

PRÉSIDENCE DU CONSEIL

COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**FUSION DE L'OXYDE DE BERYLLIUM**

R. CAILLAT et R. POINTUD

Rapport C.E.A. n° 429

1955

- Rapport C.E.A. n° 429 -

Département de Métallurgie et de Chimie appliquée

FRITTAGE DE L'OXYDE DE BERYLLIUM

par

R. CAILLAT et R. POINTUD

Communication du C.E.A. à la Conférence de Genève

- Août 1955 -

FRITTAGE DE L'OXYDE DE BERYLLIUM

par MM. R. Caillat<sup>(\*)</sup> et R. Pointud<sup>(\*\*)</sup>

Cette étude a eu pour origine la recherche d'un procédé permettant de fabriquer des briques d'oxyde de béryllium nucléairement pures et de densité aussi élevée que possible. Les spécifications étaient les suivantes :

- La section de capture totale des impuretés, pour les neutrons thermiques, ne devait pas être supérieure à 2 millibarns correspondant à 1800 ppm de fer dans l'oxyde de béryllium.
- La densité devait être supérieure ou au moins égale à 2,85 (densité théorique : 3,02).
- La forme adoptée (parallélépipède rectangle de 100 x 100 x 50 mm) devait être définie à plus ou moins 0,1 mm près.

Pour réaliser la fabrication de ces briques, une étude préliminaire a rapidement montré que les principaux procédés céramiques courants (frittage naturel d'une forme coulée, damée ou pressée) ne conduiraient que très difficilement à un produit répondant régulièrement aux spécifications imposées.

Il nous a semblé que le frittage sous charge, introduit depuis quelques années (1) serait plus efficace. Pour préciser les possibilités de cette technique, dans ce cas particulier, nous avons mené une étude préliminaire à l'échelle du laboratoire. Toutefois, en raison de la grande toxicité de l'oxyde de béryllium, nous avons préféré déterminer les caractéristiques générales du frittage en utilisant de l'alumine.

---

(\*) Chef de Section au Département de Métallurgie et de Chimie Appliquée du C.E.A.

(\*\*) Département de Métallurgie et de Chimie Appliquée du C.E.A.

Nous nous sommes contentés de vérifier les résultats généraux obtenus avec l'oxyde d'aluminium par quelques expériences sur l'oxyde de béryllium. Les résultats obtenus nous ont montré que cette analogie était suffisamment justifiée. Elle a effectivement permis de déterminer les conditions de fabrication d'un produit répondant aux spécifications imposées.

## I - FRITTAGE SOUS CHARGE DE L'ALUMINE -

### I - 1) Dispositif expérimental :

La poudre d'alumine est comprimée à chaud dans un moule de graphite (figure 1).

Le dispositif du frittage (figure 1 bis) comprend : un bâti rigide, un vérin permettant d'établir la pression désirée sur le produit à fritter par l'intermédiaire d'une colonne de réfractaires alumineux. Un dynamomètre 0-6 tonnes, placé à la partie supérieure du bâti et s'appuyant sur la colonne réfractaire, mesure la force appliquée sur la pastille en cours de frittage. Le moule de graphite est chauffé par induction. Le générateur à haute fréquence est du type à étincelles ; sa puissance est d'une dizaine de KVA.

La température est relevée à l'aide d'un pyromètre optique système Ribaud. La précision des mesures, compte tenu des différentes causes d'erreurs (réglage du générateur, définition de la brillance de la source visée, etc...) est telle que les paliers de température aux alentours de 1600°C sont définis à plus ou moins 10 à 15° près.

### I - 2) Matière première :

L'alumine utilisée est une variété commerciale de Corindon. Les teneurs des principales impuretés, exprimées par rapport à BeO, sont les suivantes :

Na	...	31	x 10 <sup>-4</sup>
Cu	...	10	x 10 <sup>-4</sup>
Fe	...	7,75	x 10 <sup>-4</sup>
Si	...	3	x 10 <sup>-4</sup>
Mn	...	0,5	x 10 <sup>-4</sup>

La répartition granulométrique, déterminée par sédimentation à la balance Martin, est la suivante :

50	>	∅	>	30	...	5,3 %
30	>	∅	>	20	...	5,3 %
20	>	∅	>	10	...	34,8 %
10	>	∅	>	5	...	20,7 %
		∅	<	5	...	33,7 %

∅ représente le diamètre moyen des particules, exprimé en microns. La prise d'échantillon est de 5 g de poudre.

La dispersion est assurée avant la mesure de sédimentation par une agitation de 24 heures dans un litre de solution de pyrophosphate de potassium à 1 gramme au litre.

### I - 3) Préparation des échantillons.

L'alumine utilisée est conservée à l'abri de l'humidité. Avant d'être soumise au frittage sous charge, elle est pastillée à froid dans un moule d'acier sous une pression de 2600 kg/cm<sup>2</sup>.

Tous les essais décrits dans cette étude ont été faits à partir de pastilles crues ainsi obtenues, pesant 18 g, de diamètre 30 mm, d'épaisseur 14 mm. Ceci correspond à une densité apparente voisine de 1,8.

Avant frittage, les pastilles sont séchées à l'étuve à 120° C pendant 48 heures.

### I - 4) Frittage.

Les pastilles ainsi définies sont placées dans un moule de graphite. Dès le début de l'opération, une pression de 30 kg/cm<sup>2</sup> est appliquée sur la colonne de façon à maintenir l'équipage en place et à assurer une étanchéité suffisante pour que le courant d'azote qui balaie le canal de visée puisse protéger le moule de graphite d'une combustion trop rapide. La température est élevée en 20 minutes aux environs de 1600° C. La pression de frittage n'est établie que lorsque la température de l'essai est atteinte. Cette pression et cette température sont maintenues constantes pendant toute la durée de l'essai de frittage.

## I - 5) Résultats :

Nous avons considéré, compte tenu des prescriptions qui avaient été imposées pour la fabrication envisagée, que la densité des produits obtenus serait pour nous la caractéristique principale du frittage. Par ailleurs, nous avons également déterminé les porosités totales et fermées ; nous ne les avons considérées que comme des indications qualitatives du mécanisme de frittage. En effet, par leur nature même ces grandeurs ne sont pas susceptibles d'une détermination très rigoureuse.

Toute autre condition restant égale par ailleurs, en particulier la matière première, la forme et la dimension des pastilles, leur compression à froid, on peut considérer les facteurs physiques suivants comme affectant le résultat du frittage :

- la température de frittage,
- le temps pendant lequel cette température est maintenue,
- la pression sous laquelle le frittage est effectué.

### I - 5 - a) Influence de la température de frittage.

La figure 2 retrace la variation de la densité et des porosités en fonction de la température pour des pressions de 200 kg par cm<sup>2</sup> appliquées pendant 30 minutes. Dans tous ces essais, on observe le premier affaissement de la pastille soumise à la pression lorsque la température atteint 1150-1170° C. Les trois courbes sont rectilignes entre 1150 et 1320° C. Au-dessus, la porosité fermée devient relativement plus importante et les élévations de la température entraînent un accroissement de densification moins appréciable.

Dès 1360° C, l'observation au microscope de lames minces taillées dans les pastilles frittées montrent un début de recristallisation accompagnée d'une légère orientation des cristaux parallèlement à la face pressante. Plus la température s'élève, plus l'orientation microcristalline se précise, particulièrement sur les bords de la pastille. A 1450° (D = 3,79), on observe un léger grossissement des grains dans la même région. Enfin, à 1500, 1550 et 1600°, chaque pastille frittée présente trois zones cristallines (figure 3) :

- La première, zone A, en contact avec le graphite, est formée de monocristaux. Cette zone s'étend sur une épaisseur de 0,2 à 0,3 mm.
- La zone B, au contraire, est formée de cristaux importants en forme de plaquettes parallèles à la face pressée. Lorsque la température passe de 1500-1600°, la moyenne de la plus grande dimension de ces plaquettes s'élève de 50 à plus de 200  $\mu$ . L'épaisseur de cette zone passe, dans les mêmes conditions, de 0,4 à 0,7 mm.

- Enfin, la zone C, comprenant le coeur de la pastille, est un agrégat de cristaux de 50 à 100 $\mu$ , pour des températures respectives de frittage de 1500 et 1600° C. L'observation microscopique ne révèle aucune orientation marquée.

Nous avons examiné également l'effet de la température sur la densité finale pour des temps de frittage de 15 et 60 minutes. Les résultats obtenus sont rassemblés sur les courbes de la figure 4. L'allure générale du phénomène reste la même. Pour une même température, on observe une densité plus élevée en prolongeant le temps d'application de la pression. Toutefois, la prolongation du temps d'application de la pression devient de moins en moins sensible au fur et à mesure que la température de l'essai est plus élevée.

A partir de 1500°, la pastille devient grisâtre dans son ensemble. Ceci est particulièrement accentué dans la zone B et peut être dû à une légère pollution en graphite.

#### I - 5. - b) Influence du temps de frittage.

Les résultats obtenus sont décrits par le faisceau des courbes isothermiques de la figure 5. Il ne semble pas qu'à basse température la densité théorique puisse être atteinte. De plus, il est nécessaire de mener le frittage à 1550° C au moins pour pouvoir atteindre une densité voisine de 3,96.

#### I - 5 - c) Influence de la pression de frittage.

Les résultats obtenus correspondent aux points reportés sur la figure 6. Ces essais à pression variable entre 100 et 300 kg par cm<sup>2</sup> ont été menés à 1400° C pendant 15 minutes. La relation entre la densité et la pression est presque linéaire. L'observation microscopique de lames minces taillées dans les échantillons décèle une orientation des cristallites dans la zone A de la pastille pour l'essai sous 300 kg/cm<sup>2</sup>.

#### I - 6) Comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par P. Murray.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux précédemment publiés par P. Murray et ses collaborateurs (2). P. Murray a utilisé pour certains essais une alumine obtenue par calcination à 1000° de l'alun d'ammonium et d'aluminium. Le frittage sous charge avait lieu également dans un moule de graphite sous une pression de 150 kg/cm<sup>2</sup> appliquée pendant 30 minutes. L'analyse et la granulométrie n'a pas été indiquée, mais il s'agissait vraisemblablement d'une poudre très fine et très pure.

La comparaison des résultats pourra se faire en examinant les courbes de la figure 7. Le parallélisme des courbes est remarquable. Le décalage de température peut être dû à l'emploi de pressions différentes, mais ce facteur n'est cependant pas le seul à envisager. En effet, les pastilles frittées par Murray sont de forme plus hautes ( $\phi = 2$  cm - hauteur = 1 cm), ce qui, d'après notre expérience, a une influence appréciable sur les résultats du frittage.

## II - FRITTAGE SOUS CHARGE DE LA GLUCINE EN LABORATOIRE -

Les essais que nous venons de décrire nous ont permis de mettre au point le dispositif expérimental et de dégager les lignes générales du frittage sous charge appliqué à un oxyde pur. Il nous a donc suffi d'un nombre restreint d'expériences sur l'oxyde de béryllium, produit dont la toxicité est bien connue, pour déterminer les conditions optimales de son frittage. La densité 2,95 (densité théorique 3,02) est obtenue à 1600° C sous une charge de 200 kg/cm<sup>2</sup> maintenue pendant 30 minutes. Ceci dans le cas de pastilles de même forme que précédemment et pour un oxyde de béryllium pur obtenu par calcination de Be(OH)<sub>2</sub>. Le total des impuretés de cet oxyde ne dépasse pas 0,04 %.

Nous avons remarqué qu'il est très important d'observer des conditions de précipitation et de calcination de Be(OH)<sub>2</sub> extrêmement précises pour obtenir des résultats satisfaisants par frittage sous charge.

## III - REALISATION DE LA FABRICATION -

Le matériel et les opérations sont analogues à ceux que nous venons de décrire à l'échelle du laboratoire. Le moule de graphite est prévu pour obtenir un fritté de 100 x 100 x 50 mm. Il est chauffé par induction à l'aide d'un générateur de 60 KVA.

La mise au point du procédé industriel a été réalisée en collaboration avec les ingénieurs de Péchiney.

### III - 1) Matière première :

Nous utilisons de l'oxyde de béryllium obtenu par calcination de Be(OH)<sub>2</sub>. L'opération est menée dans de grands creusets de silice.

### III - 2) Frittage :

La poudre est chargée dans le moule sans compression préalable. La température de frittage est atteinte en une heure et demie. Une charge de 170 kg/cm<sup>2</sup> est appliquée graduellement et maintenue pendant 2 heures. Nous avons groupé dans le tableau ci-dessous le résultat de quelques opérations typiques de frittage. La taille des frittés impose des températures supérieures à 1600° C pour des opérations réalisables en moins de 4 heures.

Essais	Montée en température (heures)	Température de frittage ( °C)	Pression de frittage (kg/cm <sup>2</sup> )	Palier (heures)	Densité moyenne
A	1 h 30	1.700	150	2	2,70
B	1 h 30	1.720	150	2	2,79
C	1 h 30	1.780	150	2	2,82
D	1 h 30	1.820	150	2	2,86
E	1 h 30	1.850	150	2	2,90
F	1 h 30	1.910	150	2	2,94
G	1 h 30	1.760	170	2	2,91

Six prélèvements ont été effectués dans les briques obtenues. Leur position est indiquée sur le schéma de la figure 8. Les densités mesurées sur ces prélèvements ont été reportées, pour chaque température, sur les courbes des figures 9 et 10. Les frittés obtenus, très hétérogènes aux basses températures de frittage, tendent à s'uniformiser quand on élève la température. L'observation au microscope de lames taillées dans des échantillons analogues, prélevés sur une brique particulièrement bien frittée (D = 2,98) et homogène en densité, indique cependant une hétérogénéité de cristallisation. La zone externe de la brique est constituée de cristaux beaucoup plus gros que ne le sont ceux de la zone interne.

### III - 3) Résultats :

Le premier but de cette étude était de permettre la réalisation de quelques tonnes de briques d'oxyde de béryllium pur aux dimensions 100 x 100 x 50 mm, définies à 1/10 de mm près et d'une densité aussi voisine que possible de la densité théorique.

Ces briques ont pu être usinées avec des meules diamantées, en partant des frittés obtenus dans les conditions que nous venons de décrire. La densité moyenne dépasse 2,90. La pureté correspond à une absorption de neutrons thermiques inférieure à celle qui serait due à une teneur de 1800 ppm de fer dans l'oxyde de béryllium.

Les briques contiennent une petite quantité de graphite toujours inférieure à 1 %, introduite en grande partie tout au début de l'opération de frittage, lors du tassement de la poudre dans le moule par la descente progressive du piston. Cette faible teneur en graphite n'offre pas d'inconvénient dans l'utilisation projetée des briques.

#### IV - CONCLUSION -

A l'occasion de cette mise au point, quelques observations ont été faites qui peuvent être utiles à l'interprétation du phénomène de frittage.

Le frittage sous charge met particulièrement en évidence l'influence, sur la cinétique de densification, d'une force provoquant l'écoulement plastique du matériau. On remarquera que, lorsque la densification est très avancée toute la porosité restante est fermée.

J.K. Mackenzie et R. Shuttleworth (3), puis d'autres auteurs (4), ont proposé comme hypothèse de base, pour interpréter le phénomène de frittage, une action analogue de la tension superficielle. Un développement parallèle a été fait par P. Murray (2) dans le cas du frittage sous charge.

Par contre, ces interprétations ne rendent pas compte des recristallisations et des orientations, cependant importantes, qu'entraîne l'application de la pression au cours de la chauffe. Des schémas analogues à ceux de Kingston, Hüttig, Hausner (5) y parviendraient peut-être.

Il nous semble nécessaire, avant toute autre considération, de dégager plus nettement les rapports entre les résultats expérimentaux et les conditions du frittage. Nous avons déjà fait remarquer l'influence des dimensions du fritté sur les résultats obtenus. Par ailleurs, l'expérience de la fabrication industrielle attire l'attention sur les conséquences parfois importantes d'un faible écart de répartition granulométrique ou de composition chimique.

Il est à craindre que des différences appréciables puissent apparaître entre des observations expérimentales, en principe analogues, à la suite, soit de l'absence, soit de la présence de traces d'impuretés.

Nous ne considérons donc les résultats précédents, en dehors de leur application pratique, qu'à titre d'indication générale décrivant l'allure du frittage sous charge.

Une compréhension quantitative du phénomène nécessite, à notre avis, une étude préliminaire très poussée visant à fournir la matière première aussi pure et aussi physiquement définie que possible.

Les recherches sur l'oxyde de béryllium ont été menées dans le cadre de la collaboration atomique entre l'Inde et la France.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- (1) Ballard, A.H. - Process for Molding Refractory Oxides. United States Patent Office, Application : serial n° 728,198 (February 12, 1947), Patented : n° 2,538,859 (Jan. 23, 1951).
- (2) Murray, P., Rodgers, E.P. and Williams, A.E. - Practical and Theoretical Aspects of the Hot Pressing of Refractory Oxides. AERE M/R 893 (30th July, 1952).
- (3) Mackenzie, J.K. and Shuttleworth, R. - A Phenomenological Theory of Sintering. The Proceedings of the Physical Society, Section B, 62 : 833-52 (from January 1949 to December 1949).
- (4) Clark, F.W. and White, J. - Some Aspects of Sintering. Transactions of the British Ceramic Society 49 : n° 7, 305-22 (July 1950).
- (5) Hausner, H.H. - Grain Growth during Sintering. Symposium on Powder Metallurgy, The Iron and Steel Institute, London : 48-58 (1954).

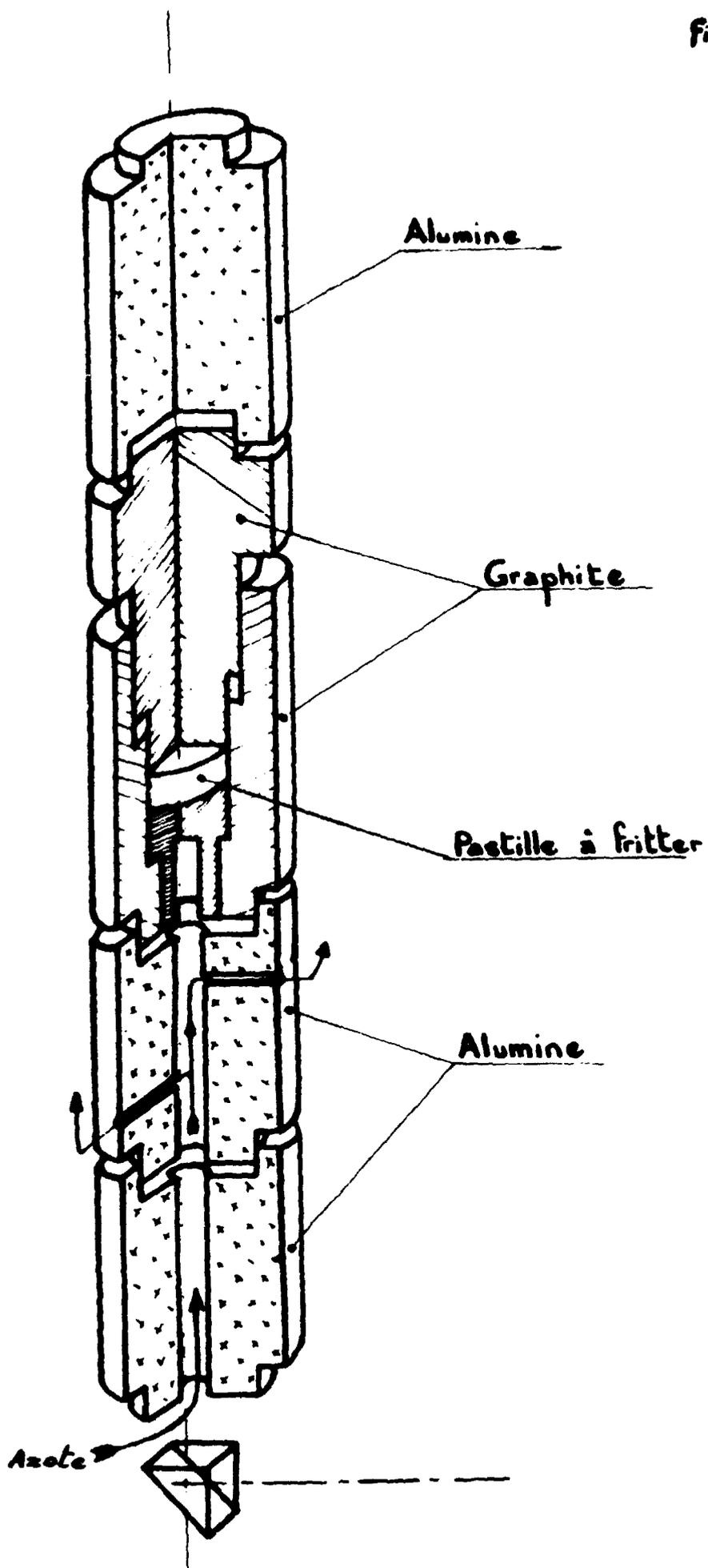
Nous nous sommes reportés également aux travaux de  
E.F. Allison et P. Murray :

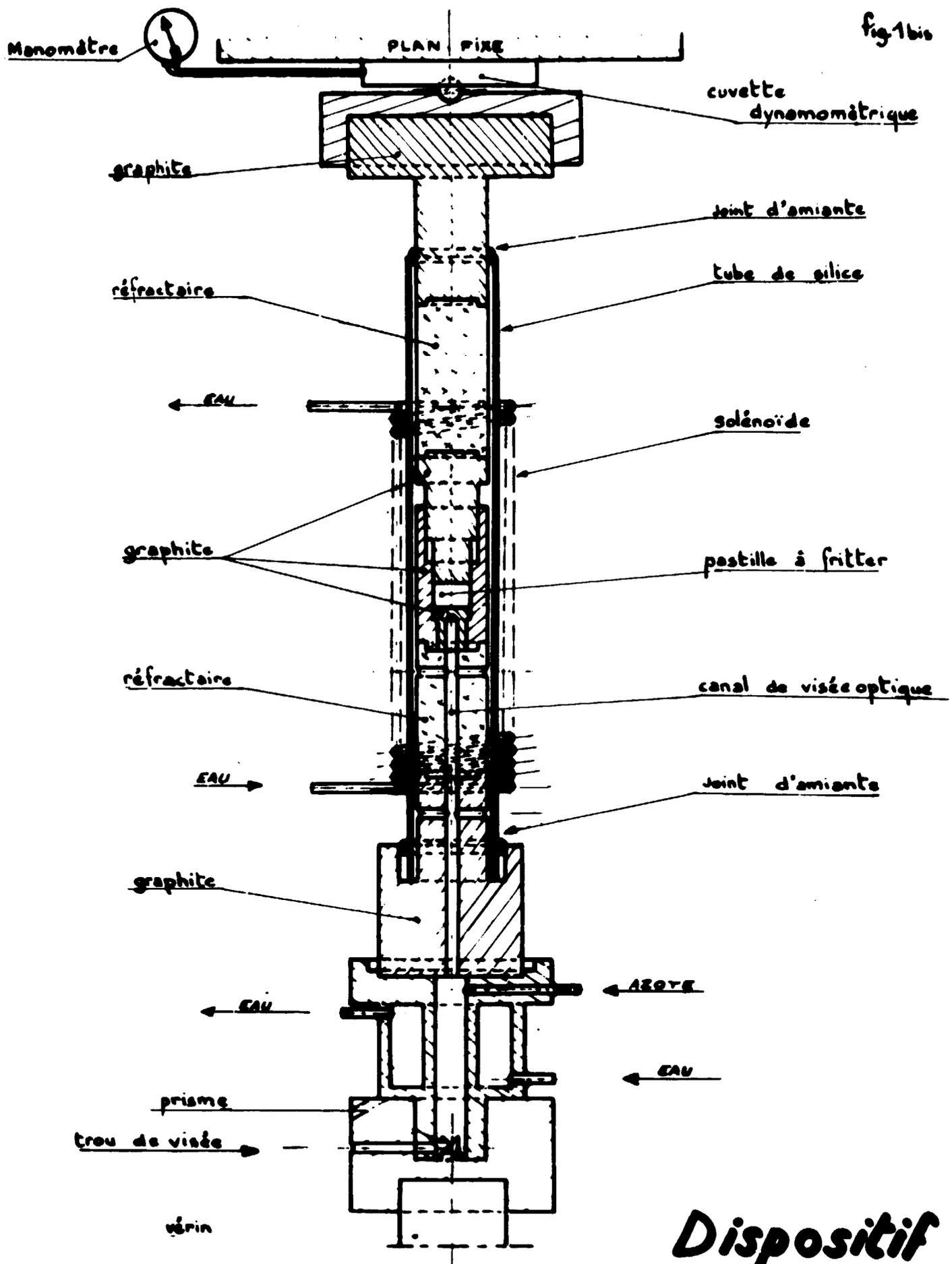
Allison, E.F. and Murray, P. - A Fundamental Investigation of the Mechanism of Sintering. Acta Metallurgica 2 : n° 3, 487-512 (May 1954).

---

**Colonne  
pour  
frittage  
sous  
charge**

**Fig. 1**





**Dispositif  
de frittage**

fig. 2

# Courbes

1.  $d=f(\text{température})$

$t = 30 \text{ mn}$

$p = 200 \text{ kg/cm}^2$

2. porosité totale

3. porosité fermée

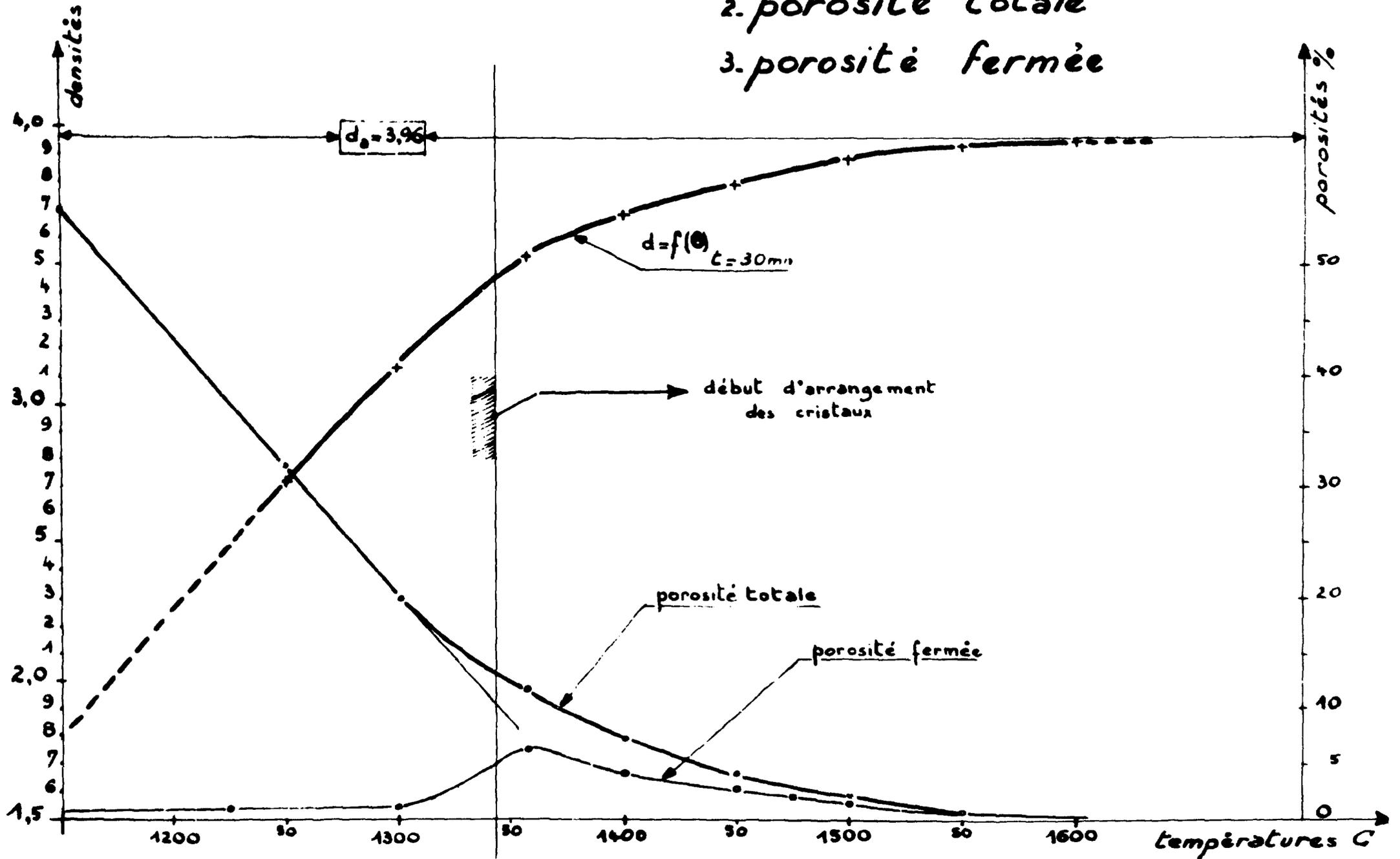
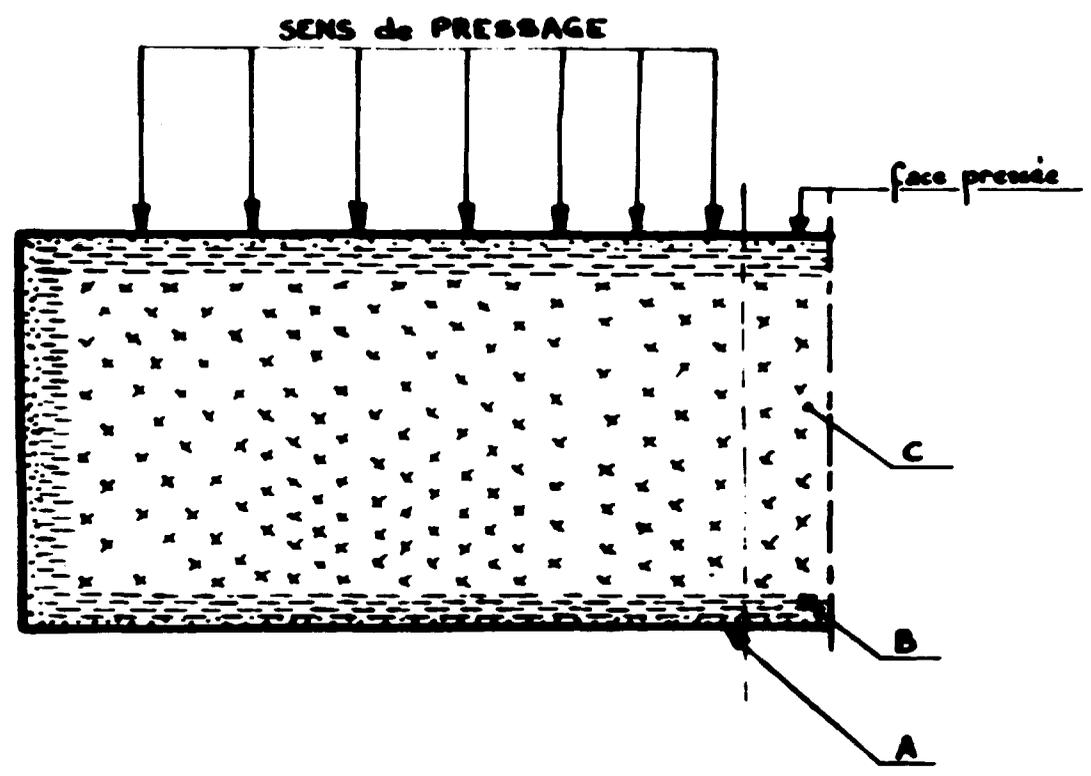


fig. 3

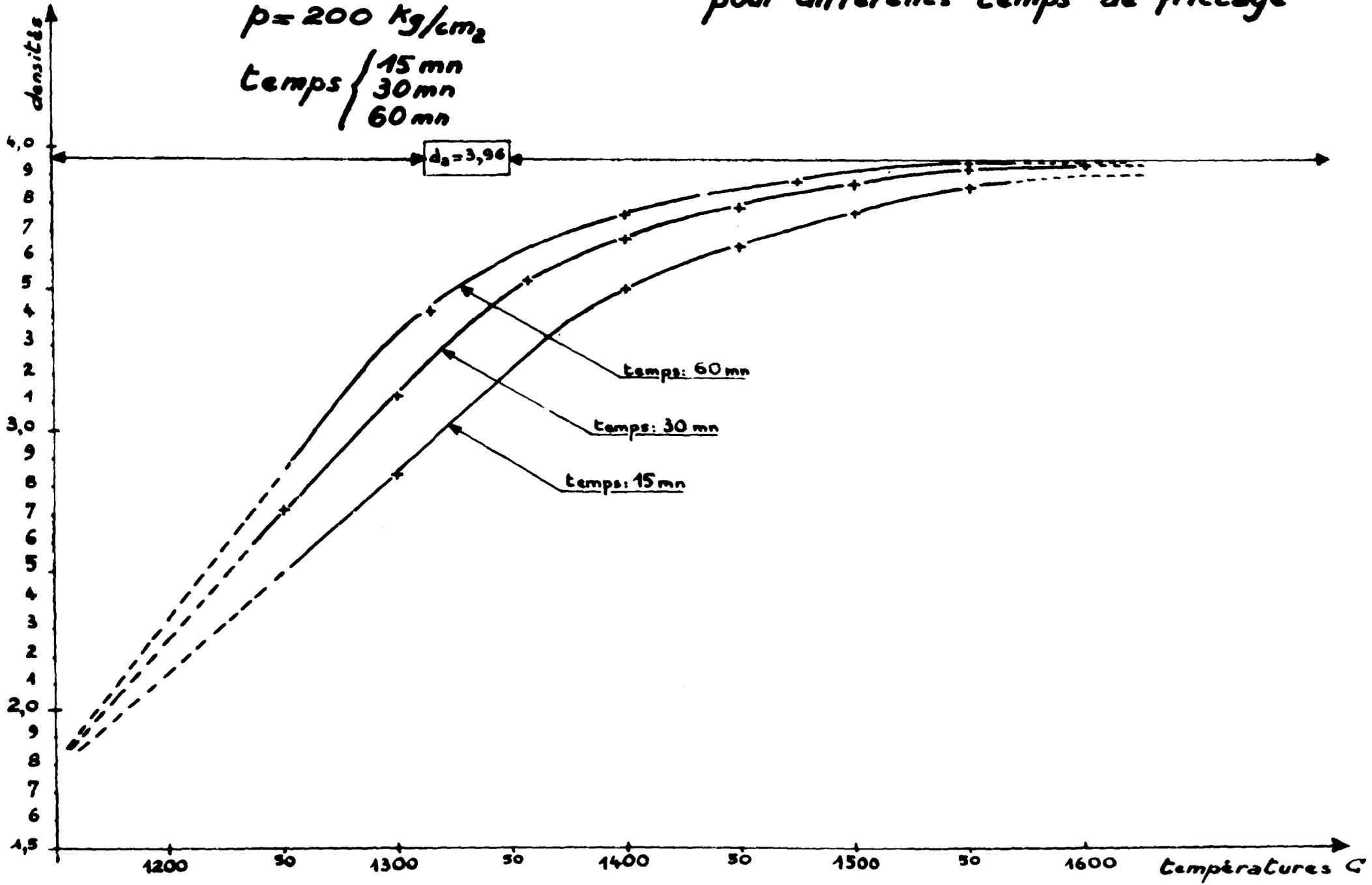
# Zônes cristallines



Demi-coupe de l'échantillon  
échelle: 5/1

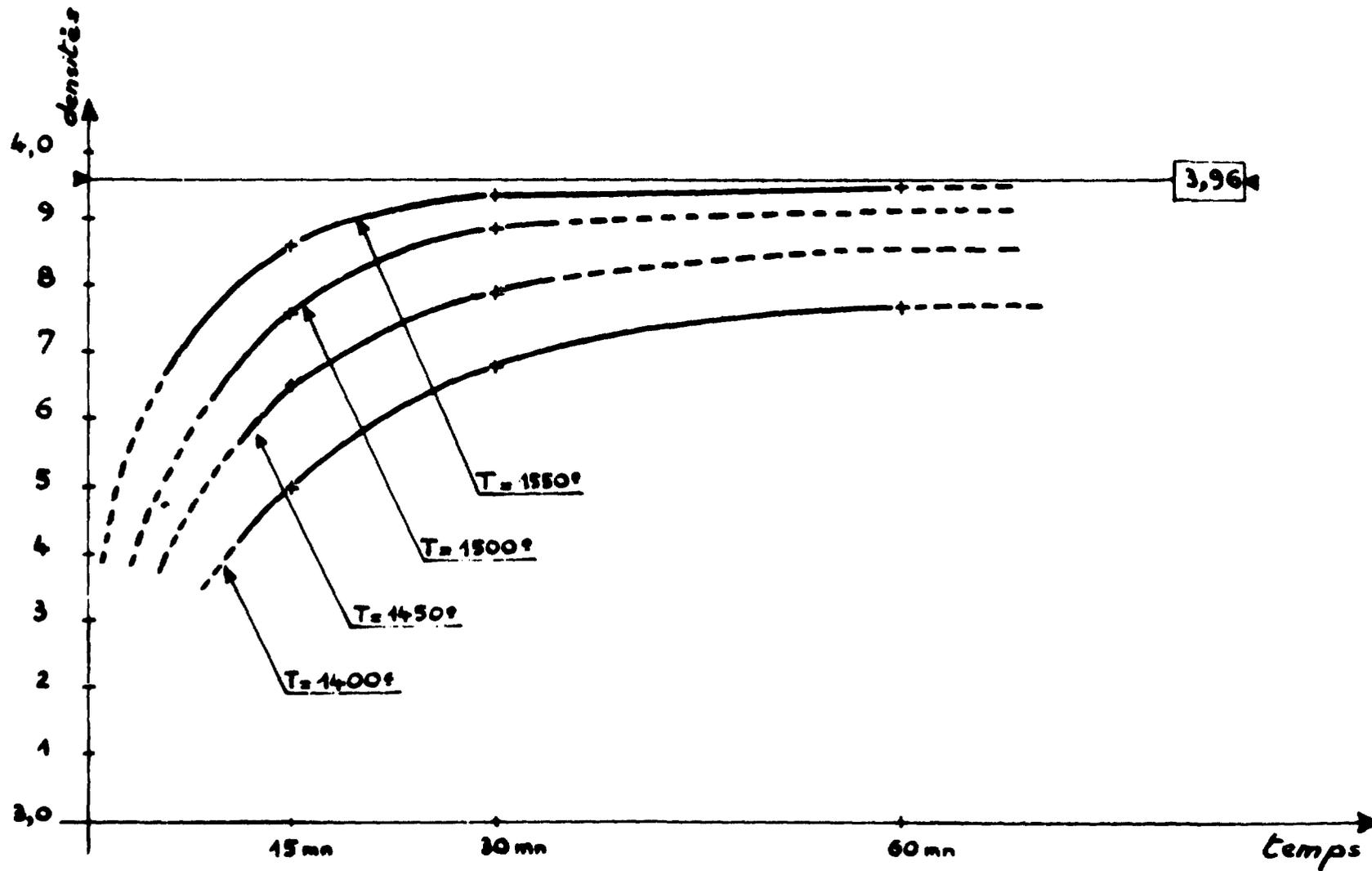
### Courbes $d=f(\text{températures})$ pour différents temps de frittage

$p = 200 \text{ kg/cm}^2$   
Temps  $\left\{ \begin{array}{l} 15 \text{ mn} \\ 30 \text{ mn} \\ 60 \text{ mn} \end{array} \right.$



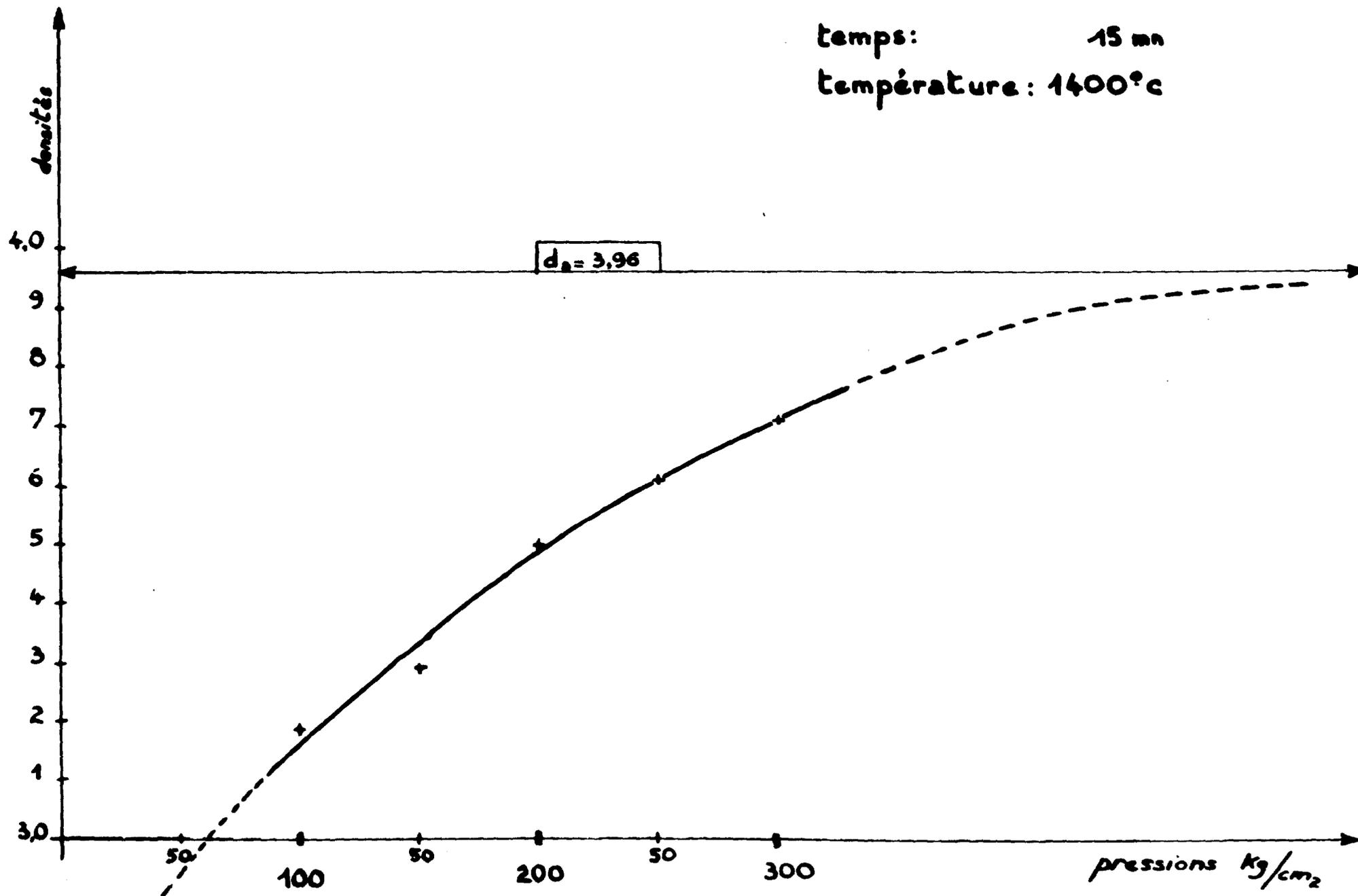
*Courbes  $d=f(\text{temps})$   
pour différentes températures*

$p = 200 \text{ Kg/cm}^2$



# Courbe $d = f(\text{pression})$

temps: 15 mn  
température: 1400°C



# Courbes

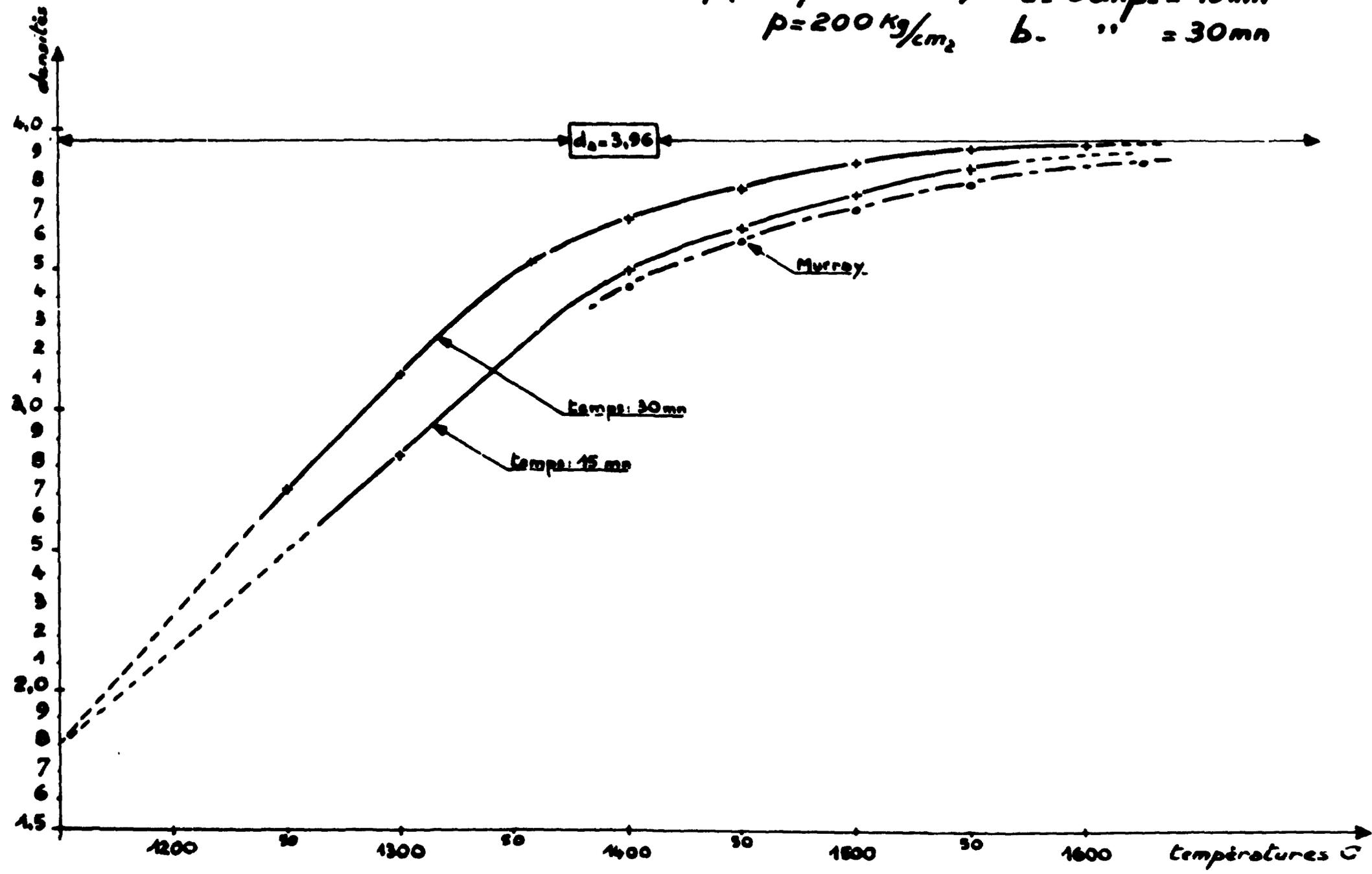
1. P. Murray

2.  $d = f(\text{température})$

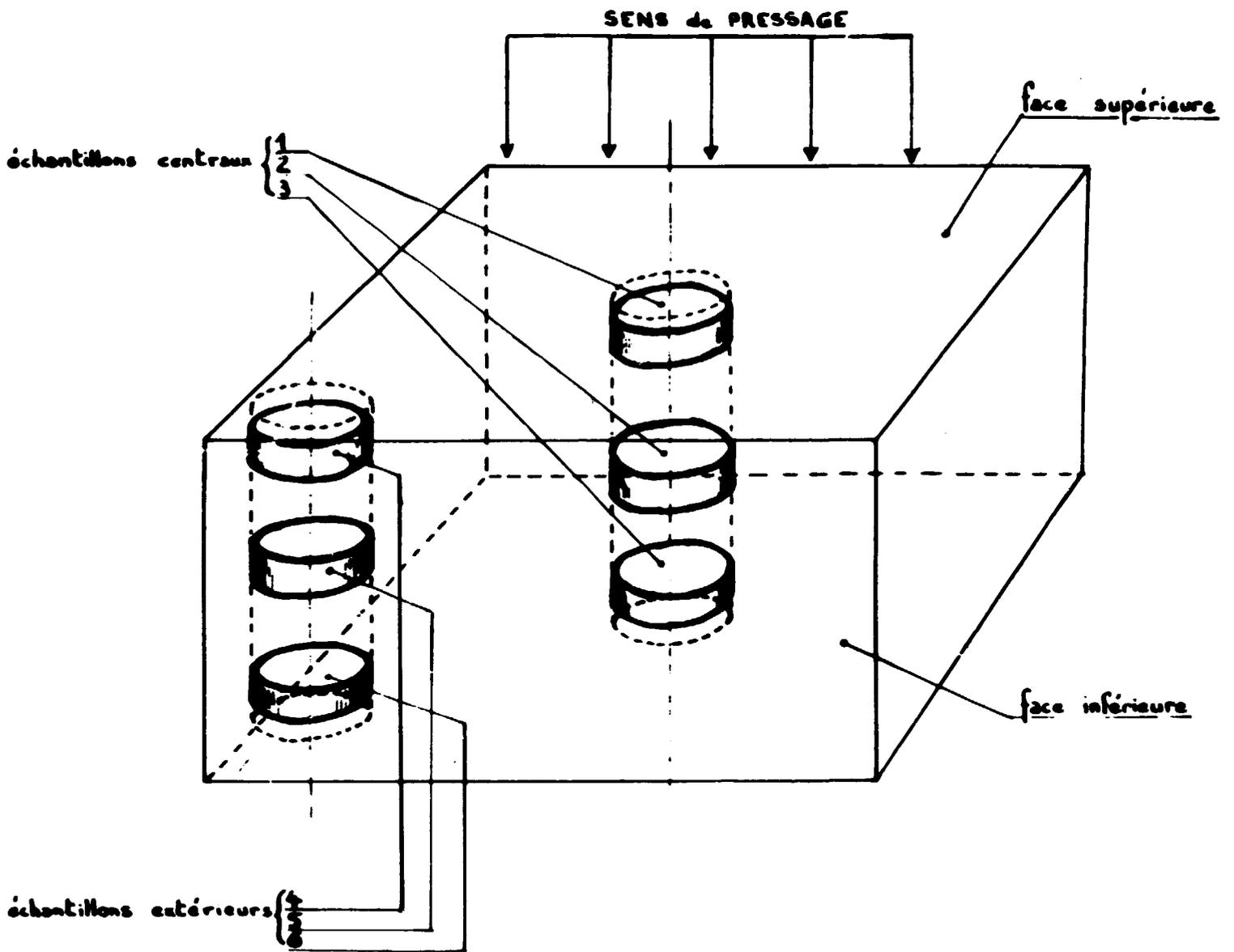
$p = 200 \text{ Kg/cm}^2$

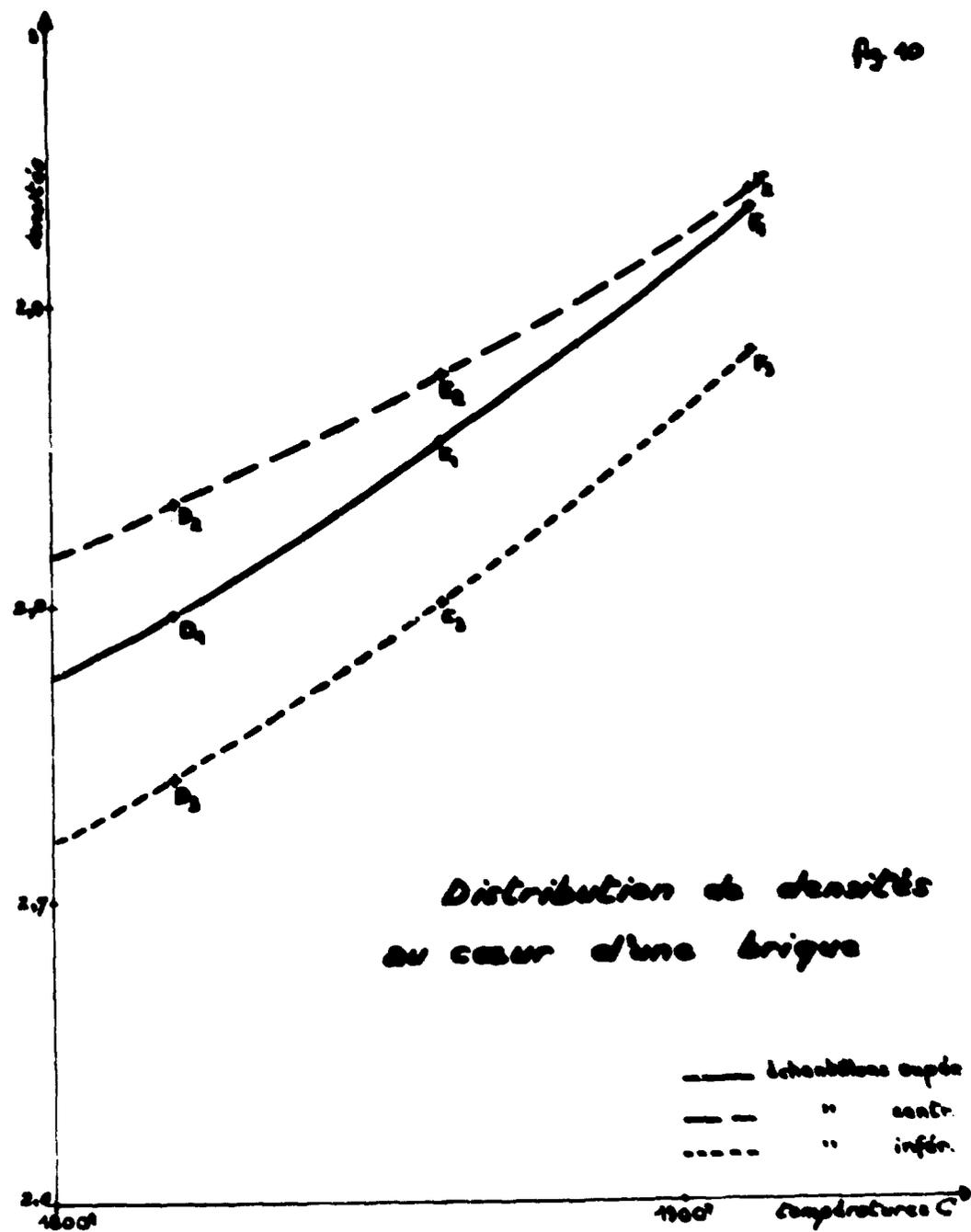
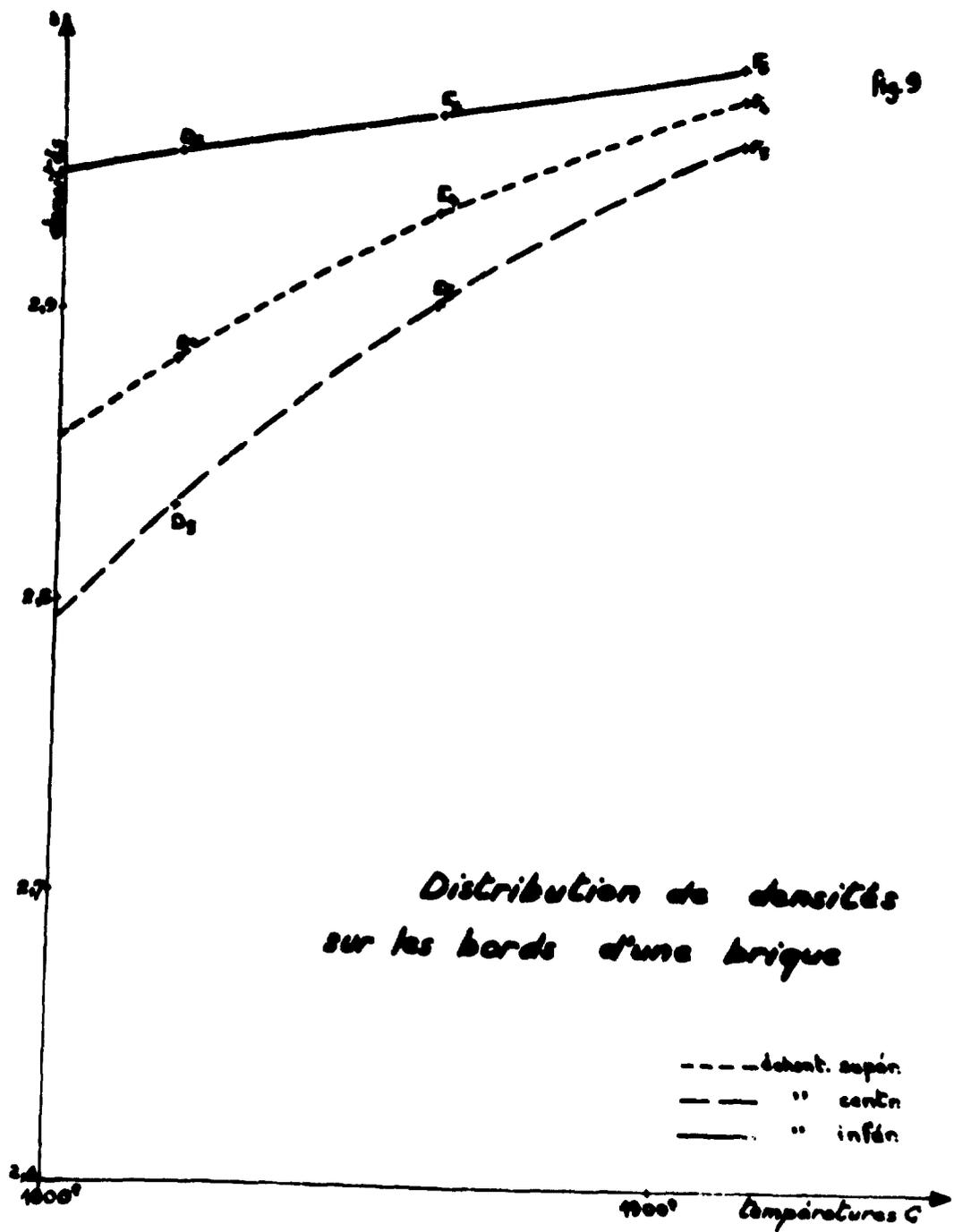
a. temps = 15mn

b. " = 30mn



# Prélèvement des échantillons





**FIN**