

ulp

**ECOLE EUROPEENNE DES HAUTES ETUDES DES INDUSTRIES CHIMIQUES
DE STRASBOURG**

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR STRASBOURG I

(Spécialité Chimie appliquée)

par

Jean-Jacques ANGUILE

Maître ès sciences

**"CERAMIQUES DU SYSTEME L_n - Si - O - N :
INFLUENCE DU CARBONE SUR LES MELANGES OXYDES DE TERRES
RARES - NITRURE DE SILICIUM TRAITES A HAUTE TEMPERATURE"**

Soutenu le 15 Mai 1987 devant la commission d'examen :

MM.	J.P. EBERHART	Président
	M. DAIRE	Examineurs
	C. GLEITZER	
	B. WILLER	

A la mémoire de ma mère

A la mémoire de mon père

"... Ils ne me forcèrent jamais à la science
Mais, délicatement, me déposèrent au pied de
[l'arbre de la connaissance.
Bientôt, l'ombre s'avançant et l'heure étant venue
Ils diront : parole est tenue..."

(J.J. ANGUILE)

A ma soeur,

A mes frères,

A mon fils,

A mon amie,

et à toute ma famille.

Mes parents sauront apprécier ce mémoire qui leur est dédié, eux qui ont toujours cru en moi : plus particulièrement mon frère aîné et mon oncle T. BIKINDOU pour leur soutien moral et matériel, ainsi que pour leur confiance indéfectible.

Ce travail a été réalisé à l'Ecole Européenne des Hautes études des Industries Chimiques de Strasbourg, Département Science des Matériaux, sous la direction de Monsieur le Professeur M. DAIRE que je remercie très vivement pour son accueil.

Je ne saurai trop remercier Monsieur B. WILLER, Maître de conférence à l'E.H.I.C.S. qui a dirigé inlassablement la lourde tâche que constituait ce sujet de recherches. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de son expérience mais surtout, de m'avoir fait confiance jusqu'au bout.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur J.P. EBERHART, Directeur du Laboratoire de Cristallographie, Pétrographie et Minéralogie de Strasbourg, qui a bien voulu prendre en charge la direction du jury de cette thèse et je remercie également très vivement Monsieur C. GLEITZER, Directeur de recherches C.N.R.S. au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de NANCY, de m'avoir fait très gentiment l'honneur d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à Monsieur J.C. BERNIER, Professeur à l'E.H.I.C.S., Département Science des Matériaux, pour son accueil et pour son aide décisive lors de ma recherche de logement.

Que Monsieur P. POIX, Directeur de recherches C.N.R.S. au Département Science des Matériaux à l'E.H.I.C.S., trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour sa disponibilité permanente, ses conseils et son amabilité à mon égard.

Mes remerciements s'adressent à Mademoiselle J. BOISSIER, Maître de conférence et à Monsieur A. DERORY pour la radiocristallographie.

Mes remerciements vont aussi à tous les techniciens du laboratoire, notamment Monsieur R. HOFFER pour les photographies, Messieurs J.M. BOHY et A. BERNHART qui trouveront ici l'expression de ma reconnaissance pour leur amabilité et leur disponibilité permanentes.

Je suis également reconnaissant à tous mes copains et collègues du laboratoire pour l'esprit d'entraide amicale et pour ces jours d'ambiance si chaleureuse passés ensemble. Je n'oublie pas ceux qui aujourd'hui, évoluent sous d'autres cieux, plus particulièrement T. ZAMBETAKIS pour sa gentillesse et son aide inestimable.

Mes remerciements et ma profonde reconnaissance vont à tous mes amis et à toutes mes connaissances, à tous ceux qui m'aiment et qui m'ont permis d'une façon ou d'une autre, de mener ce travail à bonne fin.

Enfin, je suis infiniment reconnaissant au gouvernement de mon pays pour l'apport matériel durant toutes ces années d'études.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	3
CHAPITRE I :	
GENERALITES, MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES.....	5
I.1. Présentation des produits.....	7
I.1.1. Eléments des terres rares - Lanthanides.....	7
I.1.2. Les matières premières.....	11
I.1.2.1. Les sesquioxides de terres rares.....	11
I.1.2.2. Le nitrure de silicium.....	14
I.1.2.3. Le nitrure de bore hexagonal.....	15
I.1.2.4. L'alumine.....	16
I.2. Méthode de préparation.....	18
I.3. Méthodes d'étude physique.....	20
I.3.1. Examen micrographique.....	20
I.3.2. Analyse aux rayons X.....	20
I.4. Frittage et fusion des mélanges.....	20
CHAPITRE II :	
ETUDE EN MILIEU NON PROTEGE.....	23
Introduction.....	25
II.1. Carburation des mélanges riches en oxyde, frittés ou fondus.....	26
II.1.1. Type de carbures formés.....	26
II.1.2. Mise en évidence.....	28
II.1.2.1. Carburation des mélanges $La_2O_3-Si_3N_4$	28
A) Frittage et fusion de La_2O_3 pur.....	28
B) Frittage et fusion des mélanges de 0 à 50 mol.% de Si_3N_4	30

II.1.2.2. Carburation des mélanges $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ [Ln = Nd, Eu, Gd, Er, Yb].....	31
II.1.3. Limites de carburation, exceptions.....	35
II.1.4. Phases obtenues par traitement à haute température des mélanges $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ en présence du carbone.....	38
II.1.4.1. Frittage et fusion des mélanges $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ riches en oxyde.....	43
II.1.4.2. Frittage et fusion de mélanges $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$	46
II.1.4.3. Frittage et fusion des mélanges $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ riches en oxyde en milieu non protégé.....	48
II.1.4.4. Frittage et fusion des mélanges $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ riches en oxyde.....	56
II.1.4.5. Frittage et fusion dans le système $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ riche en oxyde.....	57
II.2. Traitement à haute température des mélanges riches en nitrure.....	61
II.2.1. Comportement du nitrure de silicium pur à haute température.....	61
II.2.2. Traitement à haute température des mélanges $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ riches en nitrure.....	65
II.3. Aspect métallographique - comparaisons.....	77
II.3.1. Aperçu de l'aspect métallographique des phases obtenues.....	77
II.3.2. Mise en évidence d'un composé mixte de lanthanide et de silicium.....	87
A) Composition $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (10-90).....	87
B) Composition $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (20-80).....	90
B.1. Répartition des éléments dans la zone I.....	91
B.2. Répartition des éléments à l'interface (zone 4).....	92
B.3. Répartition des éléments Gd et Si dans la zone 2.....	93
B.4. Répartition du gadolinium et du silicium dans la zone 3, frittée.....	94
C) Composition $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (10-90).....	95
Conclusion.....	96

CHAPITRE III :

ETUDE EN MILIEU PROTEGE.....	99
Introduction.....	101
III.1. Méthode de protection des échantillons.....	102
III.1.1. Fabrication de creusets en carborundum SiC.....	102
III.1.1.1. Méthode de moulage à la barbotine.....	103
a) Fabrication du moule.....	103
b) Préparation de la barbotine et coulage.....	104
c) Cuisson de la pièce.....	105
III.1.1.2. Fabrication d'un creuset par superposition de pièces de SiC.....	105
III.1.1.3. Revêtement intérieur de creusets en graphite.....	106
III.2. Réactions possibles des mélanges Ln_2O_3 - Si_3N_4 avec le nitrure de bore.....	110
III.2.1. Réaction de BN avec La_2O_3 pur.....	110
III.2.2. Réactions d'autres sesquioxydes de terres rares avec BN.....	112
III.3. Hydratation des sesquioxydes.....	116
III.4. Partie expérimentale.....	120
III.4.1. Nature des phases formées.....	120
III.4.1.1. Etude des mélanges La_2O_3 - Si_3N_4	120
III.4.1.2. Frittage et fusion des mélanges Nd_2O_3 - Si_3N_4	123
III.4.1.3. Frittage et fusion des mélanges Gd_2O_3 - Si_3N_4	124
III.4.1.4. Frittage et fusion des mélanges Yb_2O_3 - Si_3N_4	125
III.4.2. Aspect structural des produits obtenus.....	132
III.4.3. Influence des ajouts de nitrure de silicium sur le point de fusion des sesquioxydes de terres rares.....	137
Conclusion.....	142

CHAPITRE IV :	
ETUDE PARTIELLE DU SYSTEME TERNAIRE $Si_3N_4-Al_2O_3-La_2O_3$	145
Introduction.....	147
IV.1. Données bibliographiques.....	148
IV.1.1. Le système binaire $Si_3N_4-Al_2O_3$	148
IV.1.2. Le système binaire $La_2O_3-Al_2O_3$	149
IV.2. Partie expérimentale et résultats.....	150
IV.2.1. Le système $Si_3N_4-Al_2O_3$ avec ajouts d'oxyde de lanthane.....	151
A) En milieu protégé du carbone.....	151
B) En milieu carboné.....	153
IV.2.2. Le système $La_2O_3-Al_2O_3$ avec ajouts de Si_3N_4	155
IV.2.2.1. Essais en milieu protégé du carbone.....	156
IV.2.2.2. Essais en milieu partiellement ou non protégé.....	157
Conclusion.....	160
CONCLUSIONS GENERALES.....	163
BIBLIOGRAPHIE.....	169

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis une quarantaine d'années, les applications des lanthanides se sont considérablement développées et les produits chimiques, alliages métalliques, céramiques et matériaux composites contenant des terres rares ont pris une importance bien réelle. En effet, à côté des applications qui relèvent de la structure électronique particulière des terres rares et qui concernent plutôt les terres rares pures (lasers, composants magnétiques ou électroniques), se développent d'autres applications des terres rares dites techniques ou brutes. C'est ainsi que dans l'industrie du verre ou de la céramique, les terres rares sont utilisées dans les verres d'optiques, la stabilisation de la zircone, la fabrication de catalyseurs et d'électrodes à haute luminosité. En métallurgie, le samarium en particulier a trouvé une application dans le domaine des aimants permanents.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la formation et aux propriétés de céramiques faisant intervenir des mélanges d'oxydes de terres rares et de nitrure de silicium. Ces systèmes mixtes oxydes-nitrures avaient déjà fait l'objet de quelques travaux antérieurs à l'époque où la découverte des propriétés intéressantes des mixtes $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, encore appelés sialons, avait suscité un regain d'intérêt pour les oxynitrures. De nombreux points restaient encore à éclaircir, aussi bien dans l'approche expérimentale que du point de vue de l'identification des matériaux préparés à haute température.

Nous disposions pour cette étude d'un four haute température à résistor en graphite et de creusets de graphite, ce qui nous a conduits, compte-tenu de la grande affinité des oxydes de terres rares pour le carbone, à envisager une sérieuse protection de nos échantillons.

L'exposé comporte donc deux parties principales :

- dans un premier temps, nous nous sommes attachés à évaluer l'influence du carbone sur des mélanges traités dans un environnement carboné et à réaliser des essais d'identification des produits obtenus.

- dans la seconde partie, les mêmes mélanges ont été traités en milieu exempt de carbone, et là encore, nous avons tenté d'identifier les phases formées.

Enfin, nous inspirant de travaux sur le frittage de "composites" du système Si-Al-O-N (sialons), montrant que l'ajout de faibles quantités de Y_2O_3 permet d'améliorer leur densification et certaines de leurs propriétés mécaniques, nous avons ébauché une étude du ternaire Si_3N_4 - Al_2O_3 - La_2O_3 dans le but d'abaisser le point de fusion des mélanges binaires Si_3N_4 - Al_2O_3 par ajout d'oxyde de lanthane ou d'abaisser la température de l'eutectique binaire La_2O_3 - Al_2O_3 par introduction de faibles quantités de nitrure de silicium.

CHAPITRE I

GENERALITES, MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

CHAPITRE I

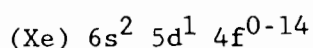
GENERALITES, MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

I.1. PRESENTATION DES PRODUITS

I.1.1. ELEMENTS DES TERRES RARES - LANTHANIDES

Les terres rares constituent un ensemble d'éléments comprenant les lanthanides et l'yttrium. La famille des lanthanides comprend quinze éléments réunis dans une même case du tableau périodique, 6ème période, colonne IIIa au dessous du scandium (4ème période) et de l'yttrium (5ème période). Leurs numéros atomiques vont de 57 pour le lanthane à 71 pour le lutétium.

En désignant par (Xe) la configuration électronique du xénon le gaz inerte le plus proche, celle des lanthanides pourrait s'écrire :



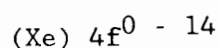
On obtient ainsi les configurations électroniques "idéales" des lanthanides, essentiellement caractérisées par la présence de deux couches insaturées (5d et 4f) et d'une couche saturée 6s. Or les couches ns occupent un volume supérieur à celui des orbitales (n-1)d et (n-2)f, ce qui fait que les orbitales insaturées vont se trouver à l'intérieur de l'orbitale saturée 6s et vont occuper une position profonde, relativement abritée. Cette structure électronique particulière, qui ne se retrouve dans la classification périodique que pour les actinides, est responsable de l'ensemble des propriétés des lanthanides.

ÉLÉMENT	NUMÉRO ATOMIQUE	CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE	
		IDÉALE	RÉELLE
La	57	$5d^1 6s^2$	$5d^1 6s^2$
Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1 5d^1 6s^2$
Pr	59	$4f^2 5d^1 6s^2$	$4f^3 6s^2$
Nd	60	$4f^3 5d^1 6s^2$	$4f^4 6s^2$
Pm	61	$4f^4 5d^1 6s^2$	$4f^5 6s^2$
Sm	62	$4f^5 5d^1 6s^2$	$4f^6 6s^2$
Eu	63	$4f^6 5d^1 6s^2$	$4f^7 6s^2$
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	65	$4f^8 5d^1 6s^2$	$4f^9 6s^2$
Dy	66	$4f^9 5d^1 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$
Ho	67	$4f^{10} 5d^1 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$
Er	68	$4f^{11} 5d^1 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$
Tm	69	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$
Yb	70	$4f^{13} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

Tableau I.1 : - Configuration électronique externe des lanthanides.

La valence 3 est l'état normal des lanthanides dans leurs combinaisons à cause des 3 électrons périphériques 6s et 5d qui participent toujours aux liaisons chimiques. Les électrons 4f qui occupent des orbitales de petit volume échappent à l'influence des atomes voisins et ne participent pas aux liaisons chimiques.

Dans la plupart des cas, on admet que les liaisons chimiques dans les combinaisons des lanthanides sont ioniques, et donc que les lanthanides s'y trouvent sous forme d'ions Ln^{3+} . La formation de ces ions est accompagnée de l'expulsion des trois électrons $6s^2$ et $5d^1$ et la configuration électronique générale devient :



D'autres valences sont également observées pour quelques éléments des lanthanides. Leur existence est une conséquence du remplissage du

niveau 4f suivant la règle de HUND, et tient au fait que les trois configurations électroniques correspondant aux orbitales 4f inoccupées ou demi-remplies par les 7 électrons célibataires, ou totalement occupées par 7 paires d'électrons ont des niveaux d'énergie inférieurs à ceux des configurations voisines, et seront donc particulièrement stables. Les éléments qui, à l'état d'ions Ln^{3+} ont des configurations électroniques immédiatement voisines de ces structures stables, vont avoir tendance à échanger un électron avec l'extérieur de façon à réaliser cette structure stable.

	2	3	4
La		$4f^0$	
Ce		$4f^1$	$4f^0$
Pr		$4f^2$	$4f^1$
Nd		$4f^3$	
Pm		$4f^4$	
Sm	$4f^6$	$4f^5$	
Eu	$4f^7$	$4f^6$	
Gd		$4f^7$	$4f^7$
Tb		$4f^8$	$4f^8$
Dy		$4f^9$	
Ho		$4f^{10}$	
Er		$4f^{11}$	
Tm	$4f^{13}$	$4f^{12}$	
Yb	$4f^{14}$	$4f^{13}$	
Lu		$4f^{14}$	

Tableau I.2 : - valences des lanthanides et configuration électronique des ions correspondants, d'après FLAHAUT (3).

On constate une diminution du rayon atomique ou ionique des atomes ou des ions des lanthanides avec l'augmentation du numéro atomique. Cette contraction dite lanthanidique, résulte de la superposition de deux phénomènes antagonistes.

D'une part, au passage d'un élément au suivant, la charge du noyau augmente d'une unité, créant une attraction plus forte sur le cortège électronique qui l'entoure et provoquant sa contraction.

D'autre part, l'augmentation de la charge positive du noyau est neutralisée par l'arrivée simultanée d'un électron supplémentaire sur les orbitales les plus externes s, p, d ou f, arrivée qui provoque une dilatation du nuage électronique.

Cette contraction atteint, pour l'ensemble des quatorze éléments, 20% de la taille du premier terme.

ÉLÉMENT	RAYONS DES IONS			RAYONS MÉTALLIQUES
	L ²⁺	L ³⁺	L ⁴⁺	
La	—	1,061	—	1,877
Ce	—	1,034	0,92	1,825 (?)
Pr	—	1,013	0,90	1,828
Nd	—	0,995	—	1,821
Sm	1,11	0,964	—	1,802
Eu	1,09	0,950	—	2,042
Gd	—	0,938	—	1,802
Tb	—	0,923	0,84	1,782
Dy	—	0,908	—	1,773
Ho	—	0,894	—	1,766
Er	—	0,881	—	1,757
Tm	0,94	0,869	—	1,746
Yb	0,93	0,858	—	1,940
Lu	—	0,848	—	1,734

Tableau I.3 : - Rayons des ions (pour la coordinence 6) et rayons des atomes dans les métaux (pour la coordinence 12) en Angströms d'après FLAHAUT (3)

I.1.2. LES MATIERES PREMIERES

I 1.2.1. LES SESQUIOXYDES DE TERRES RARES

Les sesquioxydes Ln_2O_3 sont obtenus par calcination sous vide ou en atmosphère inerte des sels insolubles des terres rares, carbonates ou oxalates.

Si cette calcination est effectuée à l'air, ou si l'on calcine des nitrates, ce sont des oxydes supérieurs qui se forment dans le cas du cérium, du praséodyme ou du terbium. Leurs sesquioxydes peuvent être préparés en réduisant les oxydes supérieurs dans un courant d'hydrogène au dessus de 1200°C .

Les oxydes Ln_2O_3 possèdent trois formes cristallines fondamentales, désignées par A (hexagonale), B (monoclinique), et C (cubique). D'une façon générale, les oxydes des éléments de la première moitié de la série sont polymorphes tandis que ceux de la seconde moitié ne possèdent que l'unique forme C.

La forme A hexagonale présente une molécule par maille, chaque cation trivalent étant lié à 7 atomes d'oxygène, avec 4 liaisons courtes et 3 liaisons longues.

La forme B monoclinique, diffère peu de la précédente. Chaque atome métallique est également heptacoordiné avec 4 atomes d'oxygène formant un tétraèdre autour de lui.

Tous les sesquioxydes de terres rares sont susceptibles de présenter la forme cubique C à la température ambiante. Chaque maille contient 16 molécules Ln_2O_3 . Cette forme est dérivée du type fluorine en doublant le paramètre cristallin et en laissant $1/4$ des emplacements des anions vacants. Le métal est hexacoordiné et chaque atome d'oxygène est entouré par 4 atomes métalliques situés aux sommets d'un tétraèdre légèrement déformé.

Hormis ces trois formes cristallines fondamentales, certains auteurs (2, 30, 51, 53, 54) ont fait état de deux nouvelles formes cristallines stables à haute température H et X.

La forme H hexagonale est issue de la forme A et n'a pu jusqu'à présent être obtenue à la température ambiante, même au moyen d'une trempe énergétique.

La forme X a été observée de La_2O_3 à Gd_2O_3 inclus. Issue de la forme H et plus dense que cette dernière, elle se conserve jusqu'à la fusion (figure I.1). Son étude a été rendue difficile par les phénomènes de volatilisation qui limitent le temps d'examen et sa structure reste inconnue. Certaines observations semblent indiquer cependant qu'elle présente une structure cubique centrée.

Les oxydes de terres rares sont très réfractaires. Leurs points de fusion varient de 2310 à 2410°C pour les éléments les plus lourds. Leurs tensions de vapeur sont généralement très faibles, la moins faible étant celle de Eu_2O_3 .

Leur réactivité chimique dépend des conditions de leur préparation. Calcinés fortement, ils résistent bien à l'action des acides et sont relativement stables à l'air. Préparés à température peu élevée, ils se dissolvent facilement dans les acides minéraux et réagissent progressivement avec le gaz carbonique et l'humidité atmosphériques. Cette réactivité est surtout marquée pour les oxydes des éléments légers, les plus électro-négatifs.

Pour cette étude, nous avons utilisé des oxydes de terres rares commercialisés par PROLABO, FLUKA A.G. et RHONE-PROGIL S.A.. La taille moyenne des grains est comprise entre 0,5 et 4,5 μm (tableau I.4).

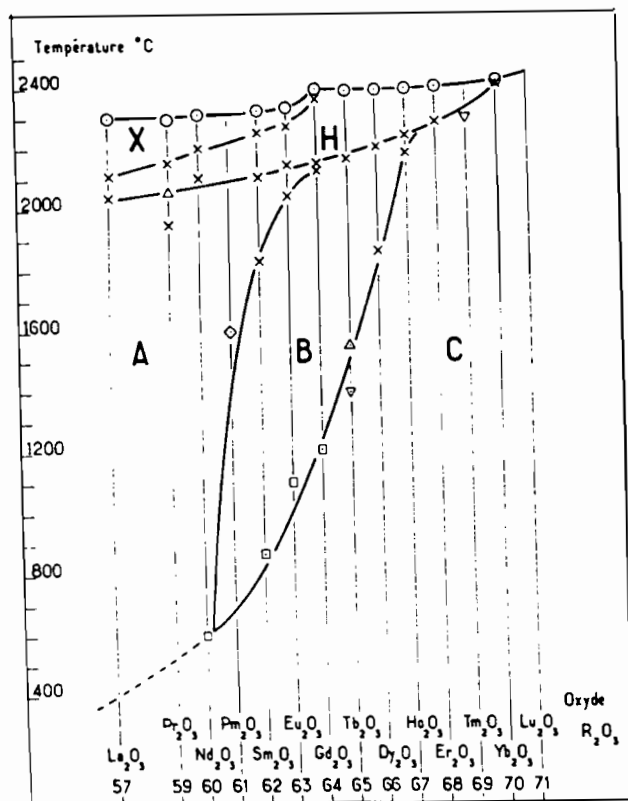


Figure I.1 : - Domaines de stabilité des différentes formes cristallines des sesquioxides des terres rares d'après FOEX et TRAVERSE (2)

- ⊙ : Points de solidification déterminés par analyse thermique.
- X : Points de transformation déterminés par analyse thermique.
- △ : Points de transformation déterminés par analyse aux R.X (température ascendante).
- ▽ : Points de transformation déterminés par analyse aux R.X (température descendante).
- : Points de transformation d'après WARSHAW et ROY (1).
- ◇ : Point de transformation approximatif de Pm₂O₃ d'après WEIGEL et SCHERRER (55).

I.1.2.2. LE NITRURE DE SILICIUM

La matière première commerciale a l'aspect d'une poudre grisâtre microcristalline, dont on améliore la structure par un long recuit dans l'azote au dessus de 1200°C. Sa masse spécifique se situe entre 3,120 et 3,19 kg.m⁻³ à la température ordinaire. Le nitrure de silicium est réfractaire et peu volatil. Il n'émet des vapeurs sensibles que vers 1750°C sans fondre. Il présente deux formes cristallines selon la température à laquelle il a été formé : la variété α pour une température inférieure ou égale à 1200°C et la variété β au dessus de 1500°C. Ces deux formes cristallines sont hexagonales, avec les paramètres

	a (Å)	c (Å)	Z	c/a
α	7,75	5,62	4	0,72
β	7,59	2,91	2	0,38

D'une façon générale, le nitrure de silicium résiste assez bien aux agents chimiques, surtout à la température ordinaire.

A chaud, la vapeur d'eau et les lessives alcalines ne donnent pas lieu à la formation d'ammoniaque ; les acides dilués sont sans action et seul l'acide fluorhydrique l'attaque très lentement à 100°C en formant du fluorure de silicium et du fluosilicate d'ammonium.

Ce composé résiste bien à l'oxydation dans l'air, même après plusieurs heures à 1000°C. Dans l'oxygène pur, un commencement d'attaque ne se manifeste qu'à partir de 1200°C. Les coefficients moyens de dilatation entre 20 et 1420°C sont, pour α : $3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ et pour β : $35 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Ses propriétés semi-conductrices le font entrer dans la composition de semi-conducteurs travaillant à haute température, ou devant résister à l'action des acides et des alcalis dans l'industrie chimique.

Pour notre étude, nous avons utilisé du nitrure de silicium commercialisé par HERMANN C. STARCK (BERLIN, DÜSSELDORF) constitué d'un mélange $\alpha + \beta$, avec prépondérance de la phase β (chap. II et III), et par la société CERAC Inc. (U.S.A), constitué d'un mélange à prépondérance de la variété α (chap. IV). Dans les deux cas, la taille moyenne des grains est inférieure à 2 μm (Cf tableau I.4).

I.1.2.3. LE NITRURE DE BORE HEXAGONAL

Le nitrure de bore hexagonal se présente comme une poudre blanche à grains fins avec une structure en feuillets qui, jointe à sa faible dureté (2 unités de l'échelle de MOHS) lui confère de bonnes propriétés lubrifiantes. Ses paramètres de maille sont : $a = 2,504 \text{ \AA}$ et $c = 6,661 \text{ \AA}$.

Le nitrure de bore est stable dans l'azote et dans les milieux neutres et réducteurs jusqu'à 2500 - 3000°C. Il n'est pas mouillé par le silicium, le bronze, la cryolithe et l'aluminium fondus. Il s'oxyde rapidement dans l'oxygène sec et le gaz carbonique à 700 - 800°C en formant de l'anhydride borique et de l'azote. Sous l'effet de l'air humide, de l'eau bouillante et des acides dilués, le nitrure de bore s'hydrolyse avec production d'ammoniac et d'acide borique.

Fondant difficilement, réfractaire et isolant électrique, le nitrure de bore en poudre est utilisé comme lubrifiant pour hautes températures, comme isolant thermique dans les fours à vide à induction haute fréquence, comme enduit réfractaire pour moules et creusets ou comme support réfractaire dans la soudure électrique automatique.

Pour une importante partie de nos travaux, nous avons utilisé ce matériau comme couche protectrice vis-à-vis du carbone. Sa granulométrie moyenne est inférieure à 4 μm .

I.1.2.4. L'ALUMINE

L'alumine- α (ou corindon), incolore et transparente à l'état pur, est la variété cristallographique la plus stable de Al_2O_3 . Sa structure résulte de l'empilement hexagonal compact des ions oxygène, les ions aluminium occupant les sites octaédriques du réseau ainsi formé.

La maille élémentaire est rhomboédrique et admet comme paramètres $a = 5,13 \text{ \AA}$ et $\alpha = 55^\circ 06'$, soit pour la maille hexagonale correspondante $a = 4,758 \text{ \AA}$ et $c = 12,991 \text{ \AA}$.

Sa température de fusion se situe vers 2050°C et son point d'ébullition vers 3500°C . Sa masse volumique est de $3,98 \text{ g/cm}^3$ et sa dureté, mesurée sur monocristaux, avoisine les 2050 daN.mm^{-2} .

L'alumine est réputée pour sa réfractarité, son pouvoir abrasif et son inertie chimique. Elle est attaquée à chaud par les acides forts et les bases fondues. L'air, la vapeur d'eau, l'hydrogène et l'azote n'ont aucune action chimique jusqu'à 1700°C . Elle est réductible par le carbone à haute température.

Pour nos travaux sur les sialons, nous avons utilisé l'alumine- α A-16 SG de la firme ALCOA, caractérisée essentiellement par une très faible granulométrie. Plus de 60% des particules sont submicroniques. Cette alumine contient un très faible taux d'impuretés : 0,1% max. Na_2O , 0,07% max. de SiO_2 et 0,03% max. de Fe_2O_3 .

Les caractéristiques des produits utilisés au cours de nos travaux (nature, origine, pureté et granulométrie moyenne) sont regroupées au tableau I.4.

Produits	Provenance	Pureté (%)	Taille moyenne des grains (um)*
La ₂ O ₃	FLUKA A.G ou PROLABO	99,98	3,1
Nd ₂ O ₃	FLUKA A.G	> 99,9	< 1
Eu ₂ O ₃	RHONE-PROGIL	99,9	3,8
Gd ₂ O ₃	FLUKA A.G	> 99,9	3,5
Er ₂ O ₃	FLUKA A.G	99,9	4,2
Yb ₂ O ₃	RHONE-PROGIL	99,9	3,4
Si ₃ N ₄	HERMANN C. STARCK (R.F.A)**	> 99	1,7
	ou CERAC Inc. (U.S.A)	99,9	< 1,4
Al ₂ O ₃	ALCOA	99,8	< 1
BN	FLUKA A.G	99	3,5

Tableau I.4 : - Caractéristiques des produits utilisés.

* : Mesures effectuées grâce à un granulomètre à laser
ANALYSER II, commercialisé par la société MALVERN

** : Succursale de Düsseldorf.

I.2. METHODES DE PREPARATION

Les mélanges de poudre sont homogénéisés à sec dans un broyeur de type pulverisette puis dans un broyeur planétaire en agate et mis sous forme de pastilles de 15 mm de diamètre et 8 mm de hauteur par compression uniaxiale à froid sous 250 daN.cm^{-2} .

Les traitements thermiques jusqu'à 1200°C sont effectués à l'aide de fours classiques à résistance de carbure de silicium et en creuset d'alumine ou de platine. Pour des températures plus élevées, jusqu'à 2200°C , l'échantillon est placé dans un creuset en graphite puis introduit au coeur d'un élément chauffant en graphite et chauffé soit par effet joule, soit par induction.

Pour le chauffage par résistance, nous avons utilisé un four de la gamme "cristal", commercialisé par la société LPA (La Physique Appliquée), alimenté par un transformateur basse tension de 45 kVA.

A partir de 1400°C , le cycle thermique peut être conduit automatiquement grâce à un programmeur à régulation proportionnelle dérivée, qui prend totalement en charge la marche du four.

La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre visant le résistor de graphite et relié au programmeur. Un pyromètre supplémentaire permet de suivre directement les variations de température de l'échantillon (figure I.2). Une température maximale de 3000°C peut être atteinte sous atmosphère d'hélium dont le potentiel d'ionisation est plus élevé que celui de l'argon.

La vitesse de refroidissement peut atteindre $100^\circ \text{ mn}^{-1}$ dans les premiers instants, ce qui permet dans certains cas d'obtenir un effet de trempe (figure I.3).

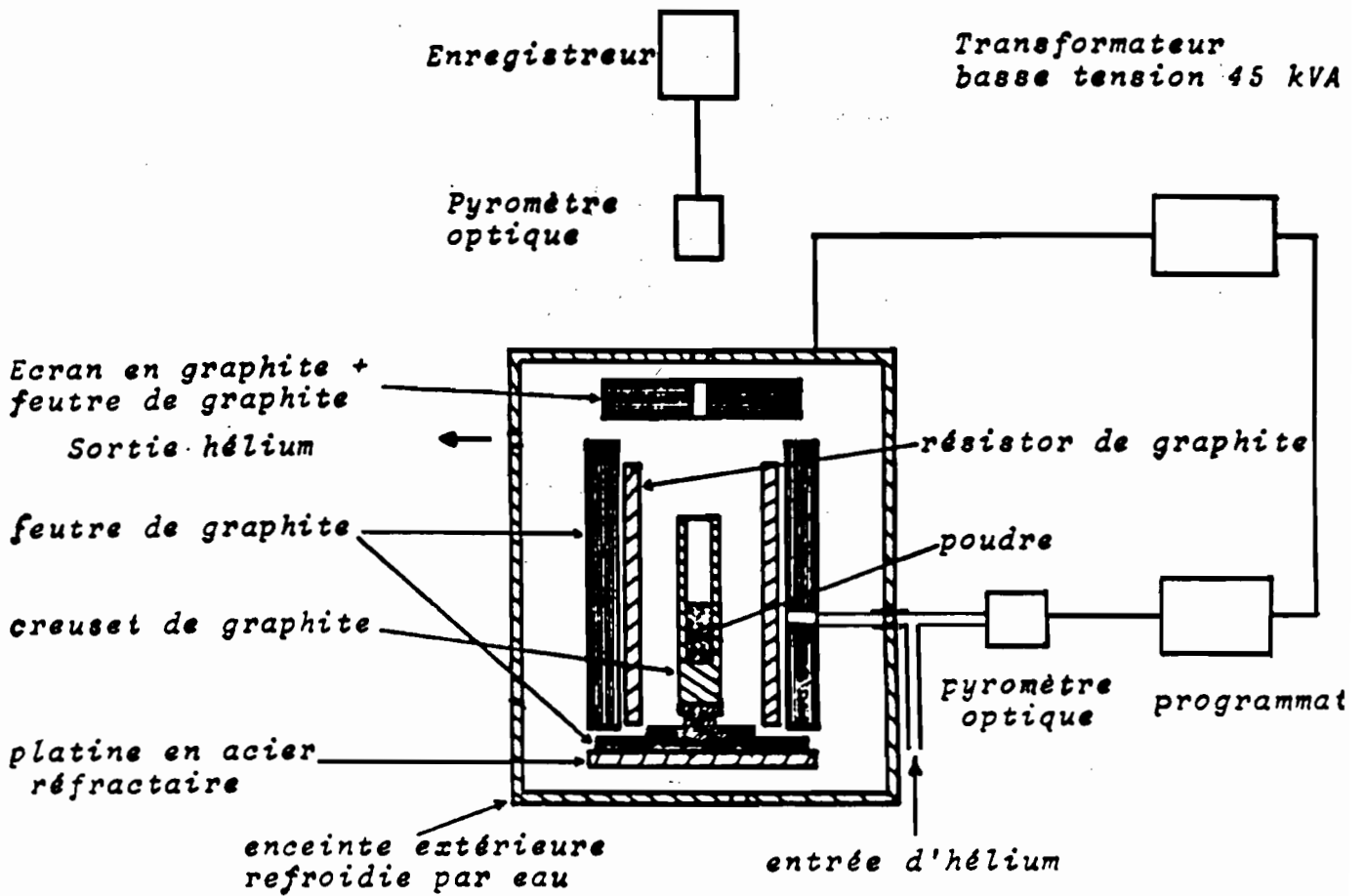


Figure I.2 : - Schéma de principe du four cristal.

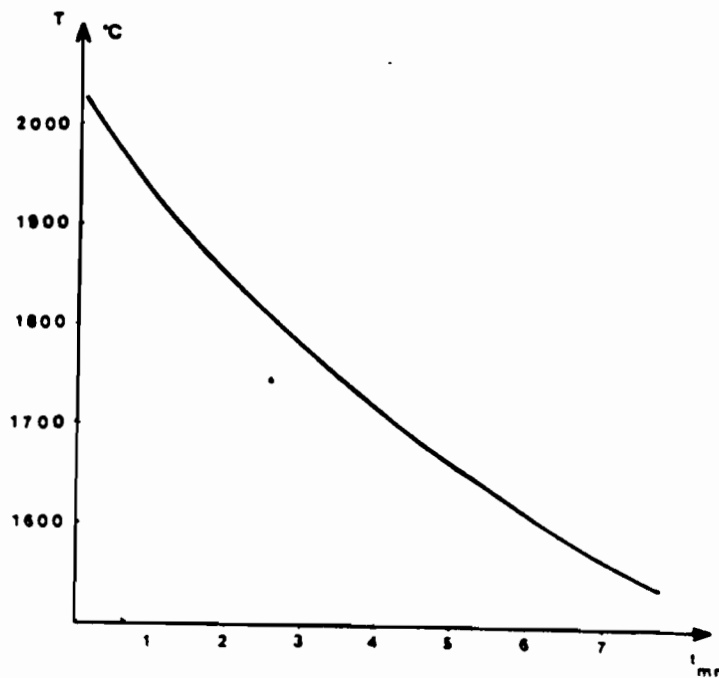


Figure I.3 : - Courbe de refroidissement du four cristal.

I.3. METHODES D'ETUDE PHYSIQUE

I.3.1. EXAMEN MICROGRAPHIQUE

L'examen métallographique des échantillons polis permet dans la plupart des cas, de se rendre compte de la texture du matériau et du nombre de phases présentes. L'observation est généralement plus aisée pour les échantillons fondus car les frittés présentent souvent une porosité importante qui gêne l'observation. L'attaque chimique des échantillons n'est pas nécessaire, les phases sont révélées directement au polissage.

I.3.2. ANALYSE AUX RAYONS X

Les échantillons ont été systématiquement analysés aux rayons X, à l'état de poudre finement broyée ou sous forme de plaquettes à l'aide d'un diffractomètre ou d'une chambre GUINIER DE WOLFF à quadruple focalisation (rayonnement $K\alpha$ du cuivre). Le microanalyseur à sonde électronique, utilisé en combinaison avec la diffraction X et l'examen métallographique, nous a permis de mettre en évidence certaines phases.

I.4. FRITTAGE ET FUSION DES MELANGES

Nous avons réalisé des essais systématiques de frittage et de fusion des mélanges oxydes - nitrure de silicium. Dans la plupart des cas, ces opérations ont été réalisées sans difficulté notable, sauf pour la fusion des mélanges les plus riches en nitrure.

Les compositions étudiées peuvent être classées en trois catégories :

- Les mélanges riches en oxyde, jusqu'à 30 mol.% de nitrure environ, où le comportement des mélanges au frittage ou à la fusion est fortement tributaire du comportement de l'oxyde pur dans les mêmes conditions. Les produits frittés sont en général très poreux. Il est bien connu en effet, que les oxydes de terres rares purs frittent très mal et qu'il est nécessaire pour obtenir des frittés denses, d'y ajouter une petite quantité d'oxydes, généralement alcalino-terreux, et de les traiter thermiquement dans des conditions de température, de durée et d'atmosphère très précises.

- les mélanges contenant de 40 à 60 mol.% de nitrure, dont le comportement est indépendant de l'oxyde et du nitrure.

- les mélanges riches en nitrure, à partir de 70 mol.% de Si_3N_4 , dont le comportement est influencé par celui du nitrure qui se décompose facilement au dessus de 1750°C .

CHAPITRE II

ETUDE EN MILIEU NON PROTEGE

CHAPITRE II

ETUDE EN MILIEU NON PROTEGEIntroduction

le chauffage à haute température des oxydes de terres rares en creuset de graphite conduit inévitablement à la formation de carbures. Le nitrure de silicium de son côté en présence de carbone, peut conduire à la formation de SiC. On pouvait donc s'attendre à ce que les mélanges d'oxydes de terres rares avec du nitrure de silicium, traités dans ces conditions, conduisent à des mélanges carbures - SiC.

Ayant à plusieurs reprises constaté que ce n'était pas le cas, nous avons entrepris une étude plus systématique de ces réactions.

Pour cette étude nous avons choisi les sesquioxydes hexagonaux La_2O_3 et Nd_2O_3 , et les sesquioxydes Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 , et Yb_2O_3 , cubiques à température ambiante.

Les sesquioxydes hexagonaux s'hydroxydent et se carbonatent facilement à l'air, ce qui nécessite une calcination avant emploi de 24 à 72 heures entre 900 et 1100°C. Leur forme reste hexagonale conformément au diagramme de FOEX et TRAVERSE (Fig.I.1. Chap.I).

Contrairement à la méthode généralement employée pour la carboréduction des oxydes des terres rares qui consiste à mélanger oxyde et carbone avec un faible excès de carbone, nous nous sommes contentés de chauffer la pastille dans le fond d'un creuset en graphite jusqu'à la fusion.

La montée en température est suivie par pyrométrie et la zone de fusion est plus ou moins facilement déterminée grâce à la courbe d'analyse thermique.

II.1. CARBURATION DES MELANGES RICHES EN OXYDE, FRITES OU FONDUS

II.1.1. TYPE DE CARBURES FORMES

Les deux principales familles de carbures de terres rares ont pour formule Ln_2C_3 et LnC_2 . Une étude d'ensemble des phases rencontrées et de leur rapport C/Ln a été présentée par FLAHAUT (3).

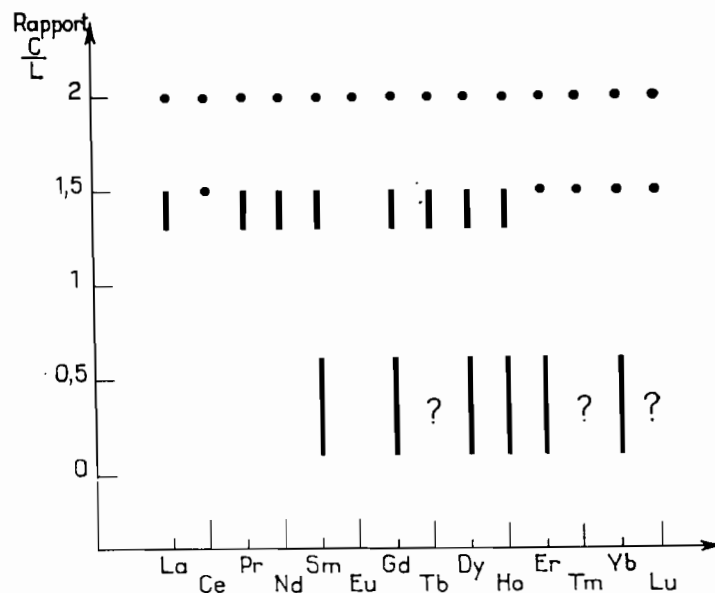
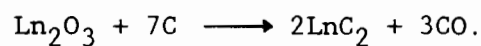


Figure II.1 : - Répartition des diverses phases dans les systèmes carbone - lanthanide, d'après FLAHAUT (3).

Il apparaît cependant qu'à haute température c'est le dicarbure qui se forme préférentiellement suivant la réaction globale :



Le dicarbure présente deux variétés cristallines :

- une variété cubique stable à haute température mais non isolable par trempe.

- une variété quadratique stable à plus basse température et obtenue pour tous les éléments des terres rares (sauf peut-être pour le Lutétium)

Selon FLAHAUT (3) et MALE (4), les dicarbures LnC_2 cristallisent dans le système quadratique centré et sont isomorphes du carbure de calcium. Ils se caractérisent par la présence d'ions acétyléniques C_2^{2-} à triple liaison en remplacement des ions oxygène de l'oxyde.

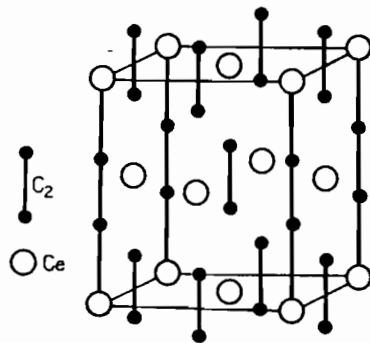


Figure II.2 : - Structure cristalline de la variété quadratique des carbures LnC_2 d'après FLAHAUT (3).

La sensibilité de ces carbures à l'eau sera l'un de nos principaux critères de détection car la réaction est vive et exothermique. Le dépôt subsistant après l'attaque est constitué essentiellement d'hydroxyde et le gaz dégagé est constitué d'hydrocarbures, et principalement d'acétylène.

La formation des carbures peut être due soit à la contamination de l'échantillon par action du carbone libre saturant l'atmosphère du four, soit à une réaction entre l'échantillon et le creuset. Dans notre cas, nous estimons que la carburation a lieu par conjugaison des deux mécanismes. En effet, le simple fait de la réaction au fond du creuset ne peut suffire à justifier une carburation totale pas plus que l'action seule du carbone saturant l'atmosphère.

Les échantillons fondus sont noirs sur toute leur surface, même sur les parties qui n'étaient pas au contact du creuset et la décomposition

lorsqu'elle a lieu débute généralement en ces zones. Ceci montre l'action du carbone saturant l'atmosphère du four.

D'autre part, un examen attentif du fond du creuset montre qu'il est fortement attaqué surtout en cas de fusion, ce qui prouve l'existence d'une importante réaction au contact de la paroi.

Selon MALE (4), le passage de l'oxyde au carbure se fait en une ou deux étapes. Dans le second cas, il existerait un stade intermédiaire qui serait la formation d'un oxycarbure.

Il existe deux types d'oxycarbures :

- des oxycarbures monocliniques qui comportent des doublets de carbone dans leur structure et dont l'hydrolyse ne donne pratiquement que de l'acétylène. Ces oxycarbures de formule générale $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{C}_2$ n'existent que pour les premiers termes de la série des lanthanides (du lanthane au gadolinium).
- des oxycarbures cubiques de type NaCl dérivés des carbures lacunaires en carbone de même type par remplissage des sites vacants par des ions oxygène.

II.1.2. MISE EN EVIDENCE

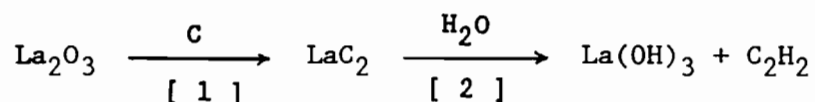
II.1.2.1. CARBURATION DES MELANGES $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$

A) Frittage et fusion de La_2O_3 pur

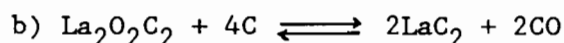
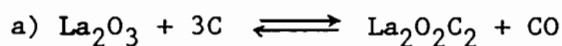
. L'échantillon est fritté 1 heure à 1560°C. De blanc il est devenu gris-sombre et est très peu dur. L'analyse aux R.X de la poudre correspond à un mélange du sesquioxyde et de l'hydroxyde avec cependant, la présence de deux raies supplémentaires non identifiées pour $d = 2,907 \text{ \AA}$ (intensité faible) et pour $d = 3,324 \text{ \AA}$ (intensité très faible).

. La fusion a lieu à partir de 1960°C sans volatilisations sensibles. Le produit obtenu après la recristallisation est noir en surface mais il apparait gris au grattage. La décomposition est très rapide à l'air ou même sous vide partiel. L'hydrolyse, très fortement exothermique, provoque un dégagement d'hydrocarbures et l'effritement instantané et total du matériau. Le résidu récupéré après l'hydrolyse est blanchâtre. L'analyse aux R.X de ce résidu montre qu'il s'agit de l'hydroxyde.

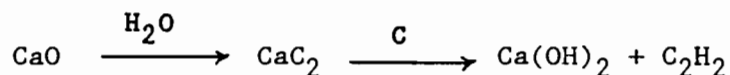
Ce comportement de La_2O_3 en présence de carbone est bien connu et correspond au schéma :



La réaction [1] s'effectue dans le four et selon MALE (4), elle serait réalisée en deux étapes :



L'auteur a pû mettre en évidence ces deux étapes et les confirmer grâce à des calculs thermodynamiques. Les réactions [1] et [2] s'apparentent aux réactions classiques :



Certains auteurs ont montré que l'action de l'eau sur le carbure peut conduire à des hydrocarbures autres que l'acétylène.

B) Frittage et fusion des mélanges de 0 à 50 mol.% de Si_3N_4

Les résultats sont présentés sous la forme d'un tableau commenté.

Composition: Mol.% Si_3N_4	Conditions opératoires:	Comportement vis-à-vis de l'eau ou de l'air
La_2O_3 pur	frittage : 1 h à 1560°C	Pas de carburation. Après qlq.heures, gonflement dû à une hydratation.
10	fusion : 1680°C	. air : décomposition totale en quelques heures. . eau: dégagement gazeux immédiat.
20	fusion : 1675°C	Idem - réactions moins intenses
30	fusion : 1730°C	. air: réaction lente, décélable après 24 h. Produit totalement effrité en 3 jours. Formation d'une poudre jaune-sable à gros grains. . eau: aucune réaction sensible immédiate.
40	fusion : 1750°C	Faible carburation, principalement dans les zones de contact avec le creuset. . air: produit massif intact. . eau: aucune réaction.
50	frittage : 1705°C	Noircissement en surface. Le produit: reste inactif vis-à-vis de l'air ou de l'eau.
	fusion partielle : 1750°C	Décomposition limitée à quelques points sur les parois et au fond du creuset, où un liquide semble s'être formé.
	fusion : 1775°C	Pas de décomposition sauf aux points: de contact avec le creuset.

Tableau II.1 : - Comportement vis-à-vis de l'air ou de l'eau de mélanges La_2O_3 - Si_3N_4 frittés, partiellement ou totalement fondus en présence de carbone.

Ces résultats montrent que la carburation est très intense pour les échantillons dont la teneur en Si_3N_4 est inférieure à 20 mol.% et

qu'elle est beaucoup plus localisée pour les autres. Dans ce dernier cas, la décomposition des produits reste possible par hydroxycarbonatation des sesquioxydes.

A partir de 30 mol.% de Si_3N_4 , l'effritement avec augmentation de volume reste localisé aux zones de contact direct avec le graphite et cet abaissement régulier du degré de carburation peut s'expliquer par la formation dès le frittage de quantités de plus en plus importantes de composés mixtes de lanthane et de silicium. Ces composés sont étudiés en détail au paragraphe II.2.5.

II.1.2.2. CARBURATION DES MELANGES $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ [Ln = Nd, Eu, Gd, Er, Yb]

Comme précédemment, les résultats sont regroupés sous la forme d'un tableau commenté.

Composition	T° de fusion (°C)	Observations
Mol.% Nd_2O_3 95	1830	Décomposition totale à l'air en quelques heures.
90	1765	Décomposition à l'air lente, totale en quelques heures. Au contact de l'eau, réaction peu intense.
70	1775	Décomposition à l'air limitée aux zones de contact avec le creuset. Pas de réactivité au contact de l'eau.
50	1790	Aucune réactivité au contact de l'eau ou à l'air.

Mol. % Eu_2O_3			
95	1890		Réaction très vive au contact de l'eau, avec un important dégagement gazeux. Formation d'un composé jaune.
90	1730		Décomposition à l'air très rapide et totale. Effervescence, exothermie.
70	1760		- Décomposition totale à l'air. - Contact avec l'eau effervescent et exothermique.
50	1810		Décomposition partielle à l'air. Résidu orangé stable à l'air et dans l'eau.
Mol. % Gd_2O_3			
95	1920		Décomposition notable après 1 h. à l'air ; totale après 24 heures.
90	1860		Produit massif intact. Décomposition à l'air et à l'eau aux zones de contact et par infiltration dans les fissures.
80	1840		Décomposition limitée aux points de contact du produit avec le creuset
70	1880		Idem.
60	1850		Idem.
50	1865		Idem.
Mol. % Er_2O_3			
90	1970		. Réaction très vive au contact de l'eau ; effervescence avec dégagement gazeux, exothermie. La destruction de l'échantillon est totale. . A l'air : décomposition totale en moins de deux heures.
80	1935		. Au contact de l'eau : décomposition totale mais lente. . A l'air : décomposition totale en quelques heures.
70	1930		A l'air, décomposition superficielle et aux points de contact avec le graphite.
60	1910		. Au contact de l'eau : aucune réactivité. . A l'air : effritement très lent de la couche superficielle.

Mol. % Yb_2O_3			
95	2140	Début de décomposition à l'air en surface en moins d'une heure ; elle est totale en quelques heures.	
90	1880	Décomposition à l'air totale en moins de 72 heures.	
80	1835	Décomposition des zones de contact avec le creuset. Le produit massif s'effrite progressivement. Décomposition totale en 3 mois environ.	
70	1860	Après quelques heures à l'air, effritement des bordures de l'échantillon.	
60	1860	Idem.	
50	1870	Aucune réactivité vis-à-vis de l'air ou de l'eau.	

Tableau II.2 : - Comportement vis-à-vis de l'air ou de l'eau de mélanges $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ riches en oxyde.

Ces résultats montrent que la nature de l'oxyde et la proportion de nitrure influent sur l'aptitude des mélanges à former des carbures. Cette carboréduction est intense à la fusion mais il nous a semblé qu'elle débutait dès le frittage dans une zone de température proche de la fusion.

Pour examiner cette question et compléter cette première série d'essais, nous avons fritté puis fondu un mélange $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ à 10 mol. % de nitrure, dont la fusion est relevée à $1970 \pm 20^\circ\text{C}$.

. Après traitement à 2010°C pendant 5 minutes, le produit fondu est totalement carburé. De couleur noire, il dégage une odeur caractéristique désagréable. Au contact de l'eau la réaction est violente et fortement exothermique.

. Un traitement d'un quart d'heure à 1770°C conduit à un produit fritté sombre.

* Mis au contact de l'eau, il se produit une faible effervescence à peine perceptible, sans dégagement visible de gaz.

Après 20 heures de séjour dans l'eau, il s'est formé un dépôt de quelques grains pulvérulents. La faible effervescence se poursuit et la couche superficielle s'est éclaircie.

Après 4 jours dans l'eau, l'effervescence a cessé et le produit massif semble intact.

* A l'air ambiant, l'échantillon reste inchangé pendant quelques heures.

20 heures après, on constate un certain effritement en surface avec formation d'une poudre fine et la couche superficielle est devenue grise. Cet aspect reste inchangé 4 jours plus tard.

La carburation débute bien effectivement au frittage par formation d'une pellicule superficielle assez fine. Le temps de traitement a sans doute moins d'influence sur la modification de cette couche que la température car des essais réalisés dans les mêmes conditions de température pendant 1/2 heure puis 1 heure ont donné rigoureusement les mêmes résultats.

II.1.3. LIMITES DE CARBURATION, EXCEPTIONS

	Systeme	Composition limite de carburation totale.
Zone I	La ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄	80 - 20
	Nd ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄	90 - 10 ou 80 - 20
Zone II	Eu ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄	70 - 30 ou 60 - 40
	Gd ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄	95 - 05
Zone III	Er ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄	80 - 20
	Yb ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄	90 - 10 ou 80 - 20

Tableau II.3 : - Limites de carburation totale pour les systèmes Ln₂O₃-Si₃N₄ étudiés.

Cet ensemble de résultats montre que d'une façon générale, la carburation totale à la fusion intervient sur des échantillons dont la teneur en Si₃N₄ est inférieure à 20 mol.% (tableau II.3).

Ces limites de carburation totale correspondent à l'aptitude des oxydes concernés à former des composés mixtes de terre rare et de silicium, généralement des oxynitrides, principalement de type Ln₄Si₂O₇N₂.

La formation de l'oxynitride protège l'oxyde de l'action du carbone. Cela est vérifié pour les oxydes de la zone I (hexagonaux) et ceux de la zone III (cubiques) qui donnent des résultats assez semblables.

Les deux cas particuliers qui apparaissent au tableau II.3 concernent les oxydes de la zone II qui présentent la particularité de subir une transformation cristalline dans l'intervalle de température où se situe notre étude.

Pour ces deux oxydes en effet, Gd_2O_3 et Eu_2O_3 , la variété cubique se transforme en monoclinique.

FOEX et TRAVERSE (2) et FLAHAUT (3) décrivent la structure cubique des sesquioxides des terres rares comme étant du type Tl_2O_3 , avec 16 molécules Ln_2O_3 par maille et dérivant de celle de la fluorine dans laquelle un quart des anions est régulièrement supprimé. Le métal serait hexacoordiné et non octocoordiné comme dans la fluorine puisqu'il ne reste que 3 anions sur 4 et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes métalliques situés aux sommets d'un tétraèdre légèrement déformé.

Cette structure se transforme en une structure monoclinique où chaque atome métallique est heptacoordiné, avec autour de lui 4 atomes formant un tétraèdre, les 2 atomes d'oxygène suivants se situant à une distance un peu plus grande et le dernier étant nettement plus éloigné.

Il y a donc passage d'une forme C (cubique) de densité plus faible à une forme B (monoclinique) de densité plus élevée et selon FOEX et TRAVERSE (51), cette transformation s'accompagne d'une diminution importante de volume, de l'ordre de 10%.

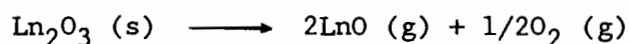
Nous avons constaté que l'oxyde de gadolinium se carbure nettement moins que les autres oxydes, sa limite de carburation se situant vers 5 mol.% de Si_3N_4 . Il n'y a pas formation d'oxynitride mais transformation polymorphique de l'oxyde cubique en oxyde monoclinique vers 1300 - 1350°C (50 et 56) et cet oxyde monoclinique reste stable vis-à-vis du carbone. Ceci pourrait s'expliquer par la diminution du volume de maille, en dehors d'autres considérations thermodynamiques ou cinétiques concernant sa carburation ou son oxynituration, cet aspect du problème n'ayant pas encore été étudié jusqu'à présent.

L'oxyde d'euporium pour sa part se carbure nettement plus que la moyenne, sa limite de carburation se situant vers 40 mol.% de Si_3N_4 . Là non plus, il n'y a pas formation d'oxynitride.

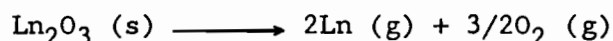
Ce comportement peut s'expliquer par le caractère particulier de l'euporium.

Hormis la transformation polymorphique cubique \rightarrow monoclinique de son sesquioxyde qui, selon CURTIS et THARP (50) s'effectue entre 1050 et 1100°C, il est l'un des trois éléments (avec Sm et Yb) qui présentent une forte tendance à la divalence, conséquence d'une instabilité de sa couche électronique périphérique, ce qui lui confère l'aptitude de former des oxydes mixtes dans lesquels coexistent le métal divalent et le métal trivalent.

Eu_2O_3 est en outre l'un des oxydes des terres rares les plus volatils. Selon ACHARD (29), le processus de volatilisation à partir de 1700°C peut être représenté, pour les terres cériques par l'équation :

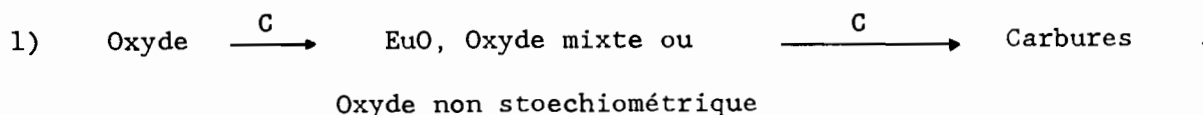


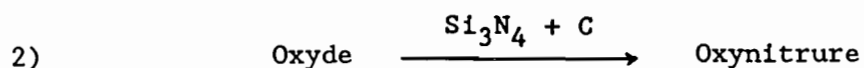
Un second processus de volatilisation de plus en plus important avec l'augmentation du numéro atomique devient prépondérant pour les terres yttriques :



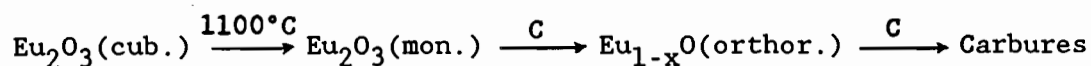
D'après PANISH (49), si la vaporisation de l'oxyde d'euporium se produit en milieu neutre, les atomes métalliques sont les plus abondants dans la phase vapeur. Cela justifierait l'obtention de l'oxyde sous-stoechiométrique à lacunes métalliques.

On peut donc envisager deux processus en compétition :





Le premier processus l'emporterait sur le second, ce qui aboutirait à un mécanisme global schématisé comme suit :



En résumé, la carburation de l'oxyde d'euprium est soumise à deux influences contraires :

a) l'influence de la transformation polymorphique (vers 1100°C) cubique monoclinique qui, comme dans le cas de l'oxyde de gadolinium, aurait tendance à abaisser la limite de carburation totale.

b) l'influence des phénomènes liés à la forte volatilité du sesquioxyde qui augmente cette limite.

Au vu des résultats expérimentaux, il apparaît très nettement que l'influence des phénomènes liés à la volatilité du sesquioxyde est la plus déterminante dans le processus de carburation du système $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$.

II.1.4. PHASES OBTENUES PAR TRAITEMENT A HAUTE TEMPERATURE DES MELANGES $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$ EN PRESENCE DU CARBONE

En raison du nombre très important de compositions étudiées dans six systèmes différents, il s'est avéré difficile d'effectuer une étude comparative complète et nous avons limité notre investigation à quelques cas précis. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux compositions pour lesquelles il a été possible d'obtenir et de comparer l'état fritté, l'état partiellement fondu et l'état fondu.

L'étude des phases des systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ n'est pas nouvelle, mais elle reste partielle et il y subsiste de nombreuses inconnues. Le problème est rendu relativement complexe par la présence quasi-inévitable de silice dans les mélanges. Il se forme en effet un film d'oxyde SiO_2 à la surface des grains du nitrure de silicium et sa présence entraîne l'apparition de phases qui logiquement, ne peuvent se former qu'avec des mélanges ternaires $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$.

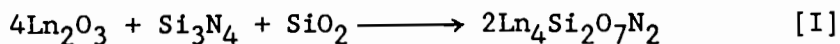
Les oxydes de terres rares frittent très mal, même avec l'aide d'ajouts de frittage. Pour obtenir une bonne densification, on procède généralement à un frittage sous pression avec ajout d'oxydes alcalino-terreux.

Selon VERGNON et JUILLET (5), la nature et la pression du gaz utilisé au cours du frittage peuvent jouer un rôle très important. Les essais de PLOETZ et coll. (16) sur le frittage de Gd_2O_3 , Sm_2O_3 et Eu_2O_3 ont montré qu'une atmosphère réductrice conduit plus facilement à des produits de haute densité qu'une atmosphère oxydante, certainement à cause d'une réduction partielle dans le cas de l'euporium et du samarium.

Nos conditions de préparation prévues plutôt pour la fusion que pour le frittage, nous conduisent généralement à des produits frittés très poreux, ce qui gêne considérablement l'identification des phases par microscopie optique ou électronique.

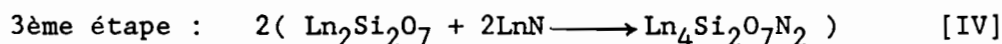
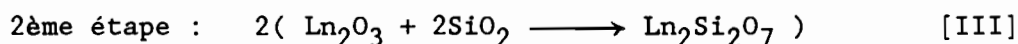
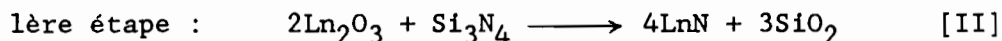
La plupart des travaux de densification par compression à chaud des mélanges $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ ont été réalisés sous pression d'azote. Dans ces conditions WILLS et coll. (8) ont montré qu'il se forme par réaction à l'état solide une famille de composés de formule générale $\text{Ln}_2\text{O}_3.\text{Si}_3\text{N}_4$ pour les oxydes La_2O_3 , Sm_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 et Yb_2O_3 , à laquelle s'ajoute une famille de composés ternaires de formule générale $\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ ($2\text{Ln}_2\text{O}_3$, $1/2\text{Si}_3\text{N}_4$, $1/2\text{SiO}_2$) qui est en réalité un oxynitrure à structure monoclinique de type cuspidine et qui existe pour les mêmes oxydes.

MARCHAND et coll. (15) ont préparé ce même type de composés ($\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ pour Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Y) par chauffage à 1500°C en atmosphère neutre de mélanges en proportions convenables $2\text{Ln}_2\text{O}_3$, $1/2\text{Si}_3\text{N}_4$, $1/2\text{SiO}_2$, selon la réaction :



Nos travaux consistant en des traitements à haute température de mélanges $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$, la formation d'une fine pellicule de silice autour des grains de Si_3N_4 ne peut suffire à expliquer l'obtention de l'oxynitride en quantité prépondérante sans apport supplémentaire de silice.

Nous pensons donc qu'il se forme de la silice in situ au cours de la réaction, ce qui veut dire que la réaction [I] de MARCHAND et coll. se fait en plusieurs étapes, l'une d'elles générant la silice et nous proposons le mécanisme suivant en trois étapes qui justifie l'obtention de l'oxynitride sans silice au départ :



Le bilan global de ces trois équations donne l'équation [I] de formation de l'oxynitride, résumée par MARCHAND et coll..

A ces deux groupes il convient d'ajouter divers composés spécifiques qui ne constituent pas des familles de matériaux au vrai sens du terme mais qui ont été mis en évidence pour des oxydes particuliers, tels que $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Si}_3\text{N}_4$ (orthorhombique) et $\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{O}_5\text{N}_2$ (quadratique).

Se basant sur les travaux de NEWHAM et coll.(9) qui signalent un composé de formule LaSiO_2N dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$, MORGAN et

CARROLL (10) ont établi la structure pseudo-hexagonale qui s'apparente à celle de $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ quadratique (8).

MITOMO et coll. (7) proposent une isotherme à 1700°C du système ternaire $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$:

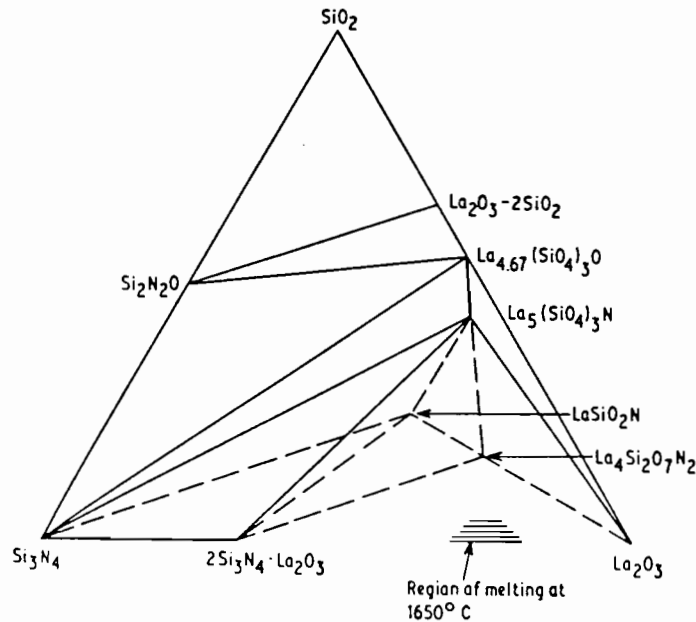


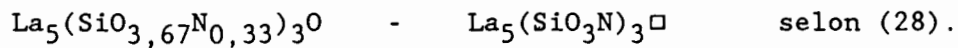
Figure II.3 : - Domaines des phases du ternaire $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ à 1700°C d'après MITOMO et coll. (7). (En tirets, les domaines d'existence des phases à 1550°C).

On peut y noter la présence d'un troisième composé ternaire $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$, de type fluoroapatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ hexagonal], qui a fait l'objet de nombreux travaux d'identification (cf. tableau II.8 suivant).

HAMON et coll. (11) notamment, ont réussi à préparer les composés $\text{Ln}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$, à partir des travaux de GAUDE et coll. (13 et 14) sur $\text{Sm}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$. Yb et Y donnent lieu à la formation de composés différents. D'après MITOMO et coll. (11), $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ a un point de fusion assez bas (environ 1600°C) et son coefficient d'expansion thermique est

relativement élevé ($10,1 \cdot 10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}$). Sa formation est pratiquement inévitable lors de la préparation de matériaux denses par frittage en phase liquide, et d'après MITOMO et coll. (7), LaSiO_2N tend à se dissocier en $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ et une phase vitreuse au dessus de 1650°C .

Pour ce type de composés, il existe une grande variété de formulations possibles et de nombreux dérivés lacunaires comme les oxyapatites $\text{Ln}_{9,33} \square_{0,67} \text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Ce}$) et $\text{Ln}_8 \square_2 \text{Si}_6\text{O}_{24} \square_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$). Concernant le lanthane, les cas limites peuvent être représentés par la formulation :



Les grandes familles de matériaux susceptibles de se former au cours de nos essais ont été regroupées dans le tableau II.4.

Famille de composés :	Lanthanide ayant :	Références :	
:	un représentant :	bibliographiques :	

$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Si}_3\text{N}_4$	La	(7), (8)	:
LnSiO_2N	La, Ce.	(7), (10), (20), (21)	:

$\text{Ln}_2\text{Si}_3\text{O}_5\text{N}_2$, structu- re de type Akermanite.	Yb	(8)	:
$[\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7]$:	:	:

$\text{Ln}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$, structu- re de type Melilite (Akermanite)	La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb.	(8), (15)	:

$\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$, structu- re de type Cuspidine	La, Ce, Nd, Gd, Dy, Ho, Er, Yb.	(6), (7), (8), (15), (22), (23),	:
$[\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2]$:	(24), (26)	:

$\text{Ln}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$	La, Ce, Nd, Sm, Gd.	(7), (11), (12), (13), (14), (17),	:
$[\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{N}_2\text{O}_{24}]$:	(18), (19), (25), (27), (28).	:

Tableau II.4 : - Familles de matériaux susceptibles de se former par frittage ou fusion de mélanges $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$.

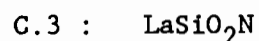
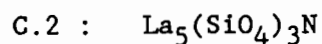
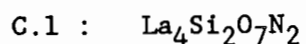
A ces grandes familles peuvent s'ajouter d'autres groupes de composés riches en azote ainsi que des silicates mais dont la formation est peu probable dans le cadre de notre travail.

II.1.4.1. FRITTAGE ET FUSION DES MELANGES Si_3N_4 - La_2O_3 RICHES EN OXYDE

Cinq compositions de 10 à 50 mol.% de Si_3N_4 ont été frittées ou fondues sous hélium puis analysées aux R.X. Le tableau II.5 récapitule le nombre et la nature des phases formées.

Mol.% Si_3N_4	Conditions: de traite- ment	Etat physique	Phases identifiées	Raies principales: des phases non identifiées
10	1520°C 1/2 h	fritté	La_2O_3 princ. + C.1 (M)	Quelques raies f ou tf
20	1520°C 1/2 h	fritté	C.1 princip. + La_2O_3 (f)	Quelques raies f ou tf
30	1520°C 1/2 h	fritté	C.1 (raies légèrement déplacées)	d (Å) = 2,778 f 2,758 f 2,290 f
	1745°C 5 mn	fondu	C.1	Quelques raies f ou tf
40	1520°C 1/2 h	fritté	C.2 princip. + C.3 (M) + C.1 (M)	d (Å) = 4,181 f 2,331 f
	1860°C 5mn	fondu	C.2	d (Å) = 3,152 f 2,164 f
50	1705°C 1/2 h	fritté	C.3	Quelques raies tf
	1800°C 1/2 h	fondu partiel- lement	C.3	d (Å) = 4,614 M 2,878 M 2,376 M
	1850°C 5 mn	fondu	C.1 (M) C.2 (M)	d (Å) = 2,796 TF 2,336 M

Tableau II.5 : - Phases observées dans le système La_2O_3 - Si_3N_4 pour 0 à 50 mol.% de Si_3N_4 , en milieu non protégé.



Dans ce tableau et les suivants, la lettre notée entre parenthèses à la suite d'une phase identifiée indique l'intensité de la raie principale de cette phase. Pour les phases non identifiées, elle désigne l'intensité de la raie concernée. Ces lettres ont comme signification :

TF : raie très forte.

F : raie forte.

M : raie moyenne.

f : raie faible.

tf : raie très faible.

On peut constater en premier lieu, la formation systématique de composés ternaires.

Pour des teneurs en nitrure croissantes et jusqu'à 40 mol.% de Si_3N_4 , la faible intensité des raies non identifiées les rend peu significatives. Les phases formées sont logiquement $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$, $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$, puis LaSiO_2N dont la teneur en lanthane va décroissant (cf. diagramme de MITOMO). A partir de 50 mol.% de Si_3N_4 , une phase non identifiée devient prépondérante.

L'observation microscopique de ces phases est difficile. Les produits sont généralement poreux, avec parfois de grosses cavités ou des fissures. Pour illustrer cette difficulté, nous présentons à titre d'exemple une composition 50/50 peu carburée, dans ses états physiques les plus difficiles à tester.

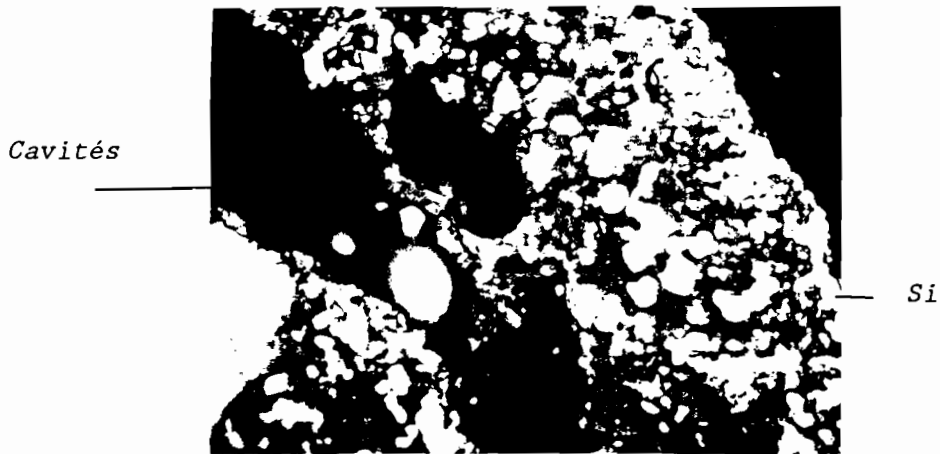


Figure II.4 : - Echantillon $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (50-50) fritté à 1705°C pendant 1/2 heure. Périphérie. (X 500)

La micrographie de la fig.II.4 montre un échantillon fritté relativement peu poreux à sa périphérie, qui présente une croûte riche en silicium métallique. Sous cette croûte apparaissent de grosses cavités. Le silicium a été mis en évidence par analyse à la microsonde. Les rayons X ne permettent de décèler sa présence qu'à l'état de traces, en raison de sa faible concentration si on le rapporte à la masse totale du produit.

La même composition partiellement fondue (fig.II.5) montre encore la présence d'une très importante porosité. Les fortes concentrations en silicium ont disparu.

L'identification des différentes phases est difficile (hormis le silicium qui se présente sous forme de particules brillantes) car on observe en fait un amalgame de grains peu différenciés. En s'appuyant sur l'analyse aux rayons X, on peut penser que la majorité de ces grains correspond à la phase LaSiO_2N et qu'il subsiste une ou plusieurs autres phases minoritaires, à l'origine des raies faibles ou très faibles restées non identifiées.

Les amas brillants de silicium n'ont pas de forme géométrique particulière. Il est possible qu'ils se constituent par diffusion à l'état liquide et plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer cette diffusion. Ce point sera évoqué à nouveau au chapitre suivant où il apparaît que le rôle du carbone est négligeable dans ce phénomène.

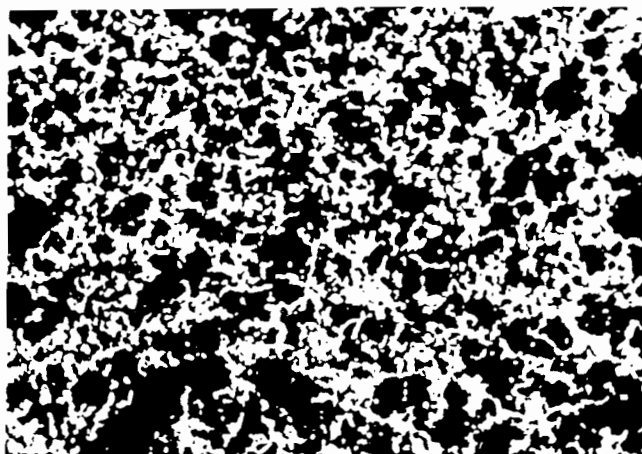


Figure II.5 : - Echantillon $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (50-50) traité à 1800°C , fusion partielle. - Cœur de l'échantillon. (X 200)

II.1.4.2. FRITTAGE ET FUSION DE MELANGES $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$

Les compositions traitées, les paramètres expérimentaux ainsi que les résultats obtenus aux rayons X sont regroupés au tableau II.6.

En comparaison avec La_2O_3 , nous avons relevé dans la littérature nettement moins de références concernant les mélanges avec Nd_2O_3 . Seuls MARCHAND et coll. (15) dans leur travail de préparation et de caractérisation de nouveaux oxynitrures dans les systèmes Ln-Si-O-N, publient les diagrammes de diffraction des composés $\text{Nd}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ et $\text{Nd}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$.

Mol.% Si ₃ N ₄	Conditions de traitement	Etat physique	Phases identifiées	Raies principales des phases non identifiées
10	1550°C 1/2 h	fritté	Nd ₂ O ₃ hex. + Nd ₄ Si ₂ O ₇ N ₂	Quelques raies f ou tf
	1780°C 5 mn	fondu	Nd ₂ O ₃ hex.	d (A) = 7,089 f 3,557 M 3,160 F 3,108 F 2,974 M 1,970 f
30	1550°C 1/2 h	fritté	Nd ₄ Si ₂ O ₇ N ₂	d (A) = 3,949 f 3,065 f 2,285 f
50	1550°C 1/2 h	fritté	-	d (A) = 3,991 M 3,962 M 2,862 F 2,845 F 2,706 TF 2,282 M
	1840°C 5 mn	fondu	-	d (A) = 3,973 M 3,396 f 3,161 M 3,065 F 2,844 M 2,701 TF 2,279 M

Tableau II.6 : - Phases observées dans le système Nd₂O₃-Si₃N₄ en milieu non protégé.

Nos résultats expérimentaux s'apparentent à ceux obtenus dans le système La₂O₃-Si₃N₄ (tableau III.6). C'est ainsi que nous avons identifié l'oxynitride de type cuspidine (Nd₄Si₂O₇N₂) pour 70 mol.% Nd₂O₃, comme cela avait été le cas avec La₄Si₂O₇N₂ pour 70 mol.% La₂O₃.

Comme avec l'oxyde de lanthane, la formation de composés mixtes devient notable à partir de 10 mol.% de Si₃N₄. Pour des teneurs en nitrure dépassant 30 mol%, nous avons noté la présence de plusieurs phases non identifiées qu'il ne nous a pas été possible d'indexer de façon certaine. Leur état polycristallin et l'impossibilité de les isoler rendent très aléatoires leur identification et leur étude cristallographique.

II.1.4.3. FRITTAGE ET FUSION DES MELANGES $Gd_2O_3-Si_3N_4$ RICHES EN OXYDE, EN MILIEU NON PROTEGE

Les compositions testées, les paramètres expérimentaux et les phases observées sont regroupés au tableau II.7.

Mol. % Si_3N_4	Conditions de traitement:	Etat physique:	Phases identifiées	Raies principales: des phases non identifiées
10	1550°C 1/2 h	fritté	Gd_2O_3 monocl.	d (A) = 7,284 f 4,581 f 3,239 f 3,091 F 2,858 M
	1880°C 5 mn	fondu	Gd_2O_3 monocl. (f)	d (A) = 3,500 M 3,363 f 3,039 TF 2,911 F 2,336 M 1,956 f 1,928 f 1,886 f
20	1550°C 1/2 h	fritté	Gd_2O_3 monocl. (f)	d (A) = 7,276 M 4,575 M 3,241 f 3,092 TF 2,953 f 2,859 M 1,978 M
	1850°C 5 mn	fondu	-	d (A) = 3,488 f 3,161 M 3,037 TF 2,821 f 2,756 f
30	1550°C 1/2 h	fritté	-	d (A) = 4,582 f 3,243 f 3,096 TF 2,891 f 2,860 M 1,820 f
	1920°C 5 mn	fondu	-	d (A) = 3,162 M 3,042 TF 2,621 F 2,525 M

40	1550°C	fritté	-	d (Å) = 4,603 M
	1/2 h			3,250 f
				3,105 TF
				2,897 f
				2,867 M
				2,014 f
				1,922 f
	1860°C	fondu	-	d (Å) = 7,315 f
	5 mn			4,581 M
				3,103 TF
				2,901 f
				2,858 M
				2,815 M
				2,634 f
50	1550°C	fritté	-	d (Å) = 4,602 f
	1/2 h			3,112 F
				2,872 M
				2,826 TF
				2,014 M
				1,925 f
	1870°C	fondu	-	d (Å) = 3,364 M
	5 mn			3,162 M
				3,042 TF
				2,621 F
				2,525 M

Tableau II.7 : - Phases observées dans le système $Gd_2O_3-Si_3N_4$ pour des teneurs en nitrure de 10 à 50 mol.% en milieu non protégé.

Hormis les compositions contenant 10 et 20 mol.% de nitrure où nous avons identifié la variété monoclinique du sesquioxyde, les phases principales restent inconnues. De plus, il existe une différence assez nette entre les phases principales des mélanges frittés et fondus.

Pour les compositions fondues, mise à part la composition à 40 mol.% de nitrure où les résultats aux R.X s'apparentent à ceux des compositions frittées, les mélanges jusqu'à 50 mol.% de Si_3N_4 présentent une phase majoritaire dont la raie principale est située à $d = 3,040$ Å.

Pour les structures frittées, nous observons une augmentation de la valeur des distances réticulaires de la phase principale. Ainsi celle de la raie la plus forte passe de $d = 3,091$ Å pour 10 mol.% à $d = 3,105$ Å pour

40 mol.% de Si_3N_4 . Ceci pourrait être un indice de l'existence d'une solution solide.

A partir de 50 mol.% de Si_3N_4 , il y a apparition d'une nouvelle raie très forte de distance réticulaire $d = 2,826 \text{ \AA}$ qui n'existe pas pour les autres compositions traitées ici.

A quelques exceptions près, nous retrouvons les mêmes raies pour toutes les structures frittées et nous pensons que cette accumulation de raies est due à la coexistence de deux ou trois phases difficiles à séparer par manque de références bibliographiques précises.

Toutefois, en prenant en référence le cas du lanthane où $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ n'apparaît véritablement comme phase principale que pour la composition frittée à 30 mol.% de nitrure, nous pensons que la phase principale apparaissant pour la même composition dans le cas du gadolinium est de la même famille, avec pour formule $\text{Gd}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$.

Elément	1ère raie	2ème raie	3ème raie
Ln	$d_{hkl}(\text{Å}) - I/I_0$	$d_{hkl}(\text{Å}) - I/I_0$	$d_{hkl}(\text{Å}) - I/I_0$
La	3,249 - 100	2,936 - 52	2,885 - 45
Ce	3,208 - 100	2,914 - 49	2,968 - 35
Nd	3,170 - 100	2,896 - F	2,940 - F
Sm	3,145 - 100	2,887 - 61	2,924 - 41
Gd	3,096 - 100	2,860 - mF	2,891 - M
	(Nos résultats expérimentaux)		
Dy	3,076 - 100	2,837 - 38	2,873 - 24
Er	3,050 - 100	2,825 - 77	2,862 - 45
Yb	3,035 - 100	2,820 - 70	2,846 - 35

Tableau II.8 : - Distances réticulaires des trois raies les plus importantes des structures $\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ connues.

En effet, l'observation des raies principales des différentes structures connues (tableau II.8) montrent que les valeurs d_{hkl} du produit correspondant au gadolinium s'insèrent parfaitement dans ce tableau où la décroissance des distances réticulaires des structures $\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ obéit effectivement à la contraction lanthanidique.

MARCHAND et coll. (15) ont préparé les oxynitrures $\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_4$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, et Y) par chauffage à 1500°C en atmosphère neutre de mélanges Ln_2O_3 - Si_3N_4 - SiO_2 préalablement pastillés. Ils ont ainsi donné les caractéristiques des mailles monocliniques correspondantes. Cependant, bien que le dérivé du gadolinium ait été signalé, le diagramme de diffraction de ce produit n'est pas donné et nous n'en avons trouvé nulle part ailleurs dans la littérature.

A partir de nos résultats expérimentaux nous avons complété la caractérisation de ce produit ($\text{Gd}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$) à partir des raies du mélange fritté à 30 mol.% de nitrure, ceci, en comparaison avec les caractéristiques d'autres structures du même type, connues et plus complètement caractérisées par MARCHAND et coll. (15), MITOMO et coll. (7), WILLS et coll. (8), ou GUHA (23) pour le cas du cérium.

Nous avons mené la recherche des paramètres de cette structure à partir des distances réticulaires d_{hkl} expérimentales (étalon interne Si métallique, cubique) dont nous avons déduit les quantités $Q_{hkl} = 1/d_{hkl}^2$. Ensuite nous avons indexé cette liste de valeurs Q_{hkl} par la formule de GUINIER (52) suivante, concernant les structures monocliniques :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - 2 \frac{hl \cos \beta}{a c \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2}}}$$

d'où nous obtenons

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{\frac{1}{\sin^2 \beta} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - 2 \frac{hl \cos \beta}{ac} \right] + \frac{k^2}{b^2}} \quad \text{et}$$

$$Q_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - 2 \frac{hl \cos \beta}{ac} \right] + \frac{k^2}{b^2}$$

Nous définissons ensuite les grandeurs

$$A = \frac{1}{a^2}, \quad B = \frac{1}{b^2} \quad \text{et} \quad C = \frac{1}{c^2}$$

La relation finale s'écrit alors :

$$Q_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left[Ah^2 + Cl^2 - 2 A C hl \cos \beta \right] + Bk^2$$

A partir de cette relation, nous avons déterminé les paramètres de maille de la structure $Gd_4Si_2O_7N_2$. Les résultats de l'indexation constituent le tableau II.9.

hkl	d (Å) - I/I ₀	Q _{exp.} (10 ⁻⁴)	Q _{calc.} (10 ⁻⁴)
011, 10 $\bar{1}$, 100	7,306 - f	187	186, 192, 196
11 $\bar{2}$, 012, 111	4,582 - M	476	470, 472, 482
12 $\bar{2}$, 022	3,665 - tf	744	741, 744
112, 210	3,388 - tf	871	868, 875
031	3,313 - tf	911	909
013	3,243 - M	951	950
22 $\bar{1}$, 20 $\bar{3}$	3,096 - TF	1043	1043, 1048
122, 220, 21 $\bar{3}$	2,961 - f	1141	1139, 1146, 1138
211	2,935 - f	1161	1170

13 $\bar{2}$, 032	2,891 - M	1196	1193, 1196
023, 320	2,860 - mF	1223	1221, 1221
221, 113, 040	2,630 - f	1446	1441, 1445, 1446
20 $\bar{4}$, 004	2,560 - f	1526	1517, 1528
041, 30 $\bar{2}$	2,542 - f	1548	1542, 1551
23 $\bar{2}$, 132, 230	2,507 - tf	1591	1583, 1591, 1598
21 $\bar{4}$, 014	2,488 - tf	1615	1608, 1618
14 $\bar{1}$, 31 $\bar{2}$, 140	2,472 - tf	1636	1639, 1642, 1643
23 $\bar{3}$, 22 $\bar{4}$	2,313 - tf	1869	1961, 1879
320, 24 $\bar{1}$	2,169 - tf	2126	2127, 2128
23 $\bar{4}$, 213, 034	2,068 - tf	2338	2331, 2332, 2342
051, 33 $\bar{2}$	2,059 - f	2359	2356, 2365
24 $\bar{3}$	1,998 - tf	2505	2494
40 $\bar{2}$	1,920 - M	2713	2726
24 $\bar{4}$	1,838 - f	2960	2964
331, 044, 23 $\bar{5}$	1,830 - f	2986	2973, 2975, 2992
325, 25 $\bar{2}$, 152	1,817 - f	3029	3023, 3029, 3037

Structure monoclinique: a = 7,662 Å
b = 10,518 Å
c = 10,982 Å
 β = 111,3°
V = 825 (Å)³

Tableau II.9 : - Spectre de diffraction X et paramètres de maille de $Gd_4Si_2O_7N_2$.

Nous avons ensuite réalisé un travail similaire d'indexation des raies à partir des valeurs d_{hkl} expérimentales pour les produits frittés issus des compositions à 30 mol.% de nitrure avec les oxydes de lanthane, de néodyme et d'erbium.

Cette indexation nous a permis d'obtenir les paramètres des mailles monocliniques des structures $\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ préparées au cours de notre étude. Les résultats obtenus figurent au tableau II.10.

Ln	WILLS et coll. (8)	MITOMO et coll. (7)	MARCHAND et coll. (15)	Ce travail
La	a = 23,948 Å b = 10,437 c = 15,538 $\beta = 113,53^\circ$ V = 3561 Å ³	a = 11,151 Å b = 10,994 c = 8,043 $\beta = 111,42^\circ$ V = 918 Å ³	a = 8,03 Å b = 10,99 c = 11,05 $\beta = 110,1^\circ$ V = 916 Å ³	a = 8,083 Å b = 11,026 c = 11,131 $\beta = 110,3^\circ$ V = 930 Å ³
Nd			a = 7,839 Å b = 10,737 c = 11,022 $\beta = 110,64^\circ$ V = 868 Å ³	a = 7,820 Å b = 10,737 c = 11,001 $\beta = 110,65^\circ$ V = 864 Å ³
Sm	a = 11,965 Å b = 10,292 c = 7,761 $\beta = 113,69^\circ$ V = 875 Å ³		a = 7,75 Å b = 10,60 c = 10,99 $\beta = 111,1^\circ$ V = 842 Å ³	
Gd			a = 7,66 Å b = 10,52 c = 10,93 $\beta = 111^\circ$ V = 823 Å ³	a = 7,662 Å b = 10,518 c = 10,66 $\beta = 111,3^\circ$ V = 825 Å ³
Er	a = 10,987 Å b = 10,100 c = 7,528 $\beta = 108,72^\circ$ V = 791 Å ³		a = 7,53 Å b = 10,40 c = 10,80 $\beta = 111,1^\circ$ V = 788 Å ³	a = 7,546 Å b = 10,38 c = 10,66 $\beta = 111,3^\circ$ V = 778 Å ³
Yb	a = 11,071 Å b = 10,046 c = 7,519 $\beta = 109,15^\circ$ V = 790 Å ³		a = 7,47 Å b = 10,32 c = 10,77 $\beta = 111,3^\circ$ V = 774 Å ³	

Tableau II.10 : - Paramètres des mailles monocliniques $\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ selon quelques auteurs.

Pour tous ces auteurs, le volume de maille décroît en fonction du numéro atomique de la terre rare. Nous notons une diminution régulière de

ce volume de maille, ainsi que MARCHAND et coll. (Fig. II.6) tandis que WILLS et coll. constatent une brusque variation entre le lanthane et le samarium.

La quasi-similitude des deux courbes qui diffèrent simplement par leur pente qui est un peu plus forte dans notre cas, et les résultats établis tout au long de cette étude (indexation, paramètres des mailles) nous rapprochent du travail de MARCHAND et coll.. WILLS et coll. obtiennent quelques résultats comparables mais dans le cas du lanthane, ils nous présentent une maille monoclinique de volume quadruple.

En conclusion, nous pouvons dire que la phase principale formée par frittage des mélanges $Gd_3O_3-Si_3N_4$ jusqu'à 50 mol.% de nitrure et restée jusque là inconnue, est désormais identifiée : il s'agit bien de $Gd_4Si_2O_7N_2$.

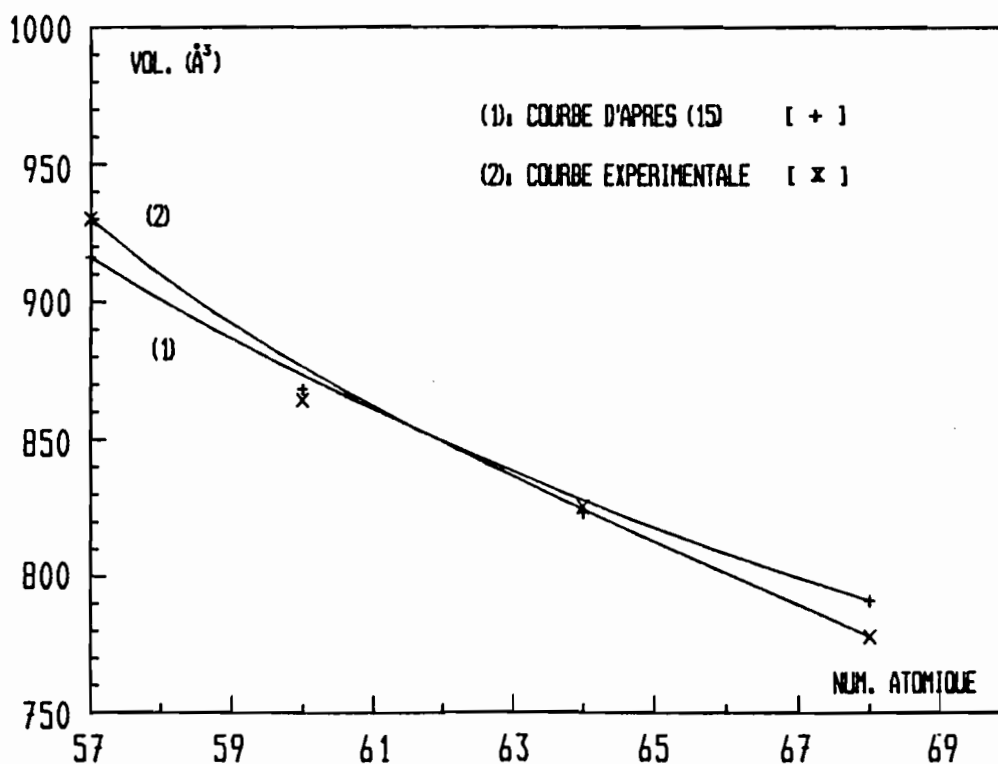


Figure II.7 : - Courbes comparatives d'évolution du volume de maille des structures $Ln_4Si_2O_7N_2$ en fonction du numéro atomique.

II.1.4.4. FRITTAGE ET FUSION DES MELANGES $Er_2O_3-Si_3N_4$ RICHES EN OXYDE

Les compositions traitées, les conditions opératoires ainsi que les résultats obtenus constituent le tableau II.11.

Mol.% Si_3N_4	Conditions de traitement:	Etat physique	Phases identifiées	Raies principales: des phases non identifiées
10	1770°C 1/2 h	fritté	Er_2O_3 + $Er_4Si_2O_7N_2$	quelques raies f ou tf
	2010°C 5 mn	fondu	Ech. récupéré après hydrolyse Er_2O_3	d (A) = 3,353 F 1,232 f
20	1550°C 1/2 h	fritté	Er_2O_3 + $Er_4Si_2O_7N_2$	raies f ou tf
	1960°C 5 mn	fondu	Ech. récupéré après hydrolyse Er_2O_3	raies f ou tf
30	1550°C 1/2 h	fritté	$Er_4Si_2O_7N_2$ + Er_2O_3	raies f ou tf
	1950°C 5 mn	fondu	$Er_4Si_2O_7N_2$ + Er_2O_3	Idem
40	1550°C 1/2 h	fritté	Idem	Idem
	1930°C	fondu	Idem	Idem
50	1550°C 1/2 h	fritté	$Er_4Si_2O_7N_2$, $ErSi_2$ (f) + Si (f)	raies f ou tf
	1960°C 5 mn	fondu	$Er_4Si_2O_7N_2$, $ErSi_2$ (F) + Si (f) + Er_2O_3 (tf)	raies f ou tf

Tableau II.11 : - Phases observées dans le système $Er_2O_3-Si_3N_4$ en milieu non protégé.

Dans le cas de l'oxyde d'erbium, le composé $\text{Er}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ a été signalé (8, 15). Nous constatons son existence jusqu'à 50 mol.% de Si_3N_4 et contrairement aux systèmes précédemment étudiés, la présence de nouvelles phases ne se manifeste que par quelques raies de diffraction très faibles, comme le montre le tableau II.11. Pour 50 mol.% de nitrure apparaît une phase intermétallique ErSi_2 en quantité notable.

Signalons enfin que l'oxyde subsiste en tant que tel jusqu'à 40 mol.% de nitrure, ce qui n'était pas le cas non plus dans les systèmes précédents.

II.1.4.5. FRITTAGE ET FUSION DANS LE SYSTEME Yb_2O_3 - Si_3N_4 RICHE EN OXYDE

Du tableau des résultats II.12 se dégagent deux points importants :

- . en premier lieu, il ne reste nulle trace de l'oxyde initial même pour les compositions les plus riches en oxyde.
- . en second lieu, il se forme un grand nombre de nouvelles phases non identifiées, et le composé $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ n'apparaît pas.

Pour le premier point, signalons que l'oxyde d'ytterbium est l'un des trois oxydes avec ceux du samarium et de l'euporium, capables de former des oxydes inférieurs par réduction par le carbone à température élevée. Il peut se former par exemple YbO instable et volatil, ce qui expliquerait la disparition de l'oxyde en excès.

Pour le second point, nous avons répertorié un ensemble de raies qui peuvent appartenir à quatre phases différentes et dont les distances réticulaires des raies principales se situent respectivement à $d = 3,155 \text{ \AA}$, $d = 3,100 \text{ \AA}$, $d = 3,022 \text{ \AA}$ et $d = 2,960 \text{ \AA}$. Leur identification ainsi que l'indexation de leurs spectres sont rendues très difficiles par le fait que ces phases se présentent toujours à l'état de mélange.

Mol. % Si ₃ N ₄	Conditions de traitement:	Etat physique	Phases identifiées	Raies principales des phases non identifiées
10	1535°C 20 mn	fritté	-	d (Å) = 3,141 M
				3,094 M
				3,022 F
				2,961 TF
				2,855 M
				2,810 M
				2,742 F
				2,125 M
1,908 M				
1,697 M				
	1890°C 5 mn	fondu	-	produit de décomposition :
				d (Å) = 3,487 M
				3,135 M
				3,024 TF
				2,958 M
				2,900 M
2,738 M				
20	1535°C 20 mn	fritté	-	d (Å) = 4,558 M
				3,153 M
				3,098 TF
				3,028 M
				2,959 F
				2,868 f
				2,849 M
				2,819 M
				2,751 F
				1,916 M
	1845°C 5 mn	fondu	-	d (Å) = 3,155 TF
				3,033 F
				2,965 M
				2,865 M
				2,823 M
				2,752 F
1,913 M				
30	1535°C 20 mn	fritté	-	d (Å) = 4,594 M
				3,244 M
				3,095 TF
				2,862 F
1,917 M				
	1880°C 5 mn	fondu	-	d (Å) = 4,588 M
				3,242 f
				3,092 TF
				3,036 f
				2,958 M
				2,887 M
				2,858 F
2,063 M				

40	1535°C	fritté		d (Å) = 4,597 M
	20 mn		-	3,245 M
				3,099 TF
				2,862 F
				1,919 M
	1860°C	fondus		d (Å) = 4,587 f
	5 mn		-	3,246 f
				3,097 TF
				2,862 M
				2,631 F
50	1535°C	fritté		d (Å) = 4,597 M
	20 mn		-	3,245 M
				3,110 TF
				2,866 F
				2,820 M
	1880°C	fondus	Yb ₂ Si ₃ O ₅ N ₂	d (Å) = 7,166 M
	5 mn		(M)	4,512 M
			+ Si (f)	3,021 TF
				2,809 M
				2,749 f

Tableau II.12 : - Phases observées dans le système Yb₂O₃-Si₃N₄ entre 0 et 50 mol.% de nitrure, en milieu carboné.

En conclusion, ces essais en milieu non protégé nous ont permis de mettre en évidence l'existence d'un certain nombre de phases jusqu'ici non signalées dans les systèmes Ln₂O₃-Si₃N₄ (-SiO₂-C) riches en oxyde.

Pour le choix de l'oxyde de terre rare, nous avons privilégié un représentant de chacun des trois groupes cristallographiques.

Pour le groupe des oxydes hexagonaux, l'oxyde de lanthane offrait l'avantage d'une bibliographie plus fournie que l'oxyde de néodyme ; dans le groupe des oxydes monocliniques à haute température, l'oxyde de gadolinium présentait l'avantage d'être relativement plus stable que l'oxyde d'euporium dont les changements de degré d'oxydation compliquent considérablement l'étude ; enfin, pour les oxydes cubiques à toute

température, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'oxyde d'ytterbium.

La reproductibilité des essais - malgré l'influence incontrôlable du carbone - fut relativement bonne et les phases qu'il nous a été possible de reconnaître correspondent effectivement aux prévisions. Parmi les nouvelles phases formées nous avons reconnu avec une quasi-certitude l'existence de $Gd_4Si_2O_7N_2$ dont nous proposons une liste des distances interréticulaires (rayonnement $K\alpha$ du cuivre).

Le comportement des représentants de chaque famille de sesquioxydes face au nitrure n'est pas très différent mais on note cependant quelques cas de formation de phases propres à un élément particulier, par exemple $ErSi_2$ et $Yb_2Si_3O_5N_2$ dont on a pas retrouvé les équivalents avec les autres oxydes.

L'oxyde d'ytterbium se caractérise en outre par sa grande instabilité ou volatilité à chaud en présence de Si_3N_4 et de carbone, puisqu'il est le seul à se transformer totalement au cours des recuits, même pour les compositions très riches en oxyde.

Nous n'avons plus poursuivi les essais avec le système $Eu_2O_3-Si_3N_4$ car la réduction très facile de l'oxyde à chaud (notamment en présence de carbone) en oxyde sous-stoechiométrique $Eu_{1-x}O$ puis en carbures, surtout pour les compositions les plus riches en oxyde, limite la formation d'oxynitrures et complique énormément l'identification des phases.

II.2. TRAITEMENT A HAUTE TEMPERATURE DE MELANGES RICHES EN NITRURE

II.2.1. COMPORTEMENT DU NITRURE DE SILICIUM PUR A HAUTE TEMPERATURE

La fusion des compositions fortement chargées en nitrure, notamment à partir de 70 mol.% de Si_3N_4 , est rendue difficile en raison du comportement particulier du nitrure de silicium à haute température. En effet ce composé, bien que particulièrement réfractaire et peu volatil, tend à se décomposer avant de fondre vers 1900°C .

Pour définir au mieux cette décomposition dans nos conditions expérimentales particulières, nous avons mené un certain nombre d'essais avec du nitrure pur jusqu'à 2005°C .

Ces recuits ont été menés soit sans protection particulière vis-à-vis du carbone, soit avec protection suivant la méthode qui sera exposée au chapitre III. L'analyse aux R.X des phases observées figure au tableau II.13.

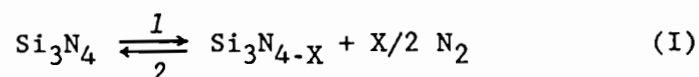
	Ech. protégé	Ech. non protégé
Etat physique à la sortie du four.	recristallisé après fusion	fritté
Aspect du produit obtenu	bille d'aspect métallique, brillante et peu dure.	résidu très poreux de la pastille initiale.
Phases identifiées aux R.X	Si	Si + β -SiC
Phases non identifiées	quelques raies très faibles	aucune

Tableau II.13 : - Résultats du recuit à 2005°C de pastilles précomprimées à froid.

Au cours de la montée en température, la courbe d'analyse thermique présente une certaine instabilité qui s'accroît à partir de 1750°C.

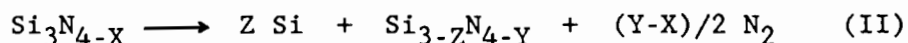
Lorsqu'il y a fusion, on constate essentiellement la formation de silicium métallique qui se transforme partiellement en SiC en présence de carbone. Le mécanisme peut être le suivant :

* au chauffage :



L'azote ainsi généré sort du milieu réactionnel.

* au refroidissement, $\text{Si}_3\text{N}_{4-X}$ se dismute en Si et $\text{Si}_3\text{N}_{4-Y}$ selon la réaction globale :



en donnant du silicium et une phase qui contient encore de l'azote. Si l'échantillon n'est pas protégé, on assiste à la formation du carbure de silicium. Le carbone pourrait favoriser vraisemblablement l'équilibre (I) dans le sens 1 par la formation de SiC.

La chute de température étant relativement rapide au cours des premières minutes de refroidissement, nous avons cherché à savoir si le nitrure partiellement décomposé se présentait sous une forme amorphe ou mal cristallisée en effectuant un revenu sous vide dans un tube de silice à 950°C pendant 15 heures, d'un échantillon de Si_3N_4 préalablement traité à 2005°C en milieu protégé.

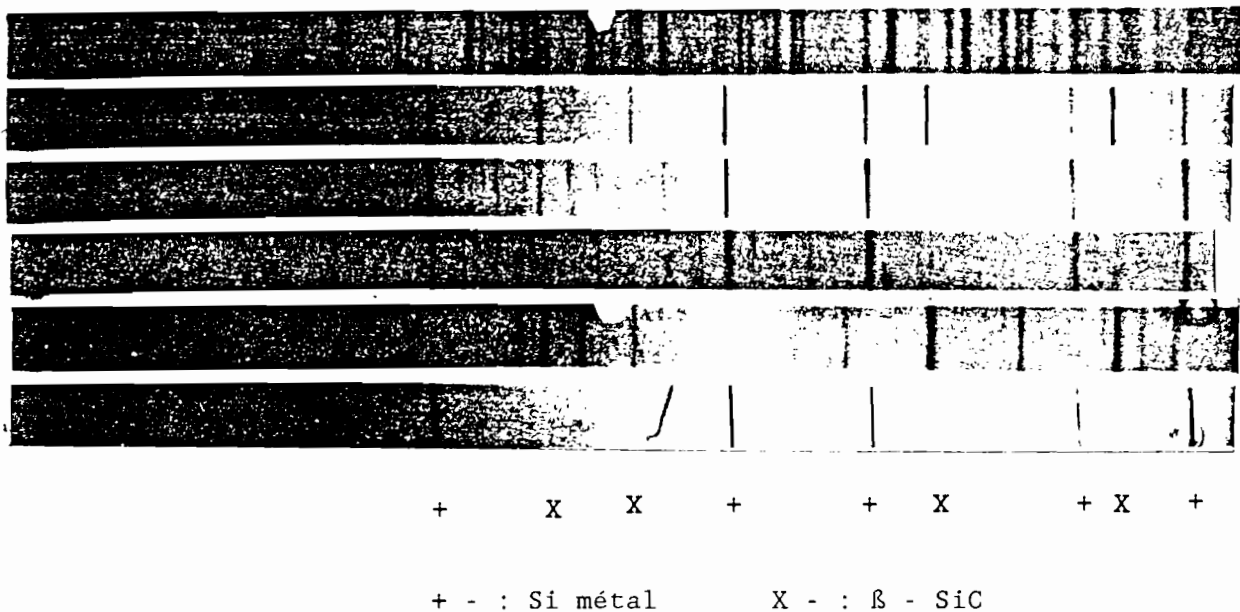


Figure II.6 : - Clichés comparatifs des divers échantillons

II.6.1 : - Si_3N_4 de départ.

II.6.2 : - Echantillon Si_3N_4 non protégé
du carbone traité à 2005°C

II.6.3 : - Echantillon Si_3N_4 protégé du carbone,
traité à 2005°C .

II.6.4 : - Revenu à 950°C pendant 15 heures en tube
de silice scellé sous vide (de l'échan-
tillon protégé).

II.6.5 : - SiC (mélange des variétés α et β)

II.6.6 : - Si métallique.

La comparaison des clichés II.6.3 et II.6.4 montre que le revenu ne modifie en rien la nature du nitrure obtenu après chauffage à 2005°C . Ce nitrure est cristallisé, son cliché est différent de celui de Si_3N_4 (cliché II.6.1). Il s'agit de la phase $\text{Si}_{3-2}\text{N}_{4-Y}$ dont nous proposons la formation par la dismutation au refroidissement (réaction II). La liste des raies de ce produit figure au tableau II.14 où figurent également les raies du silicium, tel qu'elles sont toutes apparues dans le cliché du

revenu (figure II.6.4), ceci en vue d'évaluer l'intensité des raies du nouveau produit.

d_{hkl} (Å)	I/I ₀	d_{hkl} (Å)	I/I ₀	d_{hkl} (Å)	I/I ₀		
4,156	f	2,739	f	1,864	f ₊		
4,101	tf	2,617	f	1,746	f		
4,032	f	2,571	f ₊	1,702	f		
3,861	Tf	2,517	f	1,638	M	Si	
large							
3,436	f	2,517	f	1,556	tf		
3,357	tf	2,403	f	1,542	f		
3,292	f	2,299	f	1,473	tf		
3,209	f	2,239	f	1,389	tf		
3,137	TF	2,180	tf	1,357	f ₊	Si	
3,102	f	2,109	tf	1,315	f		
2,993	f	2,081	f	1,258	tf		
2,948	f	2,057	tf	1,247	M	Si	
2,860	f	1,988	f				
		1,921	F	Si			

Tableau II.14 : - Liste des raies de la phase $Si_3-Z^N_4-Y$ associées aux raies du silicium.

Le mécanisme proposé nous paraît plausible pour plusieurs raisons :

- on observe la présence de silicium dans les produits fondus à 2005°C. Comme ce métal commence à se volatiliser vers 1500°C, sa formation lors du chauffage paraît exclue.

- on observe la coexistence de Si et de SiC dans les produits frittés à 2005°C. Si la formation du silicium avait lieu pendant la montée en

température, tout ce silicium serait consommé sous forme de SiC, ce qui n'est pas le cas. Le silicium se forme donc au refroidissement.

Cependant, nous insistons sur le fait que nos moyens d'investigation ne nous permettent d'étudier que les états initiaux et finaux, ce qui rend leur interprétation difficile et c'est donc avec beaucoup de précaution que nous proposons ce mécanisme réactionnel.

Selon toute vraisemblance, la solution pour éviter ce phénomène serait de travailler sous pression d'azote, ce qui à défaut de l'empêcher, limiterait le dégagement d'azote des échantillons.

II.2.2. TRAITEMENT A HAUTE TEMPERATURE DES MELANGES La_2O_3 - Si_3N_4 RICHES EN NITRURE

Lors du frittage ou de la fusion en milieu non protégé du carbone des mélanges La_2O_3 - Si_3N_4 dont la teneur en nitrure est supérieure à 50 mol.%, nous avons fait un certain nombre d'observations dont les principales sont les suivantes :

- a) physiquement, il n'existe pas de grande différence de comportement entre le nitrure pur et les mélanges très riches en nitrure.
- b) les produits fondus sont très poreux et contiennent une forte proportion de silicium et de carbure de silicium- β .
- c) la température de fusion augmente avec la teneur en nitrure.
- d) les échantillons sont de manière générale noirs ou sombres pour des fortes teneurs en nitrure, un peu plus clairs pour des teneurs plus faibles.

Le tableau II.15. regroupe les principaux résultats obtenus avec des mélanges fondus ou frittés de La_2O_3 et de Si_3N_4 .

Les produits fondus contiennent toujours du silicium, à l'exception de la composition 40/60 pour laquelle se forme le composé $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$.

SiC apparaît rarement et en très faible proportion. Par contre, nous avons observé la formation de nouvelles phases et en particulier de l'une d'entre elles qui se forme systématiquement et qui pourrait être "le composé mixte non identifié de lanthane et de silicium" déjà signalé.

Mol. % Si_3N_4	Conditions de traitement	Etat physique	Phases identifiées	Raies principales des phases non identifiées (Å)
60	1620°C 1 h	fritté	C.2 (F) + Si(f)	d = 4,080 M 2,763 TF 2,337 M
	jusqu'à 1865°C	fondu	C.2	quelques raies f. ou tf.
70	1520°C 1/4 h	fritté	C.2	d = 2,799 F 2,333 M 2,164 M
	jusqu'à 1960°C	fondu	Si (M)	d = 4,084 M 4,036 M 3,507 M 3,158 M 2,765 TF 2,35 M 2,339 M
80	1520°C 1/4 h	fritté	Enveloppe : C.2 Noyau : C.2	d = 2,800 M d = 2,801 F
	jusqu'à 1930°C	fondu partiellement	Si + C.2	d = 4,123 M 3,161 M 2,799 TF 2,334 M 2,165 M 1,589 M 1,343 M
	jusqu'à 2010°C	fondu	Si + B-SiC (tf)	d = 3,161 F 3,140 M 2,802 TF 2,340 M 2,165 M

:	:	:	:	:	1,787 M	:
:	:	:	:	:	1,590 M	:
:	:	:	:	:	1,532 M	:
:	:	:	:	:	1,387 M	:
:	:	:	:	:	1,344 M	:

:	90	1555°C	fritté:	Si +	d = 4,126 M	:
:	:	35 mn	+ vola-	β-SiC	3,158 M	:
:	:	:	til.	(f)	2,799 TF	:
:	:	:	:	:	2,336 M	:
:	:	:	:	:	2,166 M	:
:	:	:	:	:	1,588 M	:

:	:	jusqu'à	fondu	Si	d = 4,120 M	:
:	:	1935°C	partiel.	:	3,296 M	:
:	:	:	:	:	3,155 M	:
:	:	:	:	:	2,798 TF	:
:	:	:	:	:	2,662 M	:
:	:	:	:	:	2,490 M	:
:	:	:	:	:	2,336 M	:
:	:	:	:	:	2,166 M	:

Tableau II.15 : - Phases du système $La_2O_3-Si_3N_4$ aux fortes teneurs en nitrure, en milieu carboné.

Les valeurs de d_{hkl} qui peuvent être attribuées à ce produit "mixte non identifié de lanthane et de silicium" figurent au tableau II.16.

d_{hkl} (Å)	I/I ₀	d_{hkl} (Å)	I/I ₀
4,126	M	1,589	M
3,461	f	1,532	f
3,161	M	1,452	tf
2,799	TF	1,401	f
2,336	M	1,385	f
2,165	M	1,360	tf
1,846	f	1,344	M
1,802	f	1,281	f
1,786	f	1,263	f

Tableau II.16 : - Raies attribuables au produit mixte non identifié de lanthane et de silicium.

Au tableau II.17 sont récapitulés les résultats obtenus avec les mélanges $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Mol. % Si_3N_4	Conditions de traitement	Etat physique	Phases identifiées	Raies principales des phases non identif. (Å)
70	1550°C 1/2 h	fritté	Si	d = 3,99 M
				3,075 TF
				2,708 TF
				2,28 M
	1920°C 5 mn	fondu	Si + β-SiC (f)	d = 3,991 F
				3,412 M
				3,139 M
				3,076 TF
				2,712 TF
				2,286 F
				2,096 M
2,083 M				
1,924 M				
90	1550°C 1/2 h	fritté	Si + β-SiC (f)	d = 3,979 M
				3,069 M
				2,706 TF
				2,279 M
	1920°C 1/4 h	fritté + vola- til.	Si + β-SiC	d = 3,984 M
				3,067 F
				2,705 TF
				2,278 M

Tableau III.17 : - Etat des phases observées pour quelques compositions $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ riches en nitrure, en milieu carboné.

On peut constater dans ce cas que pour chaque composition examinée, les phases identifiées dans le produit fritté sont les mêmes que celles du produit fondu.

Pour ces compositions, les raies caractéristiques des phases non identifiées sont les mêmes. Il pourrait s'agir des raies de deux nouveaux composés.

Si l'on examine en effet pour la composition 30-70 les deux raies les plus intenses ($d = 3,075 \text{ \AA}$ et $d = 2,710 \text{ \AA}$), on constate que pour la composition 10-90, seule l'une d'entre elles a changé d'intensité ($d = 3,069 \text{ \AA}$, intensité moyenne) alors que l'autre n'a pas varié d'intensité : ces deux raies pourraient donc bien ne pas appartenir au même composé.

Malgré plusieurs tentatives, il n'a pas été possible de faire fondre la composition 10-90. Le mélange se décompose au lieu de fondre et le produit final se présente sous la forme d'un matériau poreux et fragile, constitué principalement de silicium, de carbure de silicium- β et de phases inconnues.

Le tableau II.18 rend compte des résultats obtenus par frittage et fusion de mélanges $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Mol.% Si_3N_4	Conditions de traitement	Etat physique	Phases identifiées	Raies principales des phases non identifiées (\AA)
60	1550°C 1/4 h	fritté	-	$d = 3,431 \text{ M}$ 3,118 M 3,040 M 2,827 TF 2,015 M
	jusqu'à 1910°C	fondu	$\beta\text{-SiC}$ + Si (tf)	$d = 3,164 \text{ f}$ 3,041 F 2,833 F 2,763 M
70	1550°C 1/4 h	fritté	Si (f)	$d = 4,93 \text{ M}$ 3,421 M 3,032 M 2,821 TF 2,424 M 2,015 M
	jusqu'à 1970°C	fondu	$\beta\text{-SiC}$ + Si(f)	$d = 3,366 \text{ F}$ 2,833 M

80	1550°C 1/4 h	fritté:	Si (M)	d = 4,946 M			
				3,422 M			
				3,033 M			
				2,822 TF			
				2,641 M			
	jusqu'à 1910°C	fondu partiel- lement	Si (M)	d = 3,024 f			
				2,817 F			
				2,634 TF			
				jusqu'à 1960°C	fondu	Si	d = 3,911 M
							3,844 M
3,369 M							
3,024 M							
2,991 M							
90	1550°C 1/4 h	fritté:	Si (M)	d = 4,295 M			
				2,821 TF			
				2,638 M			
				2,591 M			
				2,539 M			
	jusqu'à 1920°C	fritté: + vola- til.	Si + β-SiC (M)	d = 2,82 mF			
				2,659 M			
				2,635 TF			
				2,489 M			
				2,246 M			

Tableau II.18 : - Phases observées dans le système $Gd_2O_3-Si_3N_4$ pour des mélanges riches en nitrure.

A partir de la composition 30-70, les phases présentes sont les mêmes, leurs raies caractéristiques variant surtout d'intensité en fonction de l'état physique ou de la composition.

Comme pour les mélanges contenant de l'oxyde de néodyme, la coexistence de deux phases non identifiées pourrait expliquer certaines différences d'intensité de raies. Les raies caractéristiques les plus intenses de ces deux phases seraient respectivement : $d = 2,820 \text{ \AA}$ et $d = 2,635 \text{ \AA}$.

Les résultats obtenus pour le système $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ sont regroupés au tableau II.19. Comme précédemment, deux nouvelles phases non identifiées coexistent et leurs raies caractéristiques les plus intenses sont situées à : $d = 3,042 \text{ \AA}$ et $d = 2,565 \text{ \AA}$.

Mol. % Si_3N_4	Conditions de traitement	Etat physique	Phases identifiées	Raies principales des phases non identifiées (Å)
70	1550°C 1/4 h.	fritté	Si	$d = 3,292 \text{ M}$ 2,77 M 2,568 TF 2,506 M
90	1550°C 1/4 h.	fritté	Si (M)	$d = 4,518 \text{ M}$ 3,042 TF 2,827 F 2,789 TF 2,764 M 2,564 M 2,498 M 1,99 M
	jusqu'à 1985°	fusion	Si (M) β-SiC (f)	$d = 3,281 \text{ mF}$ 2,565 TF

Tableau II.19 : - Etat des phases observées pour quelques mélanges $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ riches en nitrure.

Dans le système $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (tableau II.20), deux phases non identifiées également, se caractérisent par des raies principales situées à $d = 3,022 \text{ \AA}$ et $d = 2,563 \text{ \AA}$.

Le frittage de la composition 10-90 entraîne la formation d'un noyau entouré d'une enveloppe fragile riche en β-SiC. Outre SiC, cette enveloppe contient les mêmes phases que le noyau, ce qui semble donc prouver que l'attaque par le carbone est postérieure aux réactions qui

accompagnent le frittage. Le produit analysé se trouvait dans un état de transformation incomplète. Une durée de traitement plus longue, associée à une augmentation de température ou également une température plus importante pendant une durée plus ou moins équivalente (1/2 heure ou plus) homogénéise l'échantillon. C'est ainsi qu'un essai mené à 1800°C pendant 1/2 heure conduit à un échantillon ne présentant plus cette caractéristique.

Mol. % Si ₃ N ₄	Conditions de traitement	Etat physique	Phases identifiées	Raies principales des phases non identif. (Å)
60	1535°C 20 mn	fritté	-	d = 4,608 M
				3,116 TF
				2,91 M
				2,871 mF
				2,823 mF
				2,013 M
	1,924 M			
	1925°C 5 mn	fondu	Si (M)	d = 3,905 mF
				3,829 mF
				3,361 M
3,018 M				
70	1555°C 35 mn	fritté	Si + β-SiC	d = 4,549 M
				4,514 M
				3,020 TF
				2,835 M
				2,812 mF
				2,746 M
	2,558 M			
	2,543 M			
	jusqu'à 1950°C	fondu partiellement	Si + β-SiC	d = 4,096 M
				3,275 M
3,015 F				
2,561 TF				
				2,051 M
				1,847 M

70	jusqu'à 1975°C	fondu	Si + β-SiC	d = 7,143 M 4,519 M 3,032 TF 2,998 M 2,975 M 2,824 mF 2,787 M 2,615 M 2,542 M 1,877 M
80	1555°C 35 mn	fritté	Si + β-SiC (tf)	d = 4,104 M 3,285 M 2,99 M 2,759 F 2,563 TF 2,504 M 1,68 M
	jusqu'à 1980°C	fondu	Si + β-SiC (traces)	d = 4,088 M 3,275 M 2,558 TF 2,053 M 1,741 M
90	1555°C 35 mn	fritté	enve- loppe: β-SiC + Si noyau: Si	d = 3,283 M 2,567 TF d = 4,087 M 3,277 mF 2,978 M 2,747 M 2,589 M 2,56 TF 2,538 M 2,494 M 1,741 M
	1820°C 1/4 h	fondu partiel- lement	Si + β-SiC (traces)	d = 4,105 M 3,284 F 2,749 M 2,562 TF
	2000°C 1/4 h	fritté + vola- til.	β-SiC +Si	d = 4,092 f 3,271 M 2,558 M

Tableau II.20 : - Etat des phases des produits obtenus dans le système $Yb_2O_3-Si_3N_4$ pour des compositions riches en nitrure.

De cette étude, nous concluons que l'examen des tableaux des résultats de l'analyse R.X des mélanges riches en nitrure, frittés ou fondus, confirme l'observation faite lors des essais avec le nitrure pur. On retrouve la présence de Si pour tous les systèmes, avec ou sans SiC.

En général, les structures frittées contiennent une quantité de carbure plus faible que les structures ayant fondu qui elles-mêmes, en ont une moindre quantité par rapport aux structures ayant subi un frittage intense accompagné de volatilisation.

Outre Si et SiC, il y a formation d'autres phases non identifiées dont l'une d'elles apparaît quasi-systématiquement pour toutes les compositions riches en nitrure d'un même système. Il peut s'agir du "produit mixte de terre rare et de silicium non identifié" déjà signalé et qui constituerait une famille de composés dont chaque élément lanthanide examiné aurait un représentant (phase I dans le tableau II.21 suivant). Ces phases non identifiées sont insensibles au carbone et stables à l'air ou l'eau.

Le tableau II.21 donne la valeur d_{hkl} de la raie principale des phases non identifiées en fonction du numéro atomique du lanthane et cette valeur pour la phase I, décroît régulièrement de $d = 2,799$ Å pour le lanthane à $d = 2,563$ Å pour l'ytterbium. Toutefois cette phase coexiste toujours en quantité prépondérante avec d'autres raies non identifiées dont nous avons fait état pour chaque cas.

Hormis le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ où nous n'avons véritablement mis en exergue qu'une seule phase inconnue dominante dont nous avons proposé la liste des distances réticulaires des raies (tableau II.16), pour les autres systèmes nous avons dégagé de la liste des raies (notamment grâce à la variation de l'intensité suivant les compositions) une autre phase également non identifiée, qui existe en quantité plus ou moins importante (phase II).

Elément Ln	N° atomique	Raie principale phase I - d_{hkl} (Å)	Raie principale phase II - d_{hkl} (Å)
La	57	2,799	
Nd	60	2,710	3,075
Gd	64	2,635	2,820
Er	68	2,565	3,042
Yb	70	2,563	3,022

Tableau II.21 : - Variation de la distance réticulaire de la raie principale des phases non identifiées en fonction du numéro atomique.

Ce tableau nous permet de tracer les courbes de la figure II.7, qui représentent pour les phases I et II la variation de la distance interréticulaire d_{hkl} de la raie principale en fonction du numéro atomique de l'élément Ln.

La courbe de la phase II a une allure tout à fait différente de celle de la phase I, considérée comme phase mixte de lanthanide et de silicium. Cette courbe passe en effet par un minimum. Par rapport à cela, nous ne pouvons pas affirmer que cette phase constitue une famille de composés, confirmés dans cette conclusion par le fait que nous n'ayons pas pu observer de façon franche une seconde phase non identifiée importante pour le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$.

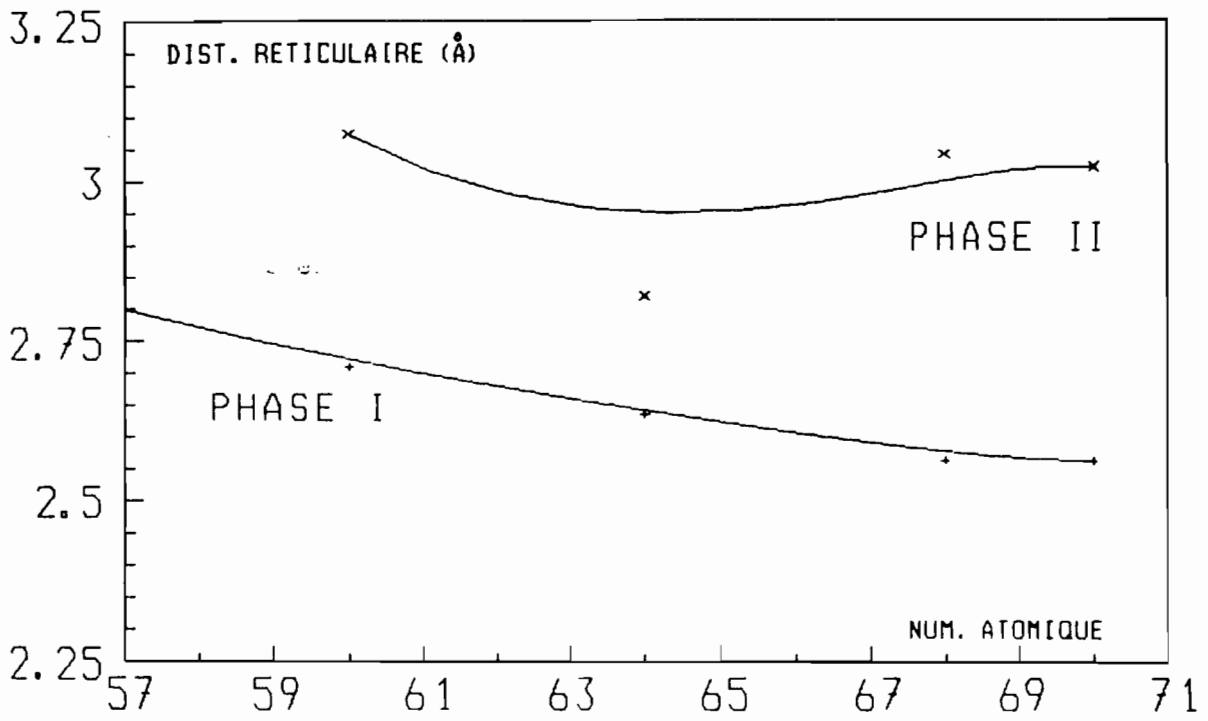


Figure II 7 : - Courbe d'évolution de la distance réticulaire de la raie principale des phases I et II non identifiées, en fonction du numéro atomique de l'élément lanthanidique.

II.3. ASPECT METALLOGRAPHIQUE - COMPARAISONS

II.3.1. APERÇU DE L'ASPECT METALLOGRAPHIQUE DES PHASES OBTENUES

L'analyse aux rayons X permet de décéler la présence du silicium dans les produits issus d'échantillons à forte teneur en nitrure. Pour des teneurs plus faibles, les rayons X sont inefficaces pour détecter le silicium de masse atomique nettement inférieure à celle des lanthanides, surtout s'il est présent en faible concentration.

Au microscope optique, le silicium se présente généralement sous la forme de concentrations brillantes localisées le plus souvent en bordure des échantillons comme le montrent les figures III.8 et III.9.

Ces micrographies sont celles d'un mélange $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ à 10 mol.% de nitrure, fritté à 1770°C en présence de carbone, puis placé par la suite dans l'eau pendant 6 jours.

La figure II.9 qui est celle du coeur de l'échantillon après frittage, montre que le contact de l'eau n'a pas modifié la structure du matériau (figure II.10) et qu'en particulier, il ne semble pas y avoir eu attaque de carbures.

La figure II.11 met en évidence la géométrie des grains de silicium. Ceux-ci, concentrés sous la forme de taches brillantes apparaissent comme des hexagones imparfaits ou des chaînes brisées dans une matrice de sesquioxyde d'erbium cubique. Les plages noires à contours flous sont des porosités.

La figure II.12 illustre l'aspect micrographique d'un mélange $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (80/20) traité pendant 25 minutes à 1770°C en milieu carboné. La structure partiellement fondue est également très poreuse, ce qui peut s'expliquer par la mauvaise aptitude au frittage des oxydes de lanthanides et le dégagement d'azote qui se manifeste surtout lorsque les mélanges sont fortement chargés en nitrure.

Figure II.8 : - Echantillon $Er_2O_3-Si_3N_4$ (90/10) fritté à $1770^\circ C$ en présence du carbone : concentrations brillantes de silicium à la périphérie. - (X 500)

Figure II.9 : - Aspect du coeur de l'échantillon : rares grains de silicium disséminés. - (X 200)

Figure II.10 : - Echantillon fritté après 6 jours dans l'eau. - (X 200)



Figure II.8

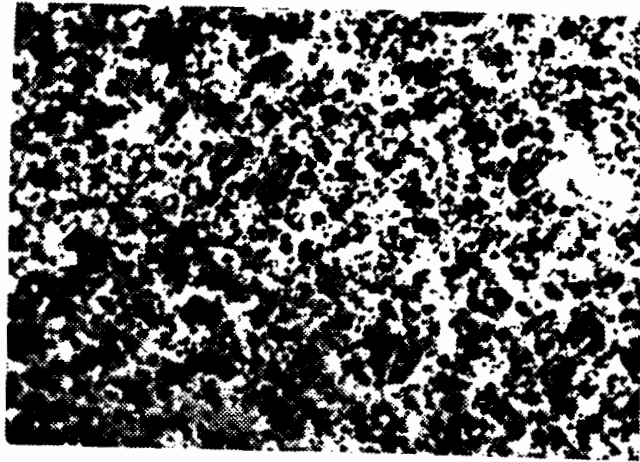


Figure II.9

Vers le coeur de
l'échantillon



Vers la périphérie

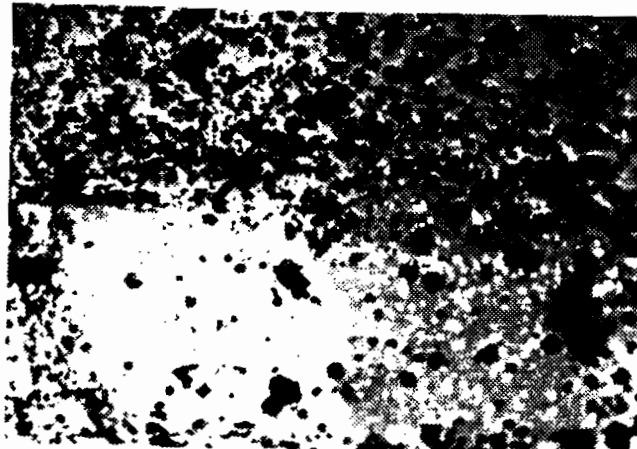


Figure II.10

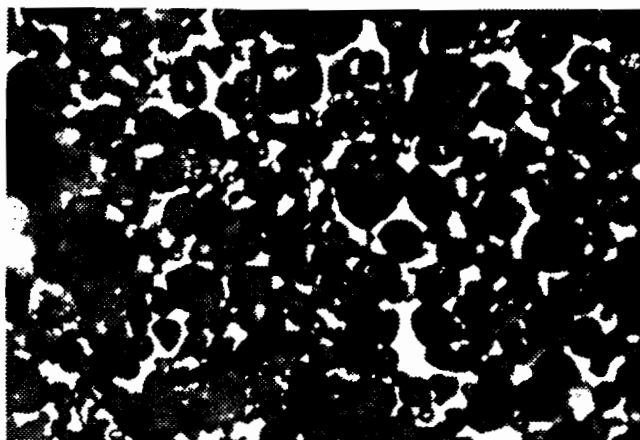
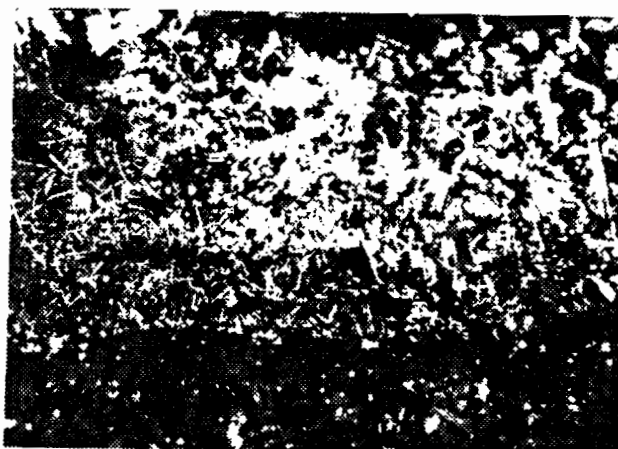


Figure II.11 : - Géométrie des taches brillantes à la périphérie de l'échantillon. - (X 500)

Vers le coeur
de l'échantillon



Zone la plus proche
du graphite.

Figure II.12 : - Echantillon $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (80/20) traité à 1770°C pendant 25 minutes, en milieu carboné. Fusion superficielle. - (X 280)

Dans une matrice grise d'oxyde d'euporium, on observe essentiellement du silicium et deux types de cristaux primaires aciculaires. A la périphérie proche du carbone, les aiguilles sont fines tandis que vers le coeur de l'échantillon, elles se présentent plutôt sous la forme de bâtonnets. Ces deux types de cristaux sont de même nature ; leur différence d'aspect peut s'expliquer par une fusion partielle en surface.

La figure II.13 montre plus en détail la zone située à l'interface avec le graphite. On y observe des cristaux en aiguilles, les uns étant plutôt effilés et longs, les autres, situés plus vers le coeur de l'échantillon paraissent plus courts mais plus larges.



Figure II.13 : - Zone située vers l'interface de l'échantillon avec le graphite. - (X 700)

La figure II.14 présente une vue d'ensemble de la structure partiellement fondue où apparaissent quelques grains dispersés de silicium.

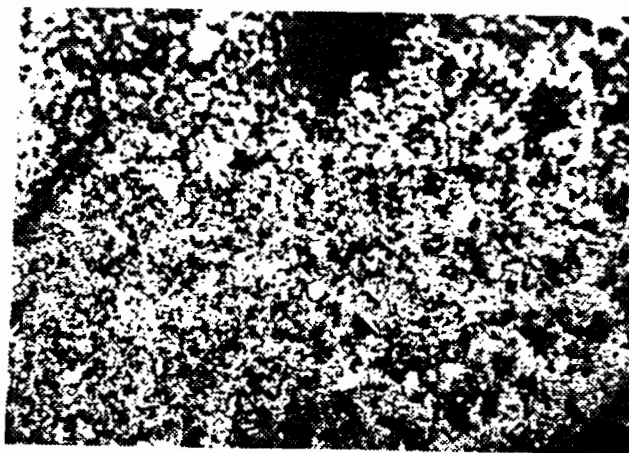


Figure II.14 : - Grains de silicium dispersés dans la structure partiellement fondue. - (X 140)

Le mélange $Gd_2O_3-Si_3N_4$ (80-20) fritté en milieu non protégé pendant 25 minutes à $1770^\circ C$ présente également une structure extrêmement poreuse dans laquelle on peut distinguer des cristaux primaires de silicium, la matrice d'oxyde de gadolinium et une troisième phase. Toutefois, comme le montre la figure II.15, ces cristaux ne présentent pas de forme géométrique particulière.

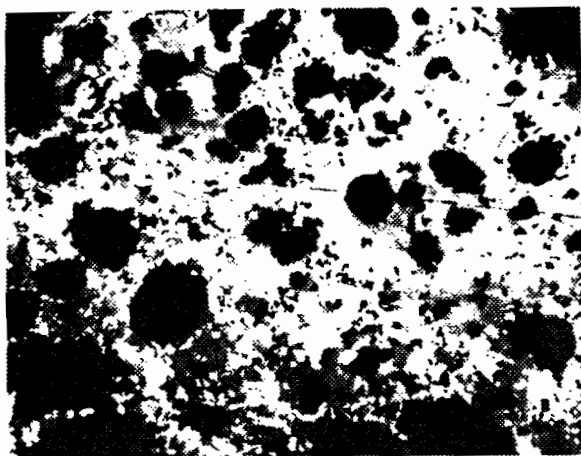
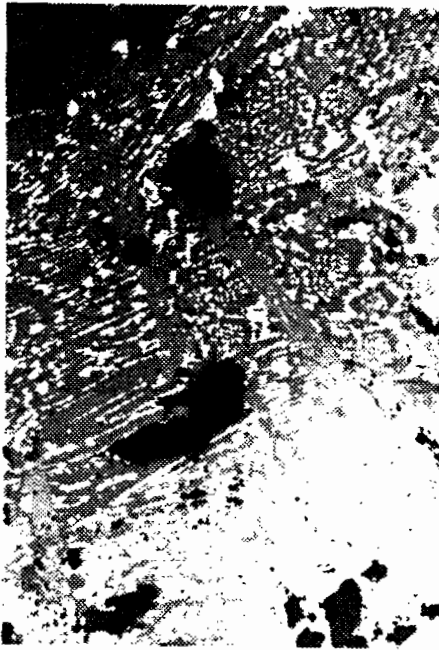


Figure II.15 : - Echantillon $Gd_2O_3-Si_3N_4$ (80/20)
fritté 25 minutes à $1770^\circ C$. - (X 280)

D'une façon générale, les échantillons fondus présentent une structure plus compacte. Les frittés peuvent également se présenter macroscopiquement sous un aspect relativement dense, mais en fait une importante porosité rend leur observation difficile.

Les figures II.16 et II.17 présentent quelques aspects de structures d'échantillons fondus contenant du sesquioxyde d'ytterbium, où l'on peut constater la formation de cristaux primaires aciculaires et de mélanges d'aspect eutectique.



II.16

(X 200)



II.17

(X 500)

Figure II.16 et figure II.17 :
 Structure $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (70/30), fondue à 1870°C
 en milieu carboné.

A partir de 30 mol.% de nitrure et au delà, le silicium se forme en amas de plus en plus gros. Comme le montre la série de micrographies effectuées sur des échantillons de mélanges fondus $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (figures II.18 à II.24), certaines parties des échantillons sont particulièrement riches en silicium, dont les grains arrondis sont entourés d'un mélange d'aspect eutectique constitué de silicium et de gadolinium d'après leur analyse à la microsonde électronique. D'autres parties sont nettement plus pauvres en silicium, la matrice étant constituée de cristaux réguliers et le silicium liquide semble s'être infiltré entre les joints de grains (figure II.24).

A partir de 50 mol.% de nitrure, les amas de silicium ont tendance à se regrouper en une masse unique (figures II.23, II.25, et II.27) qui n'apparaît pas monophasée (figure II.26).

Pour 80 mol.% de nitrure, l'échantillon est constitué exclusivement de silicium qui présente en réalité des structures eutectiques de diverses finesses (figures II.28 et II.29).

Nous nous sommes attachés à l'étude détaillée de ces structures eutectiques au moyen de la microsonde électronique. Les résultats les plus significatifs ont été obtenus avec les compositions les plus riches en nitrure.

Figures II.18, II.19, et II.20 :
Echantillon $Gd_2O_3-Si_3N_4$ (60/40) fondu à $1870^\circ C$
(Hétérogénéités de concentration).

II.19



II.18

(X 200)



(X 200)

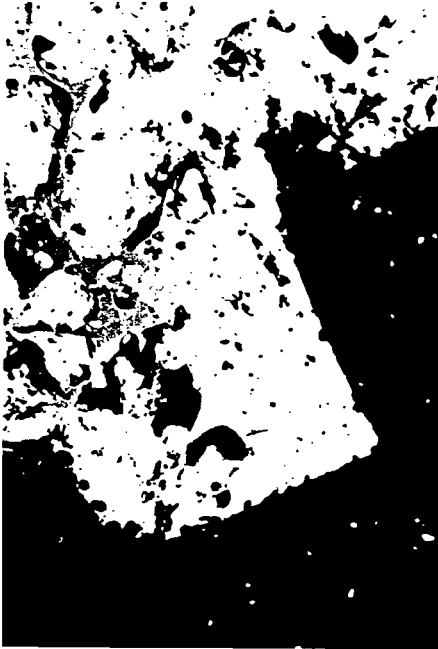


II.20

(X 200)

Figures II.21, II.22 et II 23 :
 Echantillon $Gd_2O_3-Si_3N_4$ (50/50) porté à fusion
 (1870°C pendant 5 minutes.

Figure II.24 : - Même échantillon.
 - Ecoulement de silicium à travers la phase sombre,
 figé au refroidissement. - (X 200)



II.21 (X 200)



II.22 (X 200)



II.23 (X 500)

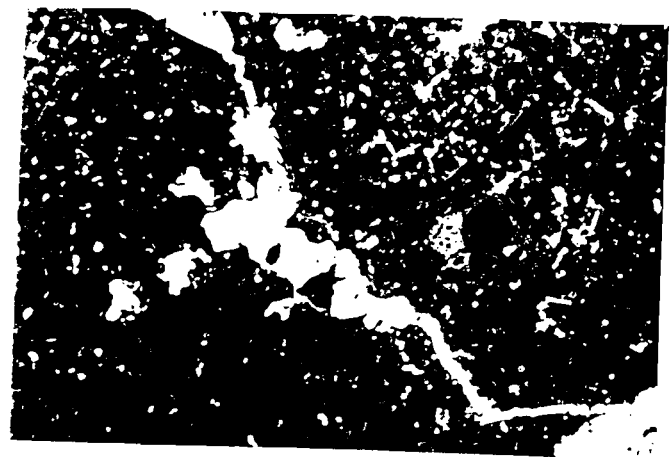


Figure II.24 (X 200)

Figures II.25, II.26 et II.27 :
Echantillon $Gd_2O_3-Si_3N_4$ (30/70) porté à fusion
(1950°C pendant 5 minutes.)



II.25 (X 200)

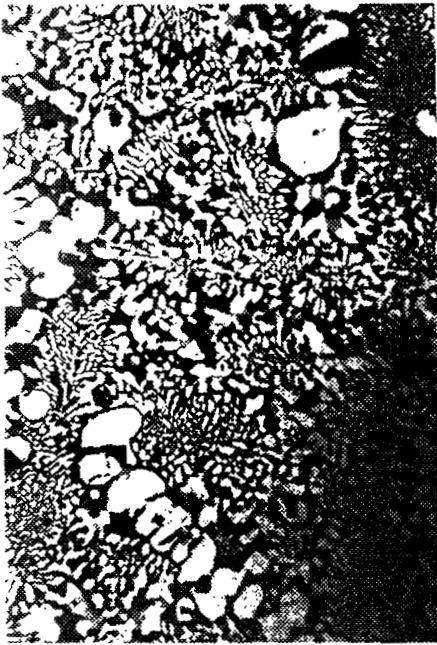


II.26 (X 200)

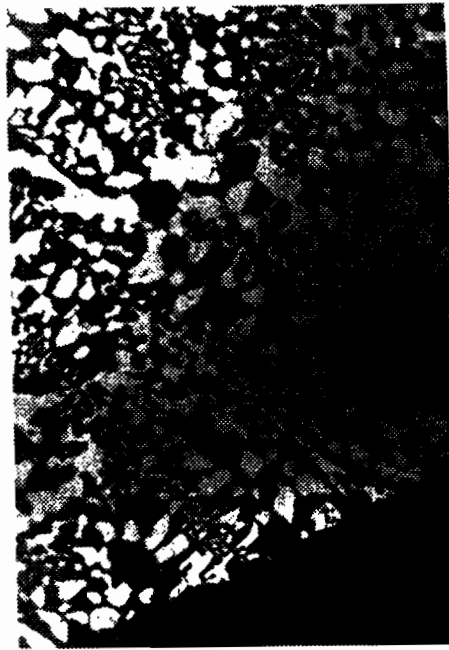


II.27

(X 500)



(X 100)



(X 200)

Figures II.28 et II.29 :
 Echantillon $Gd_2O_3-Si_3N_4$ (20/80) porté à fusion
 ($1960^\circ C$ - 5 minutes.)



Figure II.30 : - Même échantillon - Aspect agrandi des cristaux
 de type eutectique. - (X 500).

II.3.2. MISE EN EVIDENCE D'UN COMPOSE MIXTE DE LANTHANIDE ET DE SILICIUM

Nous avons examiné à la microsonde deux compositions partiellement fondues $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (10/90) et $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (20/80).

A) Composition $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (10-90)

Après traitement à 1910°C pendant 5 minutes, le produit obtenu est fondu en surface et à sa partie inférieure, mais fritté à coeur avec une importante porosité.

La zone fondue, d'aspect brillant métallique, située généralement à l'interface avec le creuset est constituée de grandes plages monophasées au contact desquelles s'est formé un mélange biphasé d'aspect eutectique (figure II.31).



Figure II.31 : - Vue des phases constituant la zone brillante au microscope métallographique. - (X 500)



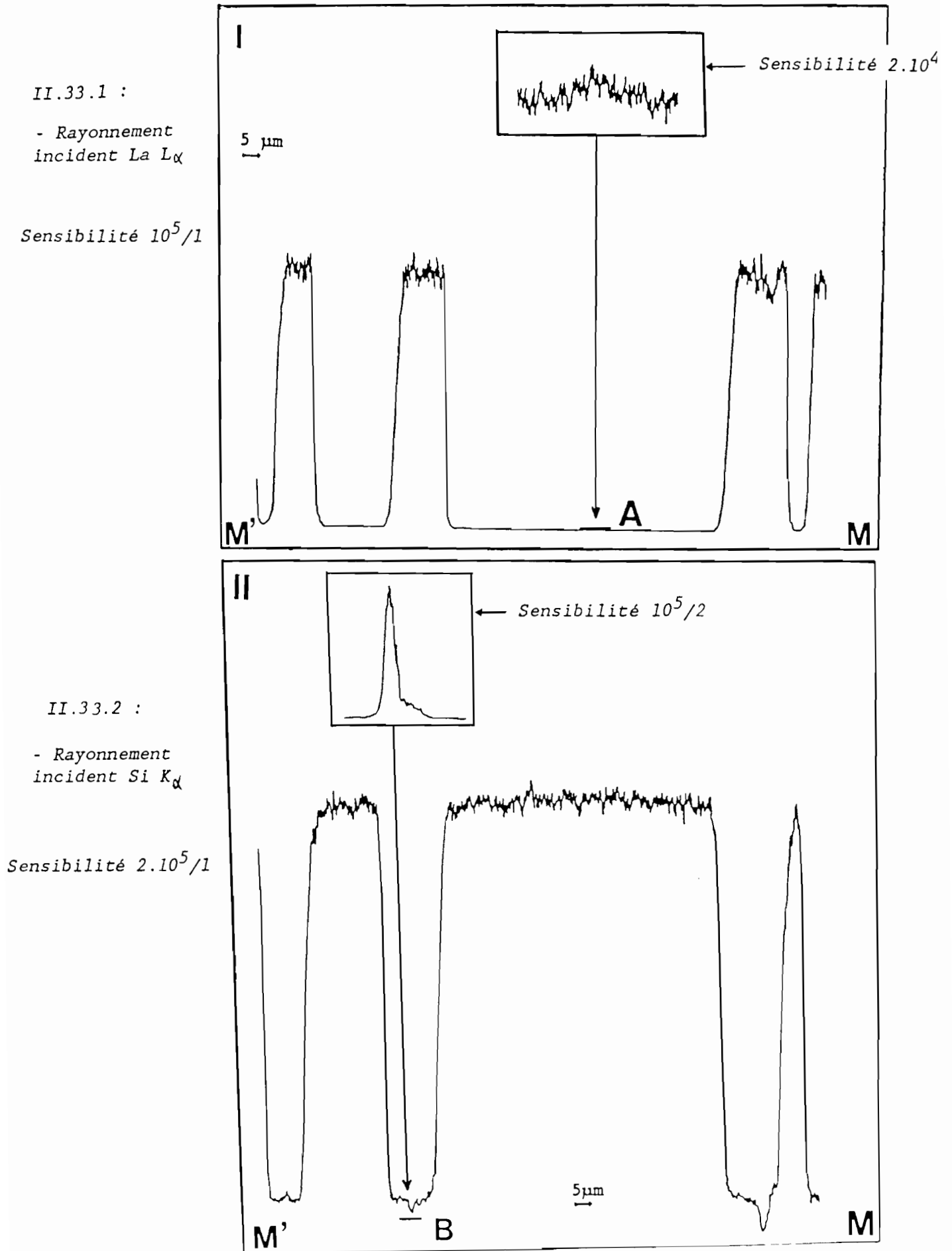
Figure II.32 : - Vue de la même zone à la microsonde. - (X 640)

Les enregistrements obtenus à la microsonde sur le trajet MM' de la figure II.32 sont représentés figure II.33.

Sur MM', les plages sombres correspondent à des régions très riches en lanthane et les plages claires à des régions très riches en silicium. En augmentant la sensibilité lors du balayage dans ces régions (encadré A, figure II.33.1), la présence de lanthane n'y apparaît pas de façon significative.

Si l'on augmente par contre la sensibilité dans les zones riches en lanthane (encadré B, figure II.33.2), on peut y déceler la présence de silicium. D'après nos évaluations, le rapport La/Si est de l'ordre de 8 à 10.

Figures II.33 : Courbes de concentration du lanthane et du silicium suivant MM'. - (X 640)



B) Composition $Gd_2O_3-Si_3N_4$ (20-80)

Le mélange partiellement fondu à 1910°C présente également un aspect très hétérogène et est constitué essentiellement de quatre zones concentriques distinctes (figure II.34).

La zone 1, la plus externe, a un aspect métallique brillant. La zone 3, interne, présente un aspect fritté poreux. Elle est entourée d'une zone 2 plus dense où des traces de fusion sont nettement visibles.

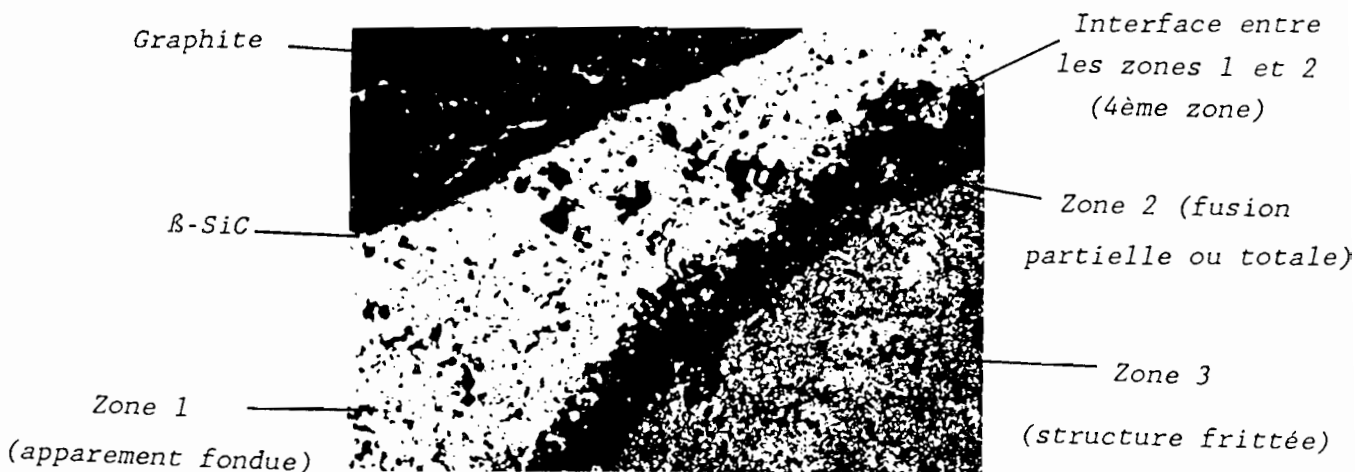


Figure II.34 : - Vue d'ensemble des différentes zones. - (X 100)

Les clichés II.35 à II.46 obtenus par balayage électronique à la microsonde de ces différentes zones, permettent de visualiser la répartition du gadolinium et du silicium. On peut constater que ces deux éléments existent en proportions équivalentes, sauf à l'interface entre la zone 1 et la zone 2 où la proportion de Gd est nettement plus forte (figures II.39 et II.40).

B.1. Répartition des éléments dans la zone 1

La zone 1, la plus externe au contact du graphite, présente l'aspect d'un métal fondu et est constituée essentiellement de silicium et de gadolinium en proportions équivalentes (figures II.35 à II.37).



Figure II.35

Figure II.35 : - Vue d'ensemble de la première zone (X 640)

Figure II.36 : - Répartition du silicium (taches claires)
faisceau incident Si $K\alpha$ (X 640)

Figure II.37 : - Répartition du gadolinium (taches claires)
faisceau incident Gd $L\alpha$ (X 640)



Figure II.36

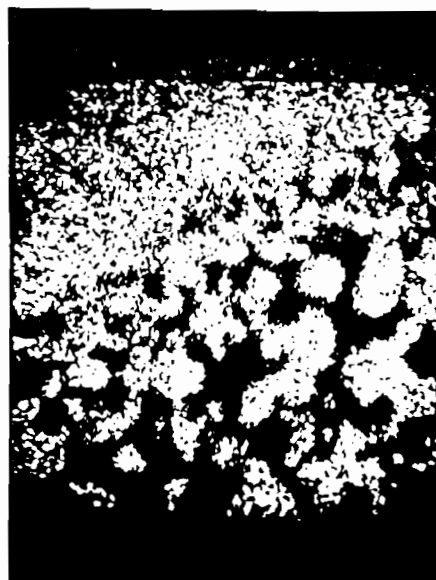
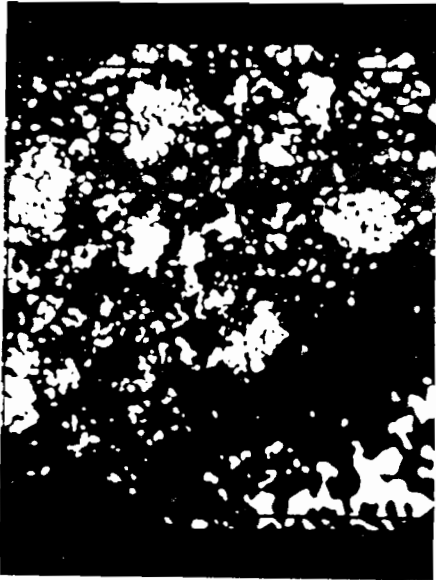


Figure II.37

B.2. Répartition des éléments à l'interface
(4ème zone)

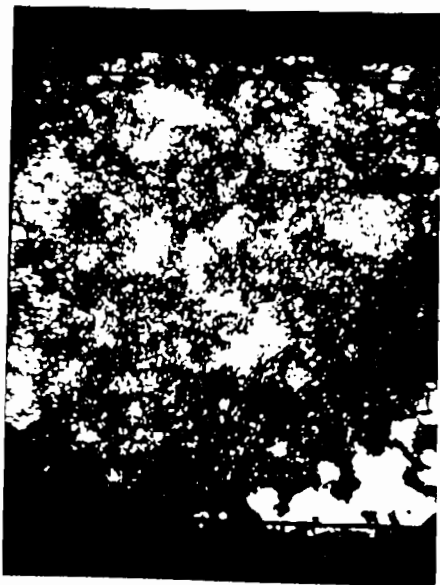
Les figures II.39 et II.40 nous présentent une structure plutôt riche en gadolinium, le silicium étant sous la forme de grains disséminés.



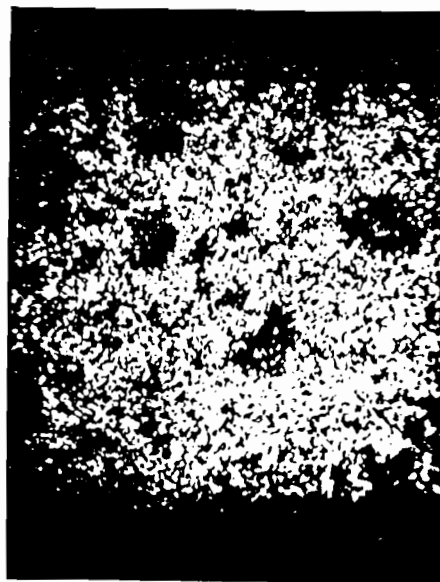
*Figure II.38 : - Vue globale à la microsonde
(X 640)*

Interface

*Figure II.39 : - Répartition du silicium
(X 640)*



Interface



Interface

Figure II.40 : - Répartition du gadolinium

(X 640)

B.3. Répartition des éléments Gd et Si dans la zone 2

Au vu des figures II.42 et II.43, la zone 2 présente des proportions de gadolinium et de silicium équivalentes. Cette zone apparaît en certains endroits totalement fondue et en d'autres, partiellement fondue.

Figure II.41 : - Vue de la zone 2 à la microsonde
(X 640)



Figure II.43 : - Répartition du gadolinium
(X 640)

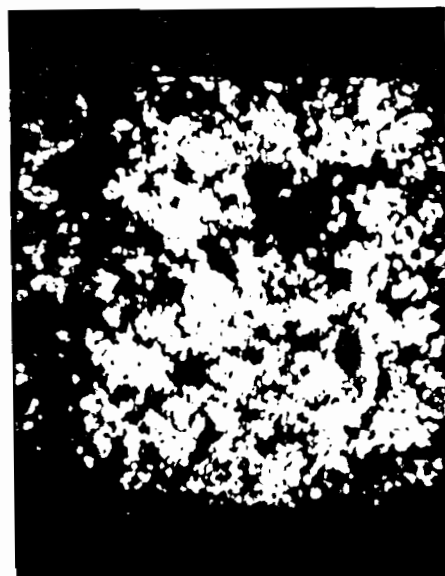
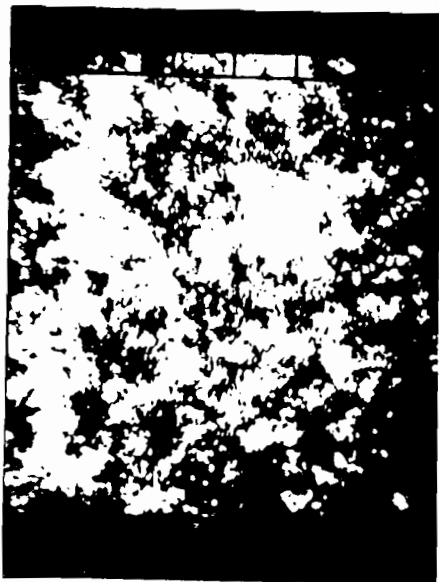


Figure II.42 : - Répartition du silicium
(X 640)

B.4. Répartition du gadolinium et du silicium dans la zone 3, frittée

On y observe du silicium et du gadolinium en quantités à peu près semblables (figure II.45 et figure II.46)

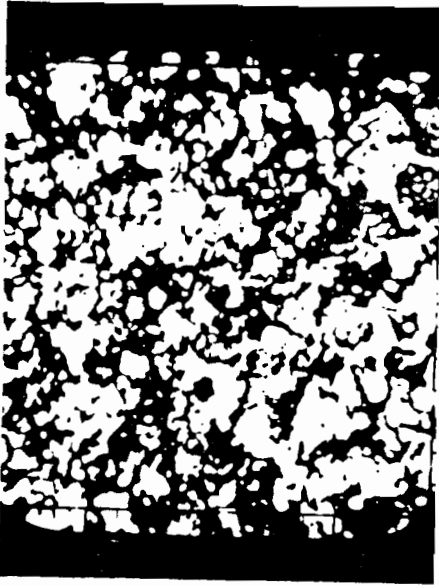


Figure II.44 : - Vue d'ensemble de la 3ème zone.
(X 640)

Figure II.46 : - Répartition du gadolinium
(X 640)

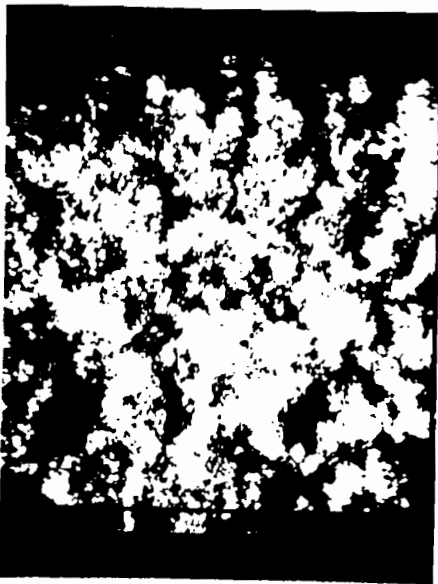


Figure II.45 : - Répartition du silicium
(X 640)



C) Composition $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (10-90)

La microphotographie II.47 obtenue avec un mélange $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (10-90) partiellement fondu à 1820°C , montre que les produits formés sont très semblables à ceux obtenus avec le gadolinium. Les mélanges réagissent superficiellement avec le graphite en formant une couche périphérique d'aspect métallique tandis que le coeur de l'échantillon, fritté, reste poreux.

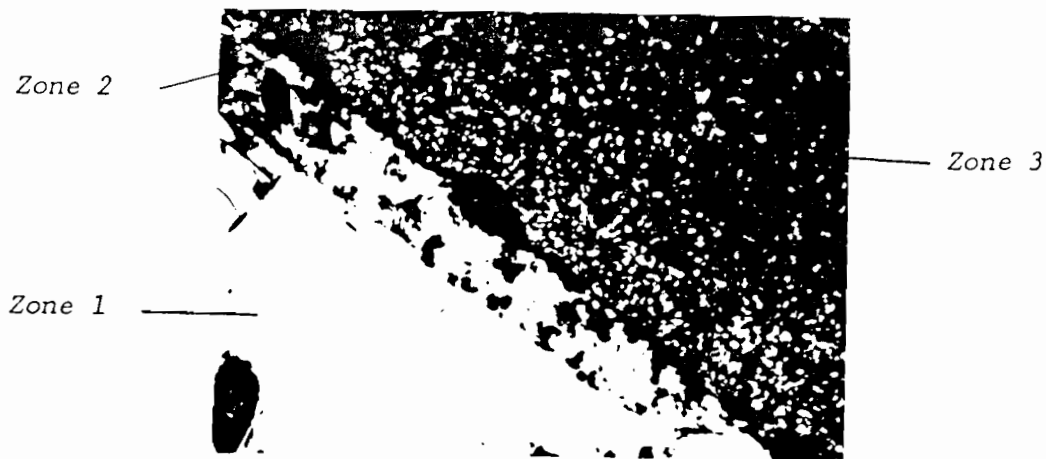


Figure II.47 : - Structure $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (10/90) fondue à 1820°C pendant 1/4 heure. - (X 200)

Ces analyses à la microsonde et en particulier les résultats représentés à la figure II.33, nous permettent de penser que le composé non identifié que nous avons signalé lors de l'étude aux rayons X pourrait être un composé mixte du silicium et de la terre rare.

Les études à la microsonde ne permettant pas d'identifier le carbone, l'azote ou l'oxygène, ce composé mixte peut être soit un carbure, un nitrure, un oxynitrure, un oxycarbure ou même un oxycarbonitrure. Il apparaît en général associé avec du silicium métallique sous la forme d'un eutectique.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les oxydes de terres rares utilisés en association avec du nitrure de silicium peuvent être moins réactifs vis-à-vis du carbone à haute température que lorsqu'ils sont utilisés purs. Il est même possible pour certains mélanges d'atteindre la fusion sans carburation complète des oxydes.

Nous avons déterminé en fonction de la nature de l'oxyde utilisé, la proportion minimale de nitrure nécessaire pour "passiver" partiellement l'oxyde vis-à-vis du carbone, et montré que cette "passivation" passe essentiellement par la formation d'oxynitrides moins réactifs.

Nous avons montré également que les oxydes de gadolinium et d'euporium ont un comportement particulier que nous avons attribué à la possibilité de modifications structurales en cours de traitement thermique pour l'oxyde de gadolinium, et à la possibilité de formation d'oxydes non stoechiométriques pour l'oxyde d'euporium.

Pour les mélanges dont la teneur en nitrure dépasse 50 mol.%, la passivation de l'oxyde s'accompagne le plus souvent d'une décomposition du nitrure avec formation de silicium, de carbure de silicium et d'un composé mixte entre le silicium et la terre rare, que nous n'avons pu pour l'instant identifier. Nous avons noté une propriété intéressante pour ce nouveau composé : il est particulièrement inerte vis-à-vis du carbone, de l'air et de l'eau.

Nous avons proposé un mécanisme qui permettrait d'expliquer l'action du carbone sur le nitrure de silicium avec formation de silicium.

D'une façon générale, la présence de carbone est à l'origine d'un certain nombre d'inconvénients qui perturbent l'étude de la réactivité entre oxydes et nitrure, particulièrement lorsqu'il s'agit d'oxydes de

terres rares. C'est pourquoi nous avons cherché un moyen efficace de protéger nos échantillons vis-à-vis du carbone. Cette méthode de protection et les résultats obtenus font l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE III

ETUDE EN MILIEU PROTEGE

CHAPITRE III

ETUDE EN MILIEU PROTEGEIntroduction

Les problèmes rencontrés au cours de l'étude en milieu non protégé vis-à-vis du carbone ont rendu nécessaire le changement des conditions expérimentales et plus particulièrement l'environnement immédiat de l'échantillon. Il existe pour cela plusieurs possibilités.

La première possibilité consiste à utiliser un four exempt de carbone. nous avons réalisé sans succès des essais de fusion à la torche à plasma (He-H₂), dont la température peut dépasser celle du four "Cristal" (de l'ordre de 3000 à 4000°C). Ces échecs sont dus au fait que les essais ont dus être effectués en milieu ouvert et à la trop faible conductivité thermique des échantillons.

La seconde solution est d'utiliser des creusets fermés, inertes vis-à-vis des oxydes et du carbone, et résistant à des fortes contraintes thermiques tels que par exemple des creusets en carbure de silicium pur densifié sans liant. Ces creusets doivent être fabriqués sur commande et sont extrêmement coûteux. La nécessité d'utiliser un creuset neuf après chaque fusion rend la méthode inapplicable en raison de son coût prohibitif, compte tenu du grand nombre d'essais prévus. Nous nous sommes donc attachés à mettre au point une méthode de protection simple et peu onéreuse.

Dans ce chapitre, nous exposerons successivement la méthode que nous proposons pour protéger les échantillons, les résultats obtenus dans ces conditions après frittage et fusion des mélanges Si₃N₄-Ln₂O₃, puis nos

essais d'identification des phases obtenues, que nous comparerons avec celles observées pour les essais réalisés en milieu non protégé.

Cette étude nous a également permis de déterminer les points de fusion de certaines compositions et d'évaluer l'influence de l'ajout de nitrure sur le point de fusion des sesquioxydes de terres rares.

III.1. METHODE DE PROTECTION DES ECHANTILLONS

A partir des essais réalisés au chapitre précédent, nous avons acquis la certitude qu'il est impossible de traiter les sesquioxydes de terres rares à haute température en présence de carbone sans précautions particulières. Leur carburation rapide rend nécessaire d'éviter tout contact avec le carbone.

A cette fin nous avons cherché à mettre au point un creuset aussi efficace et aussi peu onéreux que possible. Nous disposions pour cela de creusets en graphite, de poudre de SiC (mélange des formes α et β), d'une barre de SiC frittée sous pression en provenance de la société CARBORUNDUM Int., de pastilles de mélanges SiC-Si₃N₄ frittés sous pression au laboratoire, de poudres de Si₃N₄, de Si et de nitrure de bore hexagonal. Nous avons essayé essentiellement deux méthodes.

III.1.1. FABRICATION DE CREUSETS EN CARBORUNDUM SiC

Connaissant l'inertie chimique du carbure de silicium *vis-à-vis* de nos produits, nous avons tenté de fabriquer un creuset à base de ce matériau, soit par coulage de barbotine (slip casting), soit par assemblage de pièces préalablement densifiées.

III.1.1.1. METHODE DE MOULAGE A LA BARBOTINE

Nous avons utilisé la méthode de CHERMANT et OSTERSTOCK (32), préconisée pour la préparation et le façonnage de matériaux tels que SiC, Si₃N₄, Sialons et Silcomps. Elle est recommandée pour la réalisation de pièces de formes complexes. L'opération s'effectue en trois étapes.

a) Fabrication du moule

Le moule est fabriqué en plâtre de Paris. Le rapport plâtre/eau = 1,5 est comparable à celui utilisé dans la fabrication des plâtres de moulage courants pour barbotines d'argile. La fabrication du moule se fait par coulage du plâtre gâché entre coquille et noyau, comme l'indique la figure III.1.

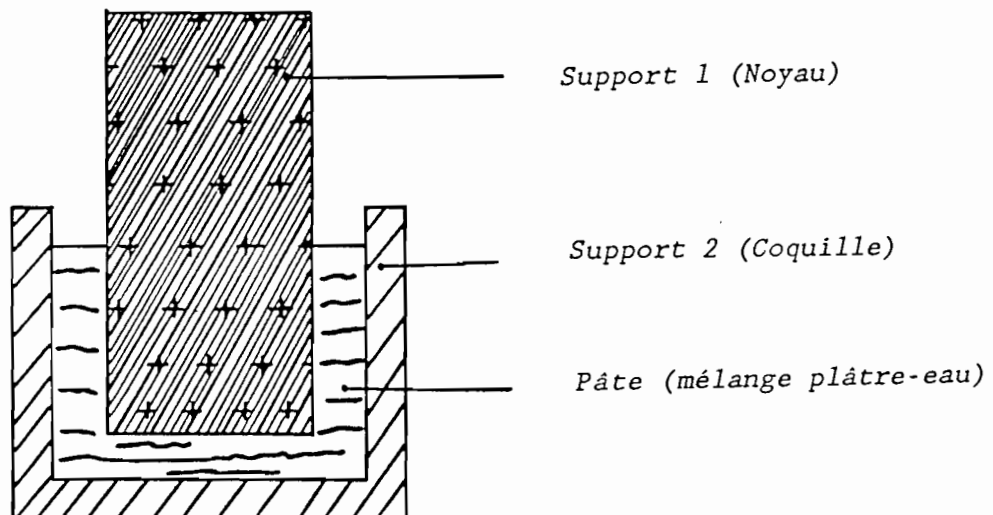


Figure III.1 : - Dispositif pour la fabrication d'un moule en plâtre de PARIS.

Nous avons utilisé un noyau en verre et une coquille en polyéthylène souple. Les deux supports restent en place jusqu'à séchage complet du plâtre à l'air libre. Le démoulage s'effectue sans difficulté.

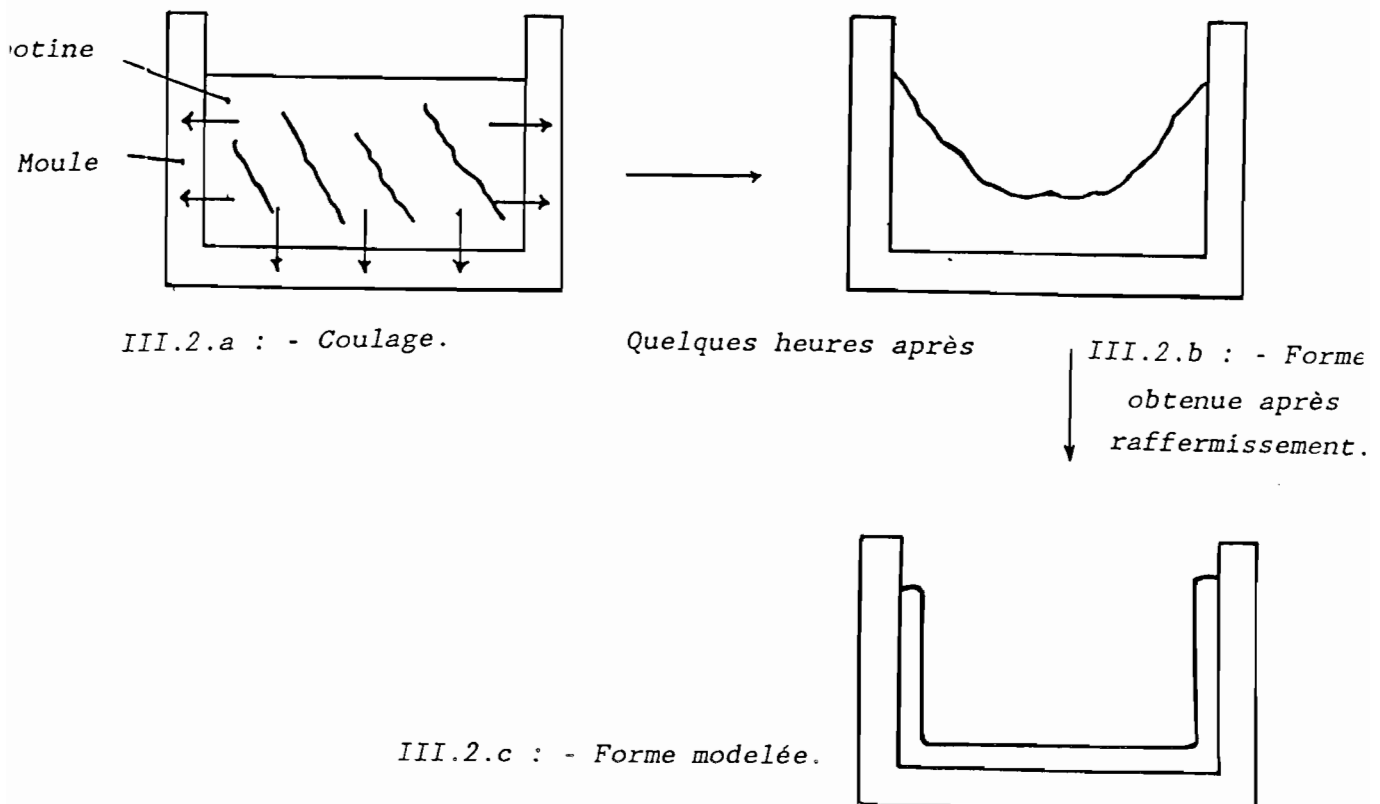
b) Préparation de la barbotine et coulage

Nous avons préparé une barbotine contenant en poids, 75% de SiC, 10% de silicium et 15% d'une solution de carboxyméthylcellulose (CMC) à 10 grammes par litre. La barbotine ainsi préparée est versée dans le moule qui absorbe la phase liquide.

Après quelques heures de maintien dans le moule, la pâte est suffisamment raffermie pour pouvoir être modelée à la main à l'intérieur du moule, jusqu'à l'obtention d'un récipient à fond plat.

Après un séchage d'environ 36 heures à l'air libre, le creuset se décolle tout seul et peut être démoulé sans forcer.

Figures III.2 : - Etapes principales avant l'obtention de la forme finale modelée.



c) Cuisson de la pièce

La pièce ainsi modelée est précuite au four à moufle à environ 750°C pendant 12 heures pour parfaire le séchage puis elle est cuite définitivement au four "cristal" entre 1450 et 1600°C.

Les creusets tel que nous les avons conçus ne supportent pas cette cuisson. Ils éclatent avant même d'atteindre 1200°C et présentent un important degré de volatilisation. Les débris récupérés sont extrêmement friables et leur analyse aux R.X présente un spectre de raies diffus, caractéristique d'un matériau mal cristallisé.

Nous avons tenté en vain de faire varier le temps de cuisson, la température de précuisson ainsi que la fluidité de la barbotine en modifiant la proportion de SiC.

Il ne nous a pas été possible de surmonter ce problème de rupture des creusets à la cuisson et nous avons été contraints de chercher une autre solution.

III.1.1.2. FABRICATION D'UN CREUSET PAR SUPERPOSITION DE PIÈCES DE SiC

Disposant de barres de SiC densifié par compression à chaud, inappropriées pour être utilisées directement comme creusets, nous les avons découpées à la scie diamantée puis assemblées par collage au moyen d'une barbotine de SiC mélangé à 10% de Si et 15% de solution de CMC. Le creuset obtenu est représenté à la figure III.3.

Après séchage à l'air ambiant puis précuisson à l'air à 1200°C, le creuset est porté à 1700°C au four "Cristal". La pièce obtenue doit être manipulée avec soin pour éviter la rupture des zones de collage.

Le principal inconvénient de cette méthode est la nécessité de détruire le creuset pour récupérer l'échantillon fondu car, même s'il ne réagit pratiquement pas avec SiC, il le mouille fortement et adhère parfaitement au support.

Les barreaux de SiC fritté sous pression devant être découpés avec des outils diamantés, il s'est avéré que cette fabrication de creusets par superposition de pièces de SiC n'est pas la meilleure solution du point de vue pratique.

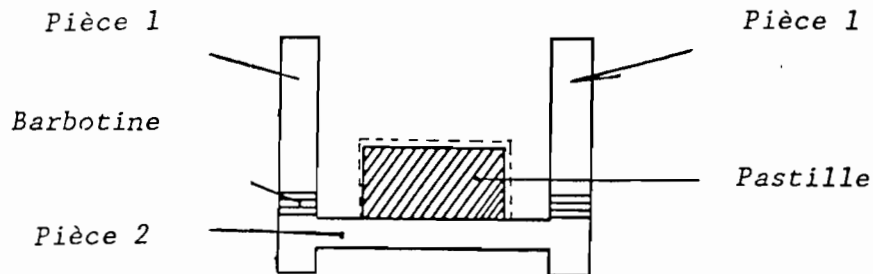


Figure III.3 : - Creuset obtenu par superposition de pièces de carbure de silicium densifié à chaud.

III.1.1.3. REVETEMENT INTERIEUR DE CREUSETS EN GRAPHITE

Nous avons réalisé un certain nombre d'essais de recouvrement des parois intérieures et du fond de creusets en graphite par une fine couche de diverses barbotines : Si_3N_4 avec 3% de MgO et du CMC ; Si_3N_4 avec 2% de Y_2O_3 et du CMC ; Si_3N_4 additionné d'une très faible quantité de zircone ; Si et du CMC ; SiC avec Si et une colle diluée puis enfin, SiC avec 10% de Si et du CMC.

L'idée générale est de former sur les parois et le fond des creusets une fine couche de carbure de silicium à haute température par réaction entre Si_3N_4 , Si et le carbone du creuset. L'ajout de certains oxydes a pour but de faciliter le frittage du nitrure et l'ajout de silicium doit permettre de créer des liaisons Si-C supplémentaires.

La pâte réalisée avec SiC (+ Si + colle diluée) où la volatilisation du diluant est trop rapide, ne peut être appliquée correctement sur les parois du creuset. Dans les autres cas, cette opération ne présente pas de difficulté.

Après le badigeonnage des parois intérieures et du fond du creuset par une fine couche de barbotine (une couche trop épaisse se craquèle), le séchage se fait à l'air ambiant. Le creuset est précuit à l'air pendant 20 heures à 300°C, puis cuit entre 1750 et 2000°C de 1 à 2 heures au four "Cristal".

Dans la plupart des cas, la couche obtenue est très fragile et son épaisseur finale n'est pas uniforme. Elle présente de nombreux trous qui laissent entrevoir le graphite au fond du creuset et sur les parois. Les volatilisations les plus importantes touchent le fond du creuset plutôt que les parois. L'analyse aux R.X de la couche montre qu'il s'agit dans la quasi-totalité des cas de β -SiC.

Le résultat le plus intéressant est obtenu avec la barbotine SiC (+ Si + CMC) qui donne après le traitement une couche pratiquement sans défauts et sans la moindre volatilisation jusqu'à 2000°C.

Ce résultat positif nous a permis de résoudre le problème du contact direct entre le graphite du creuset et l'échantillon. Il restait à éliminer l'influence des particules de carbone saturant le four à haute température ainsi que le problème de la destruction du creuset après chaque essai.

Pour éliminer l'adhérence entre le creuset et les échantillons à la fusion, nous avons rajouté une couche intermédiaire de nitrure de bore hexagonal en poudre, tassée sur le fond et les parois intérieures. Cette méthode est préconisée par de nombreux auteurs en raison de l'inertie chimique du nitrure de bore à haute température vis-à-vis de la plupart des composés réfractaires.

Il restait la possibilité de contamination par les particules de carbone du four à haute température. Nous avons éliminé cet inconvénient en refermant le creuset à l'aide de trois couches successives. La couche située le plus près de l'échantillon est une pastille dense d'un mélange $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$; la couche la plus externe est une plaque de SiC densifié sous pression. Entre ces deux couches est disposée une couche de BN hexagonal en poudre (figure III.4). Ce dispositif a donné entière satisfaction.

Il présente de nombreux avantages :

- après cuisson à une température supérieure à 1500°C , la couche de BN se durcit, ce qui réduit d'autant les possibilités déjà réduites d'infiltration des produits fondus.
- les possibilités d'infiltration à haute température des particules de carbone en provenance du four sont très réduites.
- il n'est plus nécessaire de détruire le creuset après chaque essai, ce qui rend la méthode très économique. Il faut simplement remplacer de temps en temps la couche de BN tassée au fond du creuset, et un simple grattage suffit généralement pour enlever les résidus de volatilisation des essais précédents.
- il devient possible de superposer plusieurs creusets pour réaliser des essais comparatifs dans les mêmes conditions expérimentales.

Les inconvénients de cette méthode sont plutôt d'ordre pratique.

Il devient impossible de réaliser l'observation de l'état physique des échantillons par visée pyrométrique directe à cause des nombreuses protections et la courbe d'analyse thermique utilisée généralement pour déterminer les températures de fusion perd toute signification. Il est nécessaire dans ce cas d'apprécier la fusion par examen visuel des échantillons après traitement, ce qui oblige à multiplier les essais.

La détermination d'une pureté de fusion la plus étroite possible devient par là-même une opération fastidieuse.

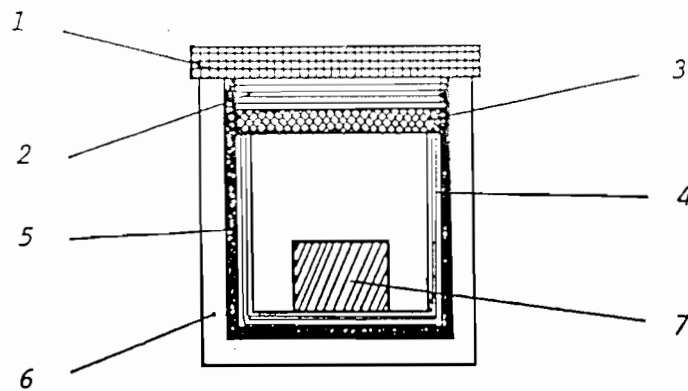


Figure III.4 : - Dispositif de protection définitif (creuset et accessoires).

- 1 : - Plaque de SiC fritté sous pression.
- 2 et 4 : - Couche de BN tassée.
- 3 : - Rondelle de SiC ou de mélange SiC-Si₃N₄ fritté sous pression.
- 5 : - Revêtement intérieur (B-SiC).
- 6 : - Creuset de base en graphite.
- 7 : - Pastille.

III.2. REACTIONS POSSIBLES DES MELANGES $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ AVEC LE NITRURE DE BORE

Au vu du dispositif de protection que nous venons de décrire, il existe au moins une surface de contact entre nos échantillons et le nitrure de bore, où pourraient avoir lieu certaines réactions parasites.

TURPIN-LAUNAY (33) a étudié la question de la réactivité par frittage naturel entre Al_2O_3 et BN. Son étude sur divers mélanges des deux produits à 1900°C pendant 2 heures 30 minutes sous balayage d'azote lui a permis de mettre en évidence la formation de nitrure d'aluminium AlN et de deux types d'oxynitrides X et X' assimilables aux oxynitrides d'aluminium spinelle χ et quadratique δ du système AlN- Al_2O_3 . La proportion de ces phases varie en fonction de la composition initiale.

L'alumine ne réagit totalement avec BN que si sa teneur dans le mélange initial est inférieure à 40 mol.%.

Toutes les compositions présentent du BN résiduel. Le nitrure de bore, bien que faiblement réactif, est donc moins inerte chimiquement qu'on ne pouvait le penser. Nous avons donc été amenés à tester à haute température la réactivité de nos matières premières avec BN.

III.2.1. REACTION DE BN AVEC La_2O_3 PUR

Du sesquioxyde de lanthane en poudre, préalablement calciné, est pastillé par compression uniaxiale à froid puis posé sur un lit de BN dans le creuset.

Les essais à haute température sont effectués dans le four "Cristal" sous balayage d'hélium.

Après 1 heure à 1560°C, il s'est formé un fritté dont l'analyse aux R.X révèle la présence d'oxyde résiduel et de quelques raies de diffraction très faibles non identifiées.

Après traitement à 2000°C pendant 30 minutes, le sesquioxyde a fondu. Le produit paraît homogène mais sa surface de contact avec le nitrure de bore est plus claire que les autres zones de l'échantillon.

L'analyse aux R.X de la partie qui n'était pas en contact avec BN révèle la présence de La_2O_3 et $\text{La}(\text{OH})_3$ exclusivement. Pour la partie ayant été en contact avec BN, on décèle quelques autres raies très faibles et inconnues.

Ces résultats obtenus par contact entre oxyde et nitrure de bore nous paraissant insuffisants, nous avons testé 3 mélanges d'oxyde de lanthane et de nitrure de bore contenant respectivement 2, 5 et 10 mol.% de BN.

Les deux premières compositions aboutissent à des résultats sensiblement identiques à ceux obtenus avec l'oxyde pur. Par contre, avec 10 mol.% de BN, le mélange traité à 1700°C pendant 1/4 heure apparaît fritté et son cliché de R.X révèle outre certaines raies très faibles non identifiées, la coexistence de l'oxyde largement majoritaire et du composé La_3BO_6 en faible quantité.

Le même mélange traité vers 1800°C se présente comme fondu. L'analyse aux R.X révèle la présence de La_2O_3 comme phase prépondérante mais aussi une raie de diffraction supplémentaire moyenne ($d = 2,900 \text{ \AA}$) associée à de nombreuses raies faibles ou très faibles.

Nous avons constaté effectivement une différence entre les produits frittés et les produits fondus, qui se manifeste par une petite différence de teinte mais par rapport aux résultats essentiels, cette différence ne nous est pas apparue comme véritablement significative.

Par la suite, lors des essais avec les mélanges $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ en présence de BN, ces observations se trouveront toujours vérifiées.

Nous pouvons conclure de cette étude préliminaire que BN influe peu sur la formation de nouvelles phases. Dans cet esprit, lors des prélèvements pour analyses, il n'est pas nécessaire d'être particulièrement attentif aux surfaces de contact car les réactions éventuelles sont si faibles qu'il n'est pas possible de les prendre en considération pour les identifications de phases. Par contre, la présence de BN contribue à faire chuter de façon sensible le point de fusion de l'oxyde.

PETCHENTKOVSKAYA et coll.(34) ont montré d'autre part qu'une instabilité chimique du nitrure de bore en milieu neutre n'est pas à craindre à ces températures.

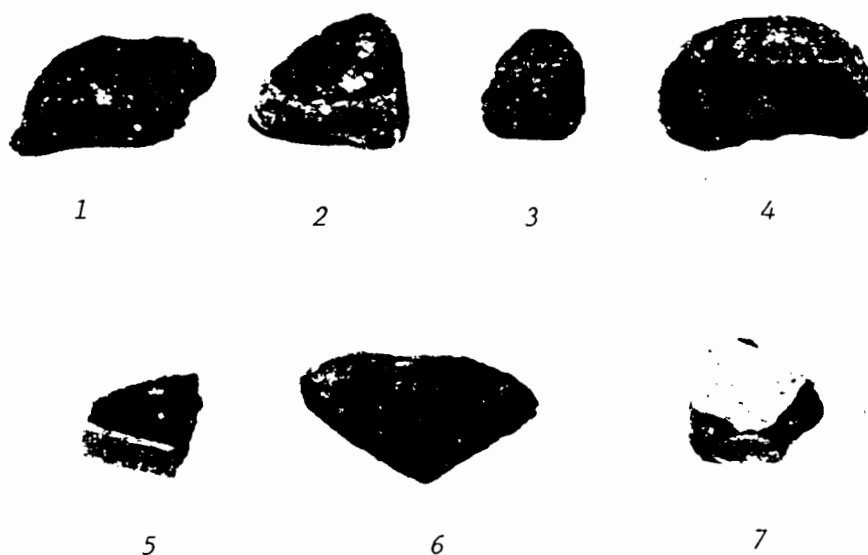
III.2.2. REACTIONS D'AUTRES SESQUIOXYDES DE TERRES RARES AVEC BN

Pour savoir si les résultats obtenus avec l'oxyde de lanthane restaient valables avec les autres sesquioxydes de terres rares, nous avons réalisé quelques essais supplémentaires, notamment avec Eu_2O_3 .

Un chauffage de cet oxyde à 1600°C pendant 1 heure ou à 1700°C pendant 1/2 heure, aboutit dans les deux cas à la formation d'un fritté de couleur orange.

En réalité il se forme une pellicule fragile et isolable autour du produit devenu légèrement violacé. Cette pellicule, indépendamment du contact avec BN recouvre tout l'échantillon. Son analyse aux R.X montre qu'il s'agit d'un oxyde sous-stoechiométrique Eu_{1-x}O (au sujet duquel n'existent que peu d'informations), recouvrant l'oxyde monoclinique Eu_2O_3 mélangé à une autre phase inconnue en très faible proportion.

Il apparait que le nitrure de bore n'a pas une réelle influence dans ce phénomène car l'échantillon est entièrement recouvert de cet oxyde.



Figures III.5 : - Aspects des produits obtenus après divers traitements.

Fig. III.5.1 : - Ech. $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ à 1 mol.% de nitrure fritté 1 heure à 1700°C.

Fig. III.5.2 : - Ech. $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ à 1 mol.% de nitrure fritté 1 heure à 1550°C.

Fig. III.5.3 : - Même échantillon fritté 1 h. à 1600°C.

Fig. III.5.4 : - Même échantillon fondu à 1800°C.

Fig. III.5.5 : - Ech. $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ à 5 mol.% de nitrure fritté 1 heure à 1600°C.

Fig. III.5.6 : - Ech. $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ à 10 mol.% de nitrure fritté 1 heure à 1730°C.

Fig. III.5.7 : - Ech. $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ à 50 mol.% de nitrure fritté 1 heure à 1660°C.

Nous avons remarqué qu'en ajoutant 1 mol.% de nitrure de silicium à l'oxyde d'euporium pur, il se forme une couche plus épaisse et plus difficilement isolable après 1 heure de traitement à 1550°C qu'à plus haute température. La fusion de ce mélange à 1 mol.% conduit à un produit ôcre homogène.

Avec 5 mol.% de nitrure de silicium et frittage, il apparait une coloration ôcre plus accentuée sur les arêtes et les pointes. Cette coloration se manifeste au frittage jusqu'à la composition à 50 mol.% de nitrure, de façon souvent hétérogène au sein de l'échantillon.

Nous pensons qu'au cours du frittage, l'oxyde se transforme en oxyde monoclinique et ce dernier en oxyde sous-stoechiométrique. En aucun cas nous n'avons retrouvé l'oxyde cubique de départ.

La transformation de l'oxyde monoclinique en oxyde sous-stoechiométrique progresse de la surface vers l'intérieur de l'échantillon. Pour une température et un temps de recuit donnés, le taux de transformation d'un échantillon dépendra donc de son épaisseur.

Nous avons réalisé la même étude avec d'autres sesquioxydes. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.

Nous avons donc formellement établi la formation d'un oxyde sous-stoechiométrique Eu_{1-x}O par frittage de compositions $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ riches en oxyde. Les résultats reportés au tableau III.1 ne permettent pas de généraliser ce résultat à tous les autres oxydes de terres rares et en particulier au sesquioxyde d'erbium malgré les indices occasionnels d'une certaine réaction superficielle avec le nitrure de bore.

Nous avons constaté en effet que si pour Eu_2O_3 la formation de la couche d'oxyde non stoechiométrique est indépendante de la surface de contact avec BN, ce n'est pas le cas pour le sesquioxyde d'erbium où la formation d'une couche réactionnelle s'effectue préférentiellement au voisinage du nitrure de bore.

Ces deux mécanismes apparemment distincts nous incitent à dire qu'il n'existe pas de véritable famille d'oxydes sous-stoechiométriques du type Ln_{1-x}O .

Echantillon	Conditions opératoires	Etat physique	Observations
La ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄ (99-01)	1700°C 1 h	fritté	Aucune réaction
Nd ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄ (99-01)	1550°C 1 h	fritté	Aucune réaction
Eu ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄ (99-01)	1550°C 1 h	fritté	Formation d'une couche très épaisse d'oxyde Eu _{1-x} O sur toute la surface du produit.
	1700°C 1/2 h	fritté	Formation d'une couche moins épaisse du même produit.
	1750°C 1/4 h	f fondu	Légère différence de teinte entre la face en contact avec BN et l'autre.
Eu ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄ (95-05)	1660°C 1 h	fritté	Formation d'oxyde Eu _{1-x} O sur les pointes et les arêtes.
Gd ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄ (99-01)	1710°C 1 h	fritté	La face en contact du BN devient rugueuse.
Er ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄ (99-01)	2000°C 1 h	fritté	recouvrement de la face en contact du BN et des faces latérales d'une fine couche de produit gris inconnu.
Er ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄ (95-05)	1800°C 1/2 h	fritté	Aucune réaction

Tableau III.1 :- Comportement de certaines compositions très riches en oxyde, frittées ou fondues en présence du nitrure de bore.

En conclusion, nous avons montré qu'il est possible de réaliser des recuits d'oxydes de terres rares en présence de carbone avec le dispositif de protection que nous avons mis au point.

Le nitrure de bore utilisé comme couche de protection n'a pas véritablement d'influence néfaste sur les échantillons.

La formation de l'oxyde d'euporium Eu_{1-x}O constatée en présence de BN, semble être générale quels que soient l'environnement et les conditions de recuit. En effet, nous avons signalé que cette phase est également susceptible de se former en milieu non protégé.

III.3. HYDRATATION DES SESQUIOXYDES

Le problème de la carburation des sesquioxydes de terres rares ayant été résolu, la désagrégation à l'air ambiant de certains échantillons doit être imputée désormais à une autre réaction qui est celle de leur hydratation spontanée.

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude de l'hydratation des oxydes de terres rares, notamment celle de l'oxyde de lanthane et de certains matériaux contenant cet oxyde ; citons en particulier TOURET et QUEYROUX (30), SCHAFER et ROY (31), et FOEX (40). Leurs conclusions sont toutes identiques.

* La sensibilité à l'action de l'eau des lanthanides est d'autant plus faible que le rayon ionique de l'élément Ln^{3+} est plus petit. C'est ainsi que les oxydes hexagonaux, issus des éléments ayant le plus grand rayon ionique de l'ion Ln^{3+} sont les plus facilement hydratés (tableau III.2).

Élé- ments des lantha- nides...	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb
N° ato- mique..	57	59	60	62	63	64	65	66	67	68	70
$r_{Ln^{3+}}$ (Å)...	1,14	1,06	1,04	1,00	0,98	0,97	0,93	0,92	0,91	0,89	0,86
Structure du sesquioxyde Ln_2O_3	X	X	X	X	X	X					
	2 110	2 150	2 200	2 250	2 270	2 360					
	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
	2 040	1 950	2 100	2 100	2 140	2 170	2 160	2 200	2 240	2 280	2 380
A	A	A	A	A	A						
			1 830	2 040							
		600	B	B	B	B	B	B	B		
		C	C	825	1 050	1 180	1 810	1 860	2 180		
					C	C	C	C	C	C	C

Tableau III.2 : - Rayons ioniques de l'ion Ln^{3+} et structure des sesquioxydes des terres rares d'après TOURET et QUEYROUX (30).

* Les oxydes de lanthanides, quelque soit leur structure, s'hydratent pour former l'hydroxyde correspondant $Ln(OH)_3$ hexagonal, de type UCl_3 . La structure de l'oxyde initial influe toutefois sur la vitesse d'hydratation. Pour les derniers termes de la série Dy_2O_3 et Lu_2O_3 , cette vitesse est nulle et l'hydratation n'a pas lieu.

* les oxydes hexagonaux sont les plus sensibles à l'action de l'eau et La_2O_3 plus que tous les autres. Ce caractère particulier de l'hydratation de l'oxyde de lanthane est dû à la faible cohésion des feuillets hexagonaux. Le rapport c/a est important et comme dans le cas du graphite, l'oxyde de lanthane se clive facilement. Son broyage entraîne la formation de feuillets difficiles eux-mêmes à broyer.

TOURET et QUEYROUX (30) ont étudié l'hydratation des principaux oxydes hexagonaux La_2O_3 , Pr_2O_3 et Nd_2O_3 . Cette hydratation se caractérise à la fois par une augmentation de volume et de poids (figure III.6).

La contraction lanthanidique en rapprochant les plans hexagonaux, joue ici le même rôle que celui que nous avons pu constater au chapitre précédent à propos des limites de carburation totale.

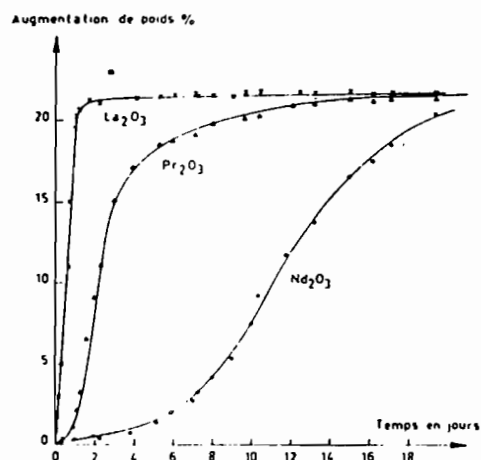


Figure III.6 : - Vitesse d'hydratation de certains oxydes hexagonaux d'après TOURET et QUEYROUX (30).

* L'introduction d'additifs étrangers peut réduire fortement ou même annuler cette sensibilité à l'influence de l'eau. C'est le cas notamment des oxydes M_xO_y dont la dissolution d'environ 10 mol.% dans l'oxyde de lanthane entraîne toujours une diminution de sa vitesse d'hydratation, quelles que soient la nature et la dimension du cation M *(30).

* D'après FOEX (40), la vitesse d'hydratation dépend également du traitement thermique subi par l'oxyde ou de sa granulométrie (figure III.7).

Les traitements thermiques auxquels sont soumis habituellement nos échantillons abaissent également leur vitesse d'hydratation. Cependant, ils ne l'annulent pas complètement et la formation d'hydroxydes, facilement décelables aux R X, entraîne une désagrégation rapide des échantillons.

La figure III.8 montre la modification de la microstructure d'un échantillon d'oxyde de lanthane calciné, en cours d'hydratation. Les aiguilles blanches de La_2O_3 s'épaississent et se regroupent en amas de feuillets d'hydroxyde.

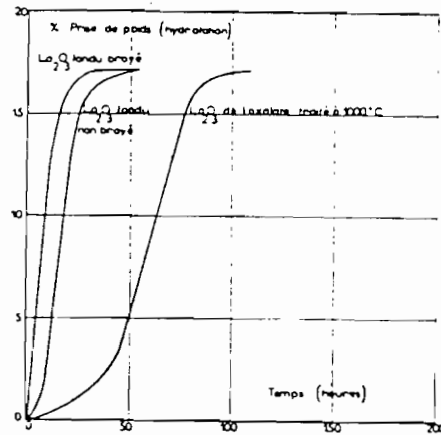


Figure III.7 : - Vitesse d'hydratation d'échantillons d'oxyde de lanthane ayant subi divers traitements thermiques ou présentant diverses granulométries d'après FOEX (40).



Figure III.8 : - Echantillon d'oxyde de lanthane (préalablement calciné), fritté à 1560°C pendant 1 heure, en cours d'hydratation. - (X 200)

III.4. PARTIE EXPERIMENTALE

Cette partie du travail en milieu protégé a été effectuée essentiellement sur une sélection de trois oxydes : La_2O_3 , Gd_2O_3 , et Yb_2O_3 , représentatifs respectivement des oxydes hexagonaux, monocliniques et cubiques. Nous avons été obligés de nous limiter à ces trois oxydes en raison du nombre très important d'essais nécessités par la méthode de protection. Cependant, quelques essais complémentaires ont été faits également avec Nd_2O_3 et Er_2O_3 .

III.4.1. NATURE DES PHASES FORMEES

III.4.1.1. ETUDE DES MELANGES La_2O_3 - Si_3N_4

Les résultats concernant les traitements effectués, l'état fritté ou fondu des produits obtenus, les phases identifiées aux R.X et les raies de diffraction principales non identifiées sont reportés au tableau III.3.

Par comparaison avec les résultats obtenus en milieu non protégé, on note peu de différences à l'exception de l'apparition d'une nouvelle phase $2\text{Si}_3\text{N}_4.\text{La}_2\text{O}_3$ que nous avons décélée pour 70 mol.% de nitrure et plus. Les autres résultats sont cohérents et une phase non identifiée apparaît à partir de 50 mol.% de Si_3N_4 . Cette phase est présente dans les échantillons en quantité notable et se manifeste principalement par la raie correspondant à $d = 2,795 \text{ \AA}$.

Mol. % Si ₃ N ₄	Conditions de traitement:	Etat physique	Phases identifiées:	Raies principales des phases non identifiées
10	1580°C 1/2 h	fritté	La ₂ O ₃ + C.1 (M) + C.2	d (Å) = 1,660 M 1,452 M 1,347 M
20	1585°C 1/2 h	fritté	C.1 + C.2 + La ₂ O ₃	d (Å) = 7,481 M 4,676 M
	1650°C 1/4 h	fondue	C.1 + La ₂ O ₃	d (Å) = 4,686 M
30	1640°C 5 mn	fritté	C.1 (TF) + C.2 (F) + C.3 (f)	raies f ou tf
	1700°C 1/4 h	fondue	C.1 + C.2 C.1 = La ₄ Si ₂ O ₇ N ₂	d (Å) = 4,688 M 3,069 M 2,780 M
40	1675°C 35 mn	fritté	C.3	d (Å) = 4,730 M 3,687 M 3,234 M 2,880 M
	1705°C 1/2 h	fondue	C.2 C.2 = La ₅ (SiO ₄) ₃ N	d (Å) = 4,104 M 3,146 M 2,785 M 2,329 M
50	1675°C 35 mn	fritté	C.2 + C.3	d (Å) = 4,743 F 3,148 f 2,889 F 2,792 M 2,782 M 2,169 f 2,160 f
	1735°C 35 mn	fondue	C.2 + C.3	Mêmes raies
60	1700°C 1/4 h	fritté	C.2	d (Å) = 4,125 M 3,158 M 3,139 f 2,804 TF 2,336 M 1,590 M
	1740°C 1/4 h	fondue	C.3 + Si (f) C.3 = LaSiO ₂ N	d (Å) = 4,111 f 3,146 f 2,794 F 2,328 f 2,160 f 1,382 f 1,341 f

70	1675°C 1/4 h	fritté	C.4 + Si (M)	d (Å) =	3,314	M
					3,162	f
					2,795	F
					2,324	M
					2,158	M
	1760°C 1/4 h	fondu	Si (M) + C.4 (f) C.4 = La ₂ O ₃ .2Si ₃ N ₄	d (Å) =	4,126	F
					3,466	M
					3,161	F
					2,803	TF
					2,338	M
					2,166	M
					1,926	M
					1,788	M
					1,591	M
					1,388	M
	1,346	M				
80	1690°C 1/4 h	fritté	Si + C.4 (f)	d (Å) =	4,125	M
					3,318	f
					2,891	F
					2,796	TF
					2,331	f
	2,161	f				
	1780°C 1/4 h	fondu	Si	d (Å) =	4,106	M
					3,147	F
					2,792	TF
					2,331	M
					2,160	M
					1,785	f
					1,586	M
					1,384	f
	1,343	M				
90	1690°C 1/4 h	fritté	Si + C.4 (f)	d (Å) =	4,129	F
					3,463	M
					3,160	F
					2,800	TF
					2,337	M
					2,168	M
	1,589	f				
	1790°C 1/4 h	fondu	Si	d (Å) =	4,103	M
					3,148	M
					2,792	TF
					2,331	M
					2,162	M
					1,786	f
	1,587	f				
	1,344	f				

Tableau III.3 : - Phases observées dans le système La₂O₃-Si₃N₄ traité en milieu non carburé.

III.4.1.2. FRITTAGE ET FUSION DE MELANGES $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$

Les résultats obtenus pour les cinq compositions étudiées constituent le tableau III.4.

Mol. % Si_3N_4	Conditions de traitement:	Etat physique	Phases identifiées:	Raies principales des phases non identifiées
10	1780°C 1/4 h	fondu	Nd_2O_3 hex.	d (Å) - 3,166 F 2,938 f
30	1800°C 1/4 h	fondu	-	d (Å) - 3,584 f 3,159 TF 2,934 M 2,887 M 2,854 F 2,698 f
50	1840°C 1/4 h	fritté	-	d (Å) - 3,591 M 3,065 f 2,848 TF 2,705 M
70	1920°C 1/4 h	fritté et fondu	* Partie frittée : Si (tf)	d (Å) - 3,989 F 3,752 M 3,158 F 3,071 F 2,856 f 2,709 TF 2,283 M 1,542 f
			* Partie fondue :	d (Å) - 3,985 F Si (M) : 3,063 F 2,705 TF 2,280 F 2,090 M
90	1920°C 1/4 h	fritté et fondu	* Partie fondue : Si	d (Å) - 3,985 M 3,063 F 2,705 F 2,278 M 1,536 M

Tableau III.4 : - Etat des phases pour quelques mélanges $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ frittés ou fondus en milieu protégé du carbone.

Pour les mélanges riches en oxyde nous ne retrouvons pas l'oxynitride $\text{Nd}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$, ni aucune autre phase hormis l'oxyde résiduel. Les résultats de l'analyse aux R.X montrent qu'il se forme généralement un mélange de phases difficiles à séparer.

Aux fortes teneurs en nitrure, les résultats obtenus sont identiques à ceux de l'étude en présence du carbone.

III.4.1.3. FRITTAGE ET FUSION DE MELANGES $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$

Toutes les compositions ont été frittées et fondues et le tableau III.5 fait état des phases observées.

Mol. % Si_3N_4	Conditions de traitement	Etat physique	Phases identifiées	Raies principales des phases non identifiées
10	1780°C 1/4 h	fritté	Gd_2O_3 mon. $\text{Gd}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$	d (Å) = 3,034 TF
	1820°C 5 mn	fondu	Idem	raies f ou tf
20	1780°C 1/4 h	fritté	Idem	Idem
	1850°C 5 mn	fondu	Idem	d (Å) = 4,568 M
30	1795°C 1/4 h	fritté	$\text{Gd}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$	raies f ou tf
	1920°C 5 mn	fondu	$\text{Gd}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ Gd_2O_3 (tf)	Idem
40	1830°C 1/4 h	fritté	$\text{Gd}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$	raies f ou tf
	1900°C 5 mn	fondu	Idem	d (Å) = 2,639 TF

50	1810°C	fritté	Si (f)	d (Å) = 3,117 TF
	1/4 h			2,865 M
	1820°C	fondu	Si (f)	d (Å) = 3,109 TF
	10 mn			2,868 M
				2,640 F
60	1775°C	fritté	Si (f)	d (Å) = 3,110 M
	1/4 h			2,814 TF
				2,631 f
	1845°C	fondu	Si (f)	d (Å) = 3,087 M
	1/4 h			2,637 TF
70	1775°C	fritté	Si (M)	d (Å) = 3,099 M
	1/4 h			2,635 TF
	1785°C	fondu	Si	d (Å) = 3,903 M
	5 mn			3,355 M
				3,018 M
				2,987 M
				2,633 TF
				2,246 f
80	1775°C	fritté	Si	d (Å) = 3,360 M
	1/4 h			3,021 M
				2,906 M
				2,636 TF
				2,240 M
	1785°C	fondu	Si (F)	d (Å) = 3,906 f
	1/4 h			3,364 M
				3,024 M
				2,990 M
				2,638 TF
				2,254 M
				2,240 M
90	1770°C	fritté	Si (F)	d (Å) = 3,026 f
	1/4 h			2,818 TF
				2,633 M
	1790°C	fondu	Idem	d (Å) = 3,902 M
	1/4 h			3,838 M
				3,021 M
				2,991 M
				2,636 TF

Tableau III.5 : - Phases du système Gd_2O_3 - Si_3N_4 traité en milieu protégé du carbone.

Nous constatons la subsistance de l'oxyde monoclinique jusqu'à 30 mol.% de nitrure et celle de l'oxynitrure jusqu'à 40 mol.%. Cette limite peut être portée à des compositions plus riches en nitrure (jusqu'à 60 mol.%) si l'on considère que les raies d'intensité très forte situées à $d = 3,100 \text{ \AA}$ et $d = 3,117 \text{ \AA}$ appartiennent à cet oxynitrure.

Hormis ces phases, on constate l'existence d'une autre phase aux fortes teneurs en oxyde dont la raie principale la plus intense se situe à $d = 3,034 \text{ \AA}$ (intensité très forte). Cette raie était déjà observée en milieu carboné. Il est fort probable qu'il s'agisse d'un autre oxynitrure qui se forme déjà au frittage et qui est insensible au carbone et à l'eau.

Dans la seconde moitié du tableau apparaissent d'autres raies mais une phase prédomine ; c'est celle dont la raie principale la plus intense se situe à $d = 2,636 \text{ \AA}$ et cette raie appartient à la phase inconnue nommée phase I lors de l'étude en présence du carbone.

De la même façon, on remarque la phase II dont la raie principale se situe à $d = 2,818 \text{ \AA}$ (intensité très forte).

Dans cette seconde moitié du tableau, les résultats aux R.X sont comparables à ceux obtenus en milieu carboné.

III.4.1.4. FRITTAGE ET FUSION DE MELANGES $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$

Les essais ont porté surtout sur des mélanges riches en oxyde. Les phases observées sont reportées au tableau III.6.

Les phases $\text{Er}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ et ErSi_2 , connues et déjà identifiées lors de l'étude en milieu carboné, apparaissent à nouveau mais nous avons vu se former également la phase $\text{Er}_2\text{O}_3.\text{Si}_3\text{N}_4$ dans le noyau fritté du mélange contenant 50 mol.% Si_3N_4 . Hormis cette particularité, les résultats sont cohérents avec ceux du même système au chapitre précédent.

Mol. % Si ₃ N ₄	Conditions de traitement:	Etat physique	Phases identifiées:	Raies principales des phases non identifiées
10	1770°C 1/4 h	fritté	Er ₂ O ₃ + Er ₄ Si ₂ O ₇ N ₂ (f)	raies f ou tf
	1960°C 1/2 h	fondu	Er ₂ O ₃	d (Å) = 2,791 M
20	1770°C 1/4 h	fritté	Er ₂ O ₃ + Er ₄ Si ₂ O ₇ N ₂ (M)	raies tf
	1960°C 1/4 h	fondu	Idem	raies f et tf
30	1870°C 1/4 h	fritté	Er ₄ Si ₂ O ₇ N ₂ + Er ₂ O ₃	quelques raies très faibles
	1950°C 5 mn	fondu	Idem	Idem
40	1800°C 1/2 h	fritté	Er ₄ Si ₂ O ₇ N ₂ + Er ₂ O ₃ (f)	raies faibles
	1930°C 5 mn	fondu	Idem	Idem
50	1870°C 1/4 h	fritté	* Noyau : Er ₂ O ₃ .Si ₃ N ₄ + ErSi ₂ (f) + Si (f)	raies faibles
			* Enveloppe : Er ₄ Si ₂ O ₇ N ₂ + ErSi ₂ (F) + Si (f)	raies faibles
90	1985°C 5 mn	fondu	Si	d (Å) = 3,274 M 2,558 F

Tableau III.6 : - Phases observées pour quelques mélanges
Er₂O₃-Si₃N₄ frittés ou fondus en milieu
non carboné.

III.4.1.5. FRITTAGE ET FUSION DE MELANGES $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$

Yb_2O_3 est l'un des oxydes avec lequel nous avons tenté de réaliser un travail approfondi. Toutes les compositions sont frittées et fondues. Les résultats aux R.X sont rassemblés au tableau III.7.

On peut constater l'apparition de l'oxynitride $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$, phase qui ne se formait pas en milieu non protégé.

Pour les phases non identifiées, les raies de diffraction observées sont peu différentes des raies identifiées ou non après traitement en présence de carbone.

Mol. % Si_3N_4	Conditions de traitement:	Etat physique	Phases identifiées:	Raies principales: des phases non identifiées
10	1720°C 1/2 h	fritté	Yb_2O_3	raies f ou tf
	1850°C 1/2 h	fondu	$\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$	d (Å) = 3,151 F 3,098 TF 2,969 M 2,857 M 2,754 M 1,914 M
20	1750°C 1/2 h	fritté	$\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ (M)	d (Å) = 4,568 M 3,234 M 3,149 M 3,092 TF 2,961 M 2,886 M 2,855 M 2,752 M 1,913 M
	1850°C 1/2 h	fondu	Idem	d (Å) = 3,164 F 3,099 TF 2,868 M 2,761 M 1,918 M
30	1750°C 1/2 h	fritté	$\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ (f)	d (Å) = 7,241 M 4,560 M 3,226 M 3,092 TF 2,853 F
	1930°C 1/2 h	fondu	$\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$	d (Å) = 2,864 f 2,829 M

40	1750°C 1/2 h	fritté	-	d (Å) = 7,300 M			
				4,588 M			
				3,242 M			
				3,159 M			
				3,111 F			
				3,095 TF			
				2,863 F			
				2,760 M			

				1800°C 35 mn	fondu	-	d (Å) = 3,171 M
			3,100 F				
			2,875 M				
			2,835 M				
			2,762 M				
			2,638 TF				

50	1800°C 1/2 h	fritté	Si (f)	d (Å) = 3,106 TF			
				2,867 M			
				2,639 F			

	1820°C 1/2 h	fondu	Si (traces)	d (Å) = 3,091 M			
				2,637 TF			

60	1760°C 1/2 h	fritté	Si (f)	d (Å) = 3,096 F			
				2,867 M			
				2,636 TF			

	1925°C 1/2 h	fondu	Idem	d (Å) = 2,819 F			
				2,640 M			
				2,009 M			

70	1820°C 1/2 h	fritté	Si	d (Å) = 3,852 M			
				3,809 M			
				3,337 M			
				2,991 M			
				2,970 M			
				2,612 TF			
				2,232 M			
				2,225 M			

					1950°C 1/2 h	fondu	Si (F)
				3,000 M			
				2,982 M			
				2,825 M			
				2,792 F			
				2,618 TF			

80	1815°C 1/2 h	fritté	Si (F)	d (Å) = 3,269 M			
				2,992 M			
				2,977 M			
				2,748 M			
				2,558 TF			
				2,540 M			

	1960°C 1/2 h	fondu	Idem	d (Å) = 4,086 M			
				3,268 M			
				2,556 TF			

90	1750°C	fritté	Si	d (Å) = 3,285	M
	1/2 h			3,018	M
				2,976	f
				2,489	M
	2000°C	fondu	Si	d (Å) = 3,284	M
	5 mn			3,092	M
				2,730	F
				2,568	TF
				1,746	M

Tableau III.7 : - Phases observées dans le système $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ traité en milieu non carboné.

Cette série d'essais nous a permis de retrouver la plupart des résultats obtenus en milieu carboné, avec en plus l'apparition de quelques nouvelles phases comme $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Si}_3\text{N}_4$ ou $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$.

L'identification des phases du système $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ est facilitée par l'absence de carbures. C'est ainsi que nous avons pu reconnaître l'oxyde résiduel et l'oxynitride $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$.

Se confirme également une certaine analogie dans le comportement de tous ces oxydes face au nitrure de silicium à l'état fritté ou fondu.

Les compositions les plus riches en oxyde donnent lieu à la formation d'oxynitrides dont l'identification est rendue très difficile par le fait que plusieurs phases se retrouvent mélangées.

A partir des compositions les plus riches en nitrure se forme un composé mixte de lanthanide et de silicium qui apparaît dès le frittage. Cette phase est insensible à l'air et à l'eau et ne se carbure pas à la fusion.

Comme en milieu carboné, nous avons constaté à nouveau la formation systématique de silicium métallique que le mélange soit riche ou pauvre en nitrure. Les figures III.9 montrent l'analyse à la microsonde

d'un échantillon Er_2O_3 -1 mol.% de Si_3N_4 traité 1/4 heure à 1945°C . Le matériau obtenu est fritté et présente des amas de silicium à la périphérie d'une matrice Er_2O_3 cubique.

Les phases nouvelles que nous n'avons pas réussi à identifier sont les mêmes généralement, que les mélanges aient été protégés ou non.

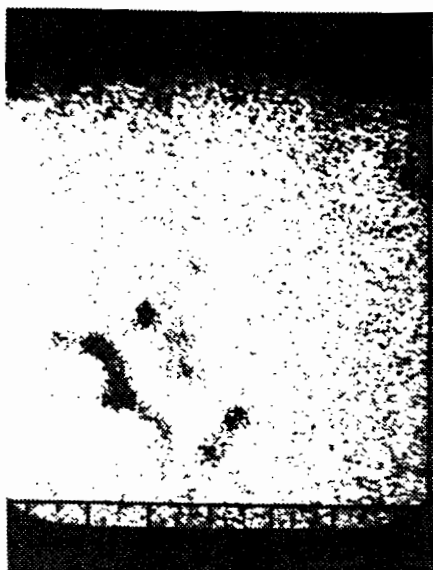
Figures III.9 : - Analyses à la microsonde électronique de la répartition en éléments d'un échantillon Er_2O_3 - Si_3N_4 (99-01) fritté 1/4 h à 1945°C .



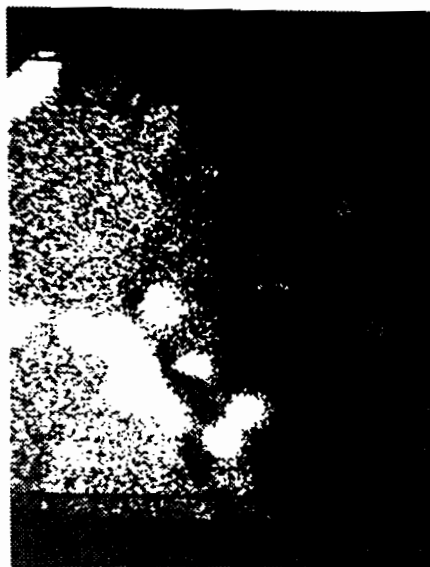
III.9.a : - Vue générale
de la structure

(X 640)

III.9 c : - Répartition du silicium
(faisceau électronique $\text{Si K}\alpha$)



(X 640)



(X 640)

III.9.d : - Séparation de l'erbium
(faisceau électronique $\text{Er L}\alpha$)

II.4.2. ASPECT STRUCTURAL DES PRODUITS OBTENUS

Confirmant les résultats des analyses aux rayons X, les microstructures ne diffèrent pas sensiblement de celles observées après traitement en présence de carbone.

Les échantillons peu chargés en nitrure présentent généralement une structure constituée de cristaux primaires d'oxyde de terre rare très développés en aiguilles dans une matrice d'aspect eutectique, comme l'illustrent les micrographies III.10, III.11 et III.12.



figure III.10 : - Echantillon $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (90-10)
fondu à 1800°C pendant 5 mn. - (X 100)



Figure III.11 : - Echantillon $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (98-02)
fondu à 1820°C pendant 1/2 h. - (X 500)

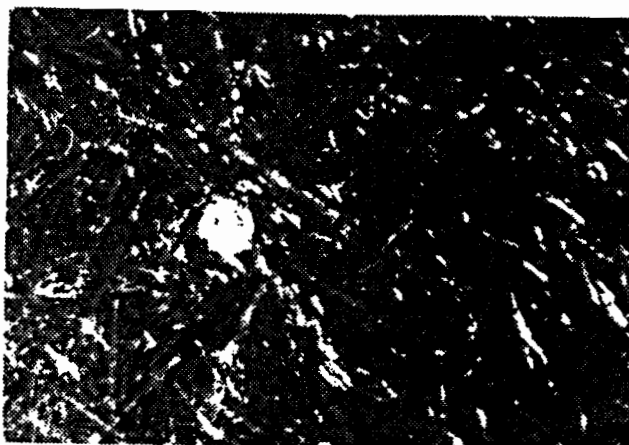


Figure III.12 : - Echantillon $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (95-05) fondu à 1810°C pendant 1/4 heure. Nodule de silicium métallique et cristaux en aiguilles dans une matrice de type eutectique. - (X 100)

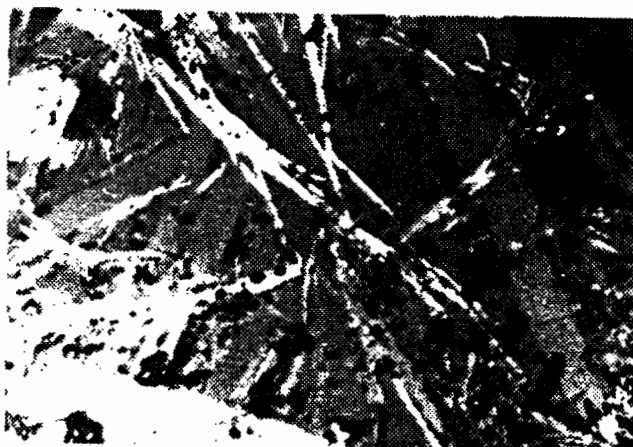


Figure III.13 : - Types de cristaux d'une structure fondue issue d'un échantillon Nd_2O_3 - 5 mol.% Si_3N_4 . Lumière polarisée. - (X 500).

Pour toutes ces structures, nous pensons que la matrice est un eutectique constitué de l'oxyde résiduel et d'un oxynitride.

Dans le cas de l'oxyde de néodyme, la micrographie de la figure III.13 réalisée en lumière polarisée montre la coexistence de deux sortes d'aiguilles. Les aiguilles les plus larges d'aspect gris sombre sont des cristaux d'oxyde résiduel et les aiguilles plus fines et claires

correspondent très probablement à l'une des phases non identifiées dont nous avons donné les raies principales au tableau III.4.

L'aspect des échantillons fondus issus de mélanges plus riches en nitrure contraste avec les mélanges à plus faible teneur. Généralement on observe deux zones distinctes, une zone claire et une autre sombre comme l'illustre la figure III.14.

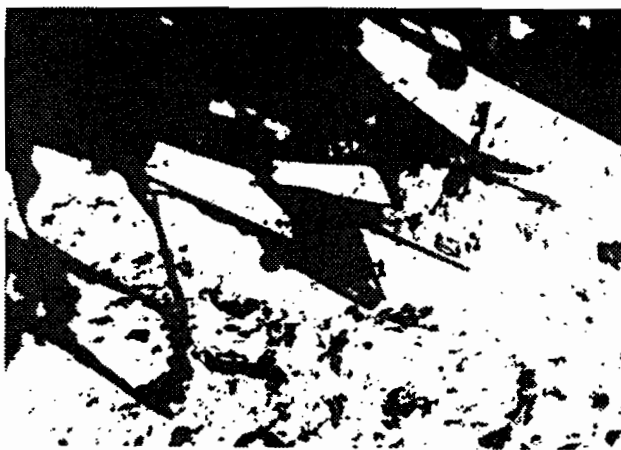


Figure III.14 : - Aspect des deux zones distinctes des structures issues d'échantillons riches en nitrure. Echantillon $Gd_2O_3-Si_3N_4$ (30-70) fondu à $1950^\circ C$ pendant 5 mn. - (X 200).

La zone sombre comporte des cristaux clairs sur une matrice sombre. ces cristaux sont soit allongés en aiguilles plus ou moins fines (figure III.15), soit de formes géométriques imprécises (figures III.16 et III.17).

Les deux phases majoritaires dans ces zones sont des phases nouvelles non identifiées.

La zone claire apparait brillante. Elle est constituée essentiellement de silicium métallique en nodules dans un eutectique (figures III.18 et III.19) ; les deux constituants de l'eutectique restent également non identifiés.

Figure III.15 : - Cristaux en aiguilles dans la phase sombre.
Echantillon $Gd_2O_3-Si_3N_4$ (40-60) fondu à
1900°C pendant 5 mn. - (X 500)

Figure III.16 : - Aspect des cristaux clairs dans la matrice
sombre. Echantillon $Gd_2O_3-Si_3N_4$ (40-60) fondu
à 1900°C pendant 5 mn. - (X 500)



Figure III.17 : - Autre aspect des cristaux clairs dans la
matrice sombre. Echantillon $Gd_2O_3-Si_3N_4$ (à
70 mol.% de nitrure) fondu à 1950°C, 5 mn.
- (X 500)



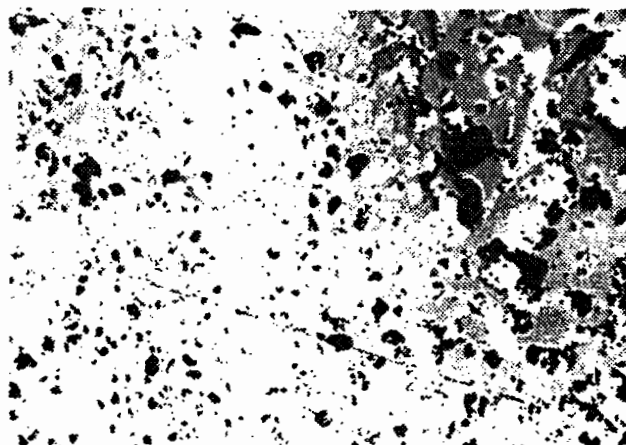


Figure III.18 : - Aspect de la zone brillante. Echantillon $Gd_2O_3-Si_3N_4$ (40-60) fondu à $1900^\circ C$ pendant 5 mn - (X 100)

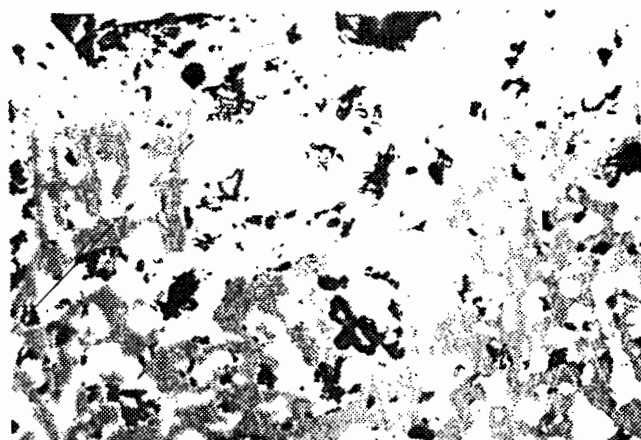


Figure III.19 : - Aspect des nodules de silicium dans la zone brillante. Echantillon $Gd_2O_3-Si_3N_4$ (30-70) fondu à $1950^\circ C$ pendant 5 mn. - (X 500)

Les différences par rapport aux structures observées pour les échantillons traités en présence de carbone sont minimales. Il se forme toujours des oxynitrures, décelés pour les échantillons jusqu'à 50 mol.% de nitrure et les analyses effectuées aussi bien au moyen des rayons X qu'à la microsonde électronique confirment la formation de phases mixtes inconnues, pour les échantillons à plus forte teneur en nitrure.

III.4.3. INFLUENCE DES AJOUTS DE NITRURE DE SILICIUM SUR LE POINT DE FUSION DES SESQUIOXYDES DE TERRES RARES

Une étude aussi précise que possible des températures de fusion a été entreprise sur les trois systèmes binaires $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ avec les sesquioxydes de lanthane, de gadolinium et d'ytterbium.

Le type de creuset utilisé, obligatoirement fermé d'après notre montage, est important car la température lue par visée pyrométrique au niveau du couvercle diffère de la température intérieure plus basse. Nous estimons l'incertitude de la mesure à $\pm 40^\circ\text{C}$ vers 1800°C . Cette estimation est confirmée par certaines mesures effectuées sans protection vis-à-vis du carbone, avec visée directe sur le produit, et où les températures de fusion observées se trouvaient augmentées d'une vingtaine de degrés.

Les résultats de nos mesures consignés au tableau III.8, montrent la très nette influence du nitrure de silicium qui entraîne un abaissement important des températures de fusion des oxydes de terres rares. Nous pensons cependant qu'il ne faut pas négliger l'influence du BN utilisé pour la protection des échantillons comme nous l'avons montré précédemment à l'occasion du traitement de l'oxyde de lanthane pur.

Les figures III.20 à III.22 regroupent les données actuelles sur les systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ et $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ ainsi que nos résultats expérimentaux, tant du point de vue des températures de fusion mesurées que de celui des phases nouvelles décelées mais non identifiées.

Pour le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$, après la chute brutale de température due à l'introduction d'une faible quantité de nitrure, la température de fusion des mélanges croît ensuite assez régulièrement avec l'augmentation de la teneur en Si_3N_4 . Les phases non identifiées se situent surtout dans la région 4 (R.4, à la figure III.20), la plus riche en nitrure.

Dans le système $Gd_2O_3-Si_3N_4$, une température de fusion maximum semble se situer vers $1840^\circ C$ pour 40 mol.% de nitrure. Cette composition marque une certaine limite au delà de laquelle ne se forment plus les phases ternaires (figure III.21). Par contre, on note l'existence de phases non identifiées dans les trois régions.

Le système $Yb_2O_3-Si_3N_4$ présente, après une brutale chute de la température de fusion dans la zone la plus proche de l'oxyde pur, une croissance assez régulière de ce point de fusion avec la composition jusqu'à environ 70 mol.% de nitrure. Les phases ternaires se forment jusqu'à 50 mol.% de Si_3N_4 tandis que de nouvelles phases apparaissent pour toutes les compositions (figure III.22).

Mol.% Si_3N_4	$La_2O_3-Si_3N_4$ T° fusion ($^\circ C$)	$Gd_2O_3-Si_3N_4$ T° fusion ($^\circ C$)	$Yb_2O_3-Si_3N_4$ T° fusion ($^\circ C$)
0	2310	2330	2410
2	1665	1815	1780
5	1650	1775	1775
7	1655		
10	1665	1790	1780
15	1685	1800	
20	1695	1790	1775
30	1700	1810	1780
40	1705	1840	1800
50	1735	1815	1820
60	1740	1785	1830
70	1760	1780	1855
80	1775	1785	1940
90	1780	1795	1980

Tableau III.8 : - Températures de fusion des mélanges $Ln_2O_3-Si_3N_4$ traités en milieu protégé du carbone.

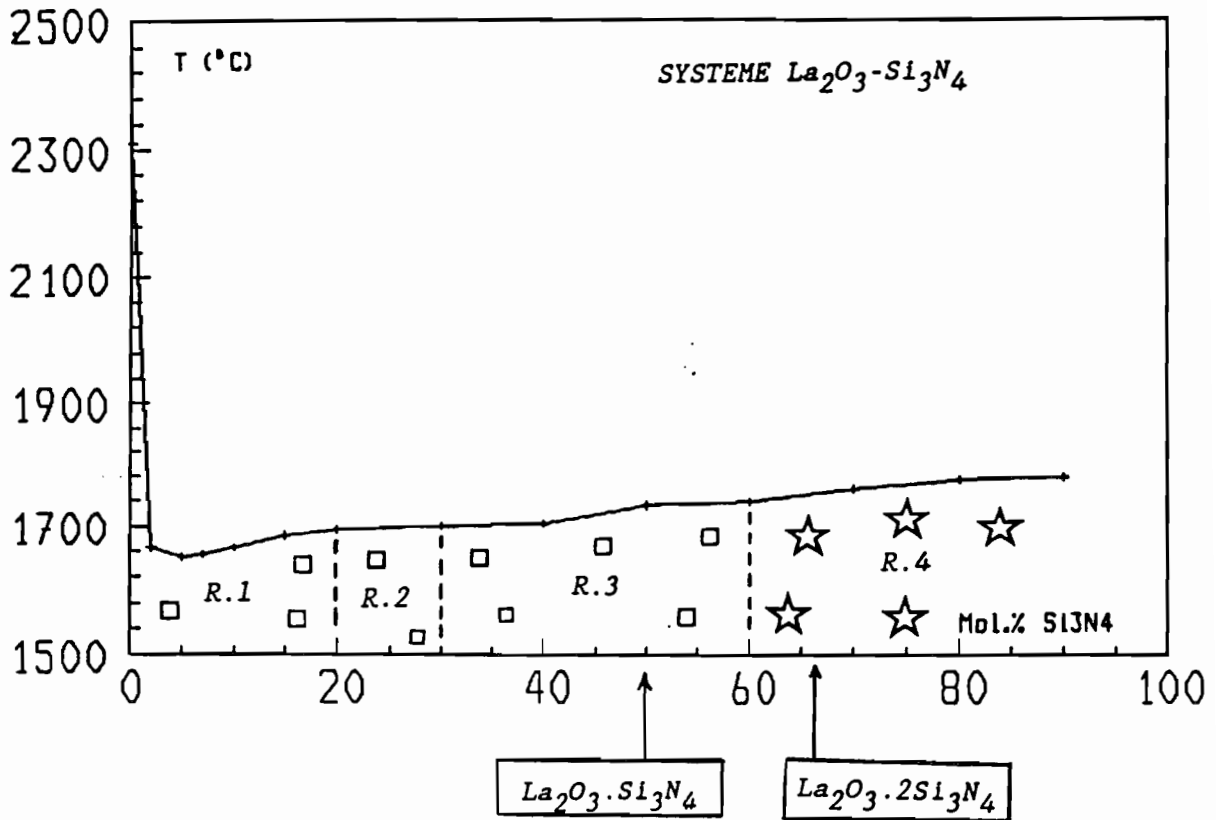


Figure III.20 : - Courbe de variation du point de fusion en fonction de la composition dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ et phases observées.
(En encadré, figurent les données de la littérature)

□ Régions à phases ternaires du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$

☆ Régions à phases non identifiées

R.1 : La_2O_3 , $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$, $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$

R.2 : $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$, $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$, LaSiO_2N

R.3 : Si, $\text{La}_2\text{O}_3.2\text{Si}_3\text{N}_4$ et phases inconnues.

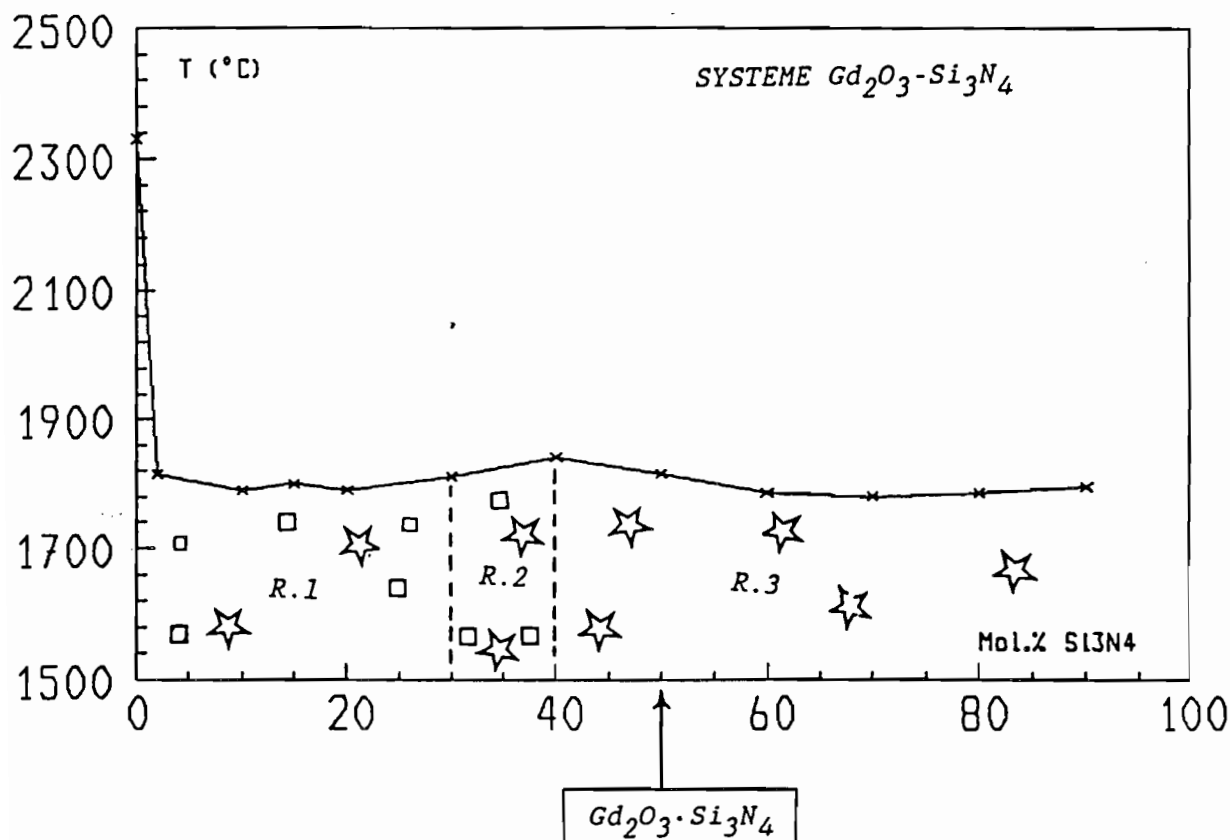


Figure III.21 : - Courbe de variation du point de fusion en fonction de la composition dans le système $Gd_2O_3-Si_3N_4$ et phases observées.
(En encadré, figurent les données de la littérature)

□ Régions à phases ternaires du système $Gd_2O_3-Si_3N_4-SiO_2$

☆ Régions à phases non identifiées.

R.1 : Gd_2O_3 monocl., $Gd_4Si_2O_7N_2$, et phases non identifiées.

R.2 : $Gd_4Si_2O_7N_2$ et phases non identifiées.

R.3 : Si et phases inconnues.

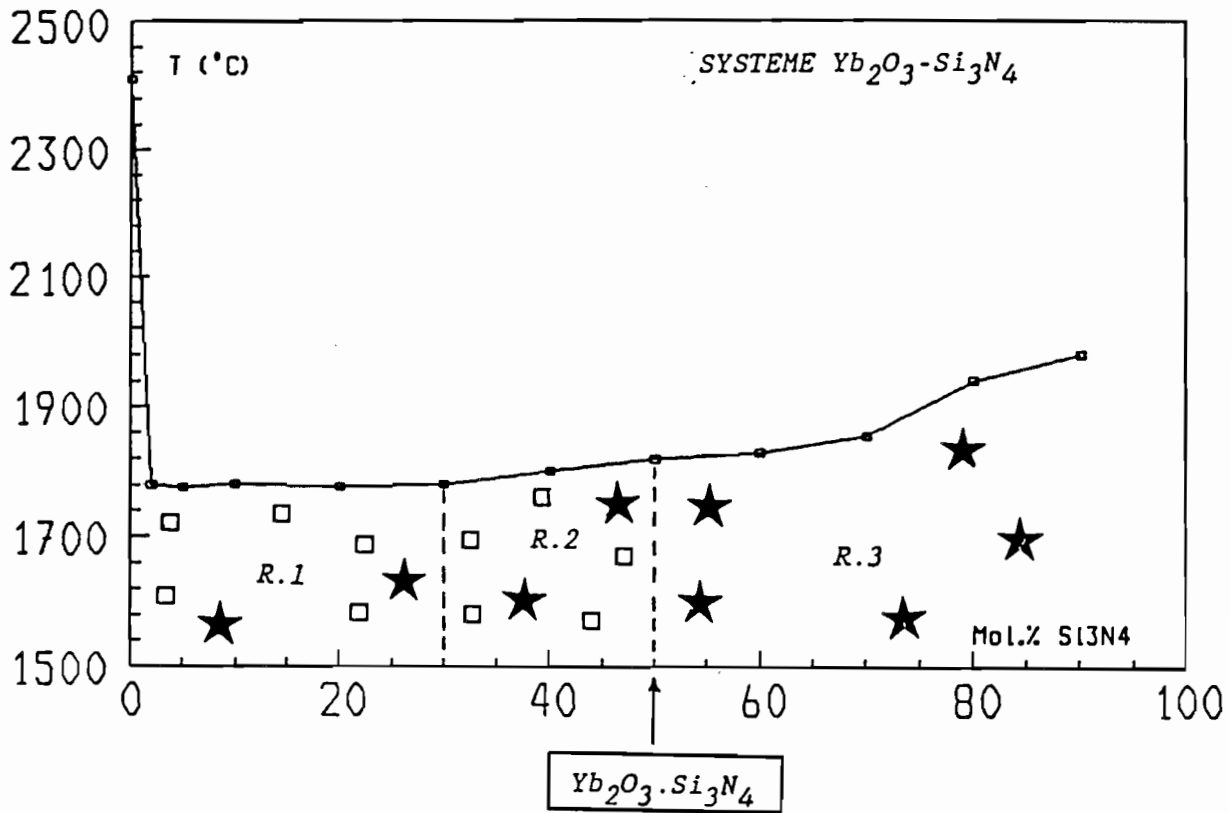


Figure III.22 : - Courbe de variation du point de fusion en fonction de la composition dans le système $Yb_2O_3-Si_3N_4$ et phases observées.
(En encadré, figurent les données de la littérature)

□ : Régions à phases ternaires du système $Yb_2O_3-Si_3N_4-SiO_2$

★ : Régions à phases non identifiées.

R.1 : Yb_2O_3 , $Yb_4Si_2O_7N_2$ et phases non identifiées.

R.2 : Phases inconnues.

R.3 : Si et phases non identifiées.

Conclusion

La nécessité de travailler dans un milieu exempt de carbone nous a contraints à réaliser un creuset de protection constitué d'éléments collés en carbure de silicium et garni intérieurement de nitrure de bore. Cette méthode s'est avérée efficace et peu onéreuse et nous avons pu confirmer, dans ces conditions, certains résultats obtenus après réaction en milieu non protégé.

Dans les deux cas, il se forme des oxynitrides pour les mélanges riches en oxyde et une ou plusieurs phases inconnues pour les mélanges riches en nitrure. Les analyses réalisées à la microsonde électronique montrent que ce sont des composés mixtes de silicium et de lanthanide.

Ces phases non identifiées, qui ne font partie ni des nitrures, ni des oxynitrides connus jusqu'ici, constituent une famille de composés dont chaque élément des terres rares que nous avons étudiées possède un représentant.

Cette étude nous a également permis de mettre en évidence la formation d'un oxyde sous-stoechiométrique de l'euporium, dont le processus de formation reste mal connu. Les conditions opératoires utilisées favorisent la réduction partielle du sesquioxyde, même en l'absence d'un véritable réducteur, et ce cas est à rapprocher des observations d'ACHARD (43) sur la réduction du sesquioxyde d'euporium et la préparation du protoxyde EuO . Les autres oxydes de terres rares que nous avons étudiés et dont le cation ne présente qu'un seul degré d'oxydation stable, ne sont pas modifiés.

Cette étude a également montré que le nitrure de silicium se réduit facilement en silicium métallique, quelle que soit la composition des mélanges initiaux et indépendamment de l'environnement dans lequel il

est placé. Il apparait que cette réduction semble uniquement liée aux conditions de température.

L'un des résultats les plus remarquables de ces recuits à haute température est la disparition systématique de tout le nitrure de silicium ajouté. Nous n'avons jamais retrouvé la moindre trace de Si_3N_4 résiduel, que ce soit sous sa forme α ou β , même pour de très importantes concentrations initiales en nitrure. Soit le nitrure se volatilise, soit il réagit avec les oxydes pour former des oxynitrides ou de nouvelles phases non encore répertoriées.

Nous avons pu montrer enfin que l'ajout de nitrure de silicium aux oxydes de terres rares, même en quantité minime, abaisse de façon notable leur point de fusion.

CHAPITRE IV

ETUDE PARTIELLE DU SYSTEME TERNAIRE $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

CHAPITRE IV

ETUDE PARTIELLE DU SYSTEME TERNAIRE $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ Introduction

Les solutions solides de nitrure de silicium dans l'alumine ont pris ces dix dernières années, sous le nom de sialons, une grande importance technologique en raison de leur excellente résistance à l'oxydation jusqu'à 1400°C. Leur densification s'effectue soit par frittage-réaction avec ajouts soit par compression à chaud. On utilise généralement des mélanges $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-SiO}_2$ avec ajout de 1 mol.% de MgO (46), ainsi que divers mélanges des systèmes $\text{SiO}_2\text{-AlN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$. Leur fusion nécessite des températures de l'ordre de 1950°C, ce qui entraîne une volatilisation intense de Si_3N_4 . Il nous a paru intéressant d'étudier le rôle de La_2O_3 en tant que fondant éventuel du mélange $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui pourrait permettre de fondre les sialons à plus basse température sans perte de nitrure.

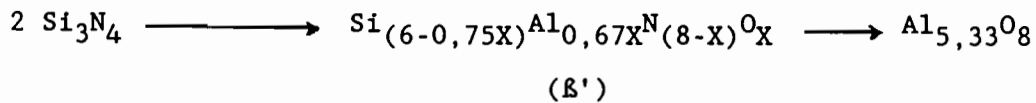
En effet, les essais réalisés aux chapitres 2 et 3, ont mis en évidence un abaissement très important du point de fusion des oxydes de terres rares lors de l'ajout d'une petite proportion de nitrure de silicium. Dans le cas précis de l'oxyde de lanthane, la température de fusion de certains mélanges se situe vers $1700 \pm 50^\circ\text{C}$. Compte-tenu de ces résultats, nous nous sommes intéressés à l'influence de faibles ajouts de nitrure de silicium sur le point de fusion du mélange eutectique oxyde de lanthane - alumine.

IV.1. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

IV.1.1. LE SYSTEME BINAIRE Si_3N_4 - Al_2O_3

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude du binaire Si_3N_4 - Al_2O_3 pour la préparation des sialons. Les discussions et la caractérisation des phases obtenues se poursuivent à ce jour. Toutefois, une certaine unanimité semble exister notamment sur l'une d'entre elles de formule générale $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$, où il y'a remplacement progressif d'atomes de Si par Al et de N par O dans β - Si_3N_4 (56, 58). Cette solution solide est obtenue par compression à chaud à partir de mélanges contenant la variété α - Si_3N_4 , traités vers 1700°C.

LOEHMAN et ROWCLIFFE (57), en traitant des mélanges Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3 entre 1500 et 1700°C, montrent qu'il se forme la phase β' pour des mélanges initiaux contenant du β - Si_3N_4 et une phase α' pour des mélanges ayant contenu du α - Si_3N_4 . JACK et WILSON (59) situent la limite de solubilité de l'alumine dans le β - Si_3N_4 vers 60% en poids et proposent le mécanisme suivant :



De leur côté, LANGE et coll. (60), par hot-pressing à 1750°C pendant 1 heure de mélanges Si_3N_4 (à 82% de la variété α) et Al_2O_3 (de 25,5 à 57,8 mol.%), obtiennent une solution solide β - Si_3N_4 et une phase décrite et identifiée antérieurement par d'autres auteurs comme étant soit $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{11}\text{N}_2$, soit un composé de formule intermédiaire entre $\text{Si}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{21}\text{N}_4$ et $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ (61).

La proportion de $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{11}\text{N}_2$ croît avec celle de l'alumine, de même que la proportion de solution solide et la densité des matériaux.

D'autres phases ont encore été identifiées. C'est notamment le cas de $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (Si_3N_4 , SiO_2 , 2AlN) obtenue par MITOMO et coll. (62) à partir de mélanges Si_3N_4 - SiO_2 - AlN (et/ou Al_2O_3) ou encore $\text{Si}_{12}\text{Al}_{18}\text{O}_{39}\text{N}_8$ obtenue dans le système quaternaire par NAIK et coll. (63).

IV.1.2. LE SYSTEME BINAIRE La_2O_3 - Al_2O_3

Pendant très longtemps ne furent connus que deux composés définis dans le système oxyde de lanthane - alumine.

L'aluminate LaAlO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$), de type pérovskite mais dont la structure exacte est largement controversée : hexagonale, monoclinique ou très proche du cubique, selon les auteurs. Son mode et sa température de fusion restent également inconnus.

Le second composé, mis en évidence par ROTH et HASKO (48) et de formule $\text{La}_2\text{O}_3.11\text{Al}_2\text{O}_3$ est hexagonal de type β - Al_2O_3 . Cette formule est admise par de nombreux auteurs (45, 65, 66). Toutefois, FRITSCHÉ et TENSMEYER (45) ou WARSHAW (64) pensent qu'il existe un autre composé de formule $\text{La}_2\text{O}_3.12\text{Al}_2\text{O}_3$ et de structure très voisine du précédent, ce qui rend leur distinction difficile aux rayons X.

Depuis peu, YAMAGUCHI et coll. (47) ont réussi à caractériser un troisième composé du binaire par fusion de mélanges à 60 et 99 mol.% d'oxyde de lanthane. Cette phase R ne peut être isolée et est toujours mélangée avec $\text{La}_2\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$ et La_2O_3 . Elle a été définie par YAMAGUCHI et coll. comme correspondant à la formule $5\text{La}_2\text{O}_3.2\text{Al}_2\text{O}_3$ et est orthorhombique.

IV.2. PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS

Les compositions étudiées sont représentées à la figure IV.1. L'étude expérimentale a été menée en deux temps.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à l'ajout de fractions croissantes de La_2O_3 à des mélanges équimoléculaires $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (compositions 1 à 5, figure IV.1.).

Dans une deuxième partie, nous avons tenté d'abaisser la température de fusion des eutectiques $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (points 6 à 11) par ajouts de Si_3N_4 .

Les traitements sont effectués sous courant d'hélium en milieu protégé du carbone et complétés à titre comparatif par des essais similaires en présence de carbone.

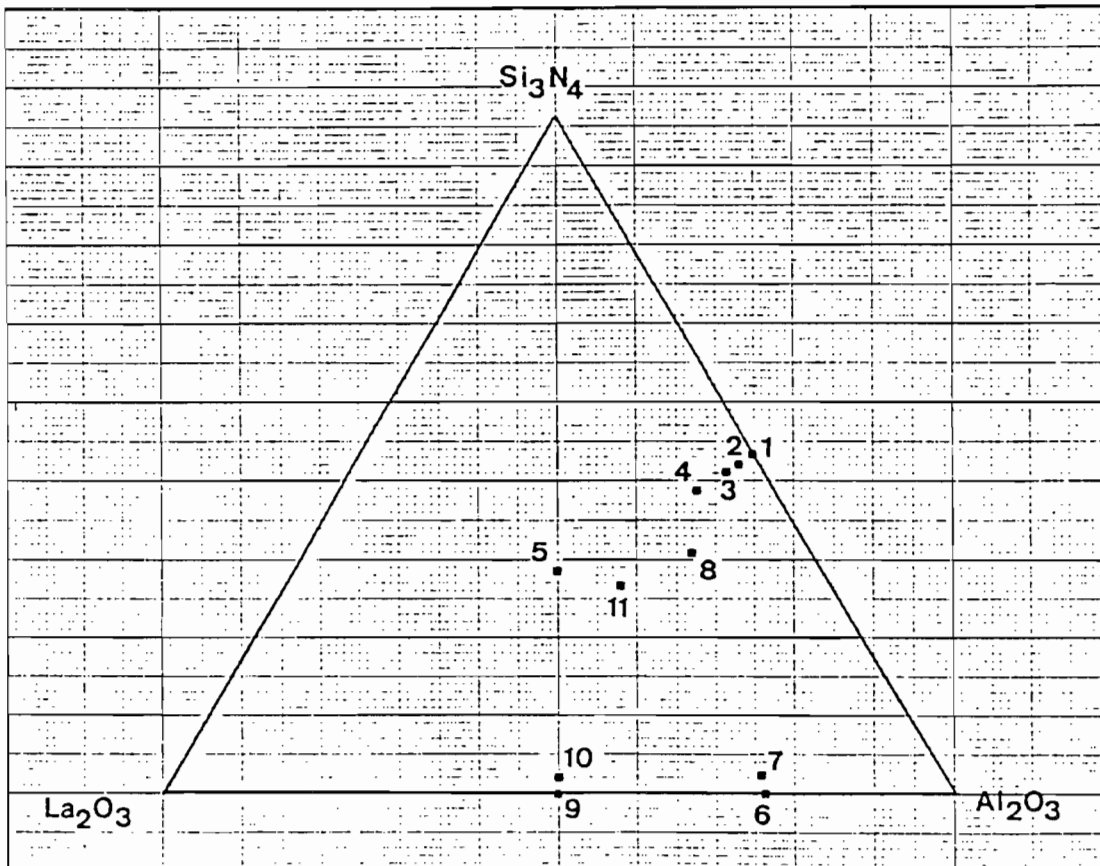


Figure IV.1. : - Compositions étudiées.

IV.2.1. LE SYSTEME $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ AVEC AJOUTS D'OXYDE DE LANTHANE

A) EN MILIEU PROTEGE DU CARBONE

Les compositions 1 à 5 testées, les conditions de traitement, l'état physique observé et les phases obtenues sont récapitulés au tableau IV.1.

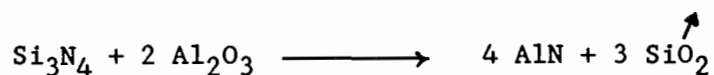
Compo- sition N°	Mol. % Si_3N_4 Al_2O_3 La_2O_3	Traitement thermique	Etat physique	Phases identifiées aux R.X
1	50	1825°C - 60 mn	fritté	Aucune
	50	1920°C - 5mn	fritté	AlN
	0	2005°C - 5mn	fritté	AlN
2	49	1705°C - 60 mn	fritté	Aucune
	49	1825°C - 60 mn	fritté	AlN, LaAlO_3
	02	2005°C - 5 mn	fritté	AlN
3	47,5	1705°C - 60 mn	fritté	Aucune
	47,5	1800°C - 70 mn	fritté	AlN
	5	2005°C - 5 mn	fritté	AlN, LaAlO_3
4	45	1705°C - 60 mn	fritté	Aucune
	45	1800°C - 70 mn	fritté	AlN, LaAlO_3
	10	2005°C - 5 mn	fritté	AlN
5	33,33	1705°C - 75 mn	fritté	LaAlO_3
	33,33	1800°C - 5 mn	fondue	LaAlO_3
	33,33	1920°C - 5 mn	fondue	LaAlO_3

Tableau IV.1. : - Etat physique et phases identifiées pour des mélanges ternaires traités en milieu non carboné.

Ces résultats sont étonnants à plus d'un titre.

Tout d'abord, le mélange 1 exempt de La_2O_3 , après traitement entre 1825 et 2005°C ne présente plus aucune trace du nitrure initial, ni de solution solide β' , ni de phases précédemment décrites dans la littérature

sur les sialons. Seul reste présent le nitrure d'aluminium AlN dont la formation peut s'expliquer par une réaction de double échange (au cours de laquelle la silice se volatilise dès sa formation, au dessus de 1750°C), du type :



En second lieu, dans les mélanges chargés en oxyde de lanthane, on assiste à la formation de l'aluminate LaAlO_3 mais de façon non systématique. Une compétition s'établit entre les réactions donnant lieu à l'aluminate et celles favorisant la formation de AlN. A l'exception de la composition 5 fortement chargée en La_2O_3 , les mélanges ne présentent pas de traces de fusion jusqu'à 2000°C.

Enfin, pour la composition 5, après traitement à 1705°C pendant 75 minutes, se forme un fritté fortement craquelé constitué de LaAlO_3 . Ce produit fond à 1800°C et présente après solidification un état de surface très poreux et la présence de cristaux en écailles qu'il ne nous a pas été possible d'isoler pour identification.

Un traitement de 5 minutes à 1920°C confirme ce premier résultat. Toute trace des produits de départ a disparu, il ne se forme pas de AlN et nous avons pu noter aux rayons X la présence d'importantes raies de diffraction nouvelles.

Tous les produits obtenus résistent bien à l'oxydation, ce qui, compte tenu de la sensibilité à l'air humide des mélanges initiaux, nous incite à penser que nous avons préparé des produits dans la gamme des sialons.

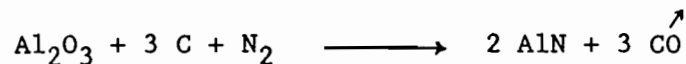
B) EN MILIEU CARBONE

le tableau IV.2 résume les essais réalisés sur les mêmes compositions que précédemment et les résultats obtenus en milieu non protégé du carbone.

Composit. N°	Traitement thermique	Etat physique	Phases identif. aux R.X
1	1705°C - 1 h	fritté	AlN exclusiv.
2	1705°C - 1 h	fritté	AlN
3	1705°C - 1 h	fritté	AlN
4	1705°C - 1 h	fritté	AlN
5	1705°C - 1 h	f fondu partiellement	AlN

Tableau V.2. : - Résultats du traitement à 1705°C pendant 1 heure des compositions de 1 à 5, en milieu carboné.

Toutes les compositions donnent lieu à la formation de AlN après 1 heure à 1705°C. Apparemment, la présence de carbone active la dissociation du nitrure de silicium et le dégagement d'azote. A haute température, l'azote réagit réversiblement sur un mélange d'alumine et de carbone selon l'équation :



Dans nos expériences, l'oxyde de carbone est extrait du milieu réactionnel par le courant d'hélium, ce qui explique la formation quasi-exclusive de AlN.

Les compositions 2 à 5 contiennent outre AlN, une proportion importante de nouvelles phases et sont stables à l'air.

La composition 5 fond partiellement à 1705°C. Le support en graphite est fortement attaqué par la partie fondue. Dans ce cas, les zones attaquées se décomposent rapidement à l'air tandis que la partie frittée reste inchangée.

Cette fusion partielle indique qu'il est nécessaire d'introduire une importante proportion d'oxyde de terre rare pour obtenir un abaissement notable du point de fusion des mélanges $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pour compléter ce résultat, nous nous sommes intéressés à une seconde façon d'obtenir des mélanges ternaires qui consiste à introduire du nitrure de silicium dans des mélanges binaires $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$.

IV.2.2. LE SYSTEME $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ AVEC AJOUTS DE Si_3N_4

Nous avons examiné plus particulièrement les mélanges 6 et 7 proches de l'eutectique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui contient environ 50% en poids de chaque oxyde soit environ 24 mol.% de La_2O_3 et dont la fusion se situe selon les auteurs entre 1760 et 1830°C (figures IV.2 et IV.3), ainsi que les mélanges 9 et 10 proches de la composition stoechiométrique du composé $\text{La}_2\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$. Les compositions 8 et 11 sont quant à elles, très fortement chargées en nitrure de silicium.

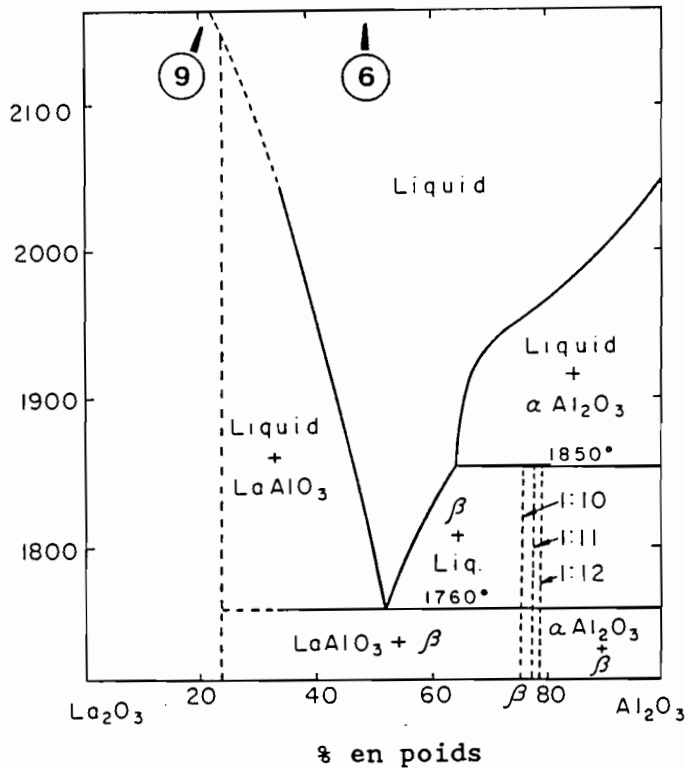
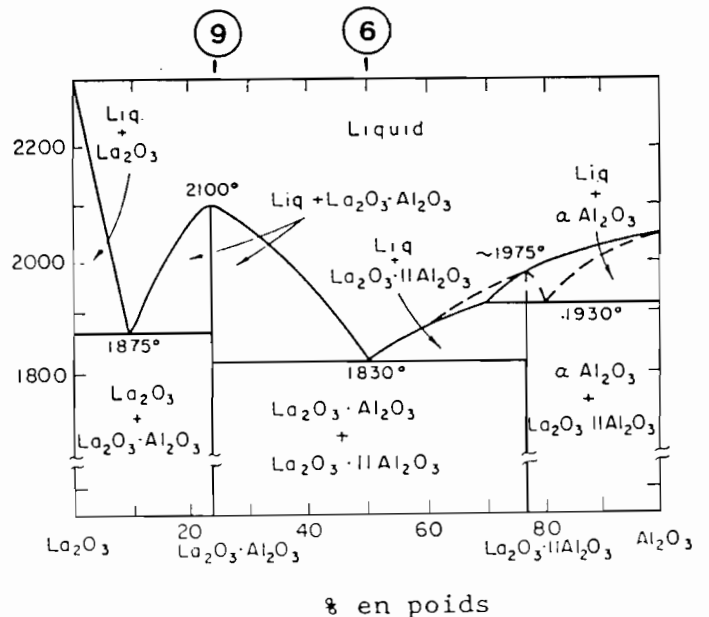


Figure IV.3. :- Diagramme d'équilibre $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, d'après FRITSCHÉ et TENSMEYER (45).

Figure IV.2. :- Diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, d'après ROLIN et THANH (44).



IV.2.2.1. ESSAIS EN MILIEU PROTEGE DU CARBONE

Les résultats figurent au tableau IV.3.

Composition N°	Mol. % Si ₃ N ₄ Al ₂ O ₃ La ₂ O ₃	Traitement thermique	Etat physique
6	0	1800°C - 1/4 h	fritté
	76,2 23,8	1850°C - 1/4 h	fondu
7	2,3	1760°C - 1/2 h	fritté
	74,5	1915°C - 1/2 h	fondu
	23,2	2000°C - 1/2 h	fondu
8	36	2000°C - 1/4 h	fondu
	49 15	2045°C - 1/4 h	fondu
9	0	1810°C - 1/4 h	fritté
	50	1915°C - 1/4 h	fritté
	50	1930°C - 1/4 h	fritté
		2100 ± 40°C - 5 mn	fondu
10	2	1810°C - 1 h	fritté
	49	1915°C - 1/4 h	fondu
	49	2000°C - 5 mn	fondu
11	30,9		
	42,5	2000°C - 1/2 h	fritté
	26,6		

Tableau IV.3. : - Etat physique des compositions 6 à 11, traitées en milieu non carboné.

En comparant les essais sur les compositions 6 et 7, on peut constater que l'ajout de faibles quantités de nitrure de silicium au mélange eutectique Al₂O₃-La₂O₃ n'abaisse pas le point de fusion, bien au contraire.

La plupart des échantillons sont poreux. Stables à l'air à l'état fritté, ils ont tendance à se décomposer plus ou moins rapidement en cas de fusion.

IV.2.2.2. ESSAIS EN MILIEU PARTIELLEMENT OU NON PROTEGE

A titre comparatif, nous avons testé la composition 8 plus chargée en nitrure de silicium qu'en oxyde de lanthane, le rapport Al_2O_3/La_2O_3 restant proche de 3, qui est celui du mélange eutectique binaire.

Ce mélange, placé dans un récipient d'alumine frittée sur couche de BN puis dans un creuset en graphite, est fondu en atmosphère d'hélium. Il est nécessaire de chauffer jusqu'à 2080°C pour constater un début de fusion, accompagnée d'un début de réaction avec le creuset.

Le produit obtenu est très poreux et hétérogène. Le nitrure de bore n'a pas réagi, mais l'analyse aux rayons X montre qu'il ne reste en certains endroits que de l'alumine- α pure. Par ailleurs, nous avons constaté la formation de nouvelles phases en proportion majoritaire. L'alumine fondue présente un aspect vitreux. L'oxyde de lanthane et le nitrure de bore ont totalement disparu et le début de fusion constaté est dû à l'alumine résiduelle dont le point de fusion se situe vers 2050°C.

L'écoulement liquide à travers la structure consolide les grains des autres phases comme l'illustre la micrographie de la figure IV.4.

Le produit obtenu se révèle stable à l'air et à l'eau, ce qui nous a incité à réaliser un essai complémentaire en creuset de graphite sans protection particulière, jusqu'à 2045°C.

La fusion a lieu cette fois à $1980 \pm 20^\circ C$ et le produit obtenu, de couleur noire, est très différent du précédent. Le rôle du carbone de l'environnement s'avère dans ce cas essentiel, avec formation d'une forte proportion de carbures décomposables à l'air humide. Les échantillons préparés dans ces conditions sont inutilisables. L'ensemble des résultats pour ces deux premiers essais sont regroupés au tableau IV.4.

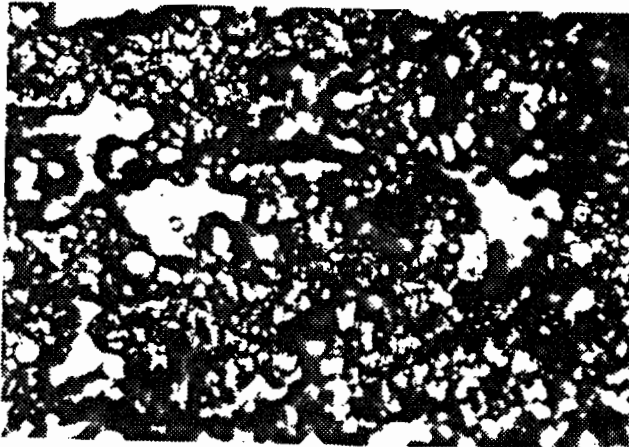


Figure IV.4. : - Echantillon de la composition 8, partiellement fondu à 2080°C en milieu partiellement protégé.

	: Ech. partiellement protégé	: Ech. non protégé
T° de traitement	: 2080°C	: 2045°C
Etat final	: fondu partiellement	: fondu à 1980 ± 20°C
Sensibilité à l'air	: Nulle	: décomposition rapide: des zones de contact: avec le creuset ; totale en 2 à 3 jours:
Phases identifiées aux R.X	: Al ₂ O ₃	: Aucune
Raies principales des phases non identifiées	: d (Å) = 2,804 M : 2,395 TF : 1,986 F : 1,404 F : 1,396 F	: d (Å) = 4,115 M : 3,208 M : 2,801 TF : 2,684 M : 2,148 M

Tableau IV.4. : - Résultats comparés d'essais réalisés avec la composition 8, traitée en milieu partiellement et non protégé.

Nous avons effectué également quelques essais comparatifs du même type avec des mélanges de compositions 6, 7, 10 et 11. Les points de fusion observés sont récapitulés au tableau IV.5.

N° Compositi- tion	Mol. %			T° de fusion (± 20°C)
	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	
6	0	76,2	23,8	1785 *
7	2,3	74,5	23,2	1930 * 1800 **
10	2	49	49	1950 ± 40°C *
11	30,9	42,5	26,6	1960 *

Tableau IV.5. : - Points de fusion de quelques compositions ternaires traitées en milieu partiellement ou non protégé du carbone.

* : Echantillon non protégé.

** : Echantillon partiellement protégé.

Les produits fondus obtenus sont généralement poreux, friables et peu stables à l'air. Leur décomposition, lorsqu'elle a lieu, débute généralement aux zones de contact avec le creuset en graphite, zones où se forment les carbures de lanthane et d'aluminium. Cependant, en cas de fusion, le produit massif résiste parfois assez bien à l'air humide, la carburation étant limitée par d'autres phases comme LaAlO₃, stables vis-à-vis du carbone.

Conclusion

De ces essais à haute température sur les mélanges ternaires $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$, nous concluons que nos tentatives d'abaisser le point de fusion des sialons par introduction de petites quantités d'oxyde de lanthane ne sont pas positives. Il reste la possibilité d'ajouter d'importantes quantités d'oxyde de lanthane, mais dans ce cas, les compositions envisagées ne se situent plus dans le domaine d'existence des sialons. Ce sont des compositions ternaires qui se révèlent riches de possibilités pour la formation de nouvelles phases.

L'aluminate LaAlO_3 est présent le plus souvent, alors que α ou $\alpha'\text{-Si}_3\text{N}_4$, β ou $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ ne se forment pas ou se décomposent.

Les matériaux obtenus à l'état fritté sont stables à l'air et à l'eau, ce qui nous incite à penser qu'il s'agit de phases nouvelles stables vis-à-vis du carbone, associées au nitrure d'aluminium.

La décomposition de Si_3N_4 est systématique. Elle entraîne la formation de AlN et rend les matériaux fondus très poreux, par suite de la volatilisation d'azote, de SiO_2 et probablement aussi de sous-oxyde de type SiO_x .

Enfin, contrairement à ce que nous avons pu constater avec les oxydes de terres rares seuls, l'ajout de nitrure de silicium, même en faible proportion, ne contribue pas à abaisser la température de fusion du mélange eutectique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail est consacré à l'étude du frittage et de la fusion de mélanges oxydes de terres rares - nitrure de silicium. Il a été conduit de deux façons différentes. Dans le premier cas, les mélanges étaient soumis à l'action du carbone, dans le second cas, nous avons pris les mesures nécessaires pour protéger les échantillons de cette action.

Dans la première partie, nous proposons pour chaque système étudié une limite de carburation au delà de laquelle la formation prioritaire d'oxynitrides protège les mélanges vis-à-vis du carbone. Par examen aux rayons X, nous avons pu montrer qu'à partir de 30 mol.% de nitrure de silicium, l'oxynitride monoclinique $\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ se forme préférentiellement et ceci, dès le stade du frittage. Nous avons complété la caractérisation de l'oxynitride de gadolinium $\text{Gd}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$, indexé son spectre de diffraction X et calculé ses paramètres de maille.

Pour des mélanges plus riches en nitrure, la décomposition de celui-ci a lieu vers 1750°C avec formation de silicium métallique et d'une phase appauvrie en azote ($\text{Si}_{3-2}\text{N}_{4-Y}$) dont nous avons proposé un mécanisme de formation. D'autre part, la volatilité du nitrure de silicium rend les matériaux fondus généralement poreux.

Le traitement à haute température des compositions les plus riches en Si_3N_4 entraîne la formation de phases nouvelles et de carbure de silicium. Grâce à la microsonde électronique, nous avons mis en évidence l'existence d'une phase mixte de silicium et de lanthanides pour Ln = La, Nd, Gd, Er et Yb. Toutefois, nous n'avons pu déterminer si cette phase est un nitrure ou un oxynitride mixte.

Dans la seconde partie, nous avons mis au point un creuset spécial qui nous a permis de protéger efficacement nos échantillons vis-à-vis du carbone lors de leur fusion.

Les résultats des frittages et fusions des mélanges protégés confirment nombre de résultats acquis en milieu carboné, notamment la formation d'oxynitrides et de phases mixtes ainsi que leur stabilité vis-à-vis du carbone, de l'eau ou de l'air.

Ce travail nous a permis également de montrer que de faibles ajouts de nitrure de silicium aux oxydes de terres rares abaissent de façon significative leur point de fusion. Ce résultat nous a semblé très intéressant dans la mesure où le nitrure de silicium pourrait intervenir comme additif de frittage des oxydes de terres rares.

Nous avons effectué quelques essais dans ce sens en ajoutant du nitrure de silicium au mélange eutectique du binaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nous n'avons pas constaté d'abaissement de la température eutectique.

Dans le même ordre d'idées, nous avons testé l'influence d'ajouts d'oxyde de lanthane à certains mélanges $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, de la famille des sialons. Là encore, nous n'avons constaté aucun abaissement des points de fusion. Des quantités d'oxyde de lanthane plus importantes sont nécessaires.

Tout au long de ce travail, nous nous sommes heurtés à deux importantes difficultés.

La première fut bien souvent la non reproductibilité de nos essais, due essentiellement à l'influence aléatoire de l'environnement des échantillons.

Le deuxième problème fut celui de l'identification des phases nouvelles. Nous avons en effet constaté l'existence d'un grand nombre de ces phases, mais nous n'avons pu les identifier en raison du nombre limité

d'informations existant actuellement dans la littérature, en raison aussi de leur présence à l'état de mélanges dans nos échantillons, de l'impossibilité de les isoler et de les analyser chimiquement.

Dans le domaine particulier des réactions oxydes - nitrures, ce travail exploratoire peut ouvrir la voie à de nombreuses recherches complémentaires.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1. I. WARSHAW, R. ROY
J. Phys. Chem., 65, 1961, 2048.
2. M.FOEX, J.P. TRAVERSE
Rev. Int. Hautes Temp. Réfract., 3, 1966, 429-53.
3. J. FLAHAUT
Les éléments des terres rares, MASSON et C° éditeurs,
1969.
4. G. MALE
Rev. Int. Hautes Temp. Réfract., 14, 1977, 179-92.
5. P. VERGNON, F. JUILLET
Rev. Int. Hautes Temp. Réfract., 3, 1966, 421-28.
6. P.E.D. MORGAN
J. Am. Ceram. Soc., 62, [11-12], Disc.notes, 1979, 636.
7. M. MITOMO, F. IZUMI, S. HORIUCHI, Y. MATSUI
J. Mater. Sci., 17, 1982, 2359-364.
8. R.R. WILLS, R.W. STEWART, J.A. CUNNINGHAM, J.M. WIMMER
J. Mater. Sci., 11, 1976, 749-59.
9. R.E. NEWHAM, M.J. REDMAN, R.P. SANTORO
J. Am. Ceram. Soc., 46, 1963, 253.
10. P.E.D. MORGAN, P.J. CARROLL
J. Mater. Sci. letters, 12, 1977, 2343.
11. M. MITOMO, N. KURAMOTO, H. SUZUKI
J. Mater. Sci. letters, 13, 1978, 2523.
12. C. HAMON, R. MARCHAND, M. MAUNAYE, J. GAUDE, J. GUYADER
Rev. Chim. Min. 12, 1975, 259.
13. J. GAUDE, J. GUYADER, J. LANG
C. R. Acad. Sci. PARIS, 280, série C, Avril 1975, 883.
14. J.GAUDE, P. L'HARIDON, C. HAMON, R. MARCHAND, Y. LAURENT
Bull. Soc. Fr. Min. Cristall., 98, 1975, 214-17.
15. R. MARCHAND, A. JAYAWEERA, P. VERDIER, J. LANG
C. R. Acad. Sci. PARIS, 283, Série C, Décembre 1976, 675.
16. G.L. PLOETZ, C.W. KRYSYNIK, H.E. DUMAS
J. Am. Ceram. Soc., 41, [12], 1958, 551-54.
17. F.F. LANGE, B.I. DAVIS
J. Am. Ceram. Soc., Disc. notes, 62, [11-12], 1979, 629.

18. J. LANG, R. MARCHAND, C. HAMON, P. L'HARIDON, J. GUYADER
Bull. Soc. Fr. Min. Cristall., 98, 1975, 284-88.
19. M. MAUNAYE, C. HAMON, P. L'HARIDON, Y. LAURENT
Bull. Soc. Fr. Min. Cristall., 99, 1976, 203-05.
20. D.P. THOMPSON
J. Mater. Sci. letters, 12, 1977, 2345.
21. R.R. WILLS, J.A. CUNNINGHAM
J. Mater. Sci. letters, 12, 1977, 2345.
22. TAI-IL MAH, K.S. MAZDIYASNI, R. RUH
J. Am. Ceram. Soc., 62, [1-2], 12-16.
23. J.P. GUHA
J. Mater. Sci. letters, 15, 1980, 263.
24. A.W.J.M. RAE, K.B. BUANG, D.P. THOMPSON
J. Mater. Sci. letters, 15, 1980, 264.
25. J.P. GUHA
J. Mater. Sci. letters, 15, 1980, 522.
26. NOBUO II, M. MITOMO, Z. INOUE
J. Mater. Sci. 15, 1980, 1691-695.
27. P.E.D. MORGAN
J. Mater. Sci. letters, 14, 1979, 2778.
28. M. MITOMO, N. KURAMOTO, H. SUZUKI
J. Mater. Sci. letters, 14, 1979, 2779.
29. J.C. ACHARD
Rev. Int. Hautes Temp. Réfract., 3, 1966, 281-89.
30. D. TOURET, F. QUEYROUX
Rev. Chim. Min., 9, 1972, 883.
31. M.W. SHAFER, R. ROY
J. Am. Ceram. Soc., 42, [11], 1959, 563-70.
32. J.L. CHERMANT, F. OSTERSTOCK
Rev. Int. Hautes Temp. Réfract., 17, 1980, 295-315.
33. D. TURPIN-LAUNAY
Thèse Saint-Etienne, 1982.
34. L.E. PETCHENTKOVSKAYA, T.V. DUBOVIK, T.N. NAZARTCHUK
Izvestiya Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 3 [6], Juin 1967, 963-66.
35. P. APPENDINO, M. MONTORSI
J. Less Comm. Métaux, 64, 1979, 303-06.

36. R.R. WILLS, S. HOLMQUIST, J.M. WIMMER, J.A. CUNNINGHAM
J. Mater. Sci., 11, 1976, 1305-309.
37. A. TSUGE; H. KUDO, K. KOMEYA
J. Am. Ceram. Soc. Disc. notes, 57, [6], 1974, 269.
38. L.J. GAUCKLER, H. HOHNKE, T.Y. TIEN
J. Am. Ceram. Soc., 63, [1-2], 1980, 35-37.
39. G.E. GAZZA
J. Am. Ceram. Soc. Disc. notes, 56, [12], 1973, 662.
40. M. FOEX
Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, 109.
41. R. ROY, H.A. Mc KINSTRY
Acta Cryst. 6, 1953, 365.
42. H.A. EICK, N.C. BAENZIGER, L. EYRING
J. Amer. Chem. Soc. 78, 1956, 5987.
43. J.C. ACHARD
C.R. Acad. Sci. PARIS, 250, 1960, 3025.
44. M. ROLIN, P.H. THANH
Rev. Hautes Temp. Réfract., 2, [2], 1965, 182-85.
45. E.T. FRITSCHER, G. TENSMEYER
J. Am. Ceram. Soc., 50, [3], 1967, 167.
46. M.H. LEWIS, B.D. POWELL, P. DREW, R.J. LUMBY, B. NORTH,
A.J. TAYLOR
J. Mater. Sci., 12, 1977, 61-74.
47. O. YAMAGUCHI, K. SUGIURA, A. MITSUI, K. SHIMIZU
J. Am. Ceram. Soc., 68, [2], 1985, C44-C45.
48. R.S. ROTH, S. HASKO
J. Am. Ceram. Soc. 41, [4], 1958, 146.
49. M.B. PANISH
J. Chim. Phys., 34, [3], 1961, 1079.
50. C.E. CURTIS, A.G. THARP
J. Am. Ceram. Soc., 42, [3], 1959, 151.
51. M. FOEX, J.P. TRAVERSE
C.R. Acad. Sci. PARIS, 262, Série C, 1966, 636.
52. A. GUINIER
Théorie et technique de la radiocristallographie.
DUNOD - 1964.
53. M. FOEX, J.P. TRAVERSE
C.R. Acad. Sci. PARIS, 262, Série C, 1966, 743-46.

54. M. FOEX, J.P. TRAVERSE
C.R. Acad. Sci. PARIS, 261, Série C, 1965, 2490-493.
55. F. WEIGEL, U. SCHERER
Radioch. Acta, 4, 1965, 197.
56. C.E. CURTIS, J.R. JOHNSON
J. Am. Ceram. Soc., 40, [1], 1957, 15.
57. R.E. LOEHMAN, D.J. ROWCLIFFE
J. Am. Ceram. Soc., 63, [3-4], 1980, 144-48.
58. M.N. RAHAMAN, F.L. RILEY, R.J. BROOK
J. Am. Ceram. Soc., 63, [11-12], 1980, 648-53.
59. K.H. JACK, W.I. WILSON
Nat. (Phys. Sc.), 238, [July, 10], 1972, 28.
60. F.F. LANGE, H.J. SIEBENECK, D.P.H. HASSELMAN
J. Am. Ceram. Soc., 59, [9-10], 1976, 454.
61. P.D. LAND, J.M. WIMMER
J. Am. Ceram. Soc., 61, [1-2], 1978, 56.
62. M. MITOMO, Y. YAJIMA, N. KURAMOTO
J. Am. Ceram. Soc., 62, [5-6], 1979, 316.
63. I.K. NAIK, L.J. GAUCKLER, T.Y. TIEN
J. Am. Ceram. Soc., 61, [7-8], 1978, 332.
64. I. WARSHAW
Diss. Abstr., 22, 1956, 220.
65. R.C. ROPP, G.G. LIBOWITZ
J. Am. Ceram. Soc., 61, 1978, 473.
66. C. BRISI, F. ABBATTISTA, M. VALLINO
Rev. Int. Hautes Temp. Réfract., 17, 1980, 331-37

RESUME DE THESE

Divers matériaux des systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$ ont été préparés par frittage ou fusion à haute température, en milieu carboné ou non carboné. A partir d'une proportion donnée se forment au frittage des oxynitrides qui limitent la carburation des mélanges à la fusion. Pour des teneurs en nitrure encore plus importantes, apparaissent du silicium métallique et une phase mixte de silicium et de lanthanide non identifiée insensible au carbone, à l'air et à l'eau. Le dégagement d'azote lors de la décomposition du nitrure rend les matériaux poreux.

Un creuset facile à mettre en œuvre et peu onéreux a été mis au point pour protéger les échantillons de la carburation.

L'existence d'un grand nombre de nouvelles phases a été mise en évidence, sans qu'il ait été possible de les identifier de façon certaine.

De faibles ajouts de nitrure de silicium permettent d'abaisser de façon notable le point de fusion des oxydes de lanthanides.

Dans le ternaire $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, l'introduction de petites quantités d'oxyde de lanthane ne suffit pas à abaisser le point de fusion des sialons, pas plus que de faibles ajouts de nitrure de silicium ne permettent d'abaisser la température eutectique du binaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

MOTS CLES

Oxynitrides - Lanthanides - Composites fondus - Frittage - carbures - Nitrure de silicium - Nitrure de bore - Alumine.

