



N° 898.008

Classif. Internat.: C 04 B

Mis en lecture le: 15 -02- 1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu le procès-verbal dressé le 17 octobre 1983 à 15 h. 20
au Service de la Propriété industrielle

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : CENTRE DE RECHERCHES DE
L'INDUSTRIE BELGE DE LA CERAMIQUE
Avenue Gouverneur Cornez, 4, 7000 Mons

repr. par l'Office Biebuyck à Bruxelles

un brevet d'invention pour: Procédé de fabrication d'alliages céramiques
polyphasés par frittage réactif, et alliages céramiques
polyphasés obtenus
(Inv. : M. Anseau, F. Cambier, C. Leblud, S. De Aza,
J. Moya et M. del P. Pena)

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 14 novembre 1983
PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur


L. WUYTS

898008

BREVET D'INVENTION

-:-

Procédé de fabrication d'alliages céramiques polyphasés
par frittage réactif, et alliages céramiques polyphasés
obtenus.

-:-

CENTRE DE RECHERCHES DE L'INDUSTRIE BELGE DE LA
CERAMIQUE

-:-

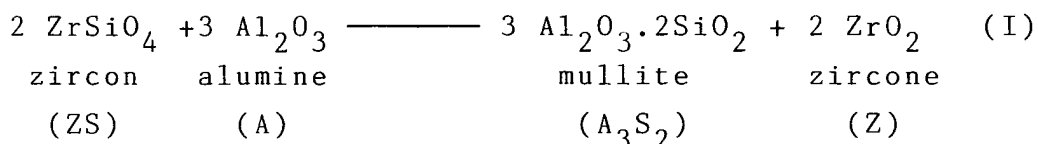
Inventeurs: Anseau, Michel
Cambier, Francis
Leblud, Claude
De Aza, Salvador
Moya, José
Pena, Maria del Pilar

Procédé de fabrication d'alliages céramiques polyphasés par frittage réactif, et alliages céramiques polyphasés obtenus.

La présente invention concerne de nouveaux alliages céramiques polyphasés, ou néocéramiques à deux, trois ou quatre constituants, choisis dans le groupe formé de: mullite, zircone, alumine, spinelle, anorthite et hexaaluminate de calcium, notamment des alliages polyphasés de mullite-zircone, mullite-alumine-zircone, mullite-spinelle-zircone, mullite-alumine-spinelle-zircone, mullite-anorthite-zircone mullite-alumine-anorthite-zircone et zircone-alumine-anorthite-hexaaluminate de calcium.

Elle concerne encore un nouveau procédé de frittage réactif pour obtenir de telles néocéramiques.

On connaît déjà dans la technique (N. Claussen et J. Jahn, J. Amer. Ceram. Soc., 63 (1980) 228) un procédé de frittage réactif pour la préparation de néocéramiques de mullite-zircone, à partir de zircon et d'alumine, selon la réaction (I) qui suit:



Selon ce procédé, des poudres de zircon et d'alumine en quantité déterminée selon la stoechiométrie de l'équation (I) sont mélangées dans un broyeur par attrition sous eau durant 6 heures. Ce traitement élève la surface spécifique du mélange des poudres au-delà de 10 m²/g. Après séchage atomisation, les matériaux sont mis en forme par pressage isostatique sous une pression de 600 MPa, et frittés dans l'atmosphère à une température d'approximativement 1450°C, inférieure à celle à laquelle commence la réaction chimique. Après 2 heures de ce traitement thermique, la densité du compact peut atteindre environ

95% de la densité absolue.

Ensuite, la température est amenée au-dessus de 1500°C (par exemple 1570°C) pour entraîner la réaction chimique entre zircon et alumine, produisant la zircone dispersée dans une matrice de mullite.

Ce procédé consiste à préparer les poudres par attrition, à les mettre en forme par pressage isostatique et à séparer l'étape de densification de l'étape de réaction en utilisant un cycle de cuisson particulier. Après refroidissement à la température ambiante, une partie de la zircone se trouve sous forme quadratique, l'autre partie sous forme monoclinique.

Les matériaux obtenus sont des composites binaires mullite-zircone présentant des propriétés mécaniques améliorées par rapport à celles des mullites (voir tableau I ci-après).

Ce procédé nécessite deux étapes de traitement thermique, l'une pour la densification ou frittage, l'autre pour la réaction chimique. En effet, si l'étape de réaction n'est pas précédée d'une étape de densification à température réduite, on n'atteint pas une densification suffisante.

Selon l'invention, on se propose d'améliorer le procédé ci-dessus par l'addition d'additifs qui abaissent la température de réaction et favorisent la densification en produisant une phase liquide transitoire.

Selon un autre aspect de l'invention, on fournit de nouveaux alliages céramiques polyphasés, ou néocéramiques, constitués de mullite-zircone, mullite-alumine-zircone, mullite-alumine-spinelle-zircone, mullite-spinelle-zircone, mullite-anorthite-zircone, mullite-anorthite-alumine-zircone et zircone-alumine-anorthite-hexaaluminate de calcium.

D'autres aspects, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront de la description qui suit, et des dessins annexés, sur lesquels:

La figure 1 est un graphique indiquant l'évolution de la réaction (I) en fonction du temps, avec et sans addition de magnésie et d'alumine en quantités équimolaires,

La figure 2 représente une projection, depuis le sommet correspondant à la zircon, du diagramme de phase quaternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZrO}_2$,

La figure 3 représente une projection, depuis le sommet correspondant à la zircon, du diagramme de phase quaternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2$,
et

La figure 4 est une micrographie d'un échantillon d'alliage polyphasé obtenu selon l'invention.

Dans le procédé de l'invention, les poudres de zircon et d'alumine sont mélangées, après incorporation de l'additif, et sont mises en forme par différentes techniques classiques dans le domaine de la céramique (par exemple pressage uniaxial, étirage, coulage, moulage et analogue). Le mélange mis en forme subit ensuite un traitement thermique à une température supérieure ou égale à 1440°C , avec maintien de cette température pendant une durée suffisante pour obtenir la densification, par élimination complète de la porosité ouverte, et simultanément produire la réaction entre les constituants du mélange.

L'additif est constitué d'oxyde de magnésium ou d'oxyde de calcium; il est incorporé tel quel au mélange de poudres et/ou sous la forme d'un ou plusieurs composés inorganiques ou organiques générant ou libérant l'oxyde à la température de traitement. Ces composés peuvent par exemple être un carbonate, un hydroxyde, un oxalate, un stéarate, ou encore un aluminate ou un silicoaluminate de calcium ou de magnésium.

Les matières premières de base sont des produits du commerce. Il est préférable de choisir une alumine

dont la taille moyenne des cristallites est inférieure à $2\text{ }\mu\text{m}$, soit une surface spécifique $>2,5\text{m}^2/\text{g}$.

En ce qui concerne le zircon, il est préférable de choisir des variétés broyées intensivement, dont la destination habituelle est par exemple l'opacification des émaux. Aucune opération de broyage supplémentaire n'est nécessaire. La taille moyenne des poudres de zircon est de préférence au moins inférieure à $2\text{ }\mu\text{m}$. Il est apparu que, plus le zircon est fin, meilleurs sont les résultats.

Le zircon peut également être utilisé sous la forme de zircon dissocié, éventuellement enrichi en zircone. Ce type de produit est également disponible dans des granulométries de l'ordre du micron. On entendra dès lors ci-après par "zircon" aussi bien le zircon lui-même que du zircon dissocié, éventuellement enrichi en zircone.

Le rôle joué par les additifs sera mieux compris à l'examen des figures 1 à 3 annexées.

Sur ces figures, et dans la description qui suit, les différents composés de départ, et les phases résultantes de la structure polyphasée obtenue, sont désignés indifféremment par leurs noms usuels, leurs formules chimiques, ou les abréviations suivantes:

Z = zircone (ZrO_2)

S = silice (SiO_2)

A = alumine (Al_2O_3)

M = magnésie (MgO)

C = oxyde de calcium (CaO)

Dès lors, ZS désigne le zircon, MA la spinelle, (M+A) un mélange en quantité équimolaire de magnésie et d'alumine, A_3S_2 la mullite, CS le silicate de calcium, CA_6 l'hexaaluminate de calcium, etc.

La figure 1 est un graphique représentant l'évolution de la réaction au cours du temps (sur base de la fraction de zircon n'ayant pas réagi), pour des

proportions stoechiométriques de zircon et d'alumine (selon la réaction I), avec et sans addition de magnésie + alumine en quantités équimolaires (M+A), pour une température de traitement thermique de 1450°C. Il apparaît clairement de ce graphique que, sans addition de (M+A) (courbe a), la réaction n'est pas encore complète après 3 heures, tandis qu'en présence de 0,3 mole de (M+A) (courbe b), la réaction est achevée après 1h30' à 2 heures et, en présence de 1 mole de (M+A) (courbe c), elle est achevée en approximativement 15 minutes.

La figure 2 représente une projection du diagramme de phase quaternaire $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZrO}_2$, depuis le sommet correspondant à la zircon. Dans ce graphique "ternaire", on a reporté les limites entre phases et les températures initiales de cristallisation de la seconde phase (la première étant la phase de zircon) à cristalliser au refroidissement, en recalculant les proportions sur base de 100% en poids des trois constituants restants, Al_2O_3 , SiO_2 et MgO .

Pour toutes les compositions situées à l'intérieur du volume correspondant à la phase primaire de zircon, on se déplace au refroidissement le long de lignes droites partant du sommet correspondant à la zircon.

A la figure 2, les limites entre phases sont représentées par des traits interrompus qui divisent la surface projetée en domaines de cristallisation secondaire, à l'intérieur desquels on a indiqué la phase secondaire correspondante. Les températures auxquelles ces phases secondaires commencent à cristalliser, au refroidissement, et jusqu'auxquelles elles existent dans le mélange lorsque la température augmente, sont indiquées par les isothermes, en traits alternés.

En l'absence d'additif, la composition de la matière obtenue selon la réaction (I) est, dans la projection de la figure 2, celle de la mullite pure représentée par A_3S_2 .

Les compositions dans les proportions molaires $2ZS + 3A + xM$, où "x" désigne la quantité molaire de magnésie, se situent dans le sous-tétraèdre de compatibilité zircone-mullite-cordiérite-saphirine. Inversement, les compositions dans les proportions molaires $2ZS + 3A + x(MA)$ se situent dans le plan de compatibilité zircone-mullite-spinelle.

Dans les deux cas, lorsque la magnésie est ajoutée sous la forme de l'oxyde ou d'un composé libérant ou générant l'oxyde, MgO , lors du traitement thermique, il apparaît une phase liquide transitoire à une température inférieure à $1450^{\circ}C$, phase liquide qui favorise la dissociation du zircon et par conséquent la vitesse de frittage et la densification.

Le rôle du CaO peut de même être mieux compris à la lecture du graphique de la figure 3, analogue à celui de la figure 2 pour le système $ZrO_2-Al_2O_3-CaO-SiO_2$. Les isothermes sont ici reportées en traits interrompus plus fins que ceux délimitant les domaines de cristallisation des phases secondaires.

L'avantage principal du procédé de l'invention consiste dans l'obtention d'une microstructure tout à fait particulière. Un exemple typique de microstructure obtenue à partir d'un mélange de 45% en poids de zircon, 50% en poids d'alumine et 5% en poids de MgO , traité par pressage isostatique à 200 MPa, et frittage réactif à $1450^{\circ}C$ pendant 2 heures est représenté à la figure 4 où l'on distingue des grains de zircone arrondis (1), de teinte gris clair et d'environ $1\ \mu m$, bien dispersés dans une matrice mullitique sombre dont les grains (2) sont allongés et enchevêtrés. Leurs dimensions moyennes sont d'environ $8\ \mu m \times 1,5\ \mu m$.

Cette microstructure particulière, qui est responsable des propriétés mécaniques, est la résultante du procédé.

En modifiant les paramètres intervenant dans le procédé de fabrication, on peut modifier cette microstructure, aussi bien en ce qui concerne les dimensions que la forme et le dispersion des grains. Il s'agit essentiellement de la technique de mélange utilisée, des paramètres de la cuisson, du taux d'additif et de la nature de l'additif.

Au tableau I, on a reporté les caractéristiques de différents alliages polyphasés de l'invention, comparées à celles de matériaux connus.

TABLEAU I

Composition de départ (moles)	Conditions de préparation	σ_F	K_{IC} (MPa m ^{1/2})	Porosité
Inven- tion	2ZS/3A/0,3M	pressage uniaxial 100 MPa frittage réactif 1500°C - 0,25 h	350±30 4,6	<1
	2ZS/5,45A/0,41M	idem		
	2ZS/3A/0,3(M+A)	pressage isostatique 200 MPa frittage réactif 1500°C - 0,25 h	440±10 4,6	<1
			400±20 4,5	~2
	2ZS/3A/1(M+A)	pressage isostatique 200 MPa frittage réactif 1450°C - 2 h	390±25 4	~3
	6ZS/7A/1C	broyage par attrition, pres- sage isostatique 200 MPa frittage réactif 1450°C - 2 h	350±25 4	~2
	(2) 2ZS/3A	broyage par attrition, pres- sage isostatique 600 MPa frittage et réaction en deux étapes: 1440°C - 2 h et 1600°C - 1 h	400±35 4,5±0,3	~2
	(4) mullite	pressage à chaud	269	
	(3) mullite	frittage conventionnel	152	
			1,7 *	
			* obtenu par calcul	

notes:

- (2) = procédé suivant N. Claussen et J. Jahn mentionné dans l'introduction
 (3) = procédé suivant BL Metcalfe et JM Sant, Trans. Br. Ceram. Soc., 74 (1975) 193
 (4) = procédé suivant KS. Mazdiyasn et LH Brown, J. Amer. Ceram. Soc., 55 (1972) 548

Dans le tableau I, K_{IC} est le facteur critique d'intensité de contrainte, et σ_F la résistance à la rupture.

Comme on le voit du tableau I, la ténacité des matériaux de l'invention (représentée par K_{IC} et σ_F) est du même ordre de grandeur que celle obtenue selon le procédé de Claussen et Jahn, et nettement supérieure à celle des matériaux obtenus par frittage conventionnel (3) ou par pressage à chaud (4).

Les taux de zircone quadratique obtenus par les deux procédés sont similaires.

Au tableau II on a reporté, à titre de comparaison, la température de traitement et la durée de maintien de cette température pour achever la réaction, pour différentes compositions de départ, ainsi que les phases présentes dans l'alliage polyphasé obtenu, et sa porosité. Ce tableau montre clairement que, pour une température de traitement inférieure, et une durée de traitement inférieure ou égale, on obtient un produit dont la porosité est nettement réduite grâce à l'ajout d'une composition de spinelle.

Au tableau III, on a indiqué les caractéristiques, températures et compositions des points d'invariance correspondant aux sous-systèmes $Z-A_3S_2-CAS_2-A$ et $Z-A-CAS_2-CA_6$.

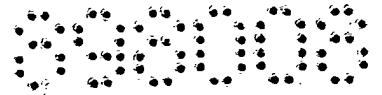
TABLEAU II

Composition échantillon* (moles)	Traitement thermique		Alliage céramique obtenu Phases pré- sentes	Porosité (%)
	temp. (°C)	durée (heures)		
2ZS+3A+0,3(M+A)	1450	2	A_3S_2 ; Z	3
"	1500	0,25	"	2
2ZS+3A+1(M+A)	1450	2	A_3S_2 ; Z; MA	4
2ZS+3A	1600	2	A_3S_2 ; Z	8

* Tous les échantillons ont été obtenus de la même façon, en utilisant les mêmes matières premières

TABLEAU III

Points d'inva- riance	Caractéristique du pt d'inv.	Temp. (°C)	Composition			
			A	Z	C	S
P	péritectique	1440 $\pm$ 5	44,0	7,0	12,0	36,5
Q	péritectique	1380 $\pm$ 5	44,5	5,0	19,5	31,0
M	maximum	1520 $\pm$ 10	44,0	7,0	15,0	34,0



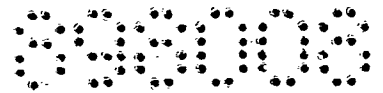
En ce qui concerne l'intervalle utile des pourcentages de l'additif, calculés en CaO ou MgO sur base du poids du mélange de départ zircon + alumine, selon l'invention le pourcentage minimum est bien sûr celui en dessous duquel on ne constate aucun effet notable de l'additif, tandis que le pourcentage maximum est déterminé par la quantité de phase liquide "permanente" qui se forme au cours de la réaction.

Par phase liquide "permanente", on entend ici la phase liquide, qui se fige telle quelle au refroidissement. Cette phase liquide "permanente" forme alors dans le produit obtenu une phase vitreuse que l'on cherche à réduire dans la structure polyphasée de l'invention.

Cette phase liquide "permanente" est à distinguer de la phase liquide transitoire dont il a été question ci-dessus, qui se forme puis disparaît au cours du traitement thermique, de telle sorte qu'elle ne se retrouve pas dans la structure polyphasée finale.

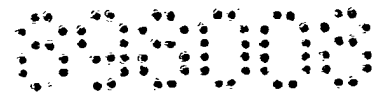
Le pourcentage maximum d'additif, tel que défini ci-dessus, est fonction des proportions de zircon et d'alumine dans le mélange subissant le traitement thermique. Selon l'invention, et pour éviter la présence dans la structure polyphasée finale d'une trop grande quantité de phase liquide, on a constaté que le pourcentage de CaO et de MgO devrait de préférence rester inférieur à 20%, sur base du poids du mélange zircon + alumine (y compris l'alumine éventuellement apportée avec l'additif).

En fonction des proportions des composants du mélange de poudres soumis au traitement thermique, soit le mélange zircon + alumine (y compris l'alumine apportée avec l'additif) + CaO ou MgO, on obtiendra un alliage polyphasé à deux, trois ou quatre constituants, à savoir mullite-zircone, mullite-alumine-zircone,



mullite-spinelle-zircone, mullite-alumine-spinelle-zircone, mullite-anorthite-zircone, mullite-alumine-anorthite-zircone ou zircone-alumine-anorthite-hexa-aluminate de calcium.

L'invention a été décrite et illustrée à simple titre d'exemple nullement limitatif, et il va de soi que de nombreuses modifications peuvent être apportées à sa réalisation sans s'écarter de son esprit.



REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication d'alliages céramiques polyphasés, caractérisé en ce qu'il consiste à

- a) mélanger des poudres de zircon et d'alumine dans les proportions de 10-63% en poids de zircon et de 90-37% en poids d'alumine,
- b) incorporer au mélange obtenu au stade a) un composé apportant dans le mélange, au moins à la température de réaction, de 0,5 à 20% en poids, sur base du poids du mélange obtenu en a), d'un oxyde d'un métal choisi dans le groupe du magnésium et du calcium assurant, à la température de l'étape de densification, la réaction du mélange,
- c) mettre en forme le mélange obtenu en b)
- d) chauffer le mélange mis en forme jusqu'à la température de réaction des composants, pour effectuer simultanément les opérations de densification et de réaction, et maintenir cette température jusqu'à achèvement de la réaction.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit composé est l'oxyde lui-même.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit composé est un composé organique ou inorganique générant l'oxyde à la température de la réaction.

4. Procédé selon les revendications 1 et 3, caractérisé en ce que ledit composé est un composé choisi dans le groupe du carbonate, stéarate, oxalate et hydroxyde de métal du groupe du magnésium et du calcium.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'oxyde de métal est l'oxyde de magnésium.

6. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'oxyde de métal est l'oxyde de

calcium.

7. Procédé selon les revendications 1 et 5, caractérisé en ce que ledit composé est la spinelle.

8. Procédé selon les revendications 1 à 4 et 6, caractérisé en ce que ledit composé est l'anorthite.

9. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape de densification-réaction est conduite à une température au moins égale à 1440°C.

10. Nouvel alliage céramique polyphasé obtenus selon le procédé de la revendication 1, caractérisée en ce qu'il se compose de mullite-zircone, mullite-alumine-zircone, mullite-spinelle-zircone, mullite-alumine-spinelle-zircone, mullite-anorthite-zircone, mullite-alumine-anorthite-zircone ou zircone-alumine-anorthite-hexaaluminate de calcium.

11. Nouvel alliage céramique polyphasé, caractérisée en ce qu'il se compose de mullite-zircone, mullite-alumine-zircone, mullite-spinelle-zircone, mullite-alumine-spinelle-zircone, mullite-anorthite-zircone, mullite-alumine-anorthite-zircone ou zircone-alumine-anorthite-hexaaluminate de calcium.

Bruxelles, le 17 octobre 1983
P.Pon. CENTRE DE RECHERCHES DE L'
INDUSTRIE BELGE DE LA CERAMIQUE

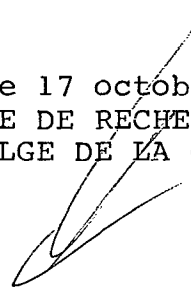
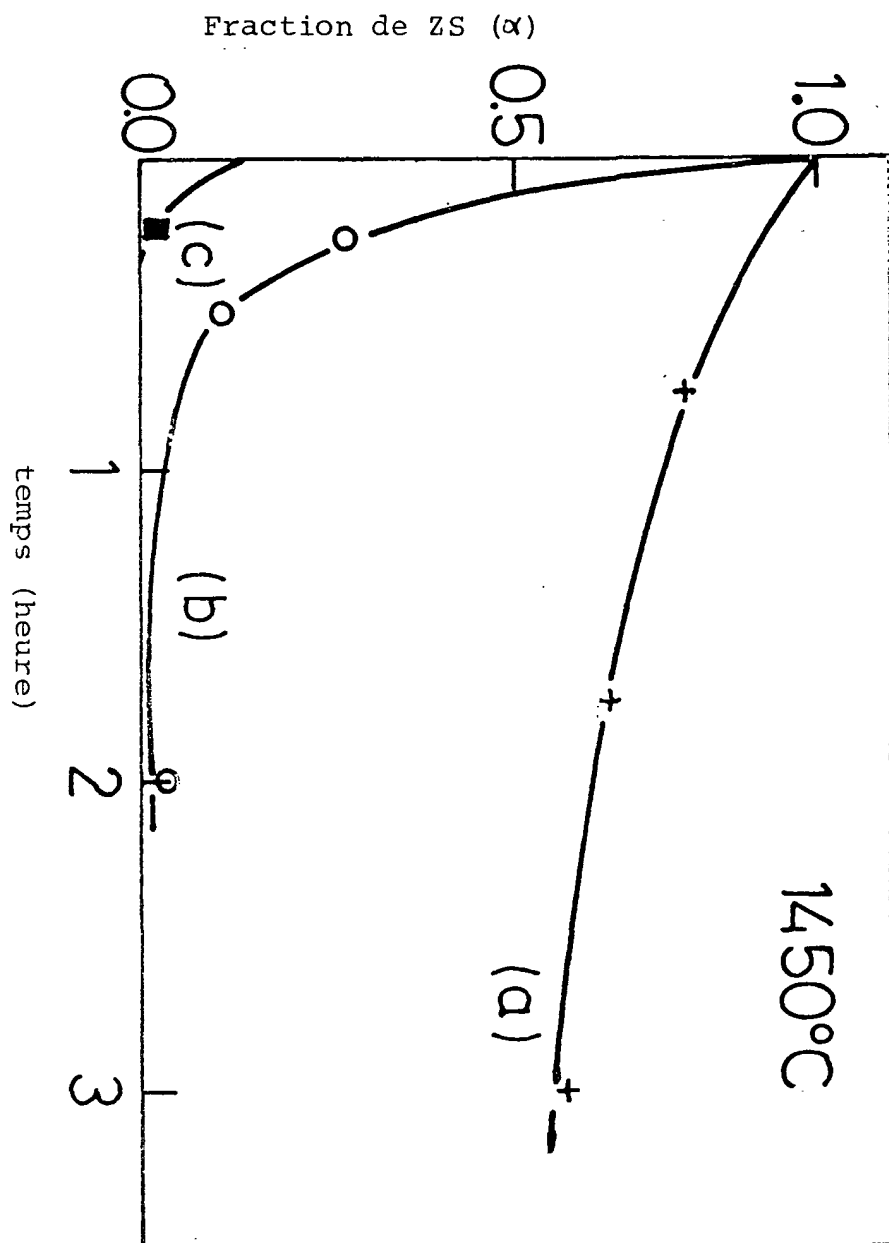
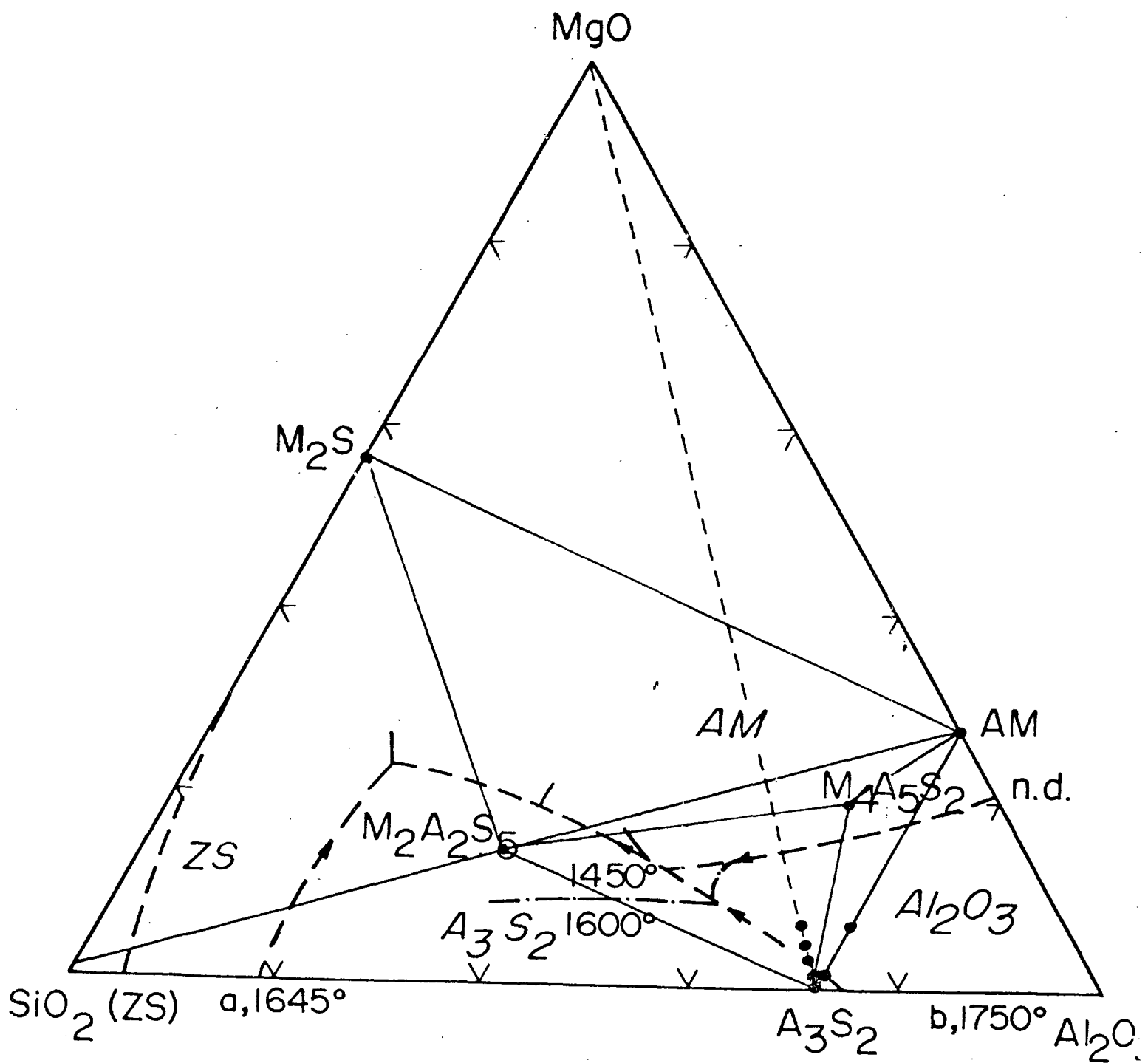


FIGURE 1



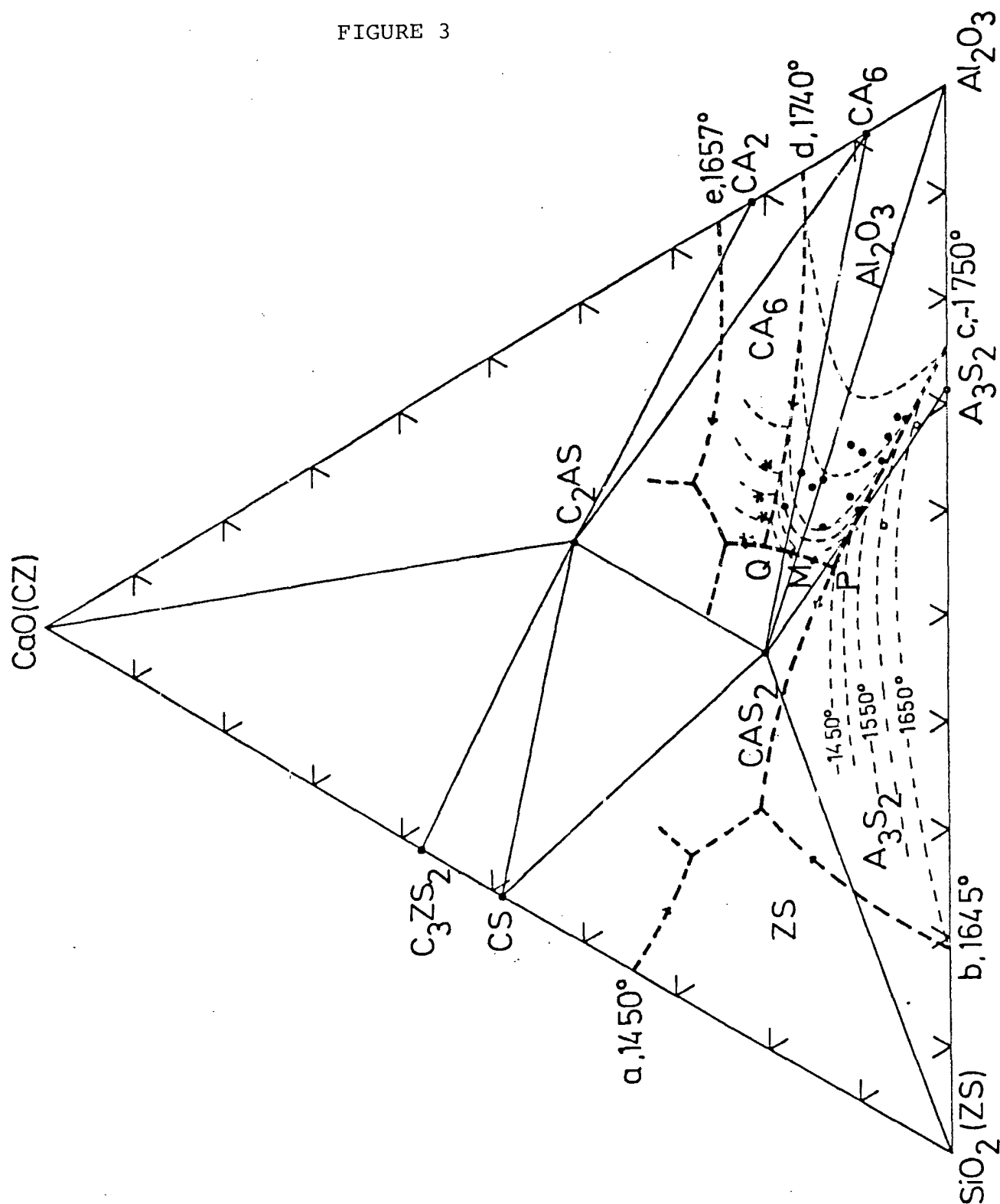
- a) 2ZS+3A
- b) 2ZS+3A+0,3 (A+M)
- c) 2ZS+3A+1 (A+M)

FIGURE 2



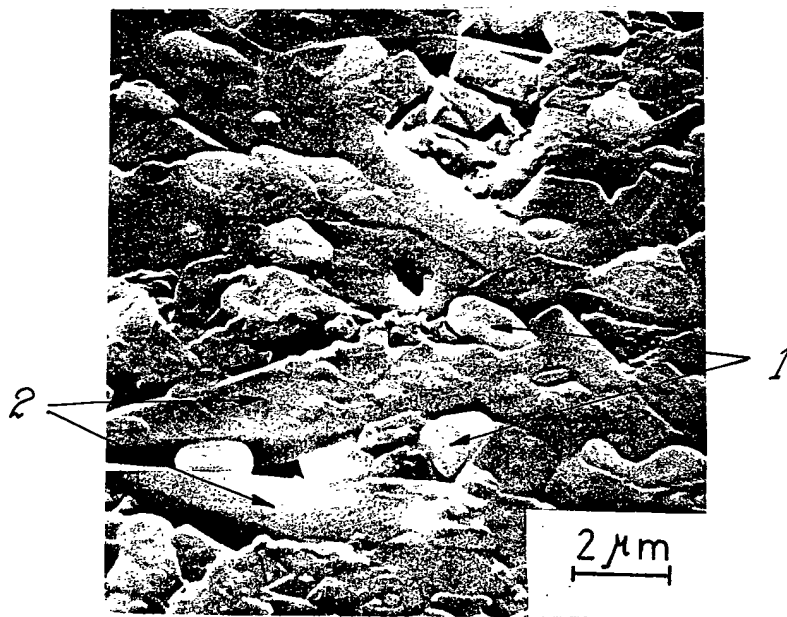
Bruxelles, le 17 octobre 1983
P.Pon.CENTRE DE RECHERCHES DE L'INDUSTRIE
BELGE DE LA CERAMIQUE

FIGURE 3



Bruxelles, le 17 octobre 1983
P. Pon. CENTRE DE RECHERCHES DE L'INDUSTRIE
BELGE DE LA CERAMIQUE

FIGURE 4



Bruxelles, le 17 octobre 1983
P.Pon. CENTRE DE RECHERCHES DE L'INDUSTRIE
BELGE DE LA CERAMIQUE