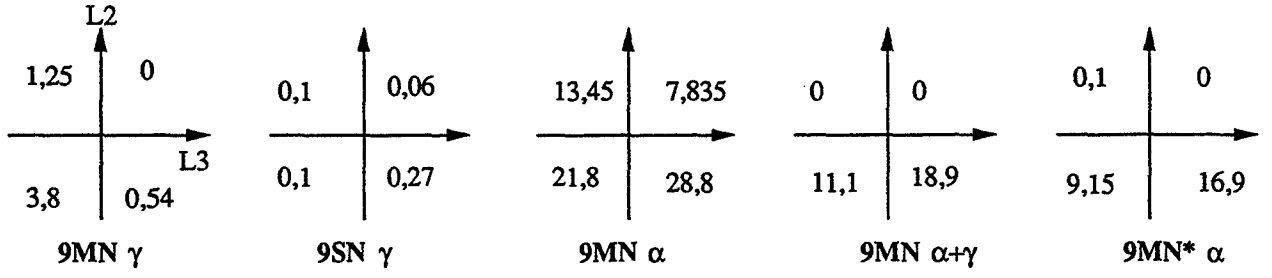
REACTIVITE Intéractions L1-L5



9MN γ 9SN γ 9MN α

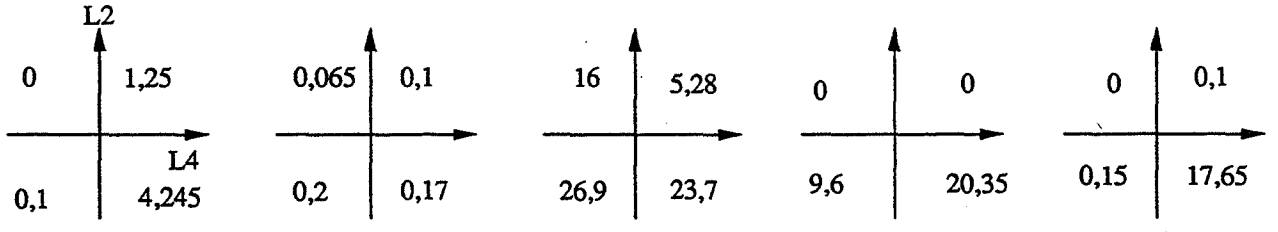
REACTIVITE Intéractions L3-L7

Détermination des intéractions entre différents facteurs sur le résultat %porosité ouverte (frittage).



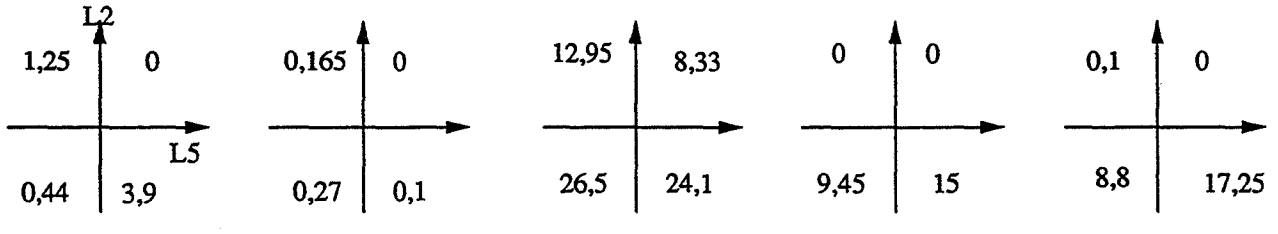
9MN γ 9SN γ 9MN α 9MN α+γ 9MN* α

FRITTAGE Intéractions L2-L3



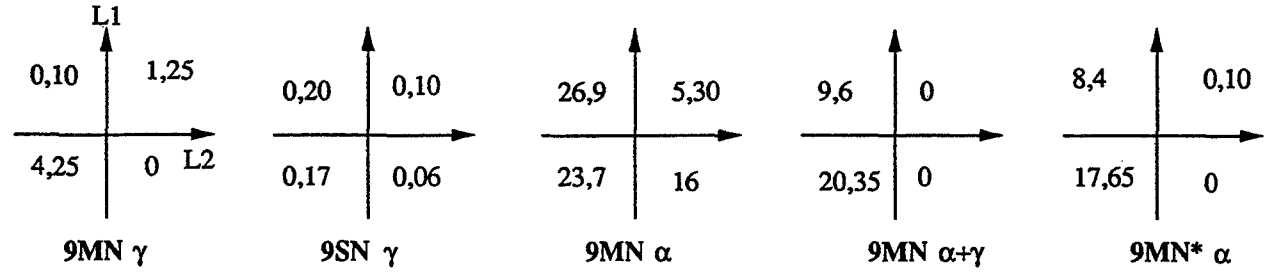
9MN γ 9SN γ 9MN α 9MN α+γ 9MN* α

FRITTAGE Intéractions L2-L4

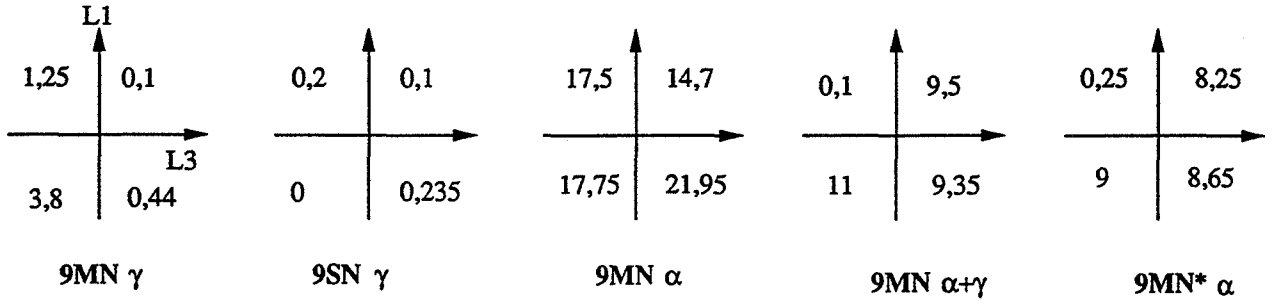


9MN γ 9SN γ 9MN α 9MN α+γ 9MN* α

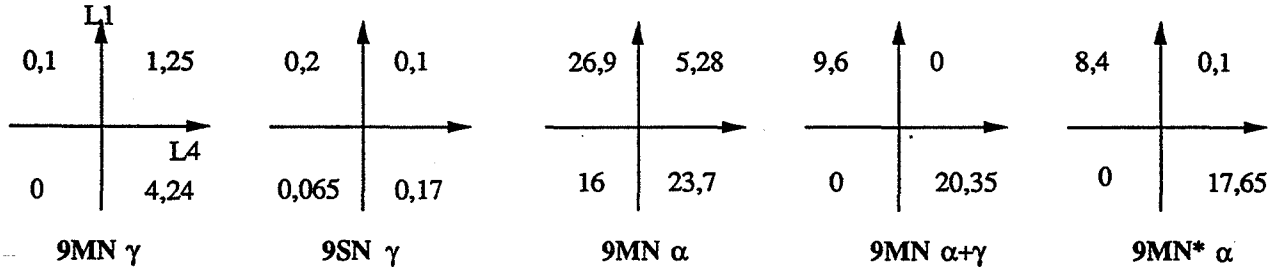
FRITTAGE Intéractions L2-L5



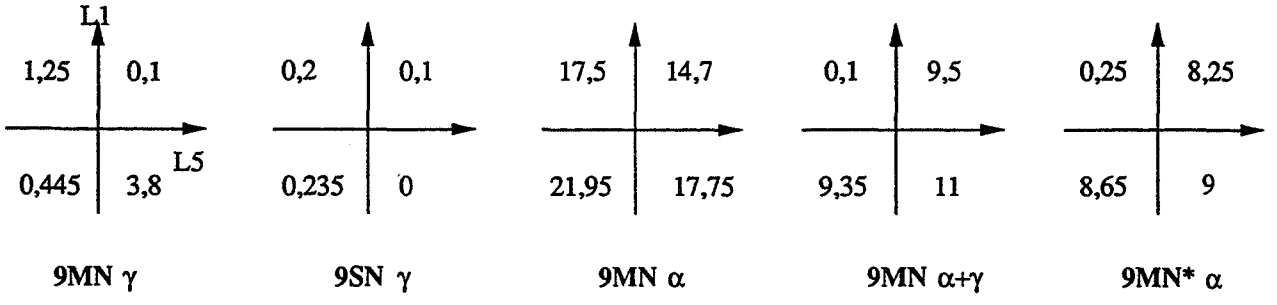
FRITTAGE Intéractions L1-L2



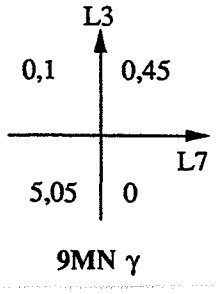
FRITTAGE Intéractions L1-L3



FRITTAGE Intéractions L1-L4



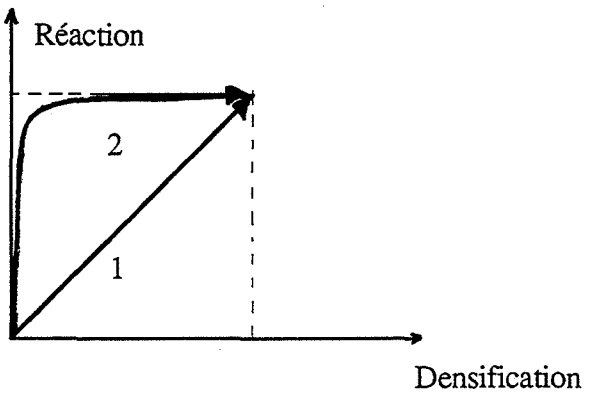
FRITTAGE Intéractions L1-L5



FRITTAGE Intéractions L3-L7

ANNEXE D - ESSAIS DE FRITTAGE DE MGALON CHAMOTTÉ

L'obtention d'un matériau dense totalement réagi peut s'obtenir selon la voie 1 par frittage réactif (chapitre III) ou selon la voie 2, c'est-à-dire par frittage d'une poudre préalablement réagie. Ce chapitre traitera donc du frittage d'une poudre MgAlON, dans le cadre non pas d'accéder aux mécanismes propres du frittage mais pour obtenir des échantillons transparents.



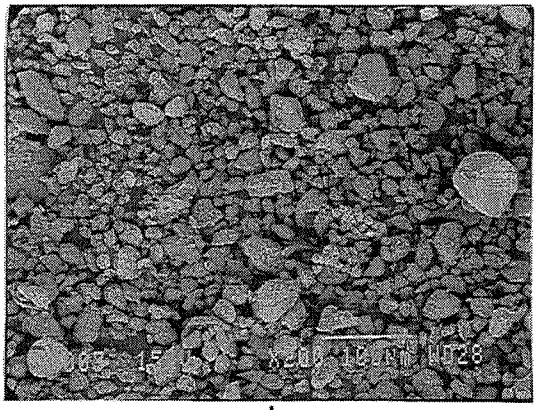
1 - Mode opératoire

La composition 9MNα qui s'est avérée être très réactive mais inapte au frittage (chapitre III) est préalablement traitée 6 heures à 1550°C. Un spinelle MgAlON de paramètre de maille 8,004 Å est ainsi obtenu. Des ajouts d'aide au frittage oxyde de magnésium ou oxyde d'yttrium sont employés. Le procédé expérimental est représenté sur la figure 1-1.

2 - Densification par frittage sous charge

2-1 - Résultats

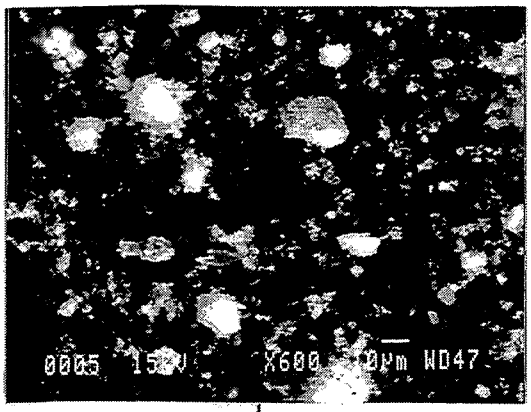
Les mesures de masse volumique après frittage sont reportées dans le tableau 2-1. Le frittage a été conduit selon le cycle présenté à la figure 2-1 dans un lit de poudre 50 pds % MgO - 50 pds % AlN.



MgAlON

préparé par traitement thermique à 1550°C-6h de 9MNα

broyeur AUREC en Agath 2'30



Mise en suspension — 1,5 pds% ester phosphorique, Y_2O_3 ou MgO

homogénéisation 24h

ajout 1,5 pds% liant-plastifiant — 0,5 pds% PVB, 1 pds% PEG 1500

homogénéisation 24h

Atomisation BUSCHI

Compactage isostatique à froid 400MPa

Déliantage

FRITTAGE

Figure 1-1 : Organigramme d'élaboration d'échantillons MgAlON + ajouts d'aide au frittage MgO ou Y_2O_3

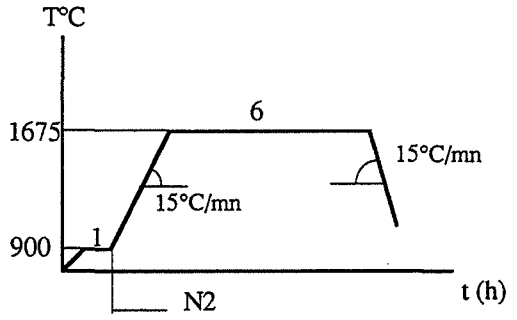
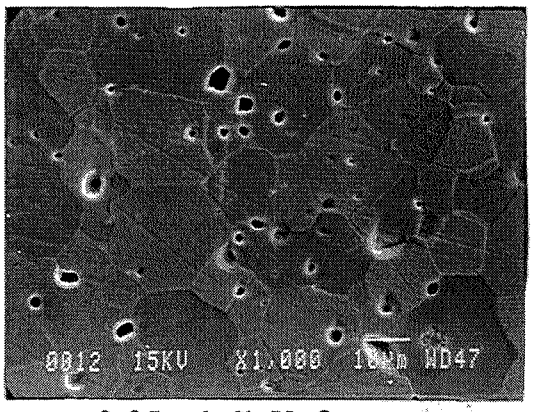


Figure 2-1 : Cycle de traitement appliqué

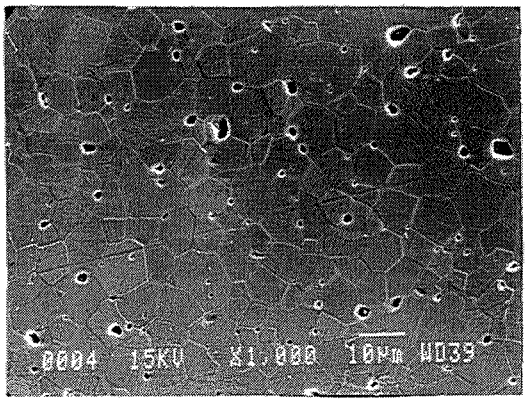
Le lit de poudre a fortement réagi avec les échantillons, les gains de masse sont importants et le paramètre de maille évolue.

Les échantillons sans ajout d'aide au frittage densifient mal, il reste une porosité ouverte importante de l'ordre de 10 %. Un ajout de 1 % en poids d'oxyde d'yttrium induit une bonne densification mais on note l'existence d'une phase supplémentaire d'yttrogrenat $Al_5Y_3O_{12}$. Cette phase se présente sous forme de précipités à l'intérieur des grains de MgAlON (cf. Figure 2-2).

Un ajout de 0,05 pds% Y_2O_3 ou 1 pds% MgO permet l'obtention d'échantillons de masse volumique supérieure à 3,42 g/cm^3, sans porosité ouverte ni présence notable de phase polluante. Les microstructures obtenues présentent des gros grains et une forte porosité inter et intragranulaire (Micro1 et Micro2).



0,05 pds% Y_2O_3 Micro1



1 pds% MgO Micro2

La microstructure est environ deux fois plus grande pour un ajout d'Y_2O_3 que pour un ajout de MgO.

	1675°C - 6h		
	d (g/cm^3)	Δm/m	paramètre de maille (Å)
MgAlON	3,20	+5	8,016
MgAlON + 1 pds% Y_2O_3	3,63	0	8,05 $Al_5Y_3O_{12}$
MgAlON + 0,05 pds% Y_2O_3	3,47	+5	8,007
MgAlON + 1 pds% MgO	3,42	+5	8,005

Tableau 2-1 : Evolution de la masse volumique d'un composé MgAlON fritté avec ou sans ajout à 1675°C-6h.

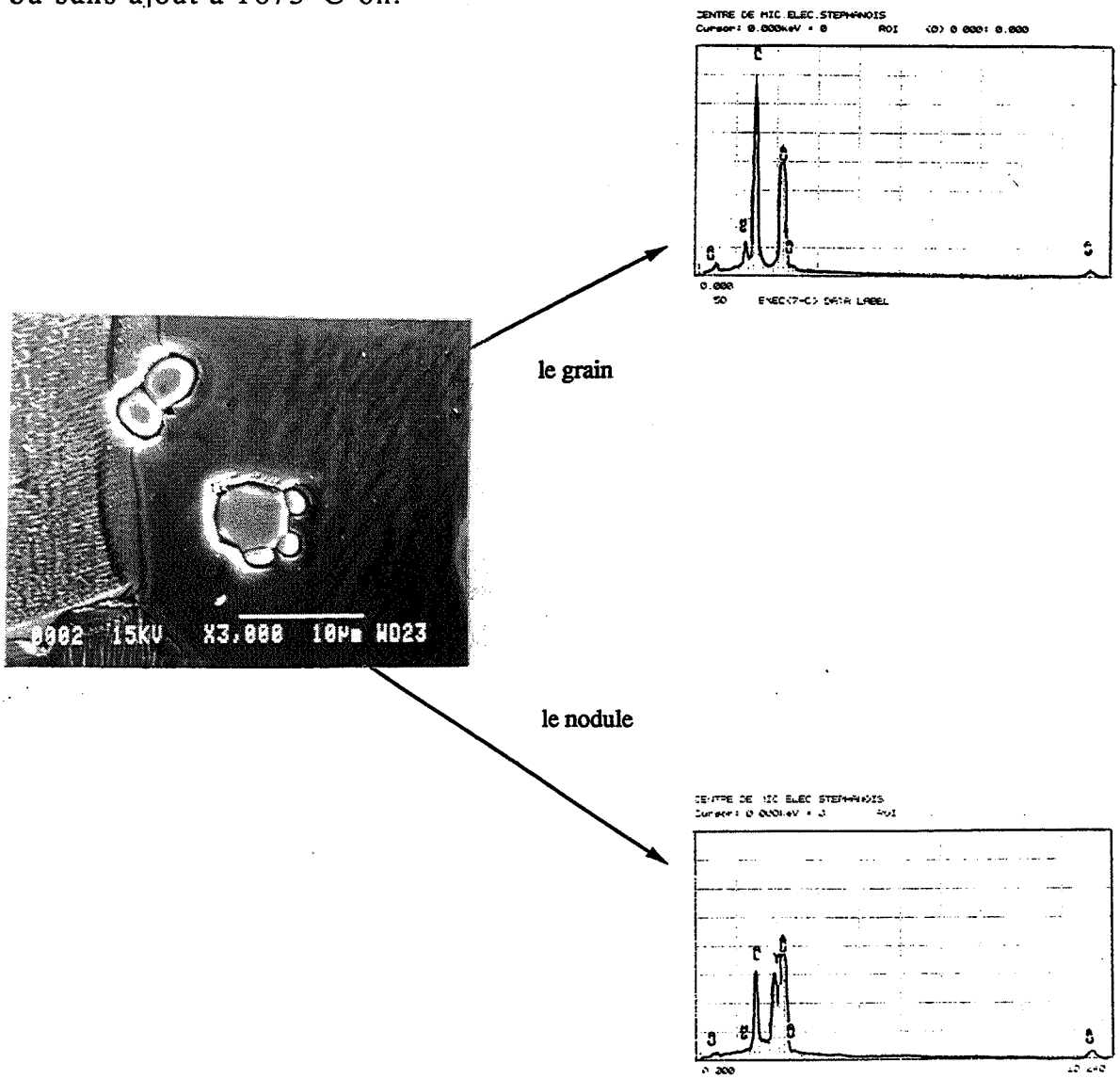


Figure 2-2 : Détail d'un grain de l'échantillon fritté avec 1 pds% Y_2O_3 à 1675°C-6h

Pour des ajouts 0,05 pds% Y_2O_3 et 1 pds% MgO, les cycles de traitement thermique ont été modifiés.
Afin de faciliter l'étape de dégazage et de purification des échantillons, un traitement sous vide est conduit à haute température (1200°C ou 1250°C). Il s'avère en comparant les microstructures 3, 4, 5 et 6 que les paramètres influant fortement sur la microstructure sont non pas ce palier de dégazage mais la température et la durée du palier de frittage : 1h à 1625°C induit une microstructure très fine, les échantillons présentent une forte porosité ouverte (8 %) quel que soit l'ajout utilisé.
A température et durée de frittage identiques (6h-1675°C) un long et haut palier de dégazage permet une meilleure densification, une porosité intragranulaire plus faible, la taille de grains diminue également (micro 1,2 comparées à 5,6).
Un gain de masse beaucoup plus important des échantillons est remarqué quand on augmente la température de palier (1700°C) et le temps de présence dans la gamme 1550°C-1700°C (montée 2°C/mn). les masses volumiques sont plus faibles que pour un traitement à 1675°C, la microstructure est plus fine et présente de très gros défauts (près de 10 µm micro 7 et 8).

3 - Post densification par compression isostatique à chaud

3-1 - Résultats

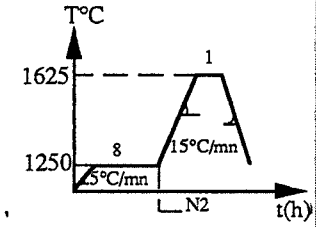
Pour tenter de résorber la forte porosité observée, un essai de post compression isostatique à chaud à 1810°C-1h30 a été conduit sur les échantillons (1,2,5,6,7,8). Les résultats des courbes de transmission, masse volumique et microstructures sont reportés dans le tableau 3-1, les figures 3-1 et 3-2, les microstructures.1' à 8'

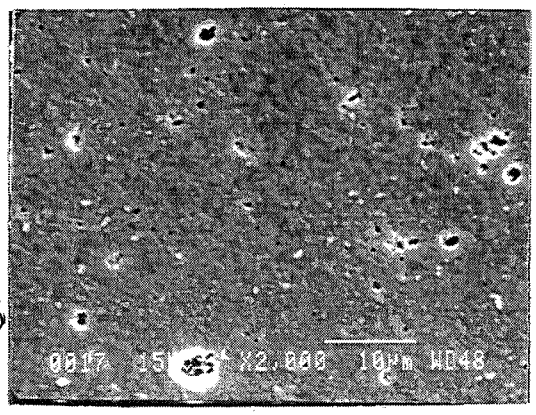
Pour 0,05 % Y_2O_3 :

- la post-CIC augmente la masse volumique d'autant plus qu'initialement la taille des pores était faible (3,576 g/cm^3 pour échantillon 1; 3,553 g/cm^3 pour échantillon 7). Les microstructures présentent de très gros grains 50-100 µm et un résidu de porosité. Les échantillons ne sont que translucides.

Ajout : 0,05 pds% Y_2O_3

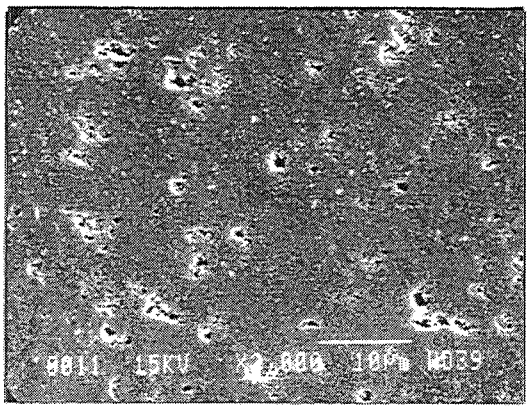
Ajout : 1 pds% MgO





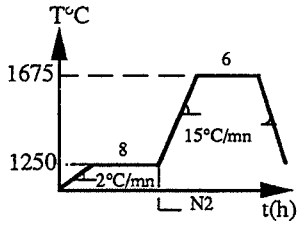
Micro 3

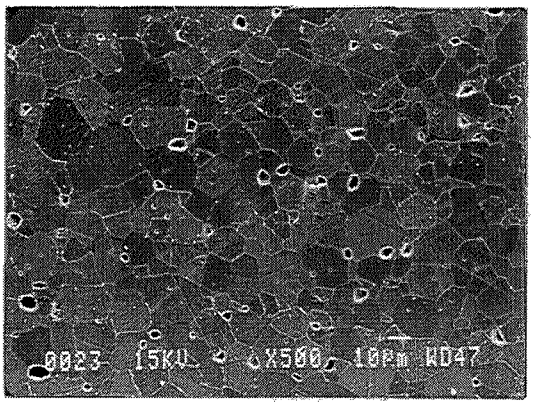
Δm/m = +4%
d = 3,19 g/cm3
%Po = 8



Micro 4

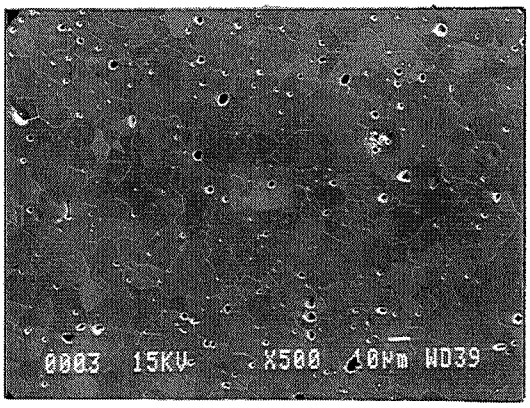
Δm/m = +4%
d = 3,11 g/cm3
%Po = 9





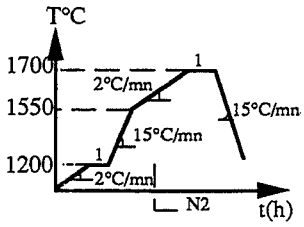
Δm/m = +3%
d = 3,49 g/cm3
%Po = 0

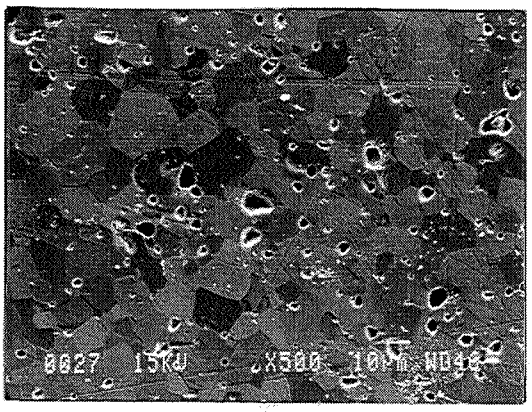
Micro 5



Micro 6

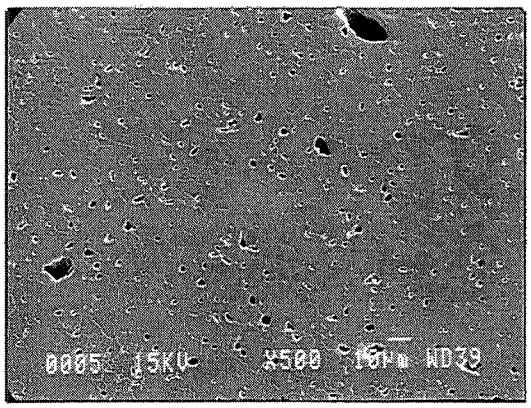
Δm/m = +4%
d = 3,503 g/cm3
%Po = 0





Δm/m = +7%
d = 3,42 g/cm3
%po = 0

Micro 7

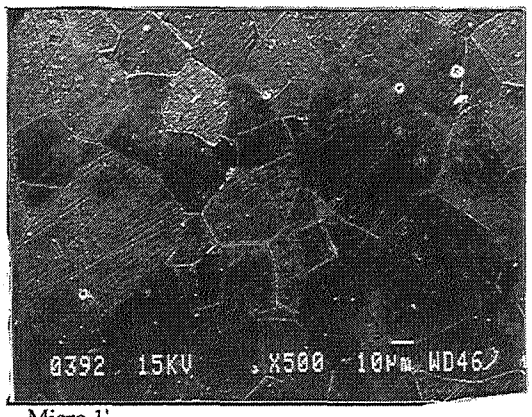


Micro 8

Δm/m = +7%
d = 3,36 g/cm3
%Po = 0

Influence de la post compression isostatique à chaud à 1810°C-1h30

échantillons
avec 0,05 pds% Y_2O_3



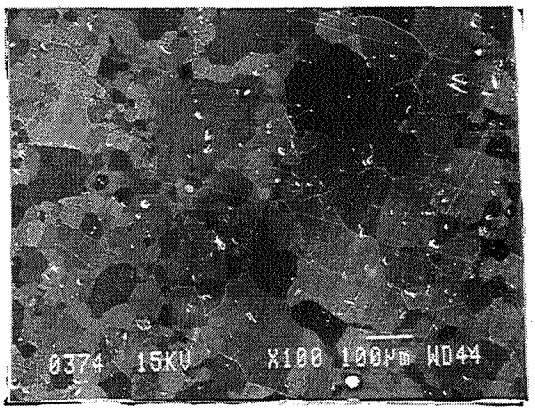
Micro 1'

d = 3,576 g/cm3

échantillons
avec 1 pds% MgO

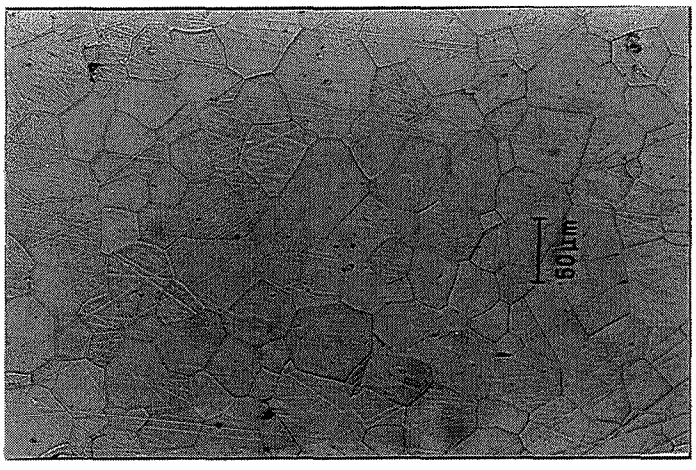
Micro 2'

d = 3,547 g/cm3



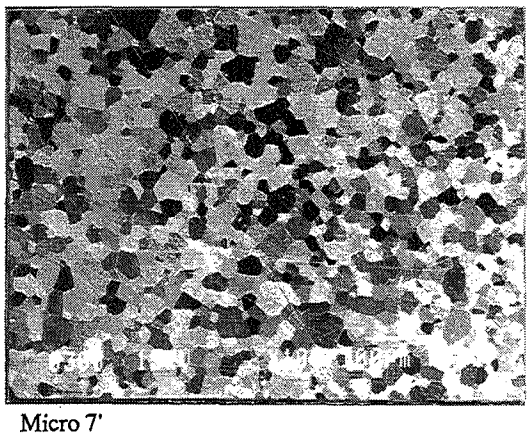
Micro 5'

d = 3,555 g/cm3



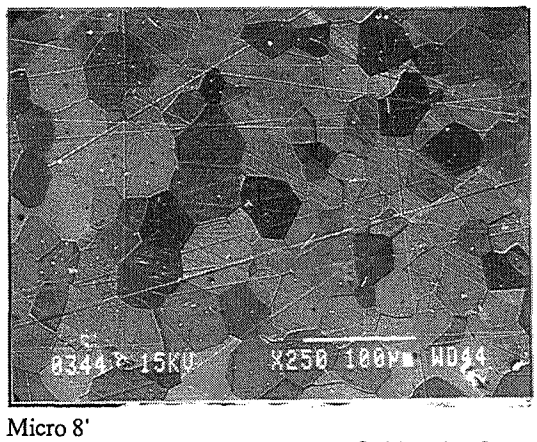
Micro 6'

d = 3,560 g/cm3



Micro 7'

d = 3,553 g/cm3



Micro 8'

d = 3,551 g/cm3

Remarque : la microstructure X' correspond au traitement post-CIC de l'échantillon de microtructure X décrite précédemment

	1 pds% MgO		0,05 pds% Y2O3	
	AVANT	APRÉS	AVANT	APRÉS
1675°C-6h dégazage 900°C	3,42	3,55	3,47	3,58
1675°C-6h dégazage 1250°C	3,50	3,56	3,49	3,55
1700°C-1h dagazage1200°C	3,36	3,55	3,42	3,55

Tableau 3-1 : Influence de la compression isostatique à chaud à 1810°C-1h30 sur la masse volumique.

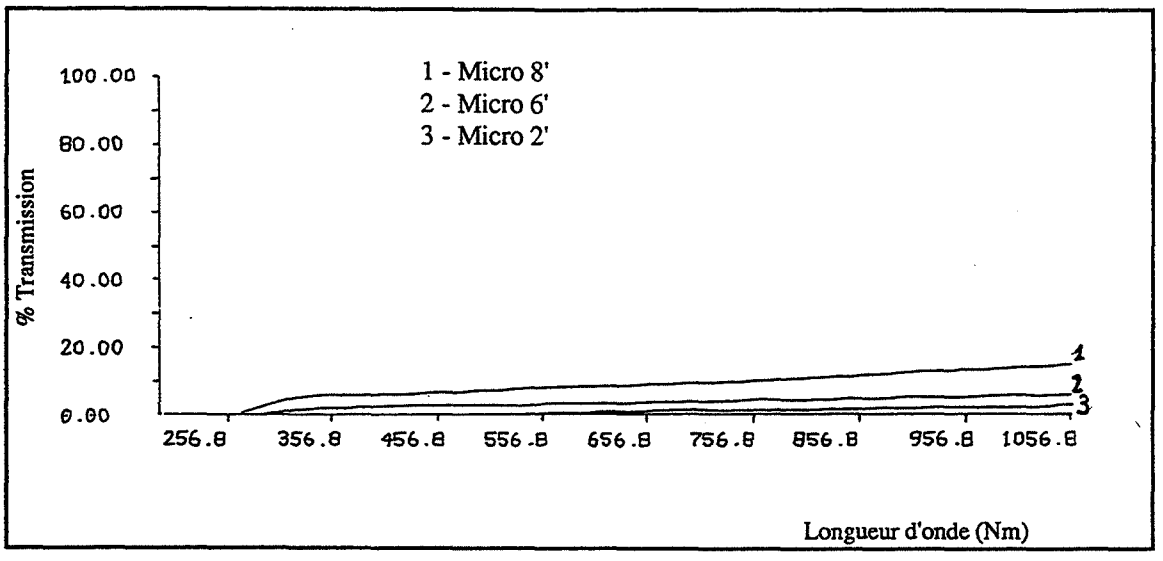


Figure3-1 : Evolution du taux de transmission pour des échantillons (avec ajout de MgO) de différentes microstructures.

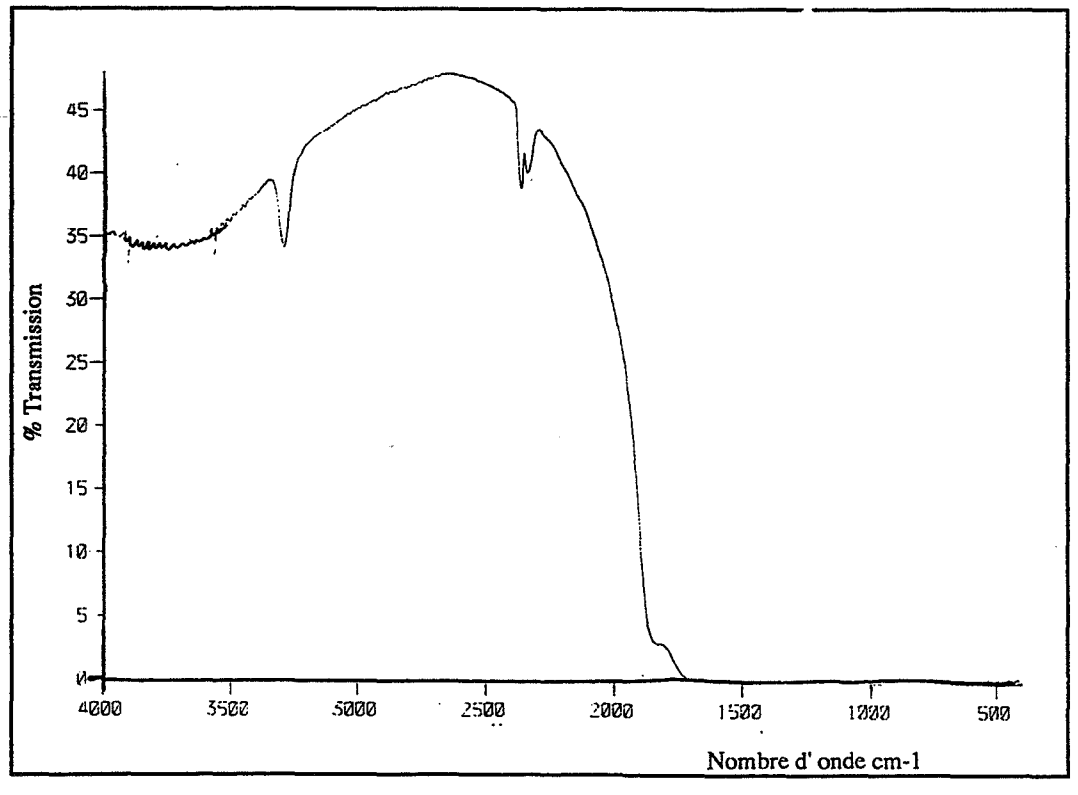


Figure 3-2 : Courbe de transmission dans l'infra-rouge de l'échantillon de microstructure 8' (1 pds% MgO cycle 1700°C puis CIC1810°C-1h30).

Pour 1% MgO :

- On observe une augmentation de la masse volumique, une microstructure de taille moyenne de grains de 30 à 50 µm. Mais les caractéristiques optiques sont encore extrêmement faibles (Figures 3-1 et 3-2).

3-2 - Discussion

Par frittage réactif la taille de grains n'excède pas 5 µm et la post CIC induit un grossissement limité ou anarchique. Par frittage d'une poudre MgAlON, la taille de grains avoisine les 10 µm et une post-CIC induit un grossissement homogène important mais les propriétés optiques ne suivent pas. Diverses hypothèses peuvent être données :

- pollution lors du broyage
- porosité intragranulaire (observée déjà avant CIC)
- pour Y_2O_3, concentration aux joints de grains d'une phase d'yttrogrenat
- au microscope électronique à balayage on observe un contraste cristallographique, existe-t-il donc une orientation privilégiée des grains permettant la transparence ?

4 - Conclusion

Un ajout d'aide au frittage facilite la densification de MgAlON.
L'oxyde de magnésium est privilégié par rapport à Y_2O_3 qui peut induire la formation d'une phase supplémentaire ($Al_5Y_3O_{12}$).

La voie réaction puis frittage permet l'obtention d'échantilons de microstructures présentant de gros grains. Dans le cadre de l'obtention d'une phase transparente il faut limiter la porosité intragranulaire pré-CIC, limiter la pollution apportée lors du broyage puis aborder ultérieurement l'influence d'une orientation cristalline.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] K.H. JACK,
Review Sialons and related nitrogen ceramics,
J. Mater. Sci., 11, 1135-1158 (1976).

[2] W. SUN, L. MA, D. YAN,
Phase relationship in the system Mg-Al-O-N,
Chinese. Sc. Bull., 35, 1189-1192 (1990).

[3] J. WEISS, P. GREIL, L.J. GAUCKLER,
The system Al-Mg-O-N,
J. Am. Ceram. Soc., 65, 5, C68-69 (1982).

[4] F. LAURENT-FIEVEZ,
Influence d'ajouts d'oxydes (Y_2O_3 ou MgO) sur le frittage et les propriétés d'une céramique composite alumine-oxynitrure d'aluminiumγ
Thèse Saint-Etienne (1991).

[5] P. GOEURIOT, F. LAURENT-FIEVEZ, D. GOEURIOT-LAUNAY, F. THEVENOT,
Structure spinelle oxyazotée : influence d'un environnement oxyde,
High. Temp. Chem. Processes, 1, 165-179 (1992).

[6] R. WILLEMS,
Preparation and properties of translucent γAlON,
Ph. D. Thesis, Eindhoven (1992).

[7] R. WILLEMS, G. de WITH, R. METSELAAR,
Thermodynamics of AlON III : Stabilization of AlON with MgO
J. Eur. Ceram. Soc., 12, 1, 43-49 (1993).

[8] J. W. Mc CAULEY,
A Simple Model for Aluminum Oxynitride Spinels,
J. Am. Ceram. Soc. 61, 7-8, 372-373 (1978).

[9] B. HALLSTEDT,
Thermodynamic assessment of the system MgO - Al_2O_3,
J. Am. Ceram. Soc. 75, 6, 1497-1507 (1992).

[10] A.M. LEJUS, M.R. COLLONGUES,
Sur les conditions de formation d'une phase intermédiaire métastable au cours de la décomposition d'un spinelle non stoechiométrique. Principales propriétés de cette phase,
Bull. Soc. Chim. F., 56-59 (1961).

[11] M. H. LEWIS,
Precipitation in Non-stoichiometric Spinel Crystals,
Phil. Mag. 20, 985-998 (1969).

[12] G.K. BANSAL, A.H. HEUER,
Precipitation in non stoichiometric magnesium aluminate spinel,
Phil. Mag. 29, 709-722 (1974).

[13] P.C. PANDA, R. RAJ,
Kinetics of preparation of αAl_2O_3 in Polycristalline Supersaturated $MgO\text{-}2Al_2O_3$ Spinel Solid Solution,
J. Am. Ceram. Soc. 69, 5, 365-373 (1986).

[14] W.T. DONLON, T.E. MITCHELL, A.H. HEUER,
Precipitation in non-stoichiometric spinel,
J. Mater. Sci., 17, 1389-1397 (1982).

[15] R. RAYNALD,
Elaboration et Etude des Céramiques Transparentes de type spinelle dans le système $MgO\text{-}Al_2O_3$,
Thèse Limoges (1988).

[16] A.M. LEJUS,
Sur la formation à haute température de spinelles non stoechiométriques et de phases dérivées,
Rev. Hautes Temper. et Réfract. 1, 53-95 (1964).

[17] J. W. Mc. CAULEY, N.D. CORBIN,
Phase relations and Reaction Sintering of transparent cubic Aluminum Oxynitride spinel (AlON),
J. Am. Ceram. Soc., 62, 9-10, 476-479 (1979).

[18] D. GOEURIOT,
Réactivité, frittage et caractérisation de céramiques dans les systèmes alumine-oxynitrure d'aluminium γ et nitrure de bore,
Thèse d'état es sciences, Université Claude Bernard, Lyon I, F, n° 87-18, 11 Juin 1987.

[19] N.D. CORBIN,
State of the Art Aluminum Oxynitride Spinel : A Review,
J. of the Eur. Ceram. Soc., 5, 143-154 (1983).

[20] J.W. Mc CAULEY, N.D. CORBIN,
High temperature reactions and microstructures in the Al_2O_3-AlN system,
Progress in nitrogen ceramics, Ed. F.L. Riley, Nij hoff, The Hague, 111-118 (1983).

[21] D. GOEURIOT-LAUNAY, P. GOEURIOT, F. THEVENOT, C. CARRY,
Structural evolution of alumina-γ-aluminium oxynitride composites during high-temperature compression creep,
J. Mater. Sci 27, 358-364 (1992).

[22] B. ASPAR, B. ARMAS, C. COMBESCURE, D. THENEGAL,
Organometallic chemical vapour deposition in the Al-O-N system,
J. Eur. Ceram. Soc., 68, 251-256 (1991).

[23] J. SAPPEI, D. GOEURIOT, F. THEVENOT, P. L'HARIDON, J. GUYADER, Y. LAURENT,
Nitridation of γ Alumina with Ammonia,
Ceram. Inter. 17, 137-142 (1991).

[24] P. GOURSAT, P. GOEURIOT, M. BILLY,
Contribution à l'étude du système Al/O/N : I- réactivité de l'oxynitrure d'aluminium γ,
Mat. Chem., 1,; 131 (1976).

[25] P. GOURSAT, P. GOEURIOT, M. BILLY, J.C. LABBE, J.M. VILLECHENOUX, , G. ROULT, J. BARDOLLE,
Contribution à l'étude du système Al/O/N : II- rétention d'azote dans les produits d'oxynitrure d'aluminium γ,
Mat. Chem., 6, 81 (1981).

[26] J. GUYADER, P. VERDIER, Y. LAURENT,
Brevet Français CNRS n°8415104 du 2-10-84.

[27] M. THUAL,
Synthèse, mise en forme et frittage du nitrure d'aluminium en tant que substrat pour circuits hybrides et d'interconnexion multicouche. Conception d'un four semi-industriel de synthèse d'AlN.
Thèse Rennes (1989).

[28] J. SAPPEI,
Réactivité de poudre d'alumine avec l'ammoniac, application à la synthèse de céramiques contenant de l'oxynitrure d'aluminium γ,
Thèse Saint-Etienne (1989).

[29] D. GOEURIOT-LAUNAY, J. GUYADER, Y. LAURENT, P. L'HARIDON, J. SAPPEI, F. THEVENOT,
Brevet Français n°8901754 du 10-02-89.

[30] J. BESSON,
J. Chim. Phys., 62, 937 (1965).

[31] S. YEFSAH,
Frittage naturel du nitrure d'aluminium et propriétés des frittés,
Thèse Limoges (1984).

[32] P. CANNARD, T. EKSTROM, R. J. D. TILLEY,
The reaction of AlN with some Metal Oxides at High Temperatures,
J. Eur. Ceram. Soc. 9, 53-60 (1992).

[33] P. LEFORT, F. MARTY, G. ADO, M. BILLY,
Sur la formation du nitrure d'aluminium à partir d'alumine en présence de carbone,
Rev. Chim. Min. 22,534 (1985).

[34] J. JARRIGE, J. MEXMAN, T. P. MICHELET, J. GUYADER, Y. LAURENT, M. LE BODO,
Frittage et propriétés du nitrure d'aluminium préparé par réaction NH_3/Al_2O_3,
Rev. Chim. Min. 24, 687-696 (1987).

[35] C. LOUIS dit PICARD,
Préparation de la spinelle oxyazotée $MgAl_{2+x/3}O_{4-x}N_x$ à basse température,
DEA Rennes (1992).

[36] G. ROSSI,
The effect of the addition of yttrium oxide on the microstructure of sintered aluminum oxide,
Phys. Sintering 5, 2, 75-84 (1973).

[37] V.J. VERESHAGIN, V.Y. ZELINSKY, T.A. KAABAS, N.N. KOLOVA,
Zh. Prikl. Khim., 55, 1946 (1982).

[38] H. SCHAPER, L.L. Van REIJNEN,
Mat. Sci. Monographs 14, 173 (1981).

[39] M. DAUZAT,
Evolution thermique des alumines de transition, Modélisation,
Thèse Saint-Etienne (1989).

[40] N. CLAUSSEN, J. J. JAHN,
Mechanical properties of sintered in situ reacted mullite-zirconiua composites,
J. Am. Ceram. Soc. 63) 228 (1980).

[41] R. PHAN-TAN-LU, BAZARD & al,
Application de la methodologie de la recherche expérimentale,
Ind. Alimentaire et agricole 5, 441-451 (1979).

[42] M. R. ANSEAU, E. DI RUPO, C. LEBLUD, F. CAMBIER, P. FIERENS,
Le frittage réactif à l'état solide de poudres céramiques,
Silicates Industriels 1, 17-28 (1981).

[43] F. W. DYNKS, J. W. HALLORAN,
Alpha-Alumina formation in Alum-Derived Gamma Alumina,
J. Am. Ceram. Soc. 65, 9, 442-448 (1982).

[44] P. A. BADKAR, J. E. BAILEY,
The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina,
J. Mater. Sci., 11, 1794-1806 (1976).

[45] P. J. L. REIJNEN,
Non-stœchiométrie et frittage des solides ioniques,
La Non-Stœchiométrie par R. COLLONGUES Masson &CIE éditeurs Paris, 204-220 (1971).

[46] D. MATHIEU, R. PHAN-TAN-LU,
Logiciel NEMROD, LPRAI Université Aix-Marseille.

[47] Y. M. CHIANG, W. D. KINGERY,
Grain boundary migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate Spinel :
I : Grain growth studies,
J. Am. Ceram. Soc. 72, 2, 271-277 (1989).

[48] Y. M. CHIANG, W. D. KINGERY,
Grain boundary migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate Spinel :
II : Effects of Grain-Boundary Nonstoichiometry,
J. Am. Ceram. Soc. 73, 5, 1153-1158 (1990).

[49] B.E. YOLDAS,
A transparent porous Alumina,
Ceram. Bull. Soc., 54, pp 286-288 (1975).

[50] R.L. COBLE,
Transparent alumina and method of preparation,
United States patent office, 3, 026, 210 (1962).

[51] T.M. HARTNETT, R.L. GENTILMAN,
Optical and Mechanical Properties of Highly Transparent Spinel and AlON Domes,
Spie Vol. 505, Advances in Optical Materials, 15-22 (1984).

[52] G. ADO, M. BILLY, P. GUILLO, P. LEFORT,
Pièces transparentes en oxynitrure d'aluminium et leur procédé de fabrication,
brevet n° 83 200 37 (1983).

[53] D.W. ROY, J.L. HASTERT, L.E. LOUBROUGH, K.E. GREEN, A. TRUJILLO,
Transparent Polycristalline body with high ultraviolet Transmittance, process for making and applications,
International Patent C04 B 35/04 WO 88/08829 (1988).

[54] W.D. KINGERY, H.K. BOWEN, D.R. UHLMANN,
Introduction to Ceramics 2nd edition,
Ed. John Wiley & sons, 646-709 (1976).

[55] C. BECHER, G.C. WEI, W.H. RHODES,
Point defects in Optical Ceramics : High Temperature Absorption Processes in Lanthana-Strenghened Yttria,
J. Am. Ceram. Soc., 73 , 6, 1473-1488 (1990).

[56] N. GUNIN, G.E. SCOTT, J.D. SIBOLD,
Infrared Transmission Properties of High Density Alumina,
Am. Ceram. Soc. Bull., 50, 962-965 (1971).

[57] K. HAYASHI, O. KOBAYASHI, S. TOYODA, K. MORINAGA,
Transmission Optical Properties of Polycrystalline Alumina with Submicron Grains,
Materials Transactions, JIM 32, 11, 1024-1029 (1991).

PUBLICATIONS

A. GRANON, P. GOEURIOT, F. THEVENOT, J. GUYADER, P. L'HARIDON, Y. LAURENT,
Reactivity in Al_2O_3-AlN-MgO system.
J. Europ. Ceram. Soc. (sous presse)

A. GRANON, P. GOEURIOT, F. THEVENOT
Reaction-sintering in Al_2O_3-AlN-MgO system.
Third Euro-Ceramic V-1, pp. 703-708 - Ed. P. DURAN et J.H. FERNANDEZ Iberica S.L. 1993

A. GRANON, P. GOEURIOT, F. THEVENOT
Aluminum Magnesium oxynitride : a new transparent spinel
J. Europ. Ceram. Soc. (en cours).

RÉSUMÉ

La céramique spinelle oxynitrure d'aluminium et de magnésium est obtenue transparente dans le visible et l'infra-rouge par frittage réactif d'un mélange de poudres d'alumine, nitrure d'aluminium et oxyde de magnésium. L'oxynitrure d'aluminium et de magnésium se forme par réaction en phase solide entre une structure spinelle hôte (aluminate de magnésium ou oxynitrure d'aluminium) et du nitrure d'aluminium ou de l'oxyde de magnésium. Son apparition est généralement effective au dessus de 1350°C mais peut-être observée à 1200°C (par réaction oxyde de magnésium oxynitrure d'aluminium).

La présence de nitrure d'aluminium induit le départ d'espèces gazeuses magnésium et azote par réaction avec l'oxyde de magnésium ou l'aluminate de magnésium. Ces départs affaiblissent les teneurs en azote et de magnésium de la solution solide et modifient la microstructure. Mais ce départ peut être limité en utilisant un environnement stabilisateur constitué d'oxyde de magnésium et de nitrure d'aluminium.

La microstructure des matériaux est étroitement liée aux matières premières. Un caractère bimodal est noté lorsque la structure hôte spinelle aluminate de magnésium est présente au départ alors qu'une taille de grains fins et homogènes est observée si le spinelle est formé in situ. Des recuits successifs en dessous de 1750°C ne modifient que légèrement la taille des grains.

Une post compression isostatique à chaud est nécessaire pour éliminer la fine porosité résiduelle et l'évolution microstructurale diffère selon les matières, les conditions de pré-traitement par frittage sans charge et la température de post compression isostatique à chaud.

MOTS-CLÉS : Céramique - Spinelle - Frittage réactif -
Transmission optique -
Oxynitrure d'aluminium et de magnésium -
Nitrure de magnésium -
Compaction isostatique à chaud.