

**CONFIDENTIEL**

N° d'ordre : 4088

## **Thèse**

pour obtenir le grade de

### **Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille**

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Discipline : Molécules et Matière condensée

---

## **Elaboration et caractérisations d'un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infrarouge**

---

par

**Nassira BENAMEUR**

Soutenue le vendredi 2 octobre 2009

---

### **Jury**

---

Pr. Jacques CRAMPON	Laboratoire LSPES, Université Lille 1	Président du Jury
Pr. Tanguy ROUXEL	Laboratoire LARMAUR, Université Rennes1	Rapporteur
Pr. Jérôme CHEVALIER	Laboratoire MATEIS, INSA Lyon	Rapporteur
Dr. Guillaume BERNARD-GRANGER	Saint-Gobain CREE	Directeur de thèse
Dr. Ahmed ADDAD	Laboratoire LSPES, Université Lille 1	Co-encadrant
Dr. Claude ESTOURNES	Laboratoire CIRIMAT, Université Paul Sabatier, Toulouse	Examineur
Dr. Paul BOWEN	Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse	Examineur
M. Daniel URFFER	Saint-Gobain CREE	Examineur

Préparée au Centre de Recherche et d'Etudes Européen de Saint-Gobain



*Tu me dis, j'oublie.  
Tu m'enseignes, je me souviens.  
Tu m'impliques, j'apprends.*

(Benjamin Franklin)



## Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Centre de Recherche et d'Etudes Européen de Saint-Gobain à Cavaillon (pays du melon !!!).

Ces trois années consacrées à la recherche et à la science furent particulièrement riches en enseignements, collaborations et rencontres, c'est pourquoi je tiens à remercier en premier lieu les personnes qui ont permis la réalisation de cette thèse : MM. Christian Guizard, Christophe Bert, Thierry Dupin, Daniel Urffer et Alain Pierre Lilot ainsi que l'ANRT qui a financé ma thèse.

Je remercie également les membres du jury et les rapporteurs de cette thèse pour la rapidité avec laquelle ils ont lu mon manuscrit et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Mes pensées vont ensuite aux membres du Labo Mixte. Je garde un souvenir mémorable de la bonne ambiance qui règne au sein de l'équipe, de l'esprit de solidarité, des innombrables pauses café avec gâteaux et sans oublier les fameuses randonnées dans le Lubéron : Sylvain D. , Sylvain P., Agnès, Céline, Jérôme, Nathalie, Patrice, Laure et Valérie. Sans oublier les thésardes du Labo Mixte : Audrey et Maira avec qui j'ai pu tisser des liens forts d'amitié.

Il s'est passé du temps depuis l'époque où tu partageais mon bureau en tant que technicien au Labo Mixte mais Sylvain je n'oublie pas notre projet commun. Et j'espère bien avoir la chance prochainement de travailler avec quelqu'un d'aussi compétent que toi.

Merci aux moyens généraux de Saint-Gobain CREE, à Daniel Melice de SGR, et Andy Leighton de Saint-Gobain Northboro pour leurs compétences scientifiques et la quantité incalculable d'analyses demandées.

Les personnel du LSPES de l'Université de Lille 1, en particulier Alexandre Mussi et Ahmed Addad (mon co-encadrant) ont grandement contribué à la réussite de ce travail grâce à leur compétence en microscopie électronique en transmission. Je décerne le prix de la patience et de la persévérance à Ahmed pour le nombre d'heures passées dans le noir à réaliser et développer des photos M.ET.

Je remercie également tous les stagiaires que j'ai encadré, ou qui ont partagé mon bureau ainsi que ma bonne humeur matinale : Julien Szczepaniak, Nancy, Amory, Pauline, Julien Scolari et Margerie.

Puis il y a ceux qui financent, ceux qui suivent et ceux qui guident les thésards. Mes derniers remerciements (mais pas les moindres !!!) vont donc à mon directeur de thèse Guillaume Bernard-Granger. Je vous remercie pour la confiance que vous m'avez accordée. Je tacherai d'oublier nos accrochages et « frittages » de parcours pour ne garder que les meilleurs souvenirs. Je retiendrais de nos 3 années de collaboration :

- l'attention que vous portez à votre travail ainsi qu'à vos collaborateurs ,
- votre culture scientifique,
- votre spontanéité,
- votre éternelle bonne humeur,
- ainsi que votre formidable sens du rythme et de la chanson qui rendent le couloir du Labo Mixte un lieu toujours bien animé.

Mes pensées vont ensuite à ma famille et à mon mari qui m'ont soutenu dans les moments les plus difficiles.

C'est avec l'esprit serein et plein de bons souvenirs que se termine ma vie d'étudiante (« Enfin !!! » diront certains).

Bonne lecture...

## Table des matières

Introduction.....	7
<b>Chapitre I.....</b>	<b>11</b>
<i>I.1 Le spinelle magnésie-alumine.....</i>	<i>13</i>
I.1.1 La structure cristallographique.....	13
I.1.2 Le système MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14
I.1.3 Propriétés physico-chimiques.....	15
<i>I.2 Les défauts ponctuels.....</i>	<i>16</i>
I.2.1 Classification des défauts ponctuels.....	16
I.2.2 Représentation symbolique des défauts ponctuels.....	17
I.2.3 Défauts ponctuels du spinelle MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	17
I.2.3.1 Défauts intrinsèques.....	17
I.2.3.2 Défauts de composition.....	19
<i>I.3 Propriétés optiques.....</i>	<i>20</i>
I.3.1 Transmission à travers une fenêtre optique.....	20
I.3.1.1 Indice de réfraction.....	22
I.3.1.2 Appareillage.....	24
I.3.2 Phénomènes de diffusion.....	25
I.3.2.1 Conditions requises pour la transparence.....	27
<i>I.4 Le frittage.....</i>	<i>27</i>
I.4.1 Le frittage naturel.....	28
I.4.1.1 Force motrice du frittage.....	28
I.4.1.2 Suivi du frittage par dilatométrie.....	29
I.4.1.3 Les différents stades du frittage.....	30
• <b>Stade initial – Formation des ponts</b> .....	30
• <b>Stade intermédiaire et final du frittage – Elimination de la porosité</b> .....	30
I.4.1.4 Croissance granulaire.....	31
• <b>Grossissement dans les compacts poreux</b> .....	32
• <b>Grossissement dans les compacts denses</b> .....	33
• <b>Croissance anormale</b> .....	33
I.4.1.5 Trajectoire de frittage.....	34
I.4.1.6 Amélioration de la microstructure – pré-frittage.....	36
I.4.2 Les différents dopants, leurs effets sur le spinelle.....	36
I.4.3 Frittage SPS.....	39
I.4.3.1 Principe du frittage SPS.....	39
I.4.3.2 Description des mécanismes mis en jeu.....	40
I.4.3.3 Frittage SPS des céramiques transparentes.....	42
<b>Chapitre II.....</b>	<b>45</b>
<i>II.1 Techniques expérimentales.....</i>	<i>47</i>
II.1.1 Caractérisations physico-chimiques.....	47
• <b>Mesures granulométriques</b> .....	47
• <b>Mesure du potentiel zêta des suspensions</b> .....	47
• <b>Mesures rhéologiques des suspensions</b> .....	50
• <b>Mesure de la densité des échantillons frittés</b> .....	50
II.1.2 Caractérisations microstructurales.....	51
• <b>Microscopie électronique à balayage</b> .....	51
• <b>Microscopie électronique en transmission</b> .....	51
• <b>Spectroscopie d'impédance complexe</b> .....	52
II.1.3 Caractérisations mécaniques.....	53
• <b>Dureté Vickers et ténacité</b> .....	53
II.1.4 Caractérisations optiques.....	55
• <b>Mesure de la transmittance lumineuse à l'ambiante</b> .....	55

• <b>Mesures de la transmittance lumineuse en température</b> .....	55
<b>II.2 Techniques d'élaboration des échantillons de spinelle</b> .....	56
II.2.1 Poudre utilisée .....	56
II.2.1.1 Caractérisation de la poudre de départ .....	56
• <b>Analyses chimiques</b> .....	56
• <b>Observations microstructurales : MEB, MET, analyses EDS des grains élémentaires</b> .....	57
• <b>Analyses granulométriques</b> .....	59
II.2.2 Préparation des échantillons crus .....	60
II.2.3 Frittage .....	61
• <b>Suivi du frittage par dilatométrie</b> .....	61
• <b>Frittage naturel</b> .....	62
• <b>Etape post frittage : compression isostatique à chaud</b> .....	62
• <b>Frittage SPS</b> .....	62
<b>Chapitre III</b> .....	<b>65</b>
<b>III.1 Etude du frittage naturel</b> .....	67
III.1.1 Etude dilatométrique .....	67
III.1.1.1 Analyse du retrait .....	68
III.1.1.2 Analyse du pic secondaire E et des épaulements .....	70
III.1.1.3 Influence d'un pré-traitement thermique .....	73
III.1.1.4 Influence du lot de poudre utilisé .....	76
III.1.1.5 Conclusion .....	77
III.1.2 Détermination des mécanismes de frittage .....	79
III.1.2.1 Cinétiques de densification et de croissance granulaire .....	79
III.1.2.2 Carte de frittage .....	81
III.1.2.3 Détermination de l'énergie d'activation de la croissance granulaire .....	85
III.1.2.4 Discussion .....	87
III.1.2.5 Détermination des mécanismes contrôlant la densification .....	88
III.1.2.5.1 Méthode isotherme .....	88
III.1.2.5.2 Méthode anisotherme- CRH (Constant Rate of Heating) .....	90
III.1.2.6 Discussion .....	92
III.1.2.7 Conclusion .....	93
<b>III.2 Influence de l'ajout de dopants</b> .....	94
III.2.1 Choix des dopants .....	94
III.2.2 Effet sur la microstructure .....	95
III.2.2.1 Analyses dilatométriques .....	95
III.2.2.2 Analyses microstructurales .....	97
III.2.2.3 Localisation des dopants après frittage – M.E.T. ....	101
III.2.3 Conclusion .....	105
<b>III.3 Etude de l'étape post-frittage « HIP » dans le cas du spinelle pur</b> .....	106
<b>III.4 Conclusion</b> .....	111
<b>III.5 Etude du frittage SPS</b> .....	112
III.5.1 Procédure expérimentale .....	112
III.5.2 Cinétiques de densification et carte de frittage .....	113
III.5.3 Observations microstructurales .....	115
III.5.4 Détermination des mécanismes de frittage .....	117
III.5.5 Discussion .....	121
<b>Chapitre IV</b> .....	<b>125</b>
<b>IV.1 Propriétés optiques</b> .....	127
IV.1.1 Etude théorique .....	127
IV.1.1.1 Influence de l'épaisseur .....	127
IV.1.1.2 Influence de la porosité résiduelle .....	128
IV.1.1.3 Influence des joints de grains et de la taille de grains .....	129
IV.1.1.4 Influence des dopants .....	130

---

IV.1.1.5 Conditions requises pour la transparence du spinelle.....	131
IV.1.2 Résultats expérimentaux .....	132
IV.1.2.1 Frittage naturel suivi d'une compression isostatique à chaud .....	132
➤ Influence du temps de « HIP » .....	132
➤ Influence du pré-frittage .....	137
➤ Influence de l'ajout de dopant.....	138
IV.1.2.2 Frittage SPS.....	140
IV.1.2.3 Frittage par pressage à chaud .....	147
IV.1.2.4 Effet de la température sur la transmittance lumineuse .....	151
IV.1.3 Discussion.....	153
<i>IV.2 Propriétés mécaniques .....</i>	<i>154</i>
IV.2.1 Frittage naturel suivi d'un « HIP » .....	154
IV.2.2 Influence de la voie de frittage adoptée.....	155
IV.2.3 Discussion - Conclusion.....	156
<b>Chapitre V.....</b>	<b>159</b>
<i>V.1 Analyse des défauts d'inversion par spectroscopie EELS (étude réalisée en collaboration avec Alexandre Mussi du LSPES).....</i>	<i>161</i>
V.1.1 Protocole expérimental .....	162
V.1.2 Résultats .....	163
V.1.3 Discussion.....	167
<i>V.2 Mesure de conductivité par spectroscopie d'impédance .....</i>	<i>169</i>
V.2.1 Acquisition des diagrammes de Nyquist.....	169
V.2.2 Interprétation des diagrammes de Nyquist .....	170
V.2.3 Evaluation de la conductivité et de l'énergie d'activation .....	172
V.2.4 Discussion.....	174



## Introduction

L'industrialisation des céramiques polycristallines transparentes présente un enjeu technologique important [1]. Cependant, les conditions requises pour obtenir un matériau transparent (absence de porosité résiduelle, grande pureté), un procédé de fabrication complexe, ainsi que la difficulté pour trouver ou synthétiser une poudre de départ de qualité rendent une industrialisation reproductible particulièrement difficile à ce jour. Les développements passés se sont focalisés sur les céramiques polycristallines translucides pour l'industrie de l'éclairage (enveloppes des lampes à vapeur de sodium haute pression et enveloppes des lampes aux halogénures métalliques). Au début des années 60, la société General Electric a mis au point la première lampe à sodium haute pression au monde constituée d'un tube à décharge en alumine polycristalline translucide à gros grains [2, 3]. L'alumine présente de bonnes propriétés mécaniques ainsi que l'avantage d'être résistante aux hautes températures ainsi qu'aux atmosphères corrosives. Mais elle présente l'inconvénient majeur d'être translucide et non transparente dans le domaine de longueurs d'onde du visible (entre 400 et 800 nm).

Depuis le début des années 2000, les céramiques polycristallines transparentes, en particulier à structure cubique tels que le Yag ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) et le spinelle d'aluminium et de magnésium ( $MgAl_2O_4$ ), connaissent un essor important. En effet ces céramiques, optiquement isotropes, permettent de s'affranchir des phénomènes de diffusion dus aux joints de grains inhérents aux matériaux biréfringents tels que l'alumine (cet aspect sera abordé en détail au cours du *Chapitre I*). Aujourd'hui, les domaines d'applications visés pour ces matériaux sont beaucoup plus vastes et ne concerne plus uniquement l'industrie de l'éclairage. Ces applications peuvent se classer en deux parties distinctes.

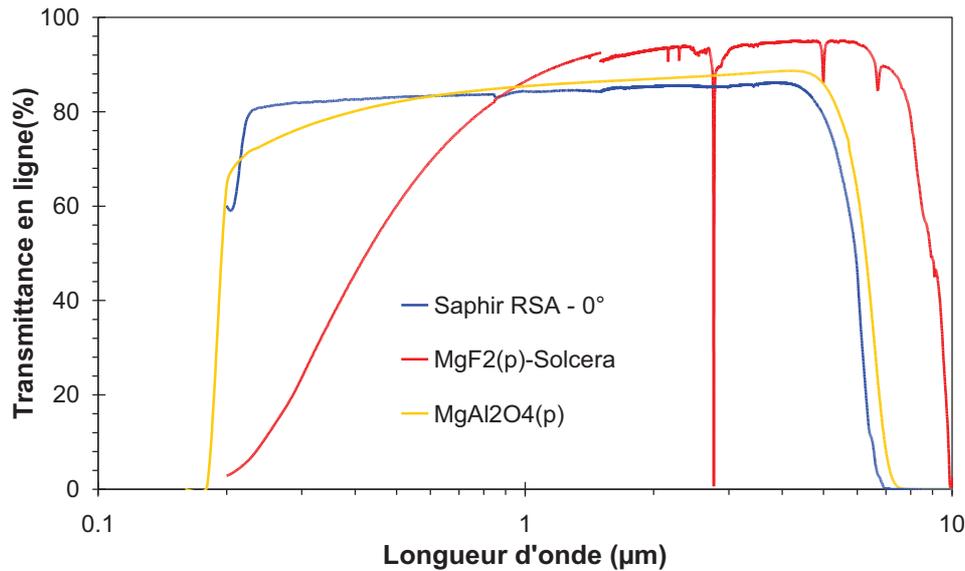
- L'application première des céramiques polycristallines transparentes concerne le domaine du militaire. Les applications sont nombreuses : dômes de missiles, blindage transparent, fenêtres de caméras, fenêtres de visée... Des propriétés mécaniques particulières sont recherchées (résistance à l'abrasion, résistance à l'impact...) couplées à des propriétés optiques bien spécifiques. En effet, si on prend l'exemple d'un dôme, il constitue la pièce la plus importante d'un missile. Il sert à protéger les détecteurs traquant les cibles à traiter. Outre la transparence aux radiations électromagnétiques dans le domaine désiré (majoritairement infrarouge moyen et

lointain), un dôme de missile se doit de pouvoir résister aux conditions les plus extrêmes : environnements particuliers (impacts de sable, eau et/ou glace), chocs thermiques (décollage / phases d'accélération des avions porteurs, lancement du missile proprement dit) et haute température (échauffement du dôme du fait du frottement dans l'air dans le cas de tirs atmosphériques).

- Les céramiques polycristallines transparentes peuvent également être utilisées pour la joaillerie et l'horlogerie de luxe, en remplacement du saphir et du verre (glaces de montre, pièces oscillantes d'horlogerie...). Dans ce cas, seule la transparence dans le domaine de longueurs d'ondes du visible est requise. D'un autre côté, les matériaux retenus doivent présenter une bonne résistance aux chocs et aux rayures.

Des céramiques transparentes commercialisées par Saint-Gobain, sont déjà disponibles sur le marché tels que le saphir monocristallin et le fluorure de magnésium polycristallin. L'inconvénient majeur du saphir réside en son procédé de fabrication particulièrement coûteux. En ce qui concerne le fluorure de magnésium, utilisé pour la fabrication de dômes de missiles subsoniques (majoritairement) et supersoniques (minoritairement), il présente l'inconvénient d'être transparent uniquement dans le domaine de l'infrarouge moyen. De plus, ces propriétés mécaniques sont particulièrement médiocres. En effet sa dureté est de l'ordre de 8 GPa, ce qui explique sa faible résistance à l'érosion par des particules de sable ainsi que sa faible résistance à l'impact de gouttes d'eau.

Ce sujet de thèse s'est donc focalisé sur le développement d'un matériau polycristallin (plus avantageux du point de vue économique) à structure cristalline cubique : le spinelle de magnésium et d'aluminium (appelé simplement spinelle dans la suite du manuscrit). Comme le montre la figure 1, le spinelle est un matériau bi-bande, transparent à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge (0.2- 6  $\mu\text{m}$ ) [4]. En plus d'être optiquement isotrope (structure cristalline cubique), ce matériau présente de nombreux avantages : de bonnes propriétés mécaniques notamment à haute température [5], ainsi qu'une excellente stabilité chimique [6]. De plus contrairement aux monocristaux, les céramiques polycristallines peuvent être synthétisées sous des formes beaucoup plus complexes. Le spinelle constitue donc une alternative directe par rapport aux autres matériaux déjà disponibles sur le marché.



**Figure 1: Transmittance lumineuse en fonction de la longueur d'onde – Comparaison entre le saphir monocristallin, le fluorure de magnésium synthétisé à Solcera et les valeurs théoriques calculées [7] du spinelle polycristallin.**

L'objectif de ce travail de recherche a donc été la mise au point d'un procédé robuste et industrialisable, permettant l'élaboration d'une céramique polycristalline à grains fins transparente dans le visible et l'infrarouge moyen, à partir d'une poudre de spinelle commerciale.

Ce mémoire s'articulera autour de cinq chapitres.

- Le premier chapitre bibliographique présente les caractéristiques cristallographiques du spinelle ainsi que les conditions requises pour l'obtention d'un matériau transparent. Nous nous sommes intéressés également aux différentes voies de frittage possibles pour la fabrication de céramiques transparentes, en particulier un frittage en deux étapes (un frittage naturel suivi d'une compression isostatique à chaud) ainsi que le frittage SPS. Ce sont ces deux méthodes de frittage qui ont été retenues dans le cadre de nos travaux.
- La mise en œuvre expérimentale est présentée au *Chapitre II*.
- L'étude du comportement au frittage, présentée au *Chapitre III*, se divise en deux parties correspondant à chacune des deux voies de frittage choisies. L'interprétation des résultats s'appuie sur des modèles mathématiques issus de la littérature ainsi que sur des observations microstructurales poussées. L'effet de l'ajout de dopant a également été investigué dans le cas du frittage en deux étapes.

- Le *Chapitre IV* sera consacré aux caractérisations mécaniques et optiques du matériau final obtenu.
- Et enfin, le *Chapitre V*, abordera les phénomènes de défauts d'inversion présent dans le spinelle par le biais d'analyses EELS et de mesures de conduction ionique.

1. Krell, A., T. Hutzler, and J. Klimke, *Transparent Ceramics for Structural Applications: Part 2 : Fields of Applications*. Ceramic Forum International, 2007. **84**(6): p. E50-E56.
2. De Groot, J. and J. Van Vliet, *The High-Pressure sodium Lamp*. 1986: Philips Technical Library, Kluwer, Deventer.
3. Coble, R.L., *Transparent Alumina and Method of Preparation*, US Patent N°3026210. 1962.
4. Harris, D.C., *Materials for Infrared Windows and Domes: Properties and Performance*. 1999: SPIE Optical Engineering Press, Bellingham.
5. Roy, D.W. and J.L. Hastert, *Polycrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel for high temperature windows*. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1983. **4**: p. 502-509.
6. Hing, P., *Fabrication of translucent magnesium aluminate spinel and its compatibility in sodium vapour*. Journal of Materials Science, 1976. **11**(10): p. 1919-1926.
7. *OPTIMATR ( A Computer Program to Calculate Optical Properties of Materials)*, ARSoftware, 8201 Corporate Drive, Suite 1110, Landover MD 20785.

# **Chapitre I**

---

## **Données bibliographiques**

---

<b>Chapitre I</b> .....	<b>11</b>
<i>I.1 Le spinelle magnésie-alumine</i> .....	13
I.1.1 La structure cristallographique .....	13
I.1.2 Le système MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14
I.1.3 Propriétés physico-chimiques.....	15
<i>I.2 Les défauts ponctuels</i> .....	16
I.2.1 Classification des défauts ponctuels.....	16
I.2.2 Représentation symbolique des défauts ponctuels .....	17
I.2.3 Défauts ponctuels du spinelle MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	17
I.2.3.1 Défauts intrinsèques .....	17
I.2.3.2 Défauts de composition.....	19
<i>I.3 Propriétés optiques</i> .....	20
I.3.1 Transmission à travers une fenêtre optique .....	20
I.3.1.1 Indice de réfraction .....	22
I.3.1.2 Appareillage.....	24
I.3.2 Phénomènes de diffusion.....	25
I.3.2.1 Conditions requises pour la transparence.....	27
<i>I.4 Le frittage</i> .....	27
I.4.1 Le frittage naturel .....	28
I.4.1.1 Force motrice du frittage .....	28
I.4.1.2 Suivi du frittage par dilatométrie .....	29
I.4.1.3 Les différents stades du frittage .....	30
• <b>Stade initial – Formation des ponts</b> .....	30
• <b>Stade intermédiaire et final du frittage – Elimination de la porosité</b> .....	30
I.4.1.4 Croissance granulaire .....	31
• <b>Grossissement dans les compacts poreux</b> .....	32
• <b>Grossissement dans les compacts denses</b> .....	33
• <b>Croissance anormale</b> .....	33
I.4.1.5 Trajectoire de frittage .....	34
I.4.1.6 Amélioration de la microstructure – pré-frittage .....	36
I.4.2 Les différents dopants, leurs effets sur le spinelle.....	36
I.4.3 Frittage SPS .....	39
I.4.3.1 Principe du frittage SPS.....	39
I.4.3.2 Description des mécanismes mis en jeu.....	40
I.4.3.3 Frittage SPS des céramiques transparentes .....	42

---

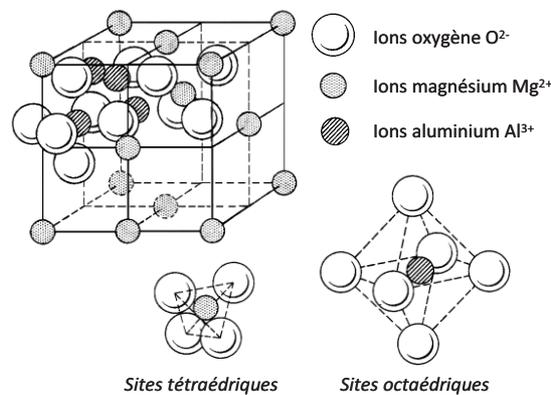
## I.1 Le spinelle magnésie-alumine

### I.1.1 La structure cristallographique

Les spinelles, de formule générale  $(A)(B)_2(O^{2-})_4$ , où A désigne un cation divalent et B un cation trivalent, tirent leur nom du minéral  $MgAl_2O_4$ . Il existe à ce jour une centaine de composés synthétiques ayant une structure spinelle, la plupart étant des oxydes, mais il y a d'autres familles de spinelles telles que les sulfures ou les séléniures.

Le composé qui nous intéresse dans cette étude est le spinelle alumine-magnésie  $MgAl_2O_4$  de groupe spatial  $Fd\bar{3}m$  [8]. Les ions oxygènes forment un empilement compact cubique à faces centrées. Un cristal de spinelle contenant n unités formulaires  $AB_2O_4$  comporte  $8n$  sites tétraédriques et  $4n$  sites octaédriques. Par conséquent, les ions  $A^{2+}$  (dans notre cas  $Mg^{2+}$ ) occupent un huitième des sites à coordination tétraédrique et les ions  $B^{3+}$  (dans notre cas  $Al^{3+}$ ) occupent la moitié des sites à coordination octaédrique.

Dans le spinelle naturel  $MgAl_2O_4$ , les rayons ioniques du magnésium (71 pm) et de l'aluminium (68 pm) sont proches, tandis que celui de l'oxygène est de 126 pm [9]. Le paramètre de maille est donc défini par l'empilement cubique à faces centrées des ions oxygènes,  $a_{MgAl_2O_4} = 0.80898$  nm [10].



**Figure I-1 : Représentation 3D de la structure spinelle. Les atomes d'oxygène forment la structure cubique à faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent les sites octaédriques et les atomes de magnésium occupent les sites tétraédriques.**

En réalité, il existe un degré d'inversion entre les deux sites cationiques qui dépend à la fois des conditions de synthèse, de température et de pression. C'est-à-dire que certains sites tétraédriques sont occupés par des ions  $Al^{3+}$  et certains sites octaédriques par des ions  $Mg^{2+}$ . Ce désordre est caractérisé par un paramètre d'inversion  $i$  correspondant à la proportion de

sites tétraédriques occupés par les cations  $Al^{3+}$ . En fait, trois catégories de spinelle peuvent être distinguées par leur degré d'inversion  $i$  :

- $i = 0$ , dans ce cas  $1/8$  des sites tétraédriques sont occupés par les ions  $Mg^{2+}$  et la moitié des sites octaédriques par les cations  $Al^{3+}$ . Ce composé peut être symbolisé par  $(Mg)[Al_2]O_4$ , les parenthèses font référence aux sites tétraédriques et les crochets aux sites octaédriques,
- $i = 1$ , on parle de spinelle inverse,  $1/4$  des sites octaédriques sont occupés par  $Mg^{2+}$  alors que les ions  $Al^{3+}$  occupent  $1/8$  des sites tétraédriques et  $1/4$  des sites octaédriques. Ce composé peut être symbolisé par  $(Al)[MgAl]O_4$ ,
- $0 < i < 1$ , ce composé est considéré comme mixte et s'écrit  $(Mg_{(1-i)}Al_i)[Mg_iAl_{(2-i)}]O_4$ .

### I.1.2 Le système MgO- $Al_2O_3$

Le spinelle  $MgAl_2O_4$  est le composé stœchiométrique d'une solution solide issue des deux oxydes  $MgO$  et  $Al_2O_3$ . Un excès de magnésie ou d'alumine entraîne une structure cristalline géométriquement incomplète, cela se traduit par un déficit en oxygène. Seul le spinelle stœchiométrique est donc stable dans les conditions normales de température et de pression. Comme le montre la Figure I-2, la température de fusion congruente du spinelle est située autour de  $2100^\circ C$  [11, 12].

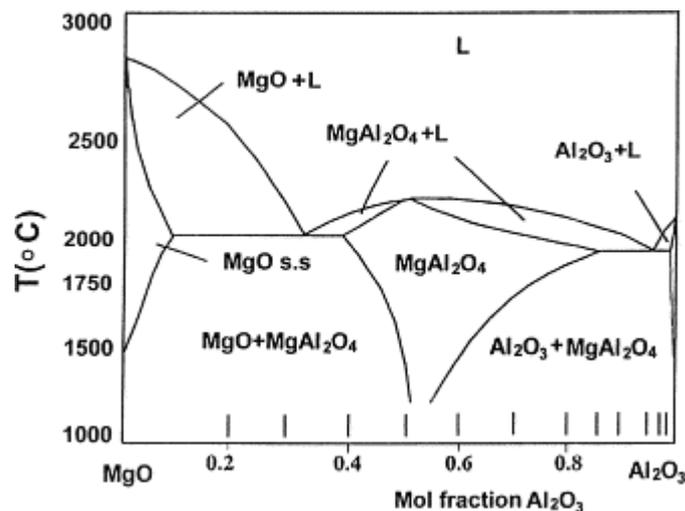


Figure I-2 : Diagramme de phase du système MgO- $Al_2O_3$  [11]

### I.1.3 Propriétés physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques du spinelle polycristallin dense ont été comparées à celles du saphir (monocristallin), de l'alumine dense à taille de grains sub-micronique, ainsi qu'à celles du fluorure de magnésium dense polycristallin, matériaux actuellement utilisés pour les applications militaires et joaillerie.

	Saphir monocristallin	Alumine polycristalline	Fluorure de magnésium polycristallin	Spinelle polycristallin
Température de fusion (K)	2300	2300	1528	2400
Densité	3.98	3.98	3.18	3.58
Module d'Young (GPa)	~ 400	~ 400	115	~ 275
Dureté Vickers $H_V10$ (GPa)	16-19	21-23	6-7	12-13
Flexion 4 points (MPa)	400-600	600-700	120-150	200-250
$K_{IC}$ (MPa $\sqrt{m}$ )	2.0-2.5	4.0-4.5	1.0-1.3	1.8-2.2
Coefficient de Poisson	0.18 (0°)	0.26	0.27	0.26
Coefficient de dilatation à 25°C ( $10^{-6} K^{-1}$ )	5.0 (0°)	6.7	11.0	5.6
Conductivité thermique (W/mK)	38.0 (0°) (25°C)	16.0 (25°C)	10.0 (25°C)	14.8 (100°C)

**Tableau I-1 : Caractéristiques physico-chimique du saphir monocristallin, de l'alumine polycristalline, du fluorure de magnésium polycristallin ainsi que du spinelle polycristallin [4, 13, 14]**

Si l'on regarde les propriétés mécaniques, en particulier la ténacité, le spinelle est donc un matériau aux propriétés intermédiaires, comprises entre celles du fluorure de magnésium et celles du saphir et de l'alumine polycristalline. L'alumine polycristalline à grains fins présente des propriétés mécaniques particulièrement élevées, l'inconvénient majeur de l'utilisation de ce matériau pour les applications visées réside en la difficulté à usiner les pièces. Le spinelle de magnésium présente une dureté suffisante pour les applications visées, ainsi qu'une meilleure usinabilité par rapport à l'alumine polycristalline.

## I.2 Les défauts ponctuels

Les défauts ponctuels ont souvent des effets significatifs sur les propriétés chimiques et physiques des solides. En effet, les couleurs de certaines pierres précieuses sont dues à des impuretés dans le cristal. Un des plus important aspect des défauts ponctuels est qu'ils permettent le déplacement d'atomes ou des ions dans la structure. L'étude de ces défauts constitue donc une donnée importante notamment pour l'interprétation du comportement au frittage.

### I.2.1 Classification des défauts ponctuels

Il existe deux types de défauts ponctuels :

- Les défauts intrinsèques (ou natifs) qui peuvent être :
  - électroniques : c'est-à-dire qu'un site du cristal présente une charge plus négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron) que les autres sites du même type.
  - atomiques neutres ou ionisés : il peut s'agir de lacunes s'il existe des sites vacants, ou des atomes du réseau en position interstitielle.
- Les défauts extrinsèques, c'est-à-dire la présence d'atomes étrangers au réseau, sous forme d'impuretés ou de dopants. Ils se placent alors soit en substitution d'un atome du réseau soit en position interstitielle.

Tous ces défauts sont représentés de manière schématique sur la Figure I-3.

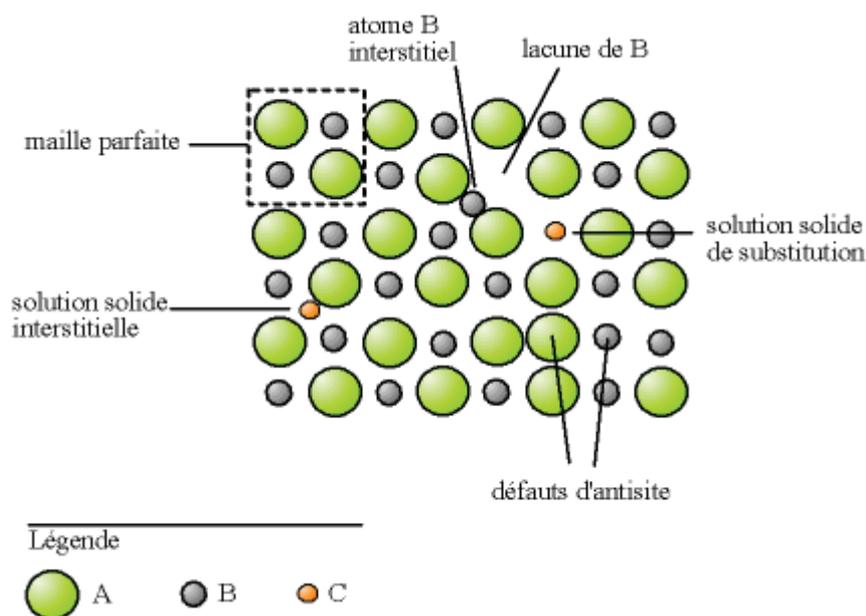


Figure I-3 : Représentation schématique des défauts ponctuels intrinsèques et extrinsèques dans un cristal

## I.2.2 Représentation symbolique des défauts ponctuels

Afin de décrire les défauts ponctuels et d'exprimer leur formation au moyen d'équations, le modèle de Kröger-Vink est classiquement utilisé [15].

Ce système de notation fournit trois types d'informations :

- l'atome (ou l'élément chimique concerné),
- le site du réseau concerné,
- la charge efficace (ou la charge réelle).

Il existe également une autre représentation utilisée par les Physiciens (celles des centres colorés) permettant de lier la présence de défauts ponctuels aux propriétés optiques du matériau considéré. Ces différentes nomenclatures sont proposées dans le Tableau I-2.

Nature du défaut ponctuel	Notation de Kröger-Vink	Centre coloré
Lacune d'oxygène	$V_O^{\circ\circ}$	$F^{2+}$
Lacune d'oxygène - ayant capté un électron - ayant capté deux électrons	$V_O^{\circ}$ $V_O^{\times}$	$F^+$ F
Lacune d'aluminium	$V_{Al}'''$	$V^{3-}$
Lacune d'aluminium - ayant capté un trou d'électron - ayant capté deux trous d'électron - ayant capté trois trous d'électron	$V_{Al}''$ $V_{Al}'$ $V_{Al}^{\times}$	$V^{2-}$ $V^-$ V
Ion oxygène en position interstitielle Ion aluminium en position interstitielle	$O_i''$ $Al_i^{\circ\circ\circ}$	

Tableau I-2 : Représentation symbolique des défauts ponctuels.

## I.2.3 Défauts ponctuels du spinelle $MgAl_2O_4$

### I.2.3.1 Défauts intrinsèques

Si on considère un spinelle stoechiométrique, trois types de défauts intrinsèques sont possibles :

- défauts d'inversion ou désordre cationique (atomes mal placés),
- défauts de Schottky : présence simultanée de lacunes anioniques et cationiques,

- défauts de Frenkel : atome quittant sa position initiale pour se mettre en position interstitielle.

- **Désordre cationique**

On a vu précédemment qu'il peut exister un degré d'inversion entre les deux sites cationiques. Dans ce cas, certains sites tétraédriques sont occupés par les ions  $Al^{3+}$  et certains sites octaédriques par les ions  $Mg^{2+}$ . En utilisant la notation de Kröger-Vink, ce désordre cationique peut-être décrit par l'équation suivante :



Afin de conserver une électroneutralité globale des charges, il est nécessaire que :



- **Défauts de Frenkel**

Lorsqu'un atome quitte sa position initiale pour se mettre en position interstitielle, on parle de défaut de Frenkel. Les équations décrivant les défauts de Frenkel s'écrivent :



- **Défauts de Schottky**

Ce type de défaut se caractérise par la présence simultanée de lacunes anioniques et cationiques. L'équation suivante décrit la réaction des défauts de Schottky :



Si en plus on considère que les défauts intrinsèques sont dus au désordre cationique, deux nouvelles combinaisons de défauts apparaissent :



Le Tableau I-3 regroupe les énergies calculées de formation des défauts [16]. Ces valeurs montrent que le désordre cationique est énergétiquement le plus favorable. Les énergies de formation des défauts de Schottky, des défauts de Frenkel mettant en jeu l'oxygène et le magnésium sont du même ordre de grandeur.

Type de défauts	Energie de formation des défauts (eV)
Désordre cationique	0.73
Mg Frenkel	5.46
Al Frenkel	6.93
O Frenkel	5.50
Schottky	5.32

Tableau I-3 : Energie de formation des défauts calculés.

### I.2.3.2 Défauts de composition

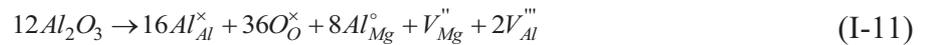
Les défauts de composition correspondent aux défauts dus à la non stoechiométrie du spinelle.

- **Excès d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Dans le cas d'une sur-stoechiométrie en alumine [17], les ions Al<sup>3+</sup> se placent au niveau des sites tétraédriques vacants et créent donc des défauts de substitution Al<sub>Mg</sub><sup>°</sup>. Ces défauts de substitutions sont donc compensés par la création de lacunes pour maintenir l'électroneutralité globale. Deux possibilités existent :



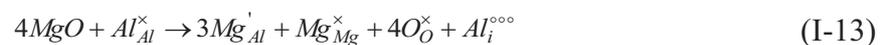
Par conséquent, la neutralité des charges est maintenue par les lacunes cationiques  $V_{Al}'''$  et  $V_{Mg}''$ . Si l'on considère que la distribution des lacunes cationiques se fait au hasard, l'équation des défauts mettant en jeu les deux lacunes cationiques s'écrit :



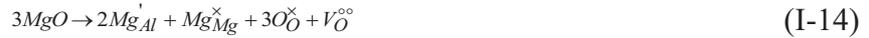
- **Excès MgO**

Contrairement à l'excès en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'excès en MgO [17] est limité par la solubilité de celui-ci dans le spinelle. Les équations suivantes tiennent compte à la fois de la compensation de charge due aux défauts de Frenkel cationiques et aux lacunes anioniques (défauts de Schottky).

Dans le cas où les défauts de Frenkel prédominent, les équations des défauts s'écrivent :



Dans le cas où les défauts de Schottky sont énergiquement plus favorables, l'équation des défauts s'écrit :



### I.3 Propriétés optiques

#### I.3.1 Transmission à travers une fenêtre optique

Une fenêtre de transmission peut-être définie comme étant une lame à faces parallèles et polies (qualité miroir), laissant passer un rayonnement électromagnétique dans certaines plages de longueur d'onde. Lors de la traversée de la fenêtre par le rayonnement électromagnétique celui-ci peut-être en partie réfléchi ( $R_1$  et  $R_2$ ) et transmis ( $P_1$ ,  $P_2$  et  $P$ ) comme le montre la Figure I-4.

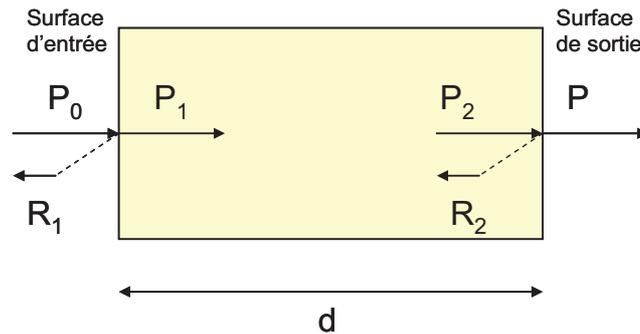


Figure I-4 : Traversée d'une fenêtre optique. Avec  $P_0$  la puissance lumineuse incidente et  $P$  la puissance lumineuse sortante après la traversée de l'échantillon.

En prenant l'indice de réfraction de l'air comme étant égal à 1, la réflexion sous incidence normale sur une surface est donnée par la relation suivante :

$$R_s = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad (I-15)$$

Avec  $n$  et  $k$  respectivement la partie imaginaire et complexe de l'indice de réfraction  $N$  du matériau.

$$N = n - ik \quad (I-16)$$

La partie imaginaire de l'indice de réfraction  $k$  est également appelée coefficient d'extinction et est reliée au coefficient d'absorption intrinsèque du matériau :

$$\gamma = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (I-17)$$

avec :

- $\gamma$  : coefficient d'absorption intrinsèque en  $\text{cm}^{-1}$  pour une épaisseur de fenêtre en cm,
- $\lambda$  : la longueur d'onde.

Lorsque  $k$  tend vers 0, ce qui est le cas dans les plages de transparence, l'équation (I-15) devient :

$$R_s = \frac{(1-n)^2}{(1+n)^2} \quad (\text{I-18})$$

La réflexion totale, incluant la réflexion à l'entrée et à la sortie de la fenêtre ainsi que les contributions de multiples réflexions internes, s'écrit :

$$R_t = \frac{2R_s}{1+R_s} \quad (\text{I-19})$$

Les performances optiques sont généralement décrites par la transmittance en ligne, soit la fraction de lumière incidente transmise à travers la fenêtre ( $P/P_0$ ). En tenant compte dans un premier temps uniquement des pertes dues à la réflexion sous incidence normale, la transmittance en ligne s'écrit :

$$IT = 1 - R_t = \frac{2n}{n^2+1} \quad (\text{I-20})$$

Si on tient compte maintenant également de l'atténuation de la lumière lors de la traversée d'une fenêtre optique d'épaisseur  $d$ , l'équation (I-20) se transforme de la manière suivante:

$$IT = (1 - R_t) e^{-\gamma d} = \frac{2n}{n^2+1} e^{-\gamma d} \quad (\text{I-21})$$

Connaissant l'indice de réfraction d'un matériau en fonction de la longueur d'onde, la transmittance en ligne théorique peut donc être calculée à partir de l'équation précédente. La Figure I-5 représente les spectres de transmittance en ligne théoriques calculés à l'aide du logiciel Optimatr [7] pour différents matériaux.

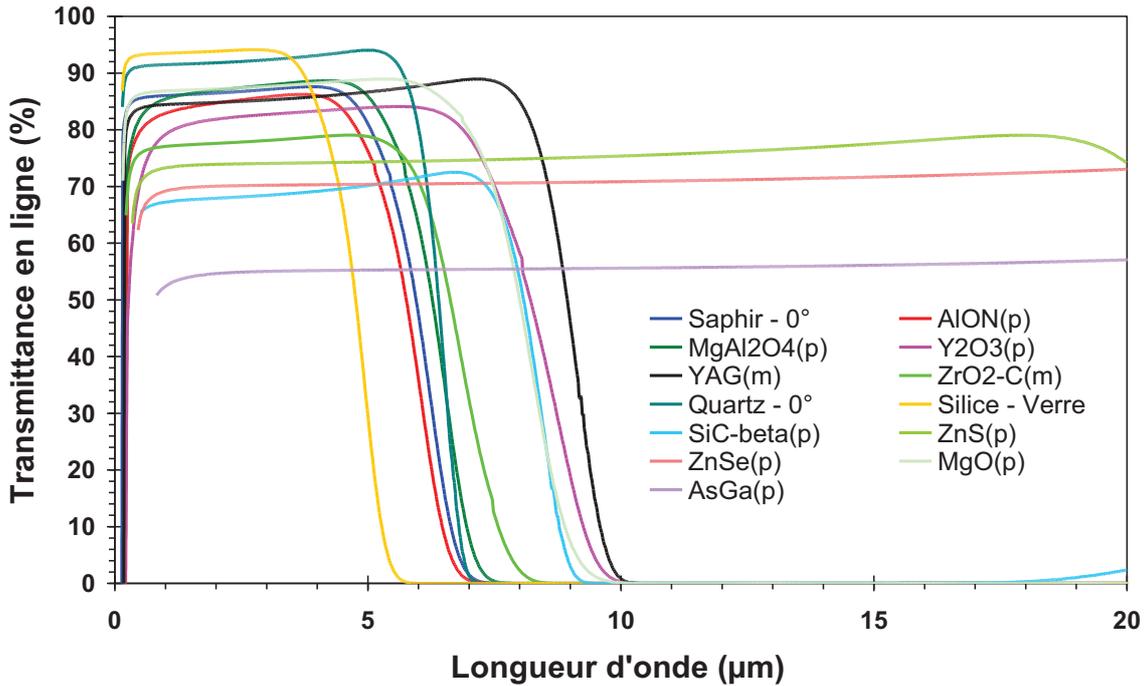


Figure I-5 : Transmittance en ligne calculées à l'aide du logiciel Optimatr pour différents matériaux – Fenêtres d'épaisseur 1mm

Les spectres présentent une absorption dans la zone UV ainsi que dans l'infrarouge plus ou moins lointain selon le matériau. Dans l'ultraviolet, si l'énergie du photon incident correspond à celle de l'un des états excités de l'atome, ce dernier absorbe la lumière par un saut quantique plus élevé. On a donc une absorption par transition électronique. Du côté infrarouge du spectre, les radiations ne présentent pas assez d'énergie pour induire des transitions électroniques vers l'un des états excités comme c'est le cas pour les radiations UV. La diminution de la transmittance est associée cette fois-ci à l'état vibrationnel (et rotationnel) des molécules (phonons) [18].

### I.3.1.1 Indice de réfraction

- Maximum théorique

A partir de l'indice de réfraction et de l'équation (I-20), la transmittance théorique d'une surface plane sans absorption ni pertes diffuses peut être donc calculée. Un matériau à faible indice de réfraction aura donc une transmittance élevée et inversement. Les fluorures ( $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ) possèdent les indices de réfraction les plus faibles suivis de près par les oxydes (cf. Tableau I-4). Les matériaux avec des atomes lourds possèdent les indices de réfraction les plus élevés.

Dans le cas des matériaux biréfringents, la lumière se propage de manière anisotrope. L'indice de réfraction n'est pas unique et dépend des directions de propagation et de polarisation du rayon lumineux. Les matériaux biréfringents ont donc deux indices de réfraction différents appelés :

- indice ordinaire  $n_o$ ,
- indice extraordinaire  $n_e$ .

Pour éviter la dispersion du rayonnement lumineux, il est donc préférable d'utiliser des matériaux à structure cristalline cubique (optiquement isotropes). Cependant ce phénomène peut être négligé dans le cas d'un matériau non cubique, lorsque la taille des grains est plus petite ( $< 1/20$ ) que la longueur d'onde du rayon lumineux [4].

Matériau	Indice de réfraction T = 300 K		Transmittance théorique à 0.5 $\mu\text{m}^1$ (%)	Transmittance théorique à 4 $\mu\text{m}$ (%)
	$\lambda = 0.5\mu\text{m}$	$\lambda = 4\mu\text{m}$		
<b>MgF<sub>2</sub> (monocristal)</b>	1.380 ( $n_o$ ) 1.392 ( $n_e$ )	1.349 ( $n_o$ ) 1.359 ( $n_e$ )	95.0	95.7
<b>LiF</b>	1.394	1.349	94.7	95.7
<b>CaF<sub>2</sub></b>	1.436	1.410	93.8	94.4
<b>Verre</b>	1.678	1.607	88.0	89.7
<b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (polycristallin)</b>	1.723	1.635	86.8	89.0
<b>MgO (monocristal)</b>	1.745	1.668	86.3	88.2
<b>Saphir</b>	1.774 ( $n_o$ ) 1.766 ( $n_e$ )	1.677 ( $n_o$ ) 1.667 ( $n_e$ )	85.6	88.0
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (monocristal)</b>	1.947	1.847	81.3	83.7

Tableau I-4 : Indices de réfraction et transmittance théorique pour différents matériaux [13]

La transmission est donc limitée par une valeur théorique maximale. Il est important de noter que cette valeur théorique considère la réflexion sur des surfaces considérées comme parfaites. En réalité la réflexion réelle est affectée par la rugosité de surface (tels que les défauts de polissage), induisant une diminution pouvant être sensible de la transmittance en ligne.

<sup>1</sup> Les valeurs de transmittance théorique ont été calculées à l'aide de l'équation (I-20).

- **Variations d'indice**

La relation entre la partie réelle de l'indice de réfraction  $n$  du matériau ( $k$  est supposé  $\approx 0$ ) et la longueur d'onde  $\lambda$  du rayon lumineux est décrite de manière empirique par la loi de Fresnel[19] :

$$n(\lambda)^2 = A_0 + A_1 \lambda^2 + A_2 \lambda^{-2} + A_3 \lambda^{-4} + A_4 \lambda^{-6} + A_5 \lambda^{-8} + \dots \quad (\text{I-22})$$

avec :

- $\lambda$  la longueur d'onde en  $\mu\text{m}$
- $A_0$  à  $A_5$  des constantes

La Figure I-6 représente l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, ainsi que la transmission théorique associée calculée à l'aide de l'équation (I-20), dans le cas du spinelle polycristallin. L'indice de réfraction du spinelle est déterminé à l'aide du logiciel Optimatr [7]. On peut noter que l'indice de réfraction augmente aux courtes longueurs d'onde, ce qui diminue le maximum théorique  $T_{\text{th}}$  de transmission. Cet effet reste néanmoins négligeable comparé aux conséquences de l'absorption du rayonnement UV par le matériau (absorption par transition électronique).

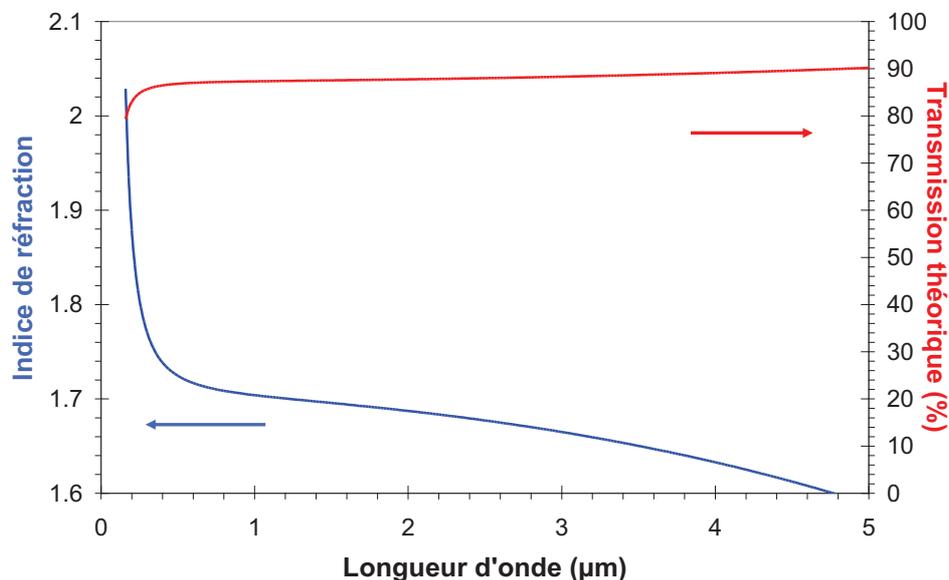


Figure I-6 : Variations d'indice de réfraction et transmission théorique associée

### I.3.1.2 Appareillage

Dans la littérature, une distinction est faite entre la transmittance en ligne (IT) et la transmittance en ligne réelle (RIT) [18]. Cette dernière est mesurée à l'aide d'un

spectrophotomètre équipé d'une ouverture réduite. En effet la lumière diffusée avec un angle supérieur à  $0.5^\circ$  n'est pas détectée. Cette mesure est considérée par certains auteurs comme l'unique paramètre permettant de quantifier la transparence d'un matériau [18, 19].

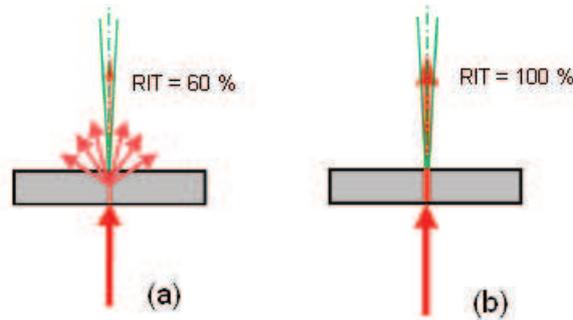


Figure I-7 : Mesure de la transmittance en ligne réelle sur un matériau présentant de la transmittance diffuse [19]

Une distinction est donc faite entre :

- la transmittance en ligne, « In ligne Transmittance » (IT), mesurée avec un spectrophotomètre commercial,
- la transmittance en ligne réelle, « Real In ligne Transmittance » (RIT), mesurée avec un spectrophotomètre à ouverture réduite,
- la transmittance diffuse mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre équipé d'une sphère d'intégration (Figure I-8 (a)).

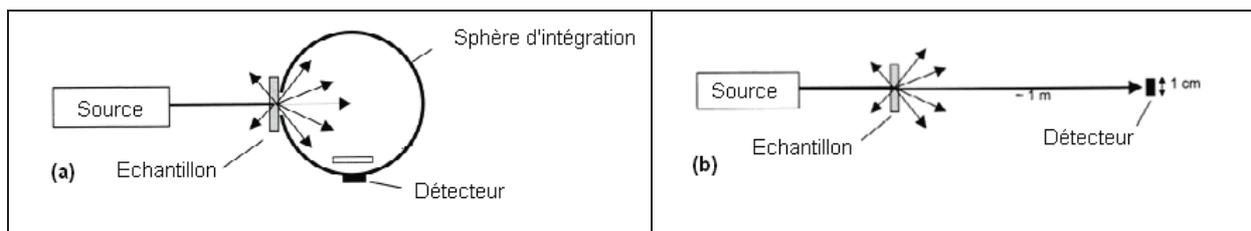


Figure I-8 : Spectrophotomètres (a) mesure de la transmittance diffuse à l'aide d'une sphère d'intégration (b) mesure de la transmittance en ligne [20]

### I.3.2 Phénomènes de diffusion

Lors de la traversée d'une fenêtre, le rayonnement électromagnétique peut-être également « dévié » par certains événements (joints de grains, porosité, seconde phase ...), c'est-à-dire à chaque fois qu'il y aura un changement local de l'indice de réfraction dans le matériau (cf. Figure I-9). On distingue donc des causes intrinsèques (indice de réfraction différent de part et d'autre d'un joint de grain dans le cas des matériaux à symétrie cristalline non cubique,

absorption intrinsèque du matériau) et des causes extrinsèques telles que la présence d'une seconde phase, la porosité résiduelle, la rugosité de surface.

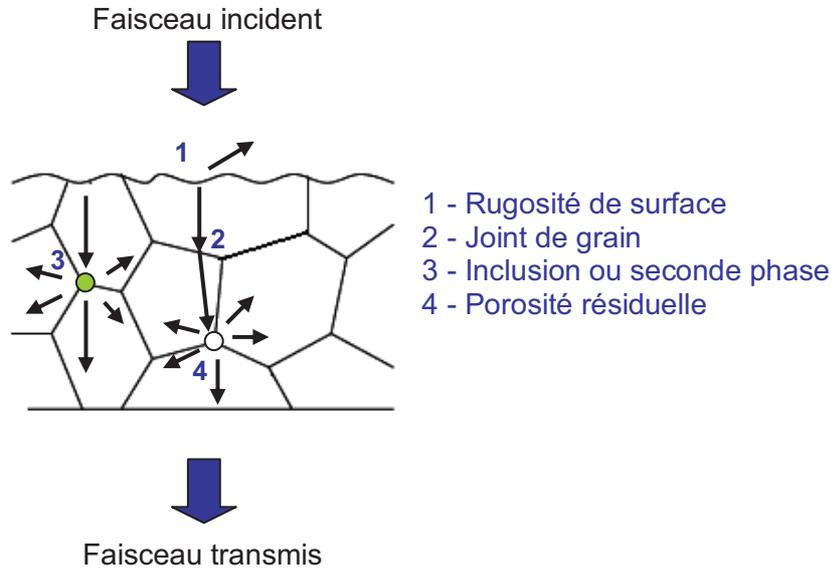


Figure I-9 : Principales sources de diffusion au sein d'une fenêtre polycristalline

Bernard-Granger et al. [21] ont proposé une nouvelle équation, dérivée de celle proposée par Apetz et al.[18], qui décrit la transmittance en ligne en tenant compte à la fois des facteurs intrinsèques et extrinsèques et ce quelle que soit la structure cristalline du matériau.

$$IT = \left( \frac{2n_e}{1+n_e^2} \right) e^{-\left( \frac{3\pi^2 G}{2\lambda^2} \Delta n^2 + \frac{6pC_{sca\ pore}}{\pi\delta^3} + \frac{6\langle ppm \rangle_{dopant} \rho_{matériau} C_{sca\ dopant}}{\pi\zeta^3 \rho_{dopant}} \right) d} - \left\{ 1 - \left[ 1 - \frac{\Delta n^2}{(n_0 + n_e)^2} \right]^{\frac{d}{G} + 1} \right\} \quad (I-23)$$

avec :

- G la taille de grain,
- $n_0$  et  $n_e$  sont respectivement les indices de réfraction ordinaires et extraordinaires dans le cas d'un matériau biréfringent,
- $\lambda$  la longueur d'onde dans l'air du rayonnement incident,
- p la porosité résiduelle,
- $C_{sca\ pore}$  la section transverse de diffusion relative aux pores résiduels,
- $\delta$  le diamètre moyen des pores,
- $\langle ppm \rangle_{dopant}$  la concentration pondérale en dopant oxyde éventuellement introduite se ségrant sous la forme de précipités sphériques,
- $\rho$  la masse volumique théorique du matériau,

- $\xi$  le diamètre moyen des précipités de dopant ségrégués supposés sphériques,
- $C_{sca\ dopant}$  est la section transverse de diffusion relative aux dopants ségrégués,
- $\rho_{dopant}$  la masse volumique théorique du dopant,
- $d$  est l'épaisseur de la fenêtre.

Lorsqu'on observe cette formule, on peut remarquer que la contribution des grains disparaît dans le cas des matériaux isotropes. La taille de grains n'a donc aucune influence sur les propriétés optiques dans le cas des matériaux cubiques. Il est important de noter également que l'épaisseur de la fenêtre optique joue un rôle important. La comparaison des propriétés optiques entre différents matériaux doit donc se faire à iso-épaisseur.

### **I.3.2.1 Conditions requises pour la transparence**

Les conditions permettant d'atteindre la microstructure idéale peuvent donc se résumer de la manière suivante :

- surfaces planes et polies avec une qualité miroir,
- matériau totalement dense,
- absence d'impureté ou de seconde phase,
- joints de grains propres : pas de film vitreux ou de ségrégation de dopant si ceux-ci n'entrent pas en substitution dans le réseau,
- taille de grains submicronique en vue d'améliorer les propriétés mécaniques dans le cas du spinelle.

## **I.4 Le frittage**

Comme nous avons pu le voir précédemment, la réalisation de céramiques transparentes performantes implique certaines contraintes du point de vue microstructural : l'absence de porosité et une microstructure à grains fins. Une compréhension des mécanismes mis en jeu et une maîtrise parfaite de l'étape de frittage est donc nécessaire. D'un point de vue technique, il existe plusieurs procédés de frittage :

- le frittage « naturel » : correspondant à un frittage sous air sans qu'aucune contrainte externe ne soit appliquée,

- le pressage à chaud ou frittage sous charge : cette technique correspond à un pressage uniaxial à chaud,
- le pressage isostatique à chaud, appelé simplement « HIP » (Hot Isostatic Pressing) dans le reste du manuscrit : des pressions de gaz importantes pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de MPa sont appliquées à chaud dans une matrice, sur un matériau pulvérulent (encapsulation) ou sur un matériau préfritté,
- le frittage flash ou frittage « SPS » (Spark Plasma Sintering): comme pour le frittage à chaud le matériau est pressé dans une matrice de manière uniaxiale, seul le mode de chauffage diffère (chauffage par courant continu pulsé supposé être envoyé dans le lit de poudre).

Au cours de cette étude, deux voies de frittage ont été comparées afin de déterminer la technique la plus appropriée pour la fabrication de céramiques transparentes : le frittage naturel (suivi d'un « HIP ») et le frittage SPS. Cette partie présente donc une étude bibliographique relative à ces deux techniques.

### **I.4.1 Le frittage naturel**

On peut distinguer deux types de frittage :

- le frittage en phase solide : tous les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage,
- le frittage en phase liquide : un liquide visqueux se forme au cours du frittage remplissant ainsi les espaces poreux du corps cru initial.

Cette étude bibliographique sur le frittage naturel aborde uniquement le frittage en phase solide (type de frittage supposé dans cette étude) et rappelle brièvement les principaux mécanismes de frittage existants.

#### **I.4.1.1 Force motrice du frittage**

Le frittage conduit, au moyen de phénomènes de diffusion, à la consolidation et à la densification d'une poudre mise en forme sous l'effet de la température. Au cours de ce processus, le transport de matière est provoqué par une force motrice : la réduction d'énergie libre du système. Deux possibilités sont envisageables pour diminuer l'énergie libre :

- les grains peuvent se souder. Le système tend à diminuer les interfaces solide-gaz au profit des joints de grains.
- les grains peuvent grossir, leur nombre diminuant.

La compétition entre ces deux mécanismes (densification et croissance granulaire) sera constamment présente lors du frittage du matériau. La croissance granulaire seule ne permet pas d'atteindre la densité théorique du matériau car la vitesse de densification chute très vite quand la taille des grains augmente. Pour obtenir une céramique à grains fins, il faut donc privilégier la densification et repousser la croissance granulaire vers le stade ultime du frittage.

#### I.4.1.2 Suivi du frittage par dilatométrie

L'analyse dilatométrique permet d'enregistrer l'évolution du retrait d'un échantillon crû lorsqu'on augmente progressivement la température. On peut distinguer différentes phases (cf. Figure I-10) :

- (1) Stade initial du frittage : l'échantillon augmente de volume sous l'effet de la dilatation thermique. Des ponts de raccordement se forment entre les particules initiales.
- (2) Stade intermédiaire : un retrait important de l'échantillon a lieu correspondant à la densification du matériau. La porosité ouverte forme un réseau interconnecté.
- (3) Stade final du frittage : la densification se poursuit, mais la porosité intra ou inter granulaire est maintenant fermée.

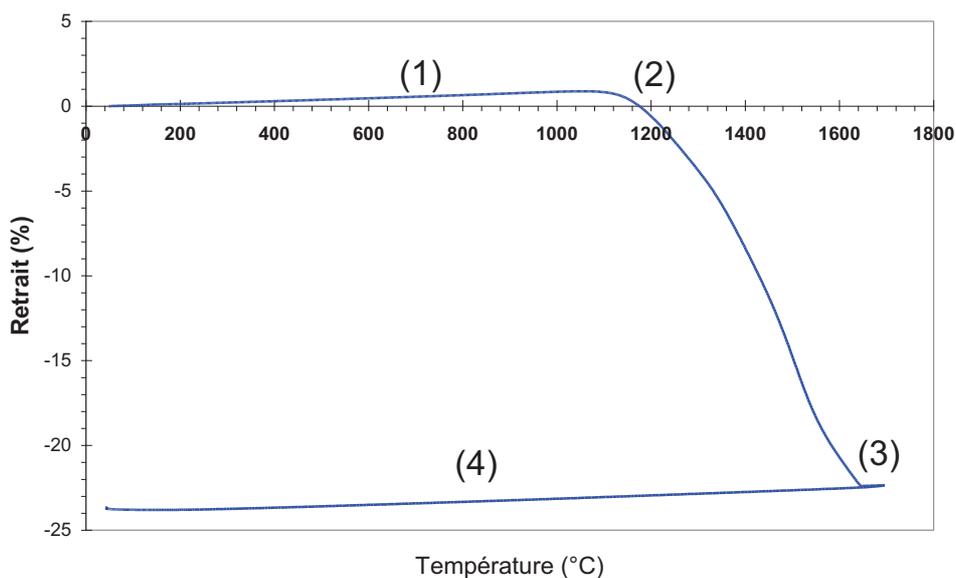


Figure I-10 : Analyse dilatométrique d'un échantillon coulé de spinelle – retrait linéaire en fonction de la température

La courbe « retour » à température ambiante, zone (4), permet d'estimer le coefficient de dilatation du matériau dense.

### I.4.1.3 Les différents stades du frittage

- *Stade initial – Formation des ponts*

Ce stade correspond à la formation de ponts entre les particules. La formation de ces ponts peut être schématisée par le modèle des sphères tangentes comme le montre la Figure I-11. Il existe entre les différentes parties de ce modèle, des gradients de potentiel chimique correspondant à des gradients de contrainte dus aux effets de courbure [22]. Sous l'action de ces gradients, la matière aura tendance à converger vers la surface du pont, soit depuis le joint de grain, soit depuis la surface des grains. Comme le montre la Figure I-11, pour une même source de matière, différents chemins de diffusion pourront être empruntés.

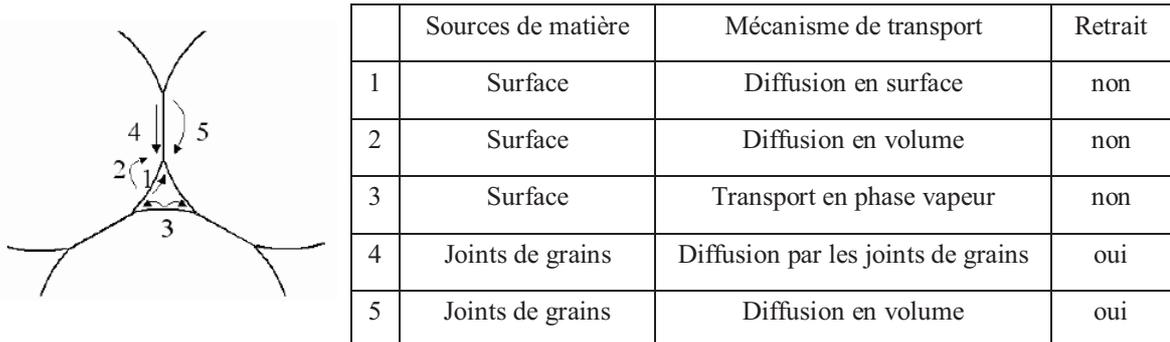


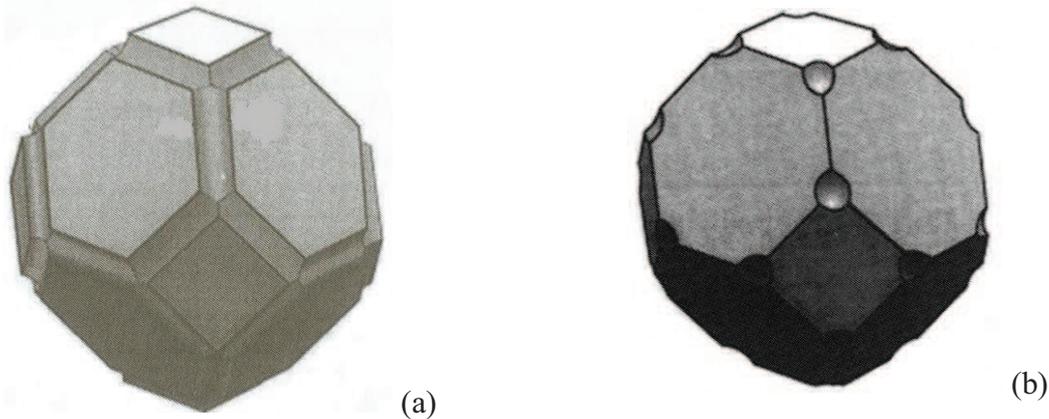
Figure I-11 : Sources de matière et chemins de diffusion possibles au cours du frittage en phase solide.

Suivant la source de matière (joints de grains ou surface des grains par exemple), le processus de frittage induit ou non une densification du matériau. En effet, lorsque la matière vient de la surface des grains, le matériau se consolide (formation des joints de grains), sans changer de dimension (les centres des grains restent immobiles). On parle de coalescence à densité constante. Par contre si la matière vient du centre des joints de grains, c'est-à-dire que les centres se rapprochent : il y a donc consolidation et retrait (on passe donc d'un modèle à sphères tangentes à un modèle à sphères sécantes).

- *Stade intermédiaire et final du frittage – Elimination de la porosité*

Une fois les ponts formés entre les particules, la porosité forme un réseau interconnecté le long des grains. Au fur et à mesure du frittage, les pores deviennent isolés. Le modèle à deux grains utilisé jusqu'à présent pour la représentation du stade initial du frittage n'est plus

applicable. Coble [23] propose de décrire l'empilement intergranulaire à l'aide de cuboactaèdres de Kelvin. Les pores ouverts sont assimilés à des cylindres situés sur les arêtes du cuboactaèdre (cf. Figure I-12 (a)). Et les pores isolés sont représentés à l'aide de sphères centrées sur les sommets du cuboactaèdre d'origine (cf Figure I-12 (b)).



**Figure I-12 : Cuboactaèdre de Kelvin (a) avec de la porosité interconnectée dans le cas du stade intermédiaire du frittage (b) avec des pores isolés dans le cas du stade final [24]**

Au cours du stade intermédiaire, la densification intervient par réduction de la section des canaux poreux. La porosité reste continue et ouverte jusqu'à ce que les pores deviennent isolés. La fermeture de la porosité met fin au stade intermédiaire du frittage, et la densité relative du matériau est généralement située autour de 90-95 %.

L'élimination de cette porosité ouverte peut être décrite à l'aide de deux processus élémentaires :

- la diffusion aux joints de grains : la matière provient du centre du joint de grain et diffuse vers les arêtes.
- la diffusion en volume : la matière provient des joints des grains et diffuse vers la surface des pores.

Au cours du dernier stade du frittage, les pores isolés continuent à rétrécir. Les processus de densification mis en jeu sont identiques à ceux du stade intermédiaire.

#### **I.4.1.4 Croissance granulaire**

La taille moyenne des grains dans un matériau polycristallin augmente avec la température et avec la durée du traitement thermique. Cette croissance granulaire devient donc plus effective lors des derniers stades du frittage.

- **Grossissement dans les compacts poreux**

Au cours de la croissance granulaire d'un compact poreux, les pores, le plus souvent situés au niveau des joints de grains, exercent une force de freinage sur les joints de grains diminuant ainsi leur vitesse de déplacement. Dans le cas où les pores et les joints se déplacent à la même vitesse, ils restent alors attachés (voir Figure I-13 (a)). Par contre si la vitesse des joints de grains est supérieure à celles des pores, il y a alors séparation (voir Figure I-13 (b)).

Pour un déplacement simultané des pores et des joints, la vitesse de déplacement du joint de grain est donnée par l'expression suivante [25] :

$$v_b = \frac{M_b}{1 + N \left( \frac{M_b}{M_p} \right)} F_b \quad (\text{I-24})$$

avec :

- $v_b$ , la vitesse de déplacement du joint,
- $M_b$ , la mobilité du joint,
- $M_p$ , la mobilité d'un pore,
- $N$ , le nombre de pores par unité d'aire de joint de grain,
- $F_b$ , force exercée par un pore sur un joint en mouvement.

Deux cas de figure extrêmes peuvent être envisagés [24, 26] :

- $NM_b \gg M_p$ , ce cas s'applique pour un système constitué de beaucoup de pores avec une faible mobilité. Dans ce cas, on parle d'une croissance contrôlée par les pores.
- $NM_b \ll M_p$ , cette inégalité s'applique lorsque le système est composé d'un faible nombre de pores mais avec une grande mobilité. La migration des joints de grains est alors contrôlée par leur mobilité intrinsèque, on parle alors de contrôle cinétique par les joints de grains.

La séparation entre joints de grain et pores a lieu lorsque la vitesse de déplacement des joints est supérieure à celle des pores. Le passage des pores résiduels en position intragranulaire est néfaste sur plusieurs points de vue [22] :

- le coefficient de diffusion en volume étant plus faible que le coefficient de diffusion le long des joints de grains, l'élimination de la porosité résiduelle devient plus difficile,

- la séparation des pores et des joints de grains implique une augmentation de la vitesse de déplacement de ces derniers. Ce qui peut favoriser la croissance anormale.

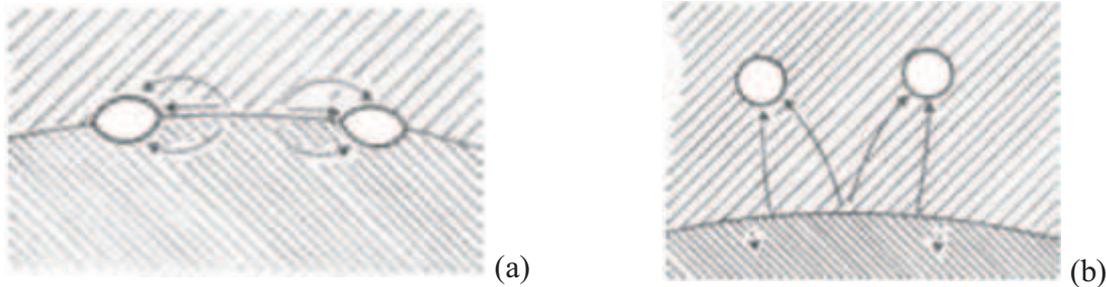


Figure I-13 : (a) Elimination des pores liés aux joints de grains ; (b) élimination des pores séparés des joints de grains [22].

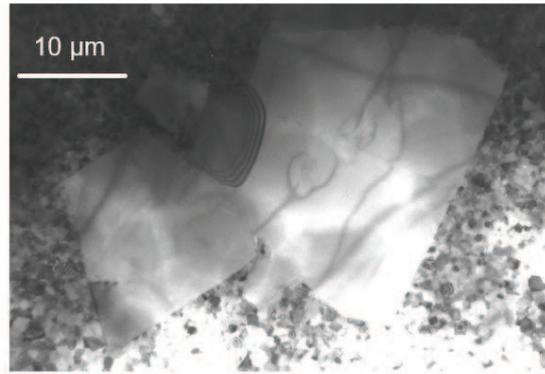
- **Grossissement dans les compacts denses**

La croissance granulaire dans les matériaux denses est contrôlée uniquement par la vitesse de déplacement des joints de grains. Les grains disposant d'un nombre de côtés inférieur à six disparaissent au profit des plus gros grains. Cependant la présence d'impuretés (en solution solide ou sous forme de précipités) peut exercer une force de freinage sur la vitesse de déplacement des joints de grains.

- **Croissance anormale**

D'un point de vue phénoménologique, on peut distinguer deux types de croissance granulaire : la croissance dite normale et la croissance exagérée (ou anormale). Une croissance granulaire est considérée comme anormale lorsque de gros grains sont parsemés dans une matrice à grains plus fins. Dans le cas d'une croissance normale, les joints de grains peuvent se déplacer librement et donc la distribution en taille de grains reste uniforme. Au contraire, une distribution en taille de grains élargie et en particulier bimodale peut être caractéristique d'une croissance granulaire anormale [25]. On considère que la croissance anormale est effective lorsque le diamètre des gros grains est supérieur à  $2d_{50}$  [22].

La Figure I-14 montre un exemple de microstructure dans le cas d'une croissance anormale. Des grains de plusieurs dizaines de microns sont dispersés dans une matrice constituée de grains plus fins.



**Figure I-14 : Micrographie MET d'un spinelle polycristallin - Présence de gros grains dont la taille est supérieure à 10 µm dans une matrice constituée de grains plus fins[27]**

Les causes d'une croissance granulaire anormale sont multiples :

- la présence d'une seconde phase ou impuretés en grande concentration [28],
- une énergie interfaciale fortement anisotrope (interface solide/ liquide, joints de grains, film liquide intergranulaire) [29, 30],
- un déséquilibre chimique [31].

#### **I.4.1.5 Trajectoire de frittage**

Le tracé de la trajectoire de frittage permet de suivre l'évolution d'un compact mis en forme en faisant varier une variable microstructurale en fonction d'une autre. Ces cartes de frittage permettent à partir d'observations microstructurales de mettre en évidence certains phénomènes comme par exemple la séparation des pores et des joints. Dans la littérature, on trouve différents tracés de la trajectoire de frittage, entre autres :

(i) **Taille de pore en fonction de la taille de grains :**

Brook [26] a étudié la séparation des pores et des joints de grains à partir du tracé de la taille des pores en fonction de la taille de grains dans le cas où les pores se déplacent par diffusion superficielle (cf. Figure I-15).

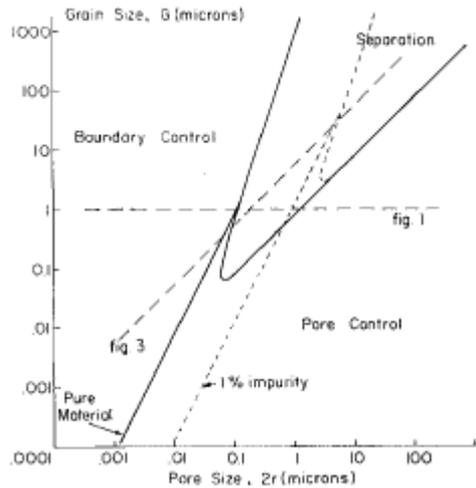


Figure I-15 : Etude de la séparation des joints de grains et des pores à partir du tracé de la taille de grains en fonction de la taille des pores[26].

(ii) Taille de grains en fonction de la densité :

Différents auteurs [21, 32] montrent par le tracé de la taille de grains en fonction de la densité, que la croissance granulaire peuvent être diminuée par l'ajout de dopants (cf. Figure I-16).

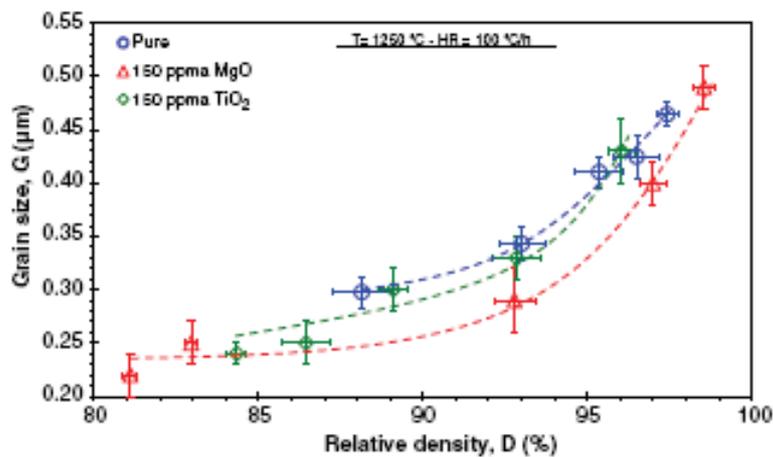


Figure I-16 : Influence de l'ajout de dopants  $\text{TiO}_2$  et  $\text{MgO}$  sur la carte de frittage d'une alumine fine [21]

Bernard-Granger et al. [33] montrent également qu'il est possible d'émettre des hypothèses concernant les mécanismes de frittage mis en jeu au cours du frittage en phase solide à partir des données expérimentales issues de la carte de frittage (taille de grains / densité). En effet, Bernard-Granger et al. ont développé de nouvelles équations mathématiques reliant la taille de grains et la densité relative dans le cas du frittage en phase solide de poudres céramiques. Ces différentes équations (voir Tableau I-5) peuvent être simulées jusqu'à déterminer l'équation permettant d'obtenir le meilleur coefficient de régression. Pour chaque équation un coefficient

de régression est tiré et des hypothèses concernant les mécanismes mis en jeu au cours de frittage peuvent être émises.

		Densification contrôlée par la diffusion aux joints de grains	Densification contrôlée par la diffusion en volume
Croissance granulaire contrôlée par	les joints de grains	$\frac{1}{G^2} = -K_1 D + K_2$	$\frac{1}{G} = K_3(1-D)^{2/3} + K_4$
	diffusion à la surface des pores	$G^2 = K_5(1-D)^{-1/3} + K_6$	$G^3 = K_7(1-D)^{2/3} + K_8$
	les pores – diffusion volumique	$G = -K_9 \ln(1-D) + K_{10}$	$G^2 = K_{11}(1-D)^{-1/3} + K_{12}$
	les pores – transport en phase gazeuse - évaporation/ condensation	$\ln G = -K_{13}(1-D)^{1/3} + K_{14}$	$G = -K_{15} \ln(1-D) + K_{16}$
	les pores – transport en phase gazeuse - diffusion gazeuse	$G = -K_{17} \ln(1-D) + K_{18}$	$G^2 = K_{19}(1-D)^{-1/3} + K_{20}$

Tableau I-5 : Equations mathématiques reliant la taille de grains et la densité en fonction des mécanismes mis en jeu au cours du frittage

#### 1.4.1.6 Amélioration de la microstructure – pré-frittage

Yang et al. [34] montrent que la croissance anormale d'un matériau peut être supprimée via un pré-traitement thermique des échantillons dans le cas du frittage en phase liquide de cermets WC-Co. Cette étape de pré-frittage améliore la densification avant le frittage en phase liquide, réduisant ainsi le temps de frittage nécessaire pour arriver à densification totale (de 1 heure à 30 minutes pour une température de 1400°C) et retardant l'apparition de la croissance anormale.

Cette technique est également utilisée afin de supprimer la densification locale. Kim et al. [35] ont montré qu'un pré-traitement thermique avant frittage, pendant 50 heures à une température inférieure à celle du début de la densification, avait pour effet d'homogénéiser la microstructure et donc d'améliorer les propriétés optiques d'une alumine polycristalline. Cette étape de pré-frittage permet d'éliminer les particules les plus fines qui peuvent induire de la densification locale.

#### 1.4.2 Les différents dopants, leurs effets sur le spinelle

Le dopage consiste à introduire de manière volontaire et contrôlée des atomes étrangers au réseau mère. Les dopants sont donc considérés comme des défauts ponctuels extrinsèques.

L'ajout de dopants est largement utilisé pour modifier le comportement au frittage [36]. Dans un matériau polycristallin, l'élément dopant peut être distribué de trois manières différentes :

- en solution solide dans le matériau, c'est-à-dire que l'élément dopant se retrouve inséré dans le réseau cristallin. Il peut occuper alors les sites normaux, c'est-à-dire en substitution par rapport aux autres sites du réseau, ou bien les sites interstitiels,
- ségrégué aux joints de grains lorsque la quantité de dopant est supérieure à la limite de solubilité en volume,
- en tant que précipité d'une seconde phase.

Les deux premières voies seront privilégiées pour la réalisation de matériaux transparents, afin de minimiser les sources de diffusion lors de la traversée de l'échantillon par le rayonnement lumineux.

Les dopants les plus étudiés du spinelle sont les terres rares ainsi que les composés type fluorure :  $\text{AlF}_3$  et plus particulièrement  $\text{LiF}$ . D'autres dopants tels que  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{AlCl}_3$  [37] sont également utilisés pour accélérer la formation de spinelle.

- **Dopage au  $\text{LiF}$**

Le fluorure de lithium constitue le dopant le plus étudié du spinelle [38-42]. Le fluorure de lithium possède une température de fusion autour de  $850^\circ\text{C}$  et se décompose à partir de  $1050^\circ\text{C}$ . Pour une mise en forme par pressage à chaud des cycles en deux temps sont donc réalisés : un premier palier à  $950^\circ\text{C}$  pour former une phase liquide et un second palier à plus haute température vers  $1200^\circ\text{C}$  pour permettre au dopant de se vaporiser avant la consolidation finale du matériau [39].

Villalobos et al. [39] montrent que pour des matériaux mis en forme par pressage à chaud, une augmentation de la quantité de dopant (de 0.5 jusqu'à 10 wt%) induit une augmentation de zones opaques dans le matériau final. A partir d'une étude thermodynamique du système  $\text{LiF}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ , l'hypothèse suivante est émise :  $\text{LiF}$  réagit avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formant ainsi la phase  $\text{LiAlO}_2$  (seul composé solide aux températures investiguées par pressage à chaud) et des zones riches en  $\text{MgO}$ . Ces zones opaques sont donc attribuées à la formation de zones poreuses constituées de grains riches en  $\text{MgO}$ , et également à la présence de précipités  $\text{LiAlO}_2$ .

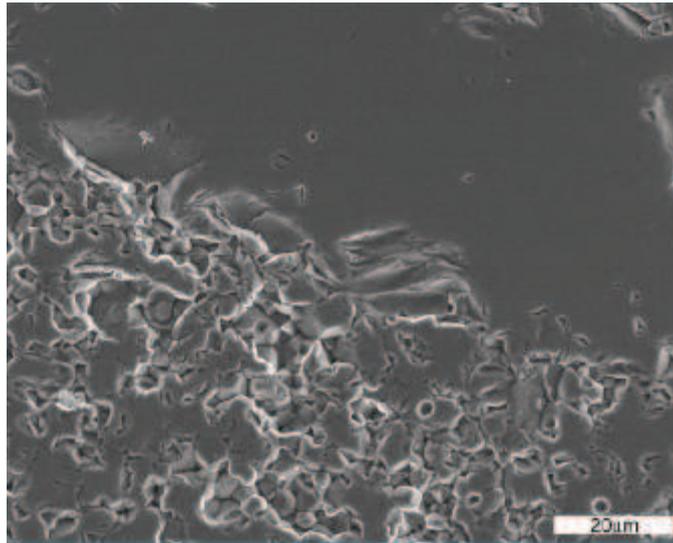


Figure I-17 : Zone poreuse riche en MgO constituée de petits grains dans une matrice de spinelle dense[39].

Rozenburg et al. [41] ont mené une étude plus poussée et proposent la formation d'une phase liquide transitoire entre LiF et  $MgAl_2O_4$ . Cette phase liquide à base de  $MgF_2$  dans un premier temps, puis à base de  $LiAlO_2$  dans un deuxième temps, permettrait la reformation de spinelle à haute température. Une quantité de dopant trop importante est néfaste pour la fabrication de matériaux transparents. Les quantités usuelles sont inférieures à 1 % e poids.

Il est important de noter également que le LiF semble engendrer une croissance granulaire exagérée du spinelle. En effet, un matériau pressé à chaud à des températures autour de 1620-1650°C conduit à une taille de grains autour de 100µm pour une taille de cristallite élémentaire inférieure au micron [40]. Ces mêmes auteurs montrent que malgré une température de début de décomposition autour de 1050°C, le LiF se retrouve localisé au niveau des joints de grains après pressage à chaud, ce qui peut causer des sources de diffusion lors de la traversée du matériau par un faisceau lumineux.

Dans le cas du frittage SPS d'un spinelle dopé au LiF, de récentes études [43] montrent que lors de la vaporisation du LiF à température élevée celui-ci réagirait avec le carbone résiduel (environnement graphite de l'appareillage) conduisant ainsi à la formation d'espèces volatiles du type  $(CF)_n$ . Le fluorure de lithium aurait donc une action « nettoyante » et permettrait de s'affranchir de la contamination par le carbone. Des transmittances en ligne proche de 70% pour une longueur d'onde 600nm ont ainsi été obtenues.

- **Dopage aux terres rares**

Perkins et al. [44, 45] ont évalué l'effet de l'ajout de terres rares sur les propriétés optiques du spinelle. Pour cela 500ppm atomique de dopants (La, Gd, Eu, Yb) ont été insérés dans une

poudre de spinelle commerciale (S30CR Baikowski). Les échantillons ont ensuite été mis en forme par pressage à chaud. Une transmittance en ligne de l'ordre de 85% est atteinte à 600 nm pour un matériau dopé Gd. Perkins révèle également l'impact de la nature des pistons dans le montage de la presse à chaud. Les meilleures propriétés optiques sont atteintes pour des pistons en spinelle, soit de même nature que le matériau. Les observations au microscope en transmission révèlent une microstructure homogène à grains fins (inférieure au micron). L'imagerie en mode HAADF (High Angle Annular Dark Field) localise les dopants aux niveaux des joints de grains et sous forme de petits précipités au niveau des nœuds triples. La quantité de dopants utilisée, 500 ppma, semble donc maximale afin d'éviter toute source de diffusion dans le matériau.

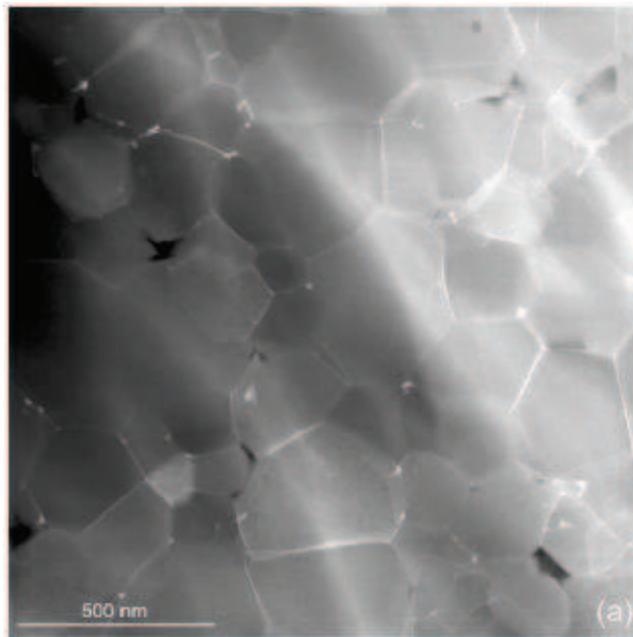


Figure I-18 : Micrographie HAADF d'un spinelle dopé Gd (500 ppm) [45].

### I.4.3 Frittage SPS

#### I.4.3.1 Principe du frittage SPS

Le principe de ce procédé conduit à la densification de matériaux pulvérulents en combinant une compaction de type uniaxiale ainsi qu'une série de décharges électriques de forte intensité, de 2000 à 20 000 A, en quelques millisecondes. La différence majeure entre le pressage à chaud conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif), appliqué via des électrodes, passe à travers l'enceinte de pressage conductrice et également dans les cas

appropriés à travers l'échantillon. Les intérêts d'un tel procédé résident en l'obtention de matériaux densifiés à 100%, et en sa rapidité d'exécution (quelques minutes au lieu de quelques heures par frittage naturel) et enfin en sa souplesse d'utilisation.

Le schéma de principe est représenté sur la Figure I-19.

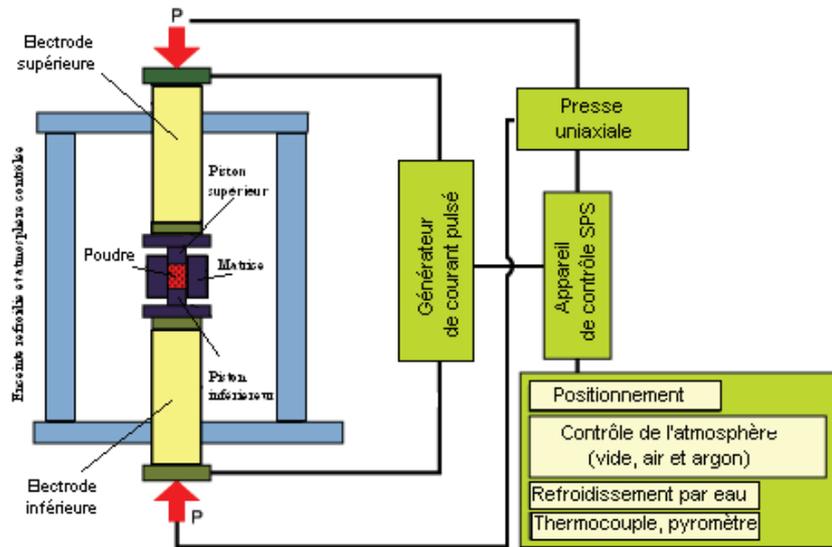


Figure I-19 : Schéma de principe d'une machine SPS

On peut noter par ailleurs qu'il est possible de contrôler le frittage en direct par le suivi en continu des variations dimensionnelles générées par le frittage (mesures dilatométriques). Selon Tokita [46], le frittage SPS serait assuré par un plasma qui se développerait entre les grains des particules (d'où le nom de la technique). L'application répétée d'un courant pulsé basse tension produirait, entre chaque particule, des décharges électriques générant d'abord un plasma par étincelles, puis une pression d'impact des étincelles et un échauffement par effet Joule accompagné d'un effet de diffusion dû au champ électrique.

Les températures par SPS peuvent théoriquement dépasser localement les 2000°C et seraient en moyenne dans les échantillons 50 °C à 200 °C plus basses que les températures de frittage atteintes dans les procédés classiques.

#### I.4.3.2 Description des mécanismes mis en jeu

Le frittage SPS est une technologie récente. Cependant, différentes équations ont déjà été développées pour décrire l'évolution de la vitesse de densification en fonction des paramètres expérimentaux.

Chaim et al. [47-49] utilisent le modèle « HIP » en se basant sur les précédents travaux de Artz et al. [50, 51] afin de prédire le comportement au cours de la densification de particules de taille nanométriques. Ce modèle initial prend en compte les contributions de la déformation plastique, des lois de fluage ainsi que de la diffusion pour décrire la vitesse de densification. Ce modèle se décompose en deux stades se différenciant par la forme des grains. Au cours du premier stade, le compact mis en forme possède une densité relative inférieure à 90% et est composé uniquement de particules de même taille supposée sphériques. La densification se fait par la formation de ponts entre les sphères adjacentes. Au cours du second stade, la densité relative est supérieure à 90% et les grains sont décrits par des cuboctaèdres tronqués. Les pores sont supposés sphériques et localisés aux extrémités des cuboctaèdres. Ce modèle initial, décrit par Artz et al. [50, 51], a été développé pour des tailles de grains supérieures au micron. Ce modèle néglige donc les effets de la croissance granulaire. Chaim propose donc de prendre également en considération la croissance granulaire au cours des deux stades décrit précédemment. Dans le cas du frittage SPS de particules nanométriques de MgO, Reis et Chaim [47] montrent que ce modèle ne peut pas décrire complètement les courbes expérimentales obtenues par SPS, ce qui semble indiquer que des mécanismes de densification supplémentaires entrent en jeu au cours du frittage SPS.

Bernard-granger et al. [52-54] émettent l'hypothèse que le frittage SPS peut être analysé à l'aide d'une approche dérivée de celle utilisée pour le fluage. Ils proposent une nouvelle équation en utilisant la même méthodologie que celle utilisée par Mukherjee et al. [55] pour le fluage de métaux denses :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K \frac{e^{-\frac{Q_d}{RT}}}{T} \left( \frac{b}{G} \right)^p \left( \frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right)^n \quad (I-25)$$

avec :

- D la densité relative instantanée du compact,
- t le temps,
- T la température,
- $\mu_{eff}$  le module de cisaillement du compact,
- K une constante,
- R la constante des gaz parfaits,
- $Q_d$  l'énergie d'activation du mécanisme contrôlant la densification,
- b le vecteur de Burgers,

- $G$  la taille de grain,
- $\sigma_{eff}$  la contrainte effective appliquée au lit de poudre.

Cette équation tient également compte d'un module de cisaillement et d'une contrainte adaptés aux compacts poreux :

$$\mu_{eff} = \frac{E_{th}}{2(1+\nu_{eff})} \frac{D-D_0}{1-D_0} \quad \text{et} \quad \sigma_{eff} = \frac{1-D_0}{D^2(D-D_0)} \sigma_{mac} \quad (\text{I-26}) \text{ et } (\text{I-27})$$

Avec :

- $E_{th}$  le module d'élasticité (ou module d'Young) du matériau dense,
- $\nu_{eff}$  le coefficient de Poisson du compact,
- $D_0$  la densité relative initiale du compact,
- $\sigma_{mac}$  la pression de compaction appliquée au compact.

D'après l'équation (I-25) et en utilisant la méthodologie proposée par Bernard-Granger et al. [52-54], les paramètres suivants peuvent être déterminés: l'énergie d'activation  $Q_d$ , ainsi que les paramètres  $n$  et  $p$ . La détermination de ces paramètres permet d'émettre des hypothèses concernant les mécanismes contrôlant la densification au cours du frittage SPS.

#### I.4.3.3 Frittage SPS des céramiques transparentes

Le frittage SPS est de plus en plus employé pour la densification des céramiques transparentes. En effet, le frittage SPS permet d'arriver à une densification totale en quelques minutes, grâce à des vitesses de chauffe dépassant les 100°C par minute, tout en gardant une faible taille de grains [49, 56-58].

La vitesse de chauffe constitue un paramètre expérimental important pour la fabrication de céramiques transparentes. En effet, différents auteurs [57, 59] montrent que la diminution de la vitesse de chauffe permet d'augmenter les propriétés optiques (voir Figure I-20). Les meilleures propriétés optiques étant atteintes pour des vitesses de chauffe autour de 5-10°C/min, soit des vitesses de chauffe similaires à celles utilisées par pressage à chaud. Morita et al. [59] montre qu'une vitesse de chauffe élevée favorise la présence de porosité résiduelle expliquant ainsi la diminution des propriétés optiques.

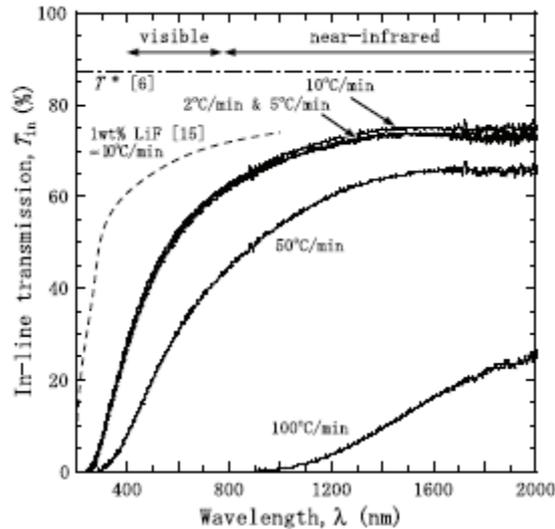


Figure I-20 : Frittage SPS d'un spinelle polycristallin - Transmittance en ligne en fonction de la longueur d'onde pour différentes vitesses de chauffe [59].

Wang et al. [60] utilisent une application de la pression de compaction en deux étapes pour le frittage SPS d'une poudre de spinelle commerciale. Au cours de la première étape, une pression de compaction de 5MPa est appliquée à partir de 600°C et ce jusqu'à la température de 1250°C, dans un deuxième temps une pression de 100MPa est appliquée jusqu'à la température de frittage, c'est à dire 1300°C. L'utilisation de ce cycle de compaction optimisé avec une vitesse de chauffe rapide ( $\approx 100^\circ\text{C}/\text{min}$ ) permet d'obtenir une transmittance en ligne de 51% pour une longueur d'onde de 550 nm et de 85 % pour 2  $\mu\text{m}$ . L'effet combiné de l'optimisation de l'application de la pression, et l'utilisation d'une poudre désagglomérée (désagglomération en voie humide puis lyophilisation) permettent d'obtenir de bonnes propriétés optiques malgré une vitesse de chauffe rapide (cf. Figure I-21).

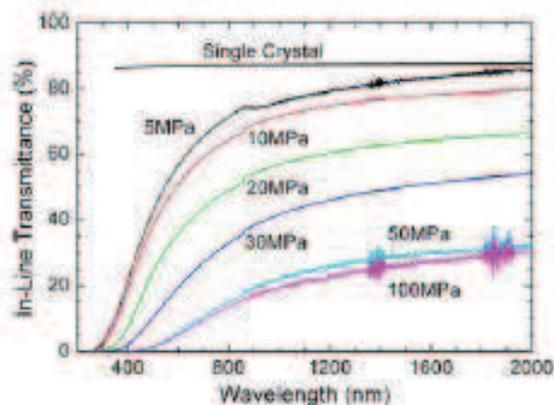


Figure I-21 : Frittage SPS d'un spinelle polycristallin – Transmittance en ligne en fonction de la longueur d'onde à différentes pressions de pré-compaction.

Les paramètres expérimentaux ainsi que la qualité de la poudre de départ constituent les points clefs pour l'obtention de céramiques denses et nanostructurées. A ce jour, l'inconvénient majeur du frittage SPS pour la fabrication de céramiques transparentes semble être la coloration brune des échantillons. Cette coloration est rédhibitoire pour la plupart des applications visées. Anselmi-Tamburini et al. [61] attribuent cette coloration à la formation de centres colorés due à l'atmosphère réductrice (frittage sous vide) au cours du frittage SPS.

## **Chapitre II**

---

Mise en œuvre expérimentale

---

<b>Chapitre II</b> .....	<b>45</b>
<i>II.1 Techniques expérimentales</i> .....	47
II.1.1 Caractérisations physico-chimiques .....	47
• <b>Mesures granulométriques</b> .....	47
• <b>Mesure du potentiel zêta des suspensions</b> .....	47
• <b>Mesures rhéologiques des suspensions</b> .....	50
• <b>Mesure de la densité des échantillons frittés</b> .....	50
II.1.2 Caractérisations microstructurales .....	51
• <b>Microscopie électronique à balayage</b> .....	51
• <b>Microscopie électronique en transmission</b> .....	51
• <b>Spectroscopie d'impédance complexe</b> .....	52
II.1.3 Caractérisations mécaniques .....	53
• <b>Dureté Vickers et ténacité</b> .....	53
II.1.4 Caractérisations optiques .....	55
• <b>Mesure de la transmittance lumineuse à l'ambiante</b> .....	55
• <b>Mesures de la transmittance lumineuse en température</b> .....	55
<i>II.2 Techniques d'élaboration des échantillons de spinelle</i> .....	56
II.2.1 Poudre utilisée .....	56
II.2.2 Caractérisation de la poudre de départ .....	56
• <b>Analyses chimiques</b> .....	56
• <b>Observations microstructurales : MEB, MET, analyses EDS des grains élémentaires</b> .....	57
• <b>Analyses granulométriques</b> .....	59
II.2.3 Préparation des échantillons crûs .....	60
II.2.4 Frittage .....	61
• <b>Suivi du frittage par dilatométrie</b> .....	61
• <b>Frittage naturel</b> .....	62
• <b>Etape post frittage : compression isostatique à chaud</b> .....	62
• <b>Frittage SPS</b> .....	62

---

La première partie de ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des échantillons tout au long du processus de fabrication. Une deuxième partie traite ensuite de la poudre initiale ainsi que des procédés d'élaboration sélectionnés pour la fabrication des matériaux transparents.

## II.1 Techniques expérimentales

### II.1.1 Caractérisations physico-chimiques

- *Mesures granulométriques*

Les distributions en taille de grains de la poudre de départ ont été mesurées à l'aide d'un granulomètre laser (HORIBA Partica LA-950). Cette méthode permet d'estimer la taille des particules mises en suspension dans l'eau. La poudre est directement introduite dans une cuve d'agitation contenant de l'eau puis est dispersée à l'aide d'ultrasons. Le principe de la mesure fait appel aux phénomènes de diffraction d'un rayonnement laser par les particules en suspension (théorie de Mie). D'après le fournisseur, cet appareil peut analyser la distribution granulométrique, sur une large gamme de taille de particules : de 0.01 à 3000  $\mu\text{m}$  avec une précision de l'ordre de 1.0% pour une poudre monomodale.

Cet appareil s'est révélé peu précis pour la mesure des particules de taille inférieure à 100 nm malgré les recommandations du fournisseur. Afin d'accéder à l'ensemble de la distribution, un deuxième appareil a été utilisé : Zetasizer 3000 Malvern, localisé au Laboratoire de Génie Chimique (UMR CNRS 5503) à Toulouse. Cet appareil permet la mesure du potentiel zêta et la distribution granulométrique sur une gamme de mesure comprise entre 5 et 3000 nm. Contrairement au granulomètre laser, le principe de cet appareil repose sur la technique de diffusion dynamique de la lumière (effet Doppler). Une cuve est remplie avec 4 mL de dispersion très diluée (0.05% pds). La distribution en taille est mesurée sur trois prélèvements avec une moyenne de dix mesures par prélèvement pour assurer une mesure représentative de la dispersion. Cet appareil permet donc d'analyser les faibles tailles de grains (<100nm) mais présente l'inconvénient d'utiliser des suspensions très diluées. Les plus gros agglomérats ne sont donc pas analysables.

- *Mesure du potentiel zêta des suspensions*

Afin d'obtenir un crû de bonne qualité, homogène et sans macroporosité, la barbotine est caractérisée à l'aide de mesures de potentiel zêta. La valeur du potentiel zêta nous donne une

indication de la stabilité d'un système colloïdal [62]. En effet, la dispersion et la stabilité dans le temps d'une suspension ou d'une émulsion sont régies par un équilibre entre les forces attractives de van der Waals et les forces répulsives. Comme le montre la Figure II-1, le potentiel zêta est mesuré non pas à la surface des molécules mais à l'extérieur de la double couche ionique de solvation (« diffuse layer »).

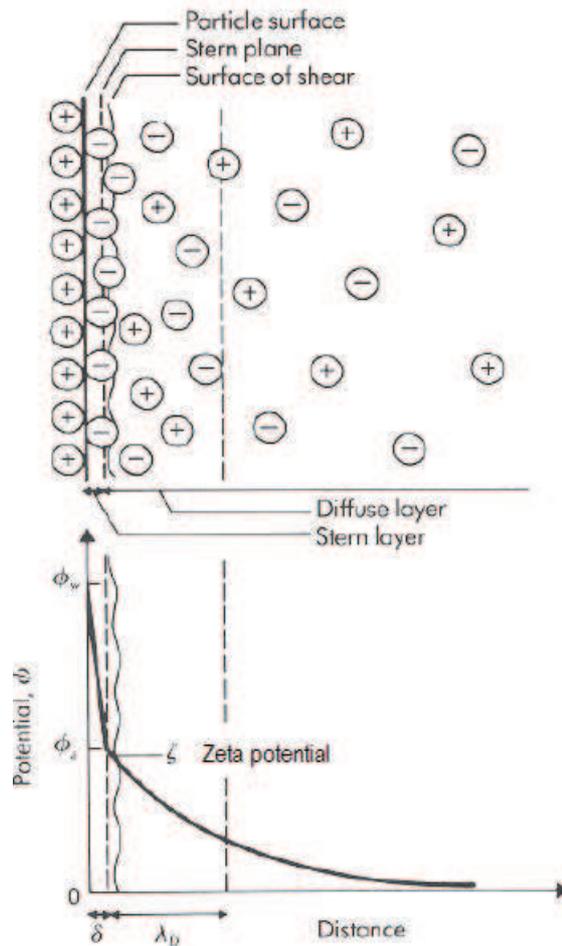


Figure II-1 : Représentation schématique de l'interface oxyde/solution

Le potentiel zêta représente la charge que la particule acquiert quand elle est mise en solution. Dans le cas de particules dispersées dans un milieu liquide, la charge de surface d'une particule est essentiellement liée à l'ionisation de groupes chimiques situés à la surface ainsi qu'à l'adsorption de surfactants ioniques.

Plus le potentiel zêta est élevé en valeur absolue, plus on se rapproche des conditions de stabilité des dispersions et inversement, plus le potentiel zêta est faible, plus on tend vers l'agrégation des particules (Figure II-2). En se basant uniquement sur la valeur du potentiel zeta, Vallar et al. [63] montrent qu'une suspension avec un potentiel zêta inférieur à  $|10mV|$  est instable alors qu'un potentiel zêta supérieur à  $|50mV|$  confère une bonne stabilité.

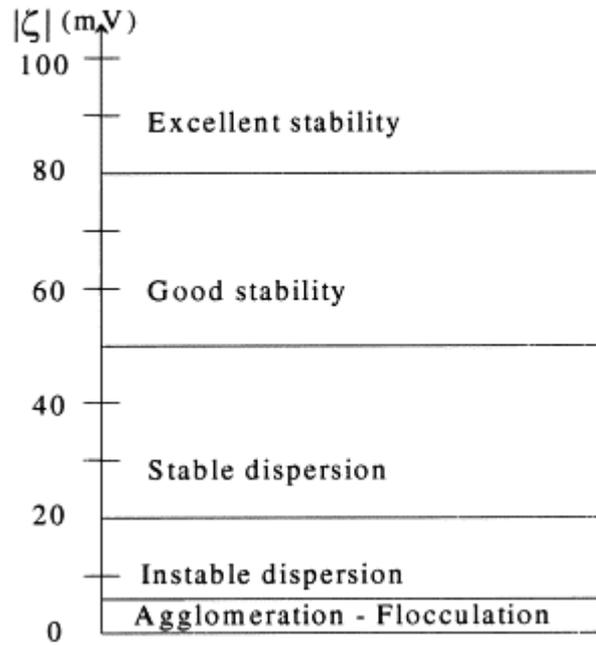


Figure II-2 : Stabilité d'une barbotine en fonction de la valeur absolue du potentiel zêta

### Principe de l'appareil

Le potentiel zêta des barbotines a été mesuré à l'aide d'un acoustophoromètre (ZetaProbe Colloidal dynamics). Contrairement aux appareils conventionnels, un acoustophoromètre permet la mesure directe des suspensions chargées sans dilution préalable. Cette mesure est basée sur un effet électroacoustique. Sous l'action d'un champ alternatif de haute fréquence ( $\approx 1$  MHz), les particules chargées se déplacent. S'il existe une différence de densité suffisante entre le solide et le liquide, le mouvement oscillatoire des particules va conduire à la création d'une onde acoustique de même fréquence que le champ électrique. L'amplitude de cette onde sonore, appelée amplitude sonore électrocinétique ou signal ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude) est reliée au potentiel zêta à l'aide de l'expression suivante :

$$\xi = \frac{ESA \eta}{\varepsilon \Phi \Delta \rho C} G(\alpha)^{-1} \quad (\text{II-1})$$

Avec :

- $\eta$  et  $\varepsilon$  la viscosité et la constante diélectrique du solvant
- $\phi$  la fraction volumique de solide
- $\Delta \rho$  la différence de masse volumique entre les particules et le liquide
- $C$  la vitesse du son dans la suspension
- $G(\alpha)$  terme correctif complexe, fonction de la fréquence angulaire, du rayon, de la masse volumique des particules, de la viscosité et de la constante diélectrique du solvant.

La mesure du potentiel zêta nécessite la valeur de la masse volumique du matériau étudié ainsi que la constante diélectrique. Dans le cas du spinelle, la valeur de la masse volumique a été prise égale à  $3.579 \text{ g/cm}^3$  et la constante diélectrique à 9.19 [4].

- **Mesures rhéologiques des suspensions**

Pour faciliter le coulage lors de la préparation des échantillons, les barbotines doivent être les plus fluides possibles. En parallèle, les barbotines doivent également présenter un maximum de matières sèches afin de limiter le retrait et la déformation des échantillons après frittage. L'appareillage utilisé pour mesurer le comportement rhéologique des suspensions est un rhéomètre de Couette (Bohlin CVO HR120). Le comportement rhéologique des barbotines est caractérisé par le tracé de la viscosité instantanée (Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement (/s). La viscosité est mesurée après un pré-cisaillement à  $400 \text{ s}^{-1}$  pendant 2 minutes et un repos de durée identique, en suivant un gradient de vitesse de 0,1 à  $250 \text{ s}^{-1}$ .

- **Mesure de la densité des échantillons frittés**

La densité des échantillons frittés a été mesurée par imbibition dans l'eau. Cette mesure repose sur le principe de la poussée d'Archimède : « un corps plongé dans l'eau est soumis à une poussée vers la surface égale au poids du volume d'eau déplacé ». La masse volumique apparente (MVA) du matériau est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$MVA = \frac{P_1}{P_3 - P_2} \times \rho_{eau} \quad (\text{II-2})$$

Avec :

- $P_1$  : pesée à sec,
- $P_2$  : pesée dans l'eau distillée,
- $P_3$  : pesée humide,
- $\rho_{eau}$  : la masse volumique de l'eau.

Le résultat peut être exprimé par rapport à la masse volumique du matériau dense (MVD). Dans ce cas la densité du spinelle considérée est de  $3.58 \text{ g/cm}^3$  [4, 13].

Cette méthode donne également accès à la porosité ouverte et fermée du matériau :

$$P_{ouverte} = \frac{P_3 - P_1}{P_3 - P_2} \quad (\text{II-3})$$

$$P_{fermée} = 1 - \frac{MVA}{MVD} - P_{ouverte} \quad (\text{II-4})$$

## II.1.2 Caractérisations microstructurales

Le spinelle étant de structure cristalline cubique, l'observation microstructurale de fractures ne permet pas de visualiser facilement les grains. Afin de s'affranchir du grossissement de grains induit par les attaques thermiques, l'analyse de la taille de grains après frittage et pressage isostatique à chaud a été réalisée par microscopie électronique en transmission.

- **Microscopie électronique à balayage**

Deux microscopes électroniques à balayage ont également été utilisés pour observer l'homogénéité des crûs après frittage ainsi que les défauts des échantillons sur surface polies avec ou sans attaque thermique.

- **JEOL 6301 F**, microscope à pointe froide en tungstène équipé d'une sonde EDS. La résolution théorique est de l'ordre de 2 nm.
- **FEI novanano SEM 230**, MEB à effet de champ à pointe schottky en tungstène équipé d'un détecteur EDS. La résolution théorique de cet appareil est de l'ordre de 1.5nm.

- **Microscopie électronique en transmission**

Les observations M.E.T ont été réalisées au sein du Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (UMR CNRS 8008) à l'Université de Lille. Ce laboratoire dispose de deux appareils :

- **Philips CM 30** : ce microscope dispose d'un filament LaB6 fonctionnant avec une tension d'accélération de 300kV (résolution 0.2 nm). Il peut aussi fonctionner en mode balayage en transmission (mode STEM). Il est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour les analyses chimique locale (résolution spatiale  $10^{-5}$  mm<sup>3</sup>).
- **FEI Tecnai G2 20** est un microscope électronique en transmission disposant d'un filament de type LaB6 avec une tension d'accélération de 200kV (résolution 0.2 nm). Ce microscope est équipé d'une micro-analyse EDS, d'un filtre en énergie Gatan (EELS), de systèmes de précession et de tomographie électronique. Il peut aussi fonctionner en mode balayage en transmission (mode STEM).

### **Préparation des lames minces**

Pour qu'un échantillon soit observable par microscopie électronique en transmission, celui-ci doit présenter une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [27]. Les

échantillons sont découpés sous forme de fines tranches avec une épaisseur inférieure à 100 $\mu\text{m}$ . Ils subissent ensuite un amincissement mécanique par abrasion sur les deux faces jusqu'à une épaisseur d'environ 30 $\mu\text{m}$ . Pour cela les échantillons sont collés sur des lames en verre pour faciliter le travail. Les échantillons sont ensuite collés sur une lame en cuivre qui servira de support dans le porte-échantillon du microscope. Les lames préparées sont amincies ioniquement sous incidence rasante par un jet d'argon ionisé pendant plusieurs heures jusqu'à perforation de l'échantillon. Les zones observables correspondent aux zones les plus minces, soit les bords du trou formé dans la lame. Une fois l'échantillon aminci, un dépôt carbone est réalisé pour rendre l'échantillon conducteur et évacuer les charges.

- *Spectroscopie d'impédance complexe*

### *Principe*

La conductivité ionique de notre matériau a été déterminée à l'aide de mesures de spectroscopie d'impédance complexe [64, 65]. Cette technique consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale d'amplitude constante  $U(\omega)$  et de fréquence variable  $f$ , entre les surfaces d'un échantillon placé entre deux électrodes métalliques. En notation complexe, la tension alternative s'exprime :

$$U = U_0 \exp(j\omega t) \quad (\text{II-5})$$

La grandeur mesurée est un courant  $I(\omega)$  alternatif qui peut être déphasé par rapport à la tension d'entrée. L'amplitude de courant est fonction de l'impédance  $Z$  du système :

$$Z(\omega) = \frac{U_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j(\omega t + \varphi))} = Z' + j.Z'' = |Z| \exp(-j\varphi) \quad (\text{II-6})$$

Avec :

- $|Z|$  le module,
- $\varphi$  le déphasage,
- $Z'$  la partie réelle de l'impédance appelée résistance,
- $Z''$  la partie imaginaire de l'impédance appelée réactance.

Il existe plusieurs types de représentations des spectres d'impédance complexe, en particulier : la représentation de Nyquist des électrochimistes, la représentation de Bode et la représentation de Cole-Cole. Pour cette étude nous avons choisi la représentation de Nyquist, dans laquelle l'impédance complexe  $Z$  est représentée dans un repère orthonormé cartésien.

L'axe des abscisses correspond aux valeurs de  $Z'$  (partie réelle de l'impédance  $Z$ ) et celui des ordonnées à celles de  $Z''$  (partie imaginaire de  $Z$ ).

### ***Interprétation des diagrammes***

Les diagrammes d'impédance obtenus dans le plan de Nyquist sont composés de succession de demi-cercles qui sont plus ou moins faciles à séparer. L'utilisation d'un logiciel est alors requise (Zview). Pour chaque arc de cercle observé, les paramètres caractéristiques mesurables sont :

- la résistance  $R$  ( $R_{\text{grain}}$ , pour la contribution en volume,  $R_{\text{joint}}$  pour la contribution des joints de grains),
- la fréquence de relaxation  $f_0$ , déterminée au sommet de l'arc de cercle considéré,
- la capacitance  $C_0$ ,
- l'angle de décentrage par rapport à l'axe des réels.

### ***Appareillage***

Le montage utilisé est constitué d'une cellule à deux électrodes. Dans un tel montage, les deux électrodes en platine sont identiques et en contact avec les deux surfaces planes et parallèles de l'échantillon. Un dépôt de platine est réalisé par « sputtering » sur les deux faces de l'échantillon à analyser afin d'assurer le contact électrique entre les électrodes de platine. La cellule de mesure utilisée fonctionne dans une gamme de fréquence comprise entre 0.1Hz et 1MHz et peut délivrer une tension sinusoïdale comprise entre 0.1 et 1.5V.

## **II.1.3 Caractérisations mécaniques**

- ***Dureté Vickers et ténacité***

La macro-dureté Vickers a été mesurée sur des échantillons à faces parallèles polis miroir pour des charges allant de 500 g jusqu'à 5 Kg. Le principe repose sur l'application d'une charge constante pendant 60 secondes à l'aide d'un indenteur (diamant pyramidal) à base carrée et d'angle au sommet égal à  $136^\circ$  (cf. Figure II-3). La dureté Vickers  $H_v$  d'un matériau se définit comme le rapport de la force appliquée sur la surface d'empreinte. La formule directe permettant d'obtenir la dureté en Pascal s'écrit :

$$H_v = 1.854 \times \frac{F}{d^2} \quad (\text{II-7})$$

Avec :

- F, la force appliquée en Newtons,
- d, la diagonale de l'empreinte en m ( $d = 2a$ ).

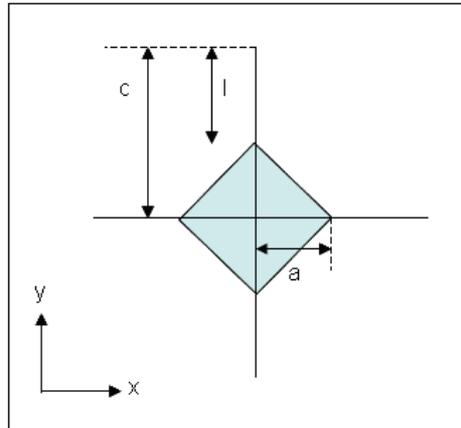


Figure II-3 : Indentation Vickers

- **Ténacité**

La mesure de la longueur des fissures en fonction de la charge appliquée permet d'obtenir des informations sur la propagation des fissures et ainsi à partir d'équations semi-empiriques, d'estimer la ténacité d'un matériau. Lors d'essais d'indentation sur des matériaux céramiques, on distingue essentiellement deux types de fissuration :

- des fissures de Palmqvist, qui provoquent un écaillage du matériau autour de l'empreinte ( $c/a < 2.5$ ).
- des fissures radiales semi circulaires qui partent des angles de l'empreinte ( $c/a \geq 2.5$ ).

Le passage d'un mode à l'autre dépend du matériau et de la charge d'indentation.

Deux formules semi-empiriques<sup>2</sup> ont donc été utilisées pour calculer la valeur de la ténacité [66]:

$$K_{1C}(\text{MPa}\sqrt{\text{m}}) = \frac{0.035}{3} H_v a^{0.5} \left( \frac{3E}{H_v} \right)^{0.4} \left( \frac{1}{a} \right)^{-0.5}, \text{ lorsque } c/a < 2.5 \quad (\text{II-8})$$

$$K_{1C}(\text{MPa}\sqrt{\text{m}}) = \frac{0.129}{3} H_v a^{0.5} \left( \frac{3E}{H_v} \right)^{0.4} \left( \frac{c}{a} \right)^{-1.5}, \text{ lorsque } c/a \geq 2.5 \quad (\text{II-9})$$

Avec :

- E le module d'Young ici pris égal à 275 GPa à l'ambiante pour le spinelle [13],

<sup>2</sup> Ces deux formules ont été retenues car elles sont classiquement utilisées au sein du laboratoire pour la caractérisation des céramiques.

- $H_v$  en Pa donné par l'équation (II-7),
- $a$  la demi-diagonale de l'empreinte (cf. Figure II-3),
- $l$  la longueur des fissures,
- $c$  correspond à la somme entre la longueur des fissures et la demi-diagonale.

Pour que le modèle soit applicable, l'empreinte doit répondre à un certain nombre de conditions :

- pas de pores sur les arêtes de l'empreinte,
- les fissures ne se terminent pas sur un pore,
- la longueur de la fissure doit être inférieure à un dixième de l'épaisseur de l'échantillon pour éviter les interactions entre la fissure et une surface libre. De plus, les empreintes doivent être suffisamment éloignées les unes des autres sur une même surface.

#### II.1.4 Caractérisations optiques

- *Mesure de la transmittance lumineuse à l'ambiante*

Les propriétés optiques (transmittance en ligne ou diffuse) des échantillons ont été mesurées à l'aide de plusieurs spectrophotomètres commerciaux afin de couvrir toute la plage de transparence du spinelle (0.4 à 6 $\mu$ m). Dans la gamme UV-Visible, la transmittance en ligne est mesurée à l'aide de spectrophotomètres (PERKIN ELMER et Lambda 19) disposant de deux sources lumineuses permettant de couvrir l'étendue de la gamme de mesure : lampe deutérium UV et lampe halogène visible + proche infrarouge. Dans le domaine infrarouge, la transmittance est mesurée à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Nicolet Nexus). Dans le cas de la mesure de la transmittance diffuse les appareils sont équipés d'une sphère d'intégration. Quel que soit l'appareil utilisé, l'incertitude de mesure est de l'ordre de 1-2%.

- *Mesures de la transmittance lumineuse en température*

L'appareillage utilisé pour les mesures en température a été développé à Saint-Gobain Recherche (Aubervilliers). La méthodologie expérimentale est basée sur la mesure d'un spectre de transmission en utilisant un spectromètre FTIR commercial (Nicolet Nexus) modifié. Ce spectromètre est équipé d'un séparateur de faisceau en CaF<sub>2</sub> et d'une source halogène (proche infrarouge). Un détecteur type InSb est positionné à l'extérieur du

spectromètre après le four. Cet appareillage permet l'analyse sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 0.8 et 4.5  $\mu\text{m}$ . Les échantillons sont chauffés à l'aide d'un four électrique pouvant atteindre 1300°C avec une incertitude de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Un flux d'azote est envoyé dans le four pour éviter l'oxydation. La transmittance des échantillons est mesurée avec une précision inférieure à 3% dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 0.8 et 4.5  $\mu\text{m}$ . Après refroidissement du four, les propriétés optiques des échantillons sont de nouveau mesurées afin de vérifier l'impact de la température sur l'échantillon (modification de la structure expliquant une modification éventuelle des propriétés optiques).

## II.2 Techniques d'élaboration des échantillons de spinelle

### II.2.1 Poudre utilisée

La poudre utilisée (référence commerciale S30CR) est fabriquée par la Société Baikowski Chimie (La Balme de Silingy, France) à partir des sulfates d'aluminium, de magnésium et d'ammonium. La formation des oxydes est obtenue par décomposition thermique des aluns, et des cristallisations successives permettent d'optimiser la pureté. La surface spécifique est maîtrisée par retraitement thermique. Différents lots de poudre ont été reçus au cours de cette étude, une caractérisation précise de chacun des lots a été réalisée.

#### II.2.1.1 Caractérisation de la poudre de départ

- *Analyses chimiques*

Le **Tableau II-1** représente les analyses chimiques ainsi que la surface spécifique (méthode dite BET) des poudres lot 06 1674 et 081322.

Si les particules élémentaires sont supposées sphériques et de taille identique, le diamètre moyen des particules élémentaires peut être évalué à l'aide de la valeur de la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) et de la masse volumique théorique du matériau ( $d_{\text{théo}}$ ) à partir de l'équation suivante :

$$d_{\text{BET}} (\mu\text{m}) = \frac{6}{d_{\text{théo}} (\text{g} / \text{m}^3) \times S_{\text{BET}} (\text{m}^2 / \text{g})} \quad (\text{II-10})$$

Dans le cas de notre matériau, la taille moyenne des particules élémentaires calculée à partir de l'équation précédente est comprise entre 55 et 65 nm.

	<b>Lot 061674</b>	<b>Lot 081322</b>
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	30.2	25.7-27.5
<b>Perte au feu à 100°C (% pds)</b>	0.2	0.09
<b>Perte au feu à 1000°C (% pds)</b>	1.06	1.15
<b>C (ppm pds)</b>	480-670	800
<b>S (ppm pds)</b>	800/900	800
<b>CaO (ppm pds)</b>	<10	<10
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ppm pds)</b>	<10	<10
<b>K<sub>2</sub>O (ppm pds)</b>	<10	<10
<b>MnO (ppm pds)</b>	<10	<10
<b>Na<sub>2</sub>O (ppm pds)</b>	<10	<10
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ppm pds)</b>	<100	<100
<b>SiO<sub>2</sub> (ppm pds)</b>	35	55
<b>TiO<sub>2</sub> (ppm pds)</b>	<10	<10
<b>ZnO (ppm pds)</b>	<10	<10

Tableau II-1 : Analyses chimiques des poudres lot 06 1674 et 08 1322

- **Observations microstructurales : MEB, MET, analyses EDS des grains élémentaires**

La morphologie de la poudre de départ a été analysée par microscopie électronique à balayage et en transmission comme le montre la Figure II-4. La poudre se présente sous forme d'agglomérats pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de microns. Les grains sont de forme équiaxes de taille inférieure à 100nm, ce qui est en accord avec les valeurs calculées précédemment. Cependant des grains de taille supérieure à 100nm peuvent être également rencontrés. Ces grains sont issus d'une calcination non homogène au cours du procédé de fabrication du spinelle.

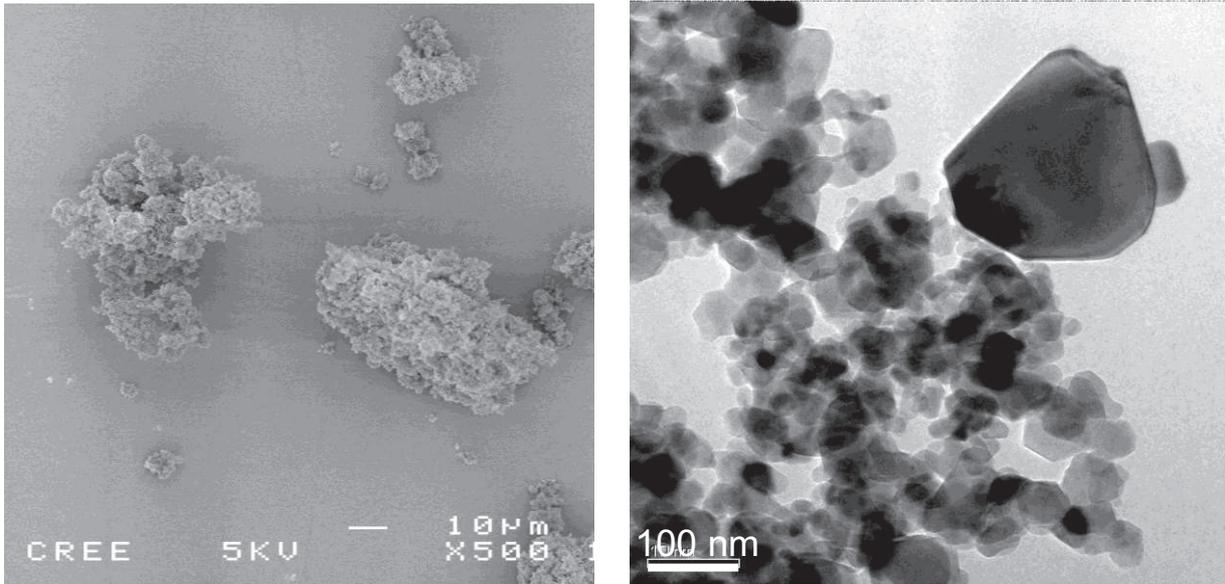


Figure II-4 : (a) Photo M.E.B. de la poudre de départ 06 1604 - (b) Micrographie M.E.T de la poudre de départ

La microanalyse du cœur des grains élémentaires (Figure II-5), nous a permis de déceler la présence d'impuretés, notamment la présence de sodium, de soufre et de phosphore. Ces impuretés peuvent être soit localisées dans le réseau cristallin, soit en surface des grains. En ce qui concerne le soufre, celui-ci provient du procédé de fabrication du spinelle (synthèse à partir d'aluns).

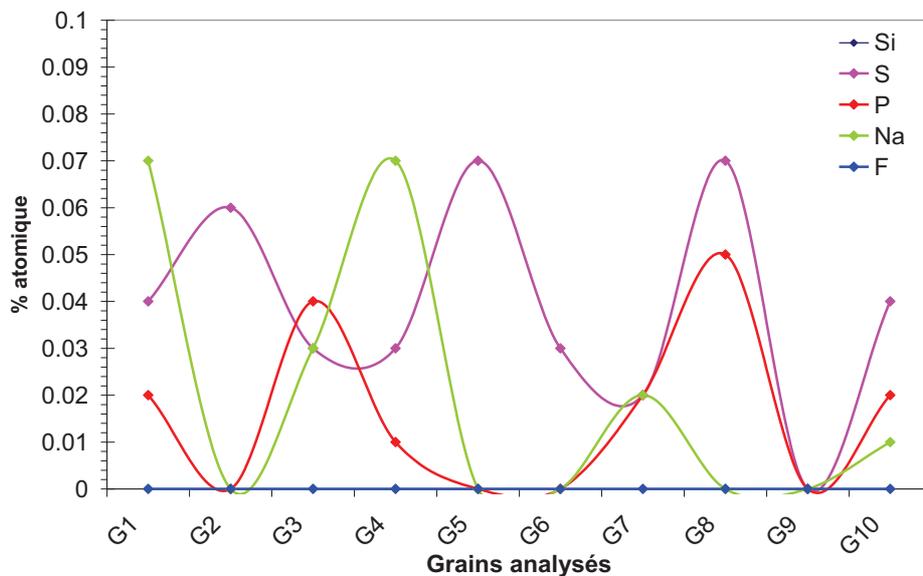
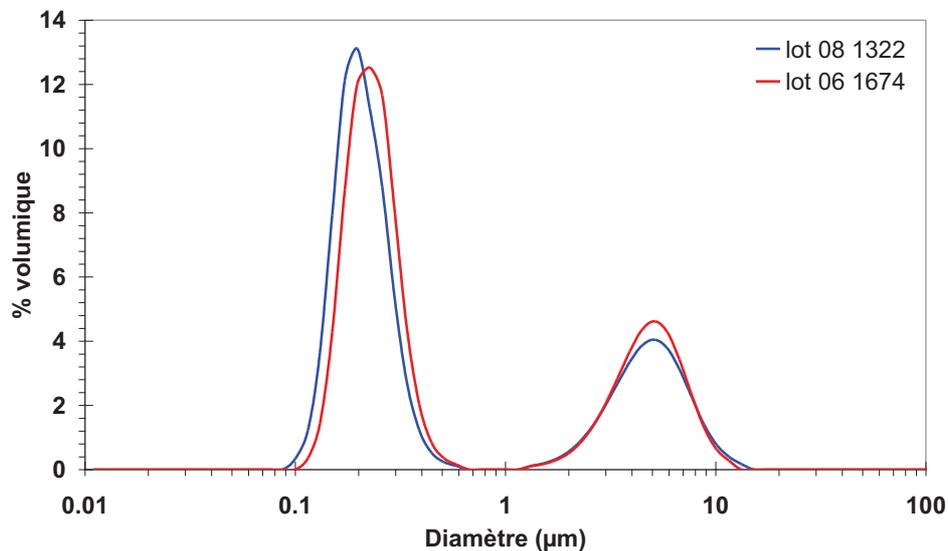


Figure II-5 : Analyses quantitatives du cœur des cristallites élémentaires de spinelle – lot 06 1204

- *Analyses granulométriques*

Les différents lots de poudre de départ ont été analysés par granulométrie laser (Horiba). Avant analyse, la poudre de départ est mise en suspension dans l'eau puis est soumise à l'action des ultrasons afin d'homogénéiser la préparation. La Figure II-6 présente les courbes de distributions granulaires obtenues pour les lots de poudre 06 1674 et 08 1322. On peut constater que la répartition de la poudre est bimodale avec un premier maximum autour de 0.2 $\mu$ m puis un second autour de 5 $\mu$ m. Ces résultats diffèrent de la taille de la cristallite élémentaire observée par microscopie électronique en transmission. La poudre de départ se présente donc sous forme d'agglomérats pouvant aller jusqu'à 10  $\mu$ m.



**Figure II-6 : Distributions granulométriques des poudres de spinelle lot 06 1674 et 08 1322**

Afin d'accéder à toute la distribution, un second appareil, permettant d'analyser la distribution granulaire en dessous de 100nm, a été utilisé (cf. Figure II-7). Des suspensions dans l'eau chargées à 0.05wt% sont soumises à l'action des ultrasons pendant une minute et laissées agitées ensuite pendant 30 minutes avant toute mesure.

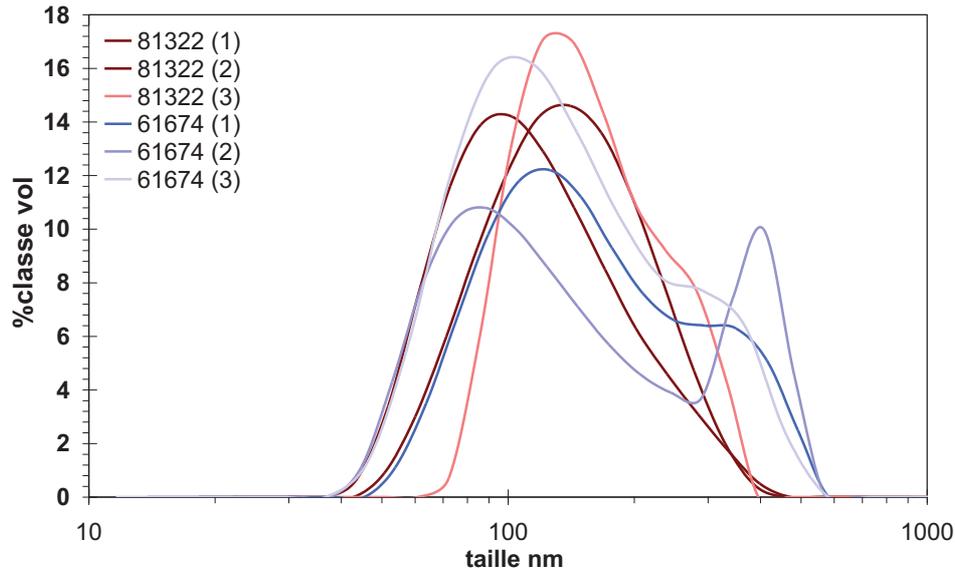


Figure II-7 : Distributions granulométriques réalisées au Zetasizer - lot de poudre 08 1322 et 06 1674.

La plus petite taille de grains mesurée se situe entre 40 et 50 nm, ce qui correspond approximativement à la valeur calculée à partir de la surface spécifique et aux observations par microscopie électronique en transmission. Contrairement aux résultats obtenus par granulométrie laser, des différences sont observables entre les deux lots de poudre. En effet, la distribution granulométrique mesurée sur le lot 06 1674 est plus large que celle du lot 08 1322. Le paramètre  $d_{90}^3$  caractérisant la distribution granulométrique est de 363 nm pour la poudre 06 1674 alors qu'il est seulement de 194 nm pour la poudre 08 1322. Le lot de poudre 08 1322 semble donc constitué d'agglomérats ou agrégats plus fins.

		d10	d30	d50	d90
Lot 06 1674	moyenne	61	88	182	363
	écart type	1	6	94	63
Lot 08 1322	moyenne	62	79	96	194
	écart type	10	11	12	22

Tableau II-2 : Paramètres granulométriques des deux lots de poudre 06 1674 et 08 1322

## II.2.2 Préparation des échantillons crûs

Les échantillons crus ont été préparés par la technique de coulage en moule poreux. Des barbotines fortement chargées en matière sèche sont stabilisées (stabilisation électrostatique)

<sup>3</sup> Le diamètre  $d_x$  est défini comme le diamètre tel que x% en volume de la population est constitué de particules de taille inférieure.

à l'aide d'un dispersant de type polyacrylate d'ammonium. Le mélange est ensuite mis à broyer pendant 24 heures à l'aide de billes de broyage en alumine de grande pureté (99.5%). Un dispersant à contre ion  $\text{NH}_4^+$  a été volontairement sélectionné afin d'éviter la présence de sodium dans le matériau final. Au bout de 24 heures de broyage, la barbotine est tamisée (tamis nylon 63  $\mu\text{m}$ ) et mise à désaérer pendant quelques minutes avant le coulage des échantillons. La formulation ci-dessous a été sélectionnée à l'aide des mesures rhéologiques et de potentiel zêta. En effet, la barbotine doit être suffisamment fluide pour faciliter le coulage et stable pour obtenir un crû homogène.

**Formulation :**

- Matières sèches : 52.5 % pds
- Dispersant<sup>4</sup> : 3.5 % pds
- Eau déionisée

### II.2.3 Frittage

Avant toute étape de traitement thermique haute température (analyses dilatométriques ou frittage naturel), les échantillons sont déliantés afin d'éliminer toute trace du dispersant introduit lors de la préparation des échantillons. Le cycle thermique est le suivant : 480°C pendant 3 heures avec une vitesse de montée et de descente en température de l'ordre de 15°C/h.

- ***Suivi du frittage par dilatométrie***

Le suivi du frittage a été réalisé par dilatométrie à l'aide d'un appareil SETARAM DHT 2050 K. La technique est basée sur la mesure électromagnétique de la position d'un palpeur posé sur l'échantillon. Les échantillons mis en forme par coulage se présentent sous la forme d'un cylindre de 1 cm de hauteur et de 8 mm de diamètre. Les analyses dilatométriques permettent donc d'enregistrer en continu la variation relative de longueur d'un échantillon lorsque l'on monte progressivement en température. Ces analyses font apparaître les phénomènes suivants :

- dilatation thermique des grains,
- retrait de l'échantillon correspondant à son frittage,

---

<sup>4</sup> Le pourcentage de dispersant donné correspond au pourcentage de masse active (sans dilution) par rapport à la quantité de matière sèche.

- légère tendance à la dilatation du produit densifié permettant d'estimer le coefficient de dilatation du matériau dense.

L'analyse des courbes de retrait en fonction de la température permet donc de remonter au coefficient de dilatation, à la vitesse de densification ainsi qu'aux températures de densification (voir *Chapitre III : Etude du frittage*).

- ***Frittage naturel***

Pour prévenir toute pollution au cours de cette étape les échantillons sont disposés sur un lit de poudre dans une gazette fermée disposant d'un couvercle percé afin de pouvoir insérer un thermocouple au plus près des échantillons. Les conditions expérimentales du frittage sont déterminées à partir de l'étude dilatométrique (voir *Chapitre III : Etude du frittage*).

- ***Etape post frittage : compression isostatique à chaud***

Cette étape de compression isostatique à chaud par gaz (argon), après frittage naturel, permet de terminer la densification du matériau tout en limitant le grossissement des grains au cours du dernier stade de frittage. Les essais ont été réalisés à Saint-Gobain Northboro (four ASEA modèle Q1H-9). Cet appareil permet d'atteindre une température de 2200°C ainsi qu'une pression de 207MPa. Les échantillons sont introduits dans deux creusets en alumine, eux même insérés dans un creuset en graphite recouvert de nitrure de bore. Les échantillons sont entièrement noyés de poudre de spinelle comme le montre la Figure II-8.



Figure II-8 : Appareillage pressage isostatique à chaud - Creusets internes en alumine accueillant les échantillons entourés d'un lit de poudre'

- ***Frittage SPS***

Les essais SPS ont été réalisés à Stockholm sur un équipement Sumitomo Dr Sinter, par le Professeur Mats Nygren (« Arrhenius Laboratory »). Le principe de cette technique est

détaillé au cours du *Chapitre I*. Pour cette étude des échantillons mis en forme par coulage de barbotine et déliantés, ont directement été introduits dans la matrice en graphite. La température est contrôlée à l'aide un pyromètre à visée optique, qui mesure la température à la surface de la matrice préalablement entouré d'une feuille de papyex (feuille de graphite). Les paramètres suivants peuvent être contrôlés et enregistrés en continu au cours des essais : la température, la vitesse de montée en température, la pression appliquée, les variables dimensionnelles des échantillons, ainsi que les caractéristiques du courant pulsé et du vide dans l'enceinte.



## **Chapitre III**

---

### Etude du frittage

---

<i>III.1 Etude du frittage naturel</i> .....	67
III.1.1 Etude dilatométrique .....	67
III.1.1.1 Analyse du retrait .....	68
III.1.1.2 Analyse du pic secondaire D et des épaulements .....	70
III.1.1.3 Influence d'un pré-traitement thermique .....	73
III.1.1.4 Influence du lot de poudre utilisé .....	76
III.1.1.5 Conclusion .....	77
III.1.2 Détermination des mécanismes de frittage .....	79
III.1.2.1 Cinétiques de densification et de croissance granulaire .....	79
III.1.2.2 Carte de frittage .....	81
III.1.2.3 Détermination de l'énergie d'activation de la croissance granulaire .....	85
III.1.2.4 Discussion .....	87
III.1.2.5 Détermination des mécanismes contrôlant la densification .....	88
III.1.2.5.1 Méthode isotherme .....	88
III.1.2.5.2 Méthode anisotherme- CRH (Constant Rate of Heating) .....	90
III.1.2.6 Discussion .....	92
III.1.2.7 Conclusion .....	93
<i>III.2 Influence de l'ajout de dopants</i> .....	94
III.2.1 Choix des dopants .....	94
III.2.2 Effet sur la microstructure .....	95
III.2.2.1 Analyses dilatométriques .....	95
III.2.2.2 Analyses microstructurales .....	97
III.2.2.3 Localisation des dopants après frittage – M.E.T. ....	101
III.2.3 Conclusion .....	105
<i>III.3 Etude de l'étape post-frittage « H.I.P. » dans le cas du spinelle pur</i> .....	106
<i>III.4 Conclusion</i> .....	111
<i>III.5 Etude du frittage SPS</i> .....	112
III.5.1 Procédure expérimentale .....	112
III.5.2 Cinétiques de densification et carte de frittage .....	113
III.5.3 Observations microstructurales .....	115
III.5.4 Détermination des mécanismes de frittage .....	117
III.5.5 Discussion .....	121

---

Le frittage permet d'assurer la consolidation et la densification des pièces crues par traitement thermique. Comme nous avons pu le voir au cours du premier chapitre, le matériau final doit être exempt de toute porosité et de seconde phase (cristalline ou vitreuse). De plus en vue d'améliorer les propriétés mécaniques, une microstructure à grains fins (si possible en dessous du micron) est également recherchée. Les propriétés fonctionnelles des céramiques étant conditionnées par leur microstructure, il est nécessaire de comprendre l'évolution de celle-ci au cours du frittage de manière à pouvoir l'optimiser. Au cours de cette étude deux voies de frittage ont été étudiées :

- (1) un frittage en deux étapes : frittage naturel sous pression atmosphérique afin d'atteindre une porosité fermée suivi d'une compaction isostatique à chaud, « HIP » (Hot Isostatic Pressing), sous argon pour atteindre la densification totale tout en gardant une faible taille de grains,
- (2) un frittage en une seule étape : le frittage SPS (Spark Plasma Sintering).

Ce chapitre a pour objet la détermination des mécanismes régissant la densification et la croissance granulaire en se basant sur les modèles décrits dans la littérature et les relations mathématiques correspondantes, ainsi que sur des observations microstructurales précises. La première partie de ce chapitre sera donc consacrée à l'étude du frittage naturel du matériau pur. L'effet de différents dopants ainsi que l'impact de l'étape post-frittage « HIP » sur la microstructure seront également investigués. Dans un deuxième temps ce chapitre traitera des résultats obtenus par frittage SPS.

## **III.1 Etude du frittage naturel**

### **III.1.1 Etude dilatométrique**

La frittabilité de la poudre a été étudiée par dilatométrie verticale. Ces essais permettent de suivre l'évolution dimensionnelle (une seule dimension investiguée en général) d'une pièce crue lors du traitement thermique. Les analyses dilatométriques donnent accès au retrait linéaire et à la vitesse de retrait linéaire en fonction de la température et du temps, ce qui permet de suivre la densification du matériau au cours du frittage.

Quatre vitesses de montée en température ont été retenues : 100, 300, 600 et 900°C/h jusqu'à la température maximale d'utilisation de l'appareil, c'est-à-dire 1700°C et sans palier à la température de frittage.

### III.1.1.1 Analyse du retrait

Une analyse précise du comportement au frittage est effectuée à partir des données dilatométriques (temps, température et retrait). Les analyses dilatométriques classiques sont principalement représentées par des courbes de retrait et/ou de vitesse de retrait en fonction de la température. La représentation de ces courbes en fonction de la température ne permet pas d'obtenir des informations à l'échelle microscopique. De plus, le retrait linéaire et la vitesse de retrait linéaire ne prennent pas en compte l'anisotropie du frittage si elle existe. Nous avons choisi de tracer la vitesse de densification en fonction de la densité car elle est représentative de la densification en trois dimensions contrairement à la vitesse de retrait linéaire [67].

Dans un premier temps les courbes de densification sont corrigées à l'aide du coefficient de dilatation thermique,  $\alpha$ , donné par l'équation suivante (III-1):

$$\alpha = \frac{1}{L_{(T)}} \frac{\partial L_{(T)}}{\partial T} \quad (\text{III-1})$$

avec :

- $L_{(T)}$  : longueur instantanée de l'échantillon

Après intégration, la longueur instantanée des échantillons, imputable à l'expansion thermique, est calculée en fonction de la longueur initiale de l'échantillon  $L_0$  à température ambiante :

$$L_{(T)} = L_0 e^{\alpha(T-T_0)} \quad (\text{III-2})$$

Du point de vue expérimental, le coefficient de dilatation est déterminé à partir des données du retrait au refroidissement. La densité relative instantanée  $D_{(T)}$  et la densité relative instantanée à température ambiante  $D_{(T)}^0$  sont données par les équations suivantes :

$$D = 100 \frac{\rho_{(T)}}{\rho_{(T)}^{th}} \quad (\text{III-3})$$

$$D_{(T)}^0 = 100 \frac{\rho_{(T)}}{\rho_0^{th}} \quad (\text{III-4})$$

Avec :

- $\rho_{(T)}$  : la masse volumique du matériau à température T,
- $\rho_0^{th}$  : la masse volumique théorique du spinelle à température ambiante,
- $\rho_{(T)}^{th}$  : la masse volumique théorique du spinelle à température T,

En combinant les différentes équations (III-2), (III-3) et (III-4), la densité relative instantanée des échantillons à la température (T) est donnée par l'équation suivante :

$$D_{(T)}(\%) = 100 \frac{\rho_0}{\rho_{th}^0} \frac{1}{\xi^2 \left[ 1 + \frac{\Delta L_{(T)}}{L_0} \right]^3} e^{3\alpha(T-T_0)} \quad (\text{III-5})$$

Le paramètre  $\xi = (\phi_f / \phi_0)(L_0 / L_f) = (\phi_{(T)} / \phi_0)(L_0 / L_{(T)})$  est représentatif du retrait anisotrope de l'échantillon, avec  $\phi_f$  le diamètre final,  $L_f$  la hauteur finale,  $\phi_0$  le diamètre initial,  $\phi_{(T)}$  le diamètre instantané et  $L_{(T)}$  la hauteur instantanée.

La vitesse de densification, calculée point par point, est donnée par:

$$\frac{dD_{(T)}}{dt} = \frac{D_{T+\delta T}^{t+\delta t} - D_{T-\delta T}^{t-\delta t}}{2\delta t} \quad (\text{III-6})$$

Les courbes de densification en fonction de la température du matériau pur et pour différentes vitesses de chauffe, sont représentées sur la Figure III-1.

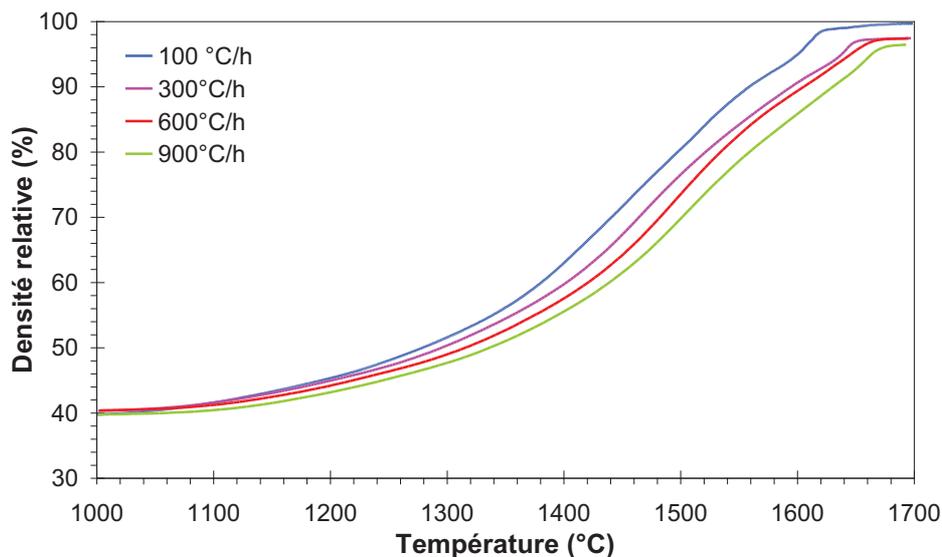


Figure III-1 : Densité relative en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe.

Quelle que soit la vitesse de chauffe, les mécanismes de densification sont activés à partir de 1000°C. La densité relative finale maximale est atteinte pour la vitesse de chauffe la plus basse. Ce comportement se retrouve dans la littérature pour d'autres matériaux tels que : l'alumine ainsi que la zircone [67, 68]. Une vitesse de montée en température trop rapide semble inefficace pour densifier le matériau alors qu'une vitesse de montée trop lente densifie le matériau jusqu'à une valeur de densité relative proche de 100%. Une vitesse de montée en température intermédiaire (600°C/h) a donc été sélectionnée pour notre étude du frittage.

Cette vitesse de montée en température permet également de limiter la durée des cycles de frittage dans le cas d'un éventuel transfert des résultats à l'échelle industrielle.

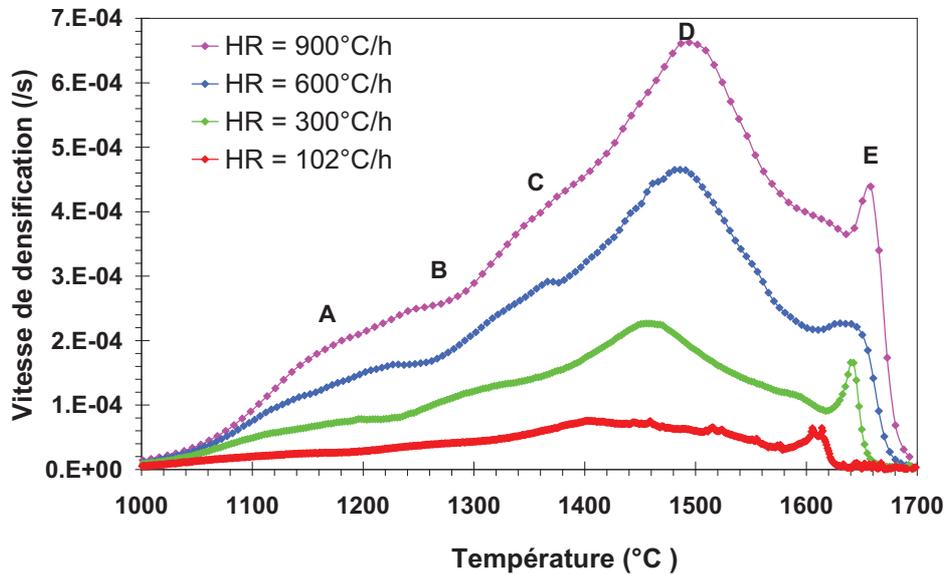


Figure III-2 : Vitesse de densification pour différentes vitesses de chauffe.

La vitesse de densification en fonction de la température, calculée à l'aide de l'équation (III-6) est représentée sur la Figure III-2. L'analyse de ces courbes montre que :

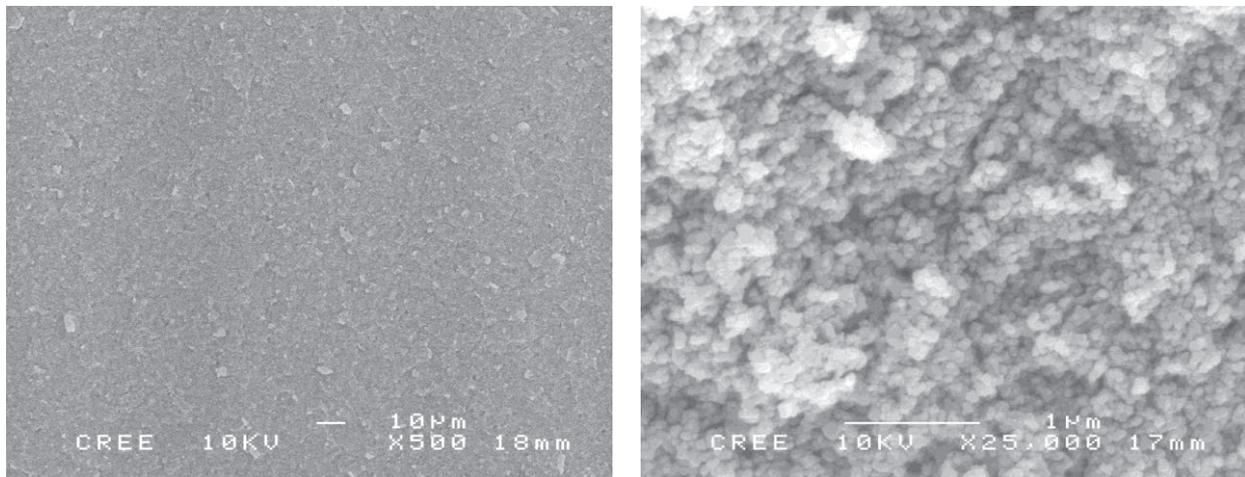
- la vitesse de chauffe a une influence importante sur la température à laquelle la vitesse de densification est maximale (pic D). En effet, la réactivité du crû ainsi que la température à laquelle la vitesse de densification est maximale augmente avec la vitesse de chauffe,
- des épaulements (A, B et C) et un pic secondaire (pic E) sont présents avant et après la température à laquelle la vitesse de densification est maximale. Ces phénomènes sont représentatifs de phénomènes microscopiques.

### III.1.1.2 Analyse du pic secondaire E et des épaulements

Lorsqu'on observe le diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , seul le composé stoechiométrique est stable dans les conditions normales de pression et de température. Des analyses par microsonde sur les matériaux frittés confirment que seul le spinelle stoechiométrique est présent dans notre matériau ceci quelle que soit les conditions de frittage. L'apparition d'une

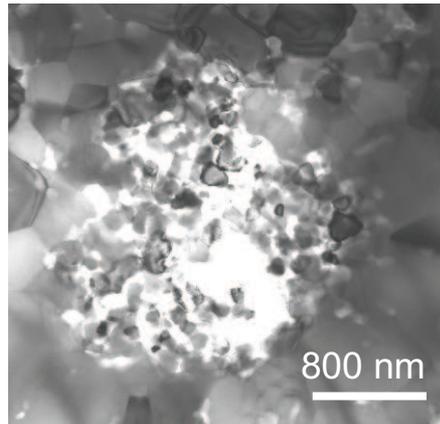
nouvelle phase ou d'une phase plus riche en MgO ou en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est donc écartée. De plus les observations microstructurales n'ont pas révélé la présence d'une phase liquide.

Un matériau avec une distribution en particules pluri-modale ou un crû inhomogène (porosité, empilement non uniforme, agglomérats ...) peut induire une vitesse de densification non uniforme ainsi que des contraintes internes au sein du matériau[69]. En effet Sato et al. [70] ont montré que la présence d'épaulements secondaires au niveau de la vitesse de densification est à corrélérer avec la présence de particules de taille bien inférieure au reste de la poudre. Dans le cas de nos échantillons, les observations au microscope à balayage montrent un empilement des particules homogène et régulier sans macroporosité dans le matériau crû (cf. Figure III-3).



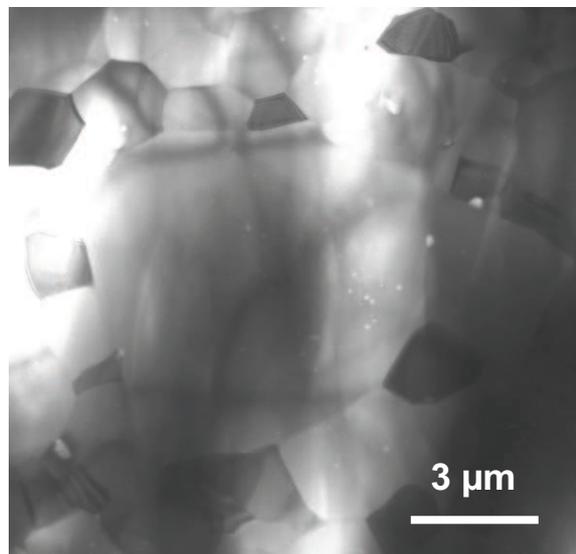
**Figure III-3 : Micrographies M.E.B. d'un échantillon crû coulé.**

Néanmoins les analyses granulométriques ainsi que les observations au microscope en transmission de la poudre de départ révèlent une taille de particules assez large allant de 40-50 nm à 200 nm. Après frittage à une température autour du pic maximum de vitesse de densification (pic D), on retrouve des zones poreuses composées de petits grains, ce qui va dans le sens de la présence de particules de taille bien inférieure à la taille moyenne obtenue globalement pour la poudre. La présence des épaulements semble donc être liée à la présence de particules nanométriques réparties dans notre matériau crû de départ.



**Figure III-4 : Micrographie M.E.T. d'un échantillon fritté à température correspondant au pic (D) – Zone poreuse à petits grains.**

Afin d'interpréter la présence du pic secondaire (pic E), un frittage arrêté (trempe à l'air) a été réalisé à la température correspondante pour figer la microstructure (soit 1650°C pour une vitesse de chauffe de 600°C/h.). Les observations au microscope électronique à transmission ont révélé des joints de grains propres ainsi que l'absence d'une seconde phase. La formation d'une phase liquide à haute température est donc écartée. Par contre la microstructure est inhomogène avec la présence de gros grains poreux pouvant aller jusqu'à 10 microns.



**Figure III-5 : Micrographies MET - Echantillon fritté à 1650°C (pic E) pendant 1 heure à 600°C/h puis trempé à l'air.**

La vitesse de densification non uniforme dans le cas de notre matériau est donc à corrélérer avec une distribution granulaire large. Les épaulements localisés avant le pic principal (D) semblent être reliés à la présence de particules nanométriques regroupées sous forme d'îlots

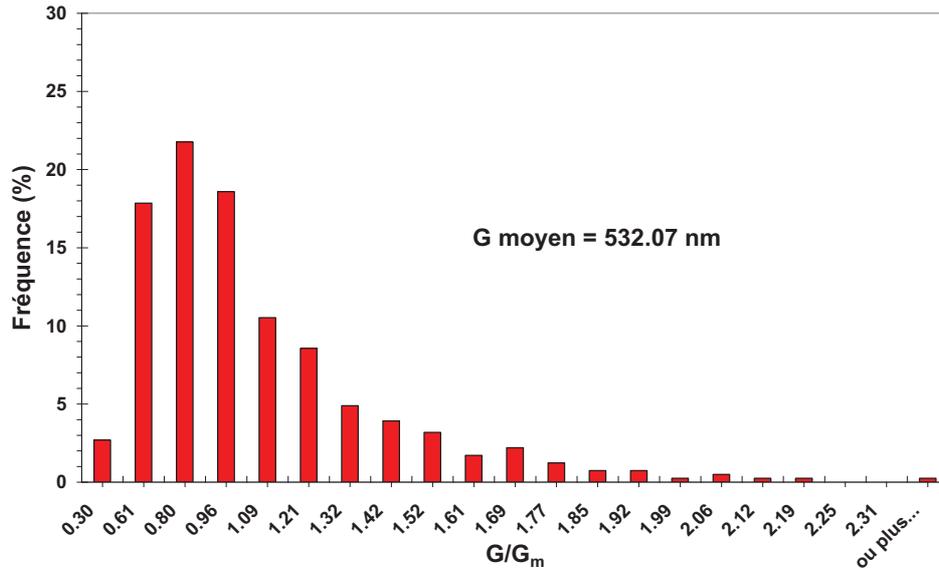
dans le matériau. A plus haute température au dessus de 1600°C, la croissance granulaire devient localement anormale.

### III.1.1.3 Influence d'un pré-traitement thermique

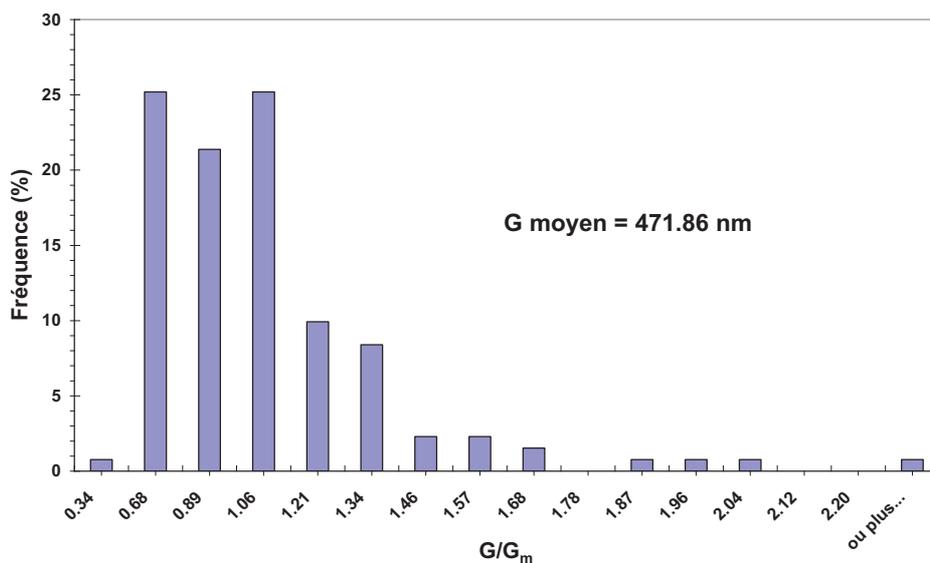
Afin de remédier à la présence des particules de taille nanométriques, des traitements thermiques à basse température (température inférieure à celle du début de densification) ont été réalisés. En effet Kim et al. [35] ont montré qu'un pré-frittage pendant 50 h à une température inférieure à celle du début de la densification, avait pour effet d'homogénéiser la microstructure et donc d'améliorer les propriétés optiques. Sato et al. [70] montrent également qu'une étape de préfrittage permet de diminuer les épaulements visibles sur les courbes de vitesse de densification données par les analyses dilatométriques. L'objectif de ce paragraphe est donc de vérifier l'effet d'un pré-traitement thermique sur la microstructure ainsi que sur la vitesse de densification.

- *Effet d'un prétraitement thermique sur la microstructure après frittage*

La répartition en taille de grains ainsi que la taille de grains ont été analysés après frittage à partir de micrographies M.E.T. (voir Annexe 1) pour des échantillons présentant une densité relative autour de 96 %. La figure suivante représente la répartition en taille de grains pour des matériaux ayant subi ou non une étape de préfrittage. Les distributions granulaires sont représentées en coordonnées réduites  $G/G_m$  (avec  $G$  le diamètre des grains et  $G_m$  le diamètre moyen des grains) afin de pouvoir comparer les distributions entre elles.



(a)



(b)

Figure III-6 : Distribution en taille de grains (a) échantillon préfritté à 900°C pendant 10 heures (b) échantillon n'ayant pas subi de préfrittage

La distribution granulaire de l'échantillon pré-fritté suit une loi de type log-normale, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon qui n'a pas subi de prétraitement thermique. La répartition en taille de grains semble donc plus homogène après pré-traitement thermique, mais la taille moyenne des grains s'en trouve cependant augmentée. Les microstructures avec ou sans pré-traitement thermique sont reportées sur la Figure III-7. La proportion en îlots poreux semble plus faible dans le cas de l'échantillon pré-traité thermiquement.

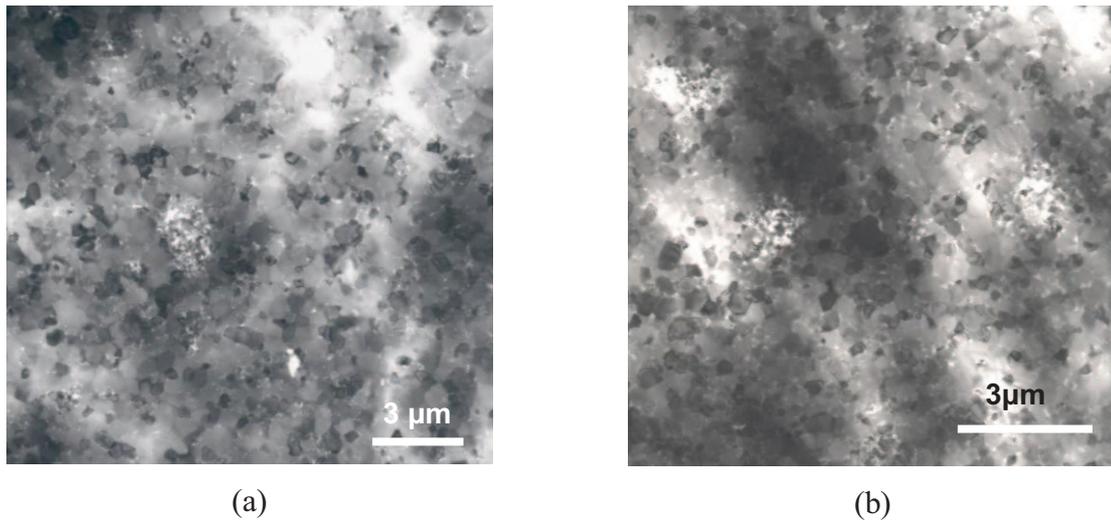


Figure III-7 : Micrographie MET –(a) échantillon fritté ayant subi une étape préalable de préfrittage à 900°C pendant 10 heures (b) échantillon fritté n'ayant pas subi d'étape de préfrittage

- *Effet sur la vitesse de densification*

Des préfritrages sur des échantillons de dilatométrie ont donc été réalisés à 900°C (température inférieure à celle du début de densification) pendant 10, 20 ou 50 heures pour une vitesse de chauffe de 600°C/h.

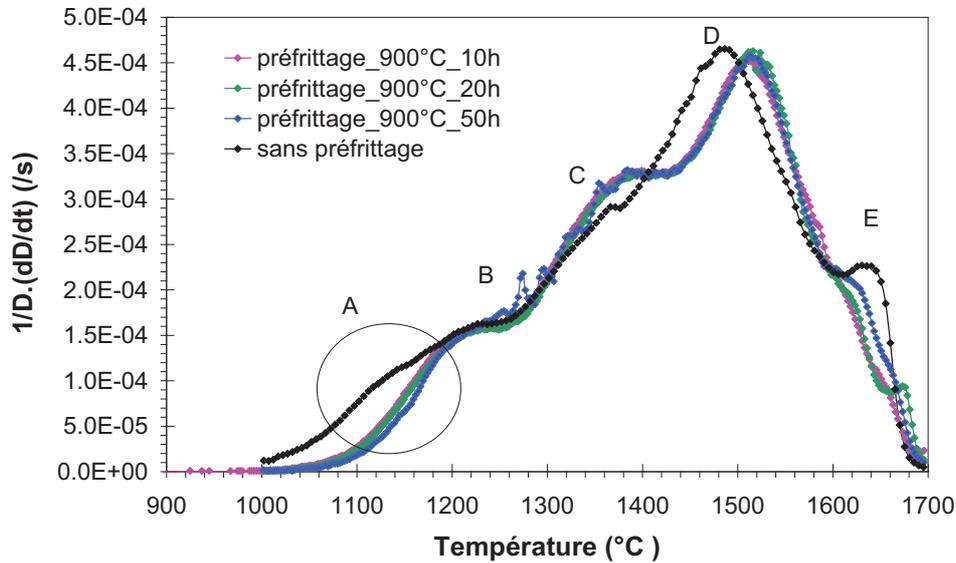


Figure III-8 : Vitesses de densification en fonction du temps de pré-frittage.

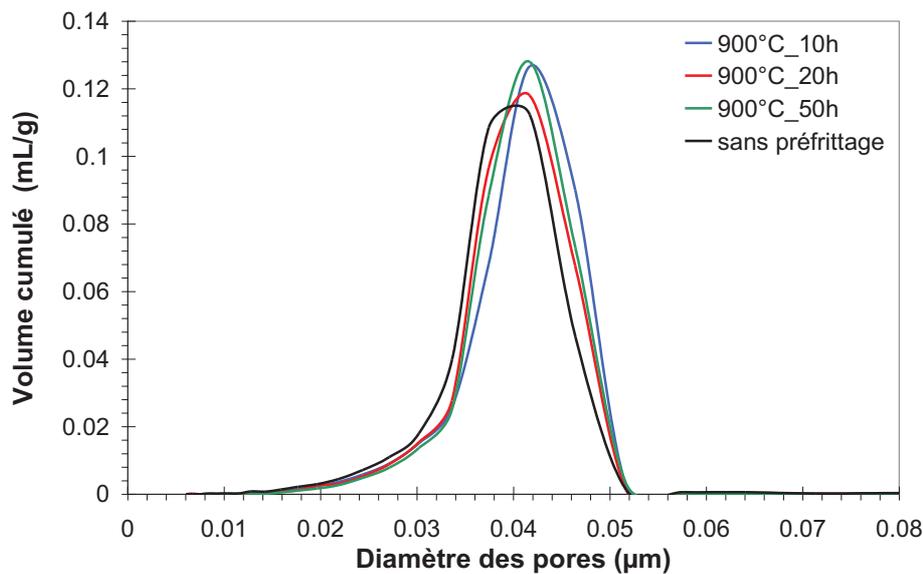
A formulation, lot de poudre et vitesse de chauffe identiques, la température du début de densification ainsi que le pic principal de vitesse de densification (D) sont décalés d'environ 50°C. Ce décalage du pic principal vers de plus hautes températures s'explique par une augmentation de la taille de grains dus aux pré-traitements thermiques. Les autres

épaulements (B) et (C) sont toujours présents par contre l'épaulement (A) a disparu. Et l'intensité du pic secondaire autour de 1650°C (pic E) est atténuée.

- **Distribution en taille de pores**

La distribution en taille des pores a été étudiée par la méthode de l'intrusion de mercure. Le principe de cette technique est basé sur la mesure de la quantité de mercure absorbée par les pores du matériau en fonction de la pression appliquée. L'analyse consiste à injecter progressivement du mercure dans un pénétromètre contenant l'échantillon à caractériser, et à mesurer le volume introduit en fonction de la pression d'intrusion de mercure.

La Figure III-9 représente l'évolution de la distribution en taille de pores des échantillons en fonction du temps de pré-traitement thermique (de 10 et 15 heures). Quel que soit le temps de prétraitement, la distribution en taille des pores est monomodale et le diamètre des pores reste inchangé (autour de 0.04  $\mu\text{m}$ ).



**Figure III-9 : Distribution en taille de pores d'échantillons coulés ayant subi un préfrittage allant de 10 à 50 heures.**

#### III.1.1.4 Influence du lot de poudre utilisé

Au cours de cette étude différents lots de poudres ont été reçus. Des différences notables ont pu être observées en particulier au niveau de la surface spécifique et de la distribution en taille de particules des poudres. Chacun des lots présente son propre comportement au frittage. A

formulation et procédé de mise en forme identiques, une étude dilatométrique a donc été réalisée pour chaque nouveau lot de poudre reçu. La Figure III-10 présente la densification et la vitesse de densification en fonction de la température pour les lots de poudre N° 061674 et N° 081322.

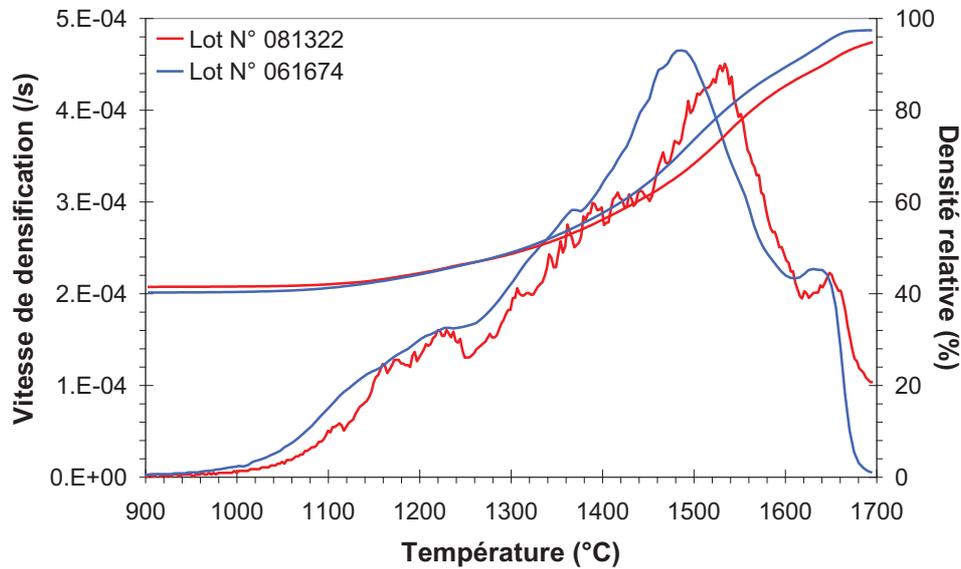


Figure III-10 : Vitesse de densification pour différents lots de poudre.

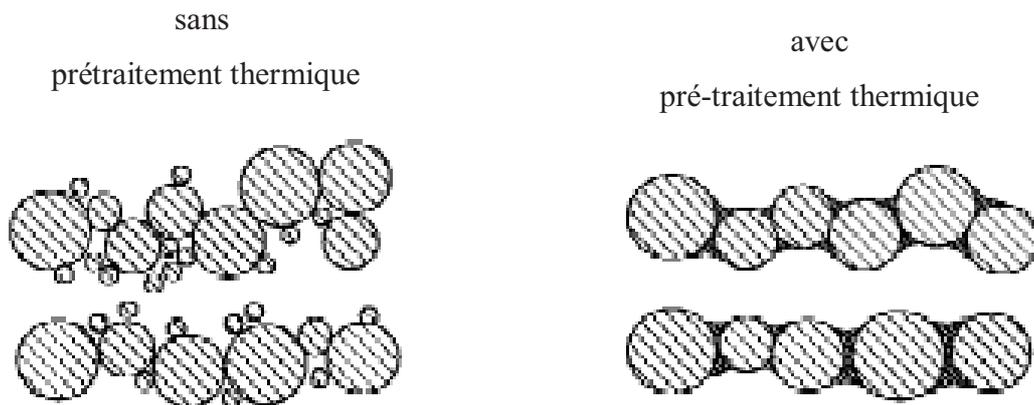
Concernant la vitesse de densification, l'allure des deux courbes est identique, néanmoins un décalage est observé. L'aspect bruité de la courbe rouge (lot 081322) provient du dilatomètre. Ce décalage atteint la valeur de 47 °C pour le pic principal. On observe également une différence de la densité finale atteinte (94.8 et 97.8 %). Des ajustements au niveau de la température de frittage sont donc nécessaires à chaque réception d'un nouveau lot de poudre. D'un lot à un autre, la différence de température de frittage optimale peut dépasser les 50°C.

### III.1.1.5 Conclusion

Les analyses dilatométriques ont révélé une vitesse de densification non uniforme (présence d'épaulements et de pics secondaires), due à une répartition en taille de grains assez large de la poudre de départ. Ce comportement a déjà été observé dans la littérature notamment dans le cas de l'alumine alpha de taille initiale submicronique [70]. En vue d'améliorer la microstructure, des prétraitements thermiques ont donc été réalisés à basse température pour des temps allant de 10 à 50 heures.

Cette étape de pré-frittage permet en fait d'éliminer les particules les plus fines qui peuvent induire de la densification locale (cf. Figure III-11). D'après Kim et al. [35], au cours du

frittage les particules les plus fines vont densifier en premier ce qui a pour conséquence la formation de pores de tailles inégales. Certains pores peuvent même se retrouver en position intragranulaire. Les pores les plus fins associés aux particules les plus fines, sont éliminés avant les autres pores de taille plus importante, ce qui induit une densification locale par rapport au reste du matériau [71]. Cette densification locale entraîne un épaulement au niveau de la vitesse de densification en début de frittage. Cette densification locale est donc corrélée à une microstructure hétérogène avec une répartition granulométrique plus large en fin de frittage.



**Figure III-11 : Schéma illustrant l'effet d'un prétraitement thermique sur un compact de poudre**

Dans le cas d'un matériau prétraité thermiquement, les grains les plus fins ont disparu. La répartition granulométrique s'en trouve donc resserrée.

Dans notre cas, un prétraitement thermique seul n'a pas permis d'éliminer complètement les zones poreuses à petits grains mais leur nombre s'en trouve fortement réduit. Le prétraitement thermique a donc permis d'homogénéiser en grande partie la microstructure tout en augmentant que légèrement la taille de grains post-frittage. En se basant sur les analyses dilatométriques, les analyses de la taille des pores, les analyses microstructurales mais également sur les propriétés optiques<sup>5</sup>, le temps de préfrittage optimum a été évalué à 10 heures.

<sup>5</sup> Voir résultats du chapitre IV traitant des propriétés optiques et mécaniques du matériau final.

### III.1.2 Détermination des mécanismes de frittage.

Nous allons nous intéresser maintenant aux mécanismes mis en jeu au cours de la croissance granulaire et de la densification du spinelle. Ces deux phénomènes seront traités de manière indépendante dans la suite de cette étude. Pour cela des modèles décrits dans la littérature et les relations mathématiques correspondantes ont été utilisés.

#### III.1.2.1 Cinétiques de densification et de croissance granulaire.

L'interprétation des analyses dilatométriques a permis de déduire une matrice expérimentale concernant notre étude du frittage du spinelle pur. Trois températures (1530°C, 1530 + 30°C, 1530 – 30 °C) autour du pic principal ont été sélectionnées, ainsi que 4 paliers (6, 30, 60 et 180 minutes). Pour chacune des courses de frittage réalisées, 5 échantillons de 35 mm diamètre et de 5 mm d'épaisseur sont préparés. La densité ainsi que la taille de grains ont été mesurées (respectivement par poussée d'Archimède et par analyse d'images à partir de micrographies MET). A partir de ces données, les cinétiques de densification et de croissance granulaire ont pu être tracées.

Les variations de la densité en fonction du temps au cours du stade intermédiaire et final du frittage sont représentées sur la Figure III-12. Une densité relative supérieure à 95 % est atteinte pour une température de 1560°C

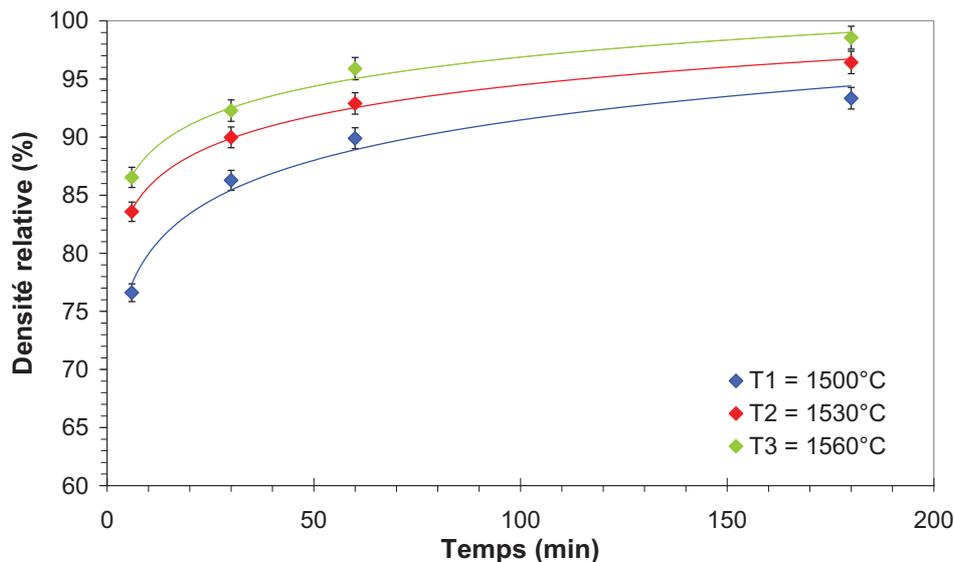


Figure III-12 : Cinétiques de densification pour les trois températures étudiées.

Les données expérimentales de la figure ont été interpolées à l'aide des expressions mathématiques suivantes :

$$T = 1500 \text{ °C} \quad D (\%) = 5.010 \ln[t(\text{min})] + 68.386 / R^2 = 0.978 \quad (\text{III-7})$$

$$T = 1530 \text{ °C} \quad D (\%) = 3.816 \ln[t(\text{min})] + 76.901 / R^2 = 0.997 \quad (\text{III-8})$$

$$T = 1560 \text{ °C} \quad D(\%) = 3.628 \ln[t(\text{min})] + 80.174 / R^2 = 0.987 \quad (\text{III-9})$$

En dérivant les expressions précédentes, on obtient :

$$T = 1500 \text{ °C} \quad \frac{dD}{dt} (\%/ \text{min}) = \frac{5.010}{t} \quad (\text{III-10})$$

$$T = 1530 \text{ °C} \quad \frac{dD}{dt} (\%/ \text{min}) = \frac{3.816}{t} \quad (\text{III-11})$$

$$T = 1560 \text{ °C} \quad \frac{dD}{dt} (\%/ \text{min}) = \frac{3.628}{t} \quad (\text{III-12})$$

Les cinétiques de grossissement des grains sont représentées sur la Figure III-13. Les valeurs de taille de grains mesurées sont comprises entre 170 et 1370 nm. A basse température, la taille de grains évolue de manière logarithmique en fonction du temps. A contario, à température élevée la croissance de grains devient exagérée et suit une loi polynomiale.

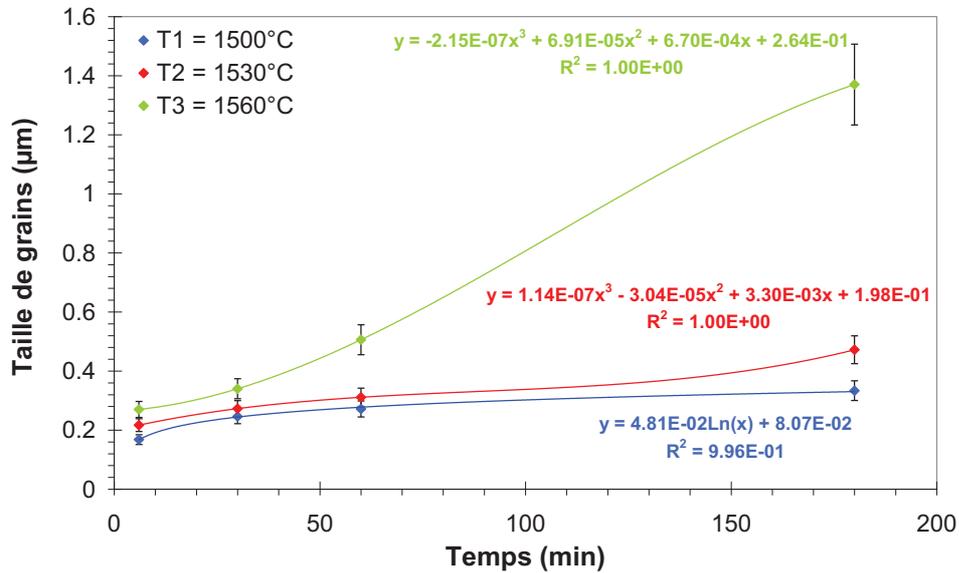


Figure III-13 : Cinétiques de croissance granulaire pour les trois température étudiées : 1500, 1530 et 1560°C.

Les courbes de cinétiques de croissance granulaire ont été simulées à l'aide des expressions suivantes :

$$T=1500 \text{ °C} \quad G(\mu\text{m}) = 0.048 \ln[t(\text{min})] + 0.081 \quad (\text{III-13})$$

$$R^2=0.996$$

$$T=1530^{\circ}\text{C} \quad G(\mu\text{m}) = 1.140.10^{-7}[t(\text{min})]^3 - 3.039.10^{-5}[t(\text{min})]^2 + 3.296.10^{-3}[t(\text{min})] + 1.980.10^{-1} \quad (\text{III-14})$$

$$R^2= 1$$

$$T=1560^{\circ}\text{C} \quad G(\mu\text{m}) = -2.146.10^{-7}[t(\text{min})]^3 + 6.906.10^{-5}[t(\text{min})]^2 + 6.700.10^{-4}[t(\text{min})] + 2.635.10^{-1} \quad (\text{III-15})$$

$$R^2 = 1$$

### III.1.2.2 Carte de frittage

La trajectoire de frittage de notre matériau, taille de grains en fonction de la densité, a été tracée à l'aide des cinétiques de densification et de grossissement de grains (cf. Figure III-14).

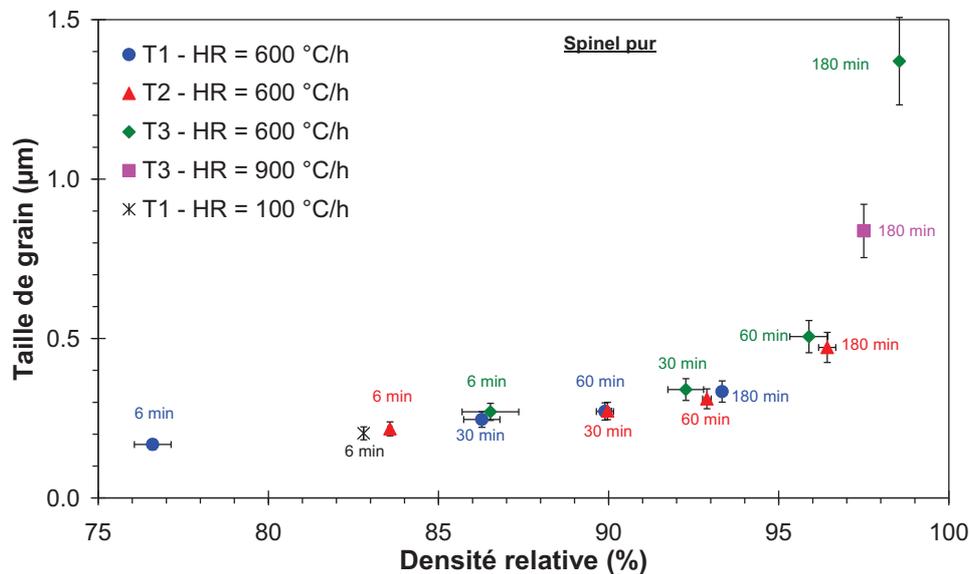
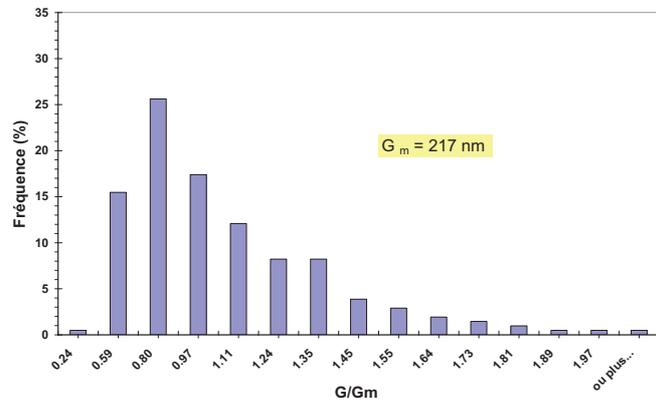
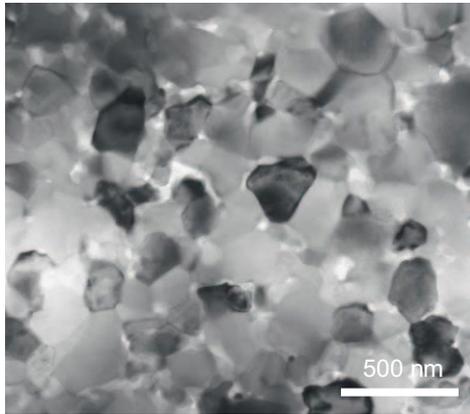


Figure III-14 : Carte de frittage – Taille de grains en fonction de la densité relative.

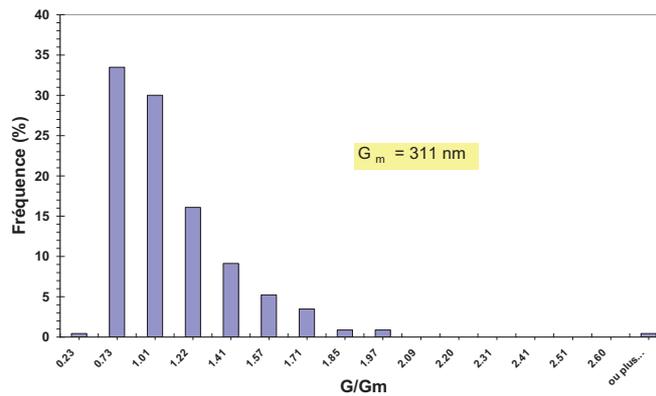
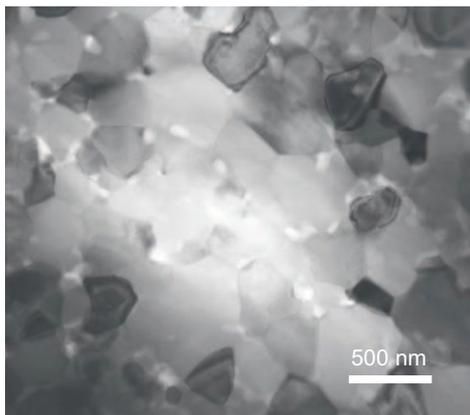
On remarque que les points expérimentaux s'alignent parfaitement sur une même trajectoire quelle que soit la vitesse de montée en température, la température de frittage et la durée du palier. Deux régimes distincts apparaissent. Lorsque la porosité résiduelle est encore ouverte ( $D < 95\%$ ), la taille de grains augmente faiblement alors que la densification progresse. Par contre pour des densités relatives supérieures à 95 %, la croissance granulaire devient significative par rapport à la densification. Ce comportement se retrouve de manière classique dans la littérature dans le cas du frittage de céramiques sub-microniques telles que l'alumine, l'oxyde d'yttrium et la zircone [14, 67, 72-75].

Cette transition entre deux régimes distincts constitue une donnée expérimentale importante dans la réalisation de nos céramiques transparentes et sera détaillée plus amplement au cours de l'étude post-frittage.

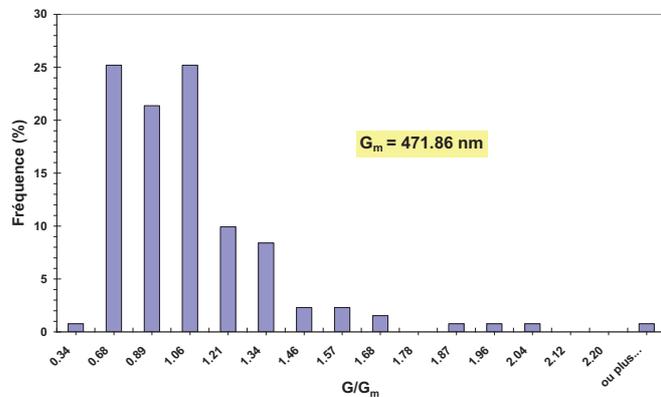
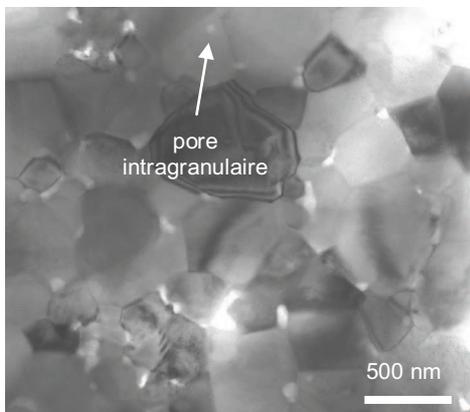
Les figures suivantes présentent quelques exemples de microstructures pour des densités variant de 84 à 95%.



**Figure III-15 : Microstructure et distribution granulaire d'un échantillon fritté à 1530°C pendant 6 min – Densité relative = 83.6 %**



**Figure III-16 : Microstructure et distribution granulaire d'un échantillon fritté à 1530°C pendant 60 min - Densité relative = 92.9 %,**



**Figure III-17 : Microstructure et distribution granulaire d'un échantillon fritté à 1530°C pendant 3 heures – Densité relative = 96.4 %**

Pour une densité relative de 84%, la porosité est encore interconnectée et la taille de grains est située autour de 200nm. Pour des densités relatives supérieures à 93 %, la porosité est essentiellement située aux points triples mais de la porosité intragranulaire est également observée pour l'échantillon présentant une densité supérieure à 96%.

Bernard-Granger et al. [33] ont développé de nouvelles expressions reliant la taille de grains à la densité relative pour le frittage en phase solide. Ces expressions (Tableau III-1) permettent d'identifier les mécanismes de densification et de croissance granulaire prédominants en se servant des données expérimentales issues de la carte de frittage, et ce quel que soit le stade du frittage. Les mécanismes prédominants retenus correspondent aux meilleurs coefficients de régression.

		Densification contrôlée par :	
		diffusion aux joints de grains	diffusion en volume
Croissance granulaire contrôlée par :	les joints de grains	$\frac{1}{G^2} = -K_1 D + K_2$	$\frac{1}{G} = K_3(1-D)^{2/3} + K_4$
	les pores - diffusion en surface	$G^2 = K_5(1-D)^{-1/3} + K_6$	$G^3 = K_7(1-D)^{2/3} + K_8$
	les pores – diffusion volumique	$G = -K_9 \ln(1-D) + K_{10}$	$G^2 = K_{11}(1-D)^{-1/3} + K_{12}$
	les pores - diffusion dans la phase gazeuse – évaporation/ condensation étape limitante	$\ln G = -K_{13}(1-D)^{1/3} + K_{14}$	$G = -K_{15} \ln(1-D) + K_{16}$
	les pores – diffusion dans la phase gazeuse – diffusion étape limitante	$G = -K_{17} \ln(1-D) + K_{18}$	$G^2 = K_{19}(1-D)^{-1/3} + K_{20}$

**Tableau III-1 : Expressions reliant taille de grains et densité relative.**

Nos points expérimentaux<sup>6</sup> ont donc été simulés à l'aide des expressions issues du Tableau III-1 et du logiciel XLSTAT. Le Tableau III-2 regroupe les coefficients de régression ainsi que l'erreur-type issus des régressions linéaires pour chacune des possibilités.

<sup>6</sup> Les résultats des simulations ne tiennent pas compte du couple (98.547 %, 1.370 μm) correspondant à de la croissance exagérée.

Croissance granulaire contrôlée par :	Densification contrôlée par la diffusion aux joints de grains		Densification contrôlée par la diffusion en volume	
	R <sup>2</sup>	Erreur-type	R <sup>2</sup>	Erreur-type
Les joints de grains	0.972	1.40E-06	0.969	2.51E-04
Les pores – diffusion en surface	0.735	9.71E+04	0.360	1.31E+08
Les pores – diffusion volumique.	0.824	7.76E+01	0.735	9.71E+04
Les pores - diffusion dans la phase gazeuse – évaporation/ condensation étape limitante.	0.918	1.30E-01	0.824	7.76E+01
Les pores – diffusion dans la phase gazeuse – diffusion étape limitante.	0.824	7.76E+01	0.735	9.71E+04

Tableau III-2 : Résultats des régressions linéaires.

Le meilleur coefficient de corrélation a été obtenu pour l'expression suivante :

$$\frac{1}{G^2} = -K_1 D + K_2 \quad (\text{III-16})$$

Avec :

$$- K_1 = \frac{\gamma_b D_b^\perp}{100 \gamma_{sv} \delta_b^2 D_b} \text{ et } K_2 = \frac{\gamma_b D_b^\perp}{100 \gamma_{sv} \delta_b^2 D_b} D_* + \frac{1}{G_*^2} \quad [33]$$

Les points expérimentaux issus de la carte de frittage ont également été interpolés à l'aide du logiciel « LabFit » :

$$G = [97.220 - 0.9807D]^{-0.5868} \quad R^2 = 0.9859 \quad (\text{III-17})$$

Cette équation se transforme en :

$$\frac{1}{G^{1.7042}} = 97.2200 - 0.9807D \quad (\text{III-18})$$

Les hypothèses suivantes sont donc émises concernant les mécanismes de frittage en phase solide du spinelle :

- le grossissement des grains est contrôlé par les joints de grains
- la densification est contrôlée par la diffusion aux joints de grains

### III.1.2.3 Détermination de l'énergie d'activation de la croissance granulaire.

En se basant sur l'hypothèse émise précédemment, dans le cas d'une croissance granulaire contrôlée par les joints de grains, la taille de grains peut donc être modélisée à l'aide de l'équation suivante [33] :

$$\frac{dG}{dt} = \frac{2\Omega\gamma_b D_b^\perp}{RT\delta_b G} \quad (\text{III-19})$$

Avec :

- $\Omega$  : volume molaire du matériau,
- $D_b^\perp$  : coefficient de diffusion de matière à travers le joint de grain,
- $\delta_b$  : épaisseur du joint de grain,
- $\gamma_b$  : tension de surface du joint de grain,
- $G$  : taille de grain.

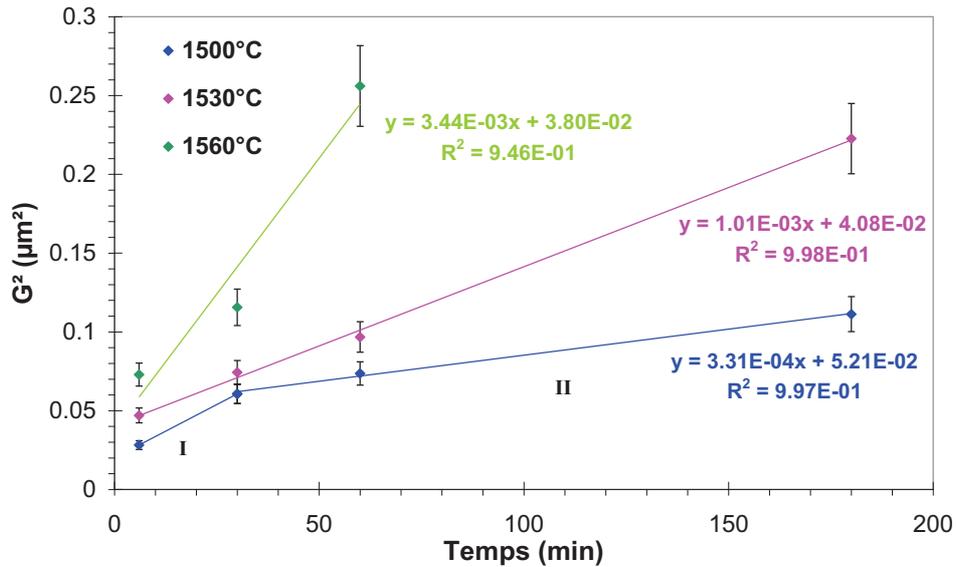
Après intégration, l'équation (III-19) s'exprime suivant une loi puissance dont l'expression est donnée ci-dessous:

$$G^2 - G_0^2 = \frac{K_0'}{RT} e^{-\frac{Q_c}{RT}} t = Kt \quad (\text{III-20})$$

avec :

- $K_0' = \frac{4\Omega\gamma_b D_b^\perp}{\delta_b}$
- $Q_c$  : l'énergie d'activation de la croissance granulaire exprimée en kJ/mol.

La Figure III-18 correspond au tracé de  $G^2$  en fonction du temps, issu de l'équation (III-20). La pente de cette droite nous permet de remonter à la constante  $K(T)$ .

Figure III-18: Tracé de  $G^2 = f(\text{Temps})^7$ 

Pour la température de 1500°C deux régimes distincts (I et II) sont observés. Le tableau suivant regroupe les valeurs des constantes  $K(T)$  déterminées à l'aide des régressions linéaires de l'équation (III-20), pour le second régime

	$K (\mu\text{m}^2/\text{min})$	$R^2$
<b>1500°C</b>	$3.3065 \cdot 10^{-4}$	0.9965 (Régime II)
<b>1530°C</b>	$1.0052 \cdot 10^{-3}$	0.9983
<b>1560 °C</b>	$3.4443 \cdot 10^{-3}$	0.9419

Tableau III-3 : Paramètres de la régression selon la relation (III-20)

L'énergie d'activation apparente est calculée à partir du tracé d'Arrhenius de la constante cinétique  $K(T)$  déduite précédemment. La densité relative a été fixée à 91%. Cette valeur de densité se situe dans la zone (partie II) où l'interpolation a été faite pour la température de 1500°C. De plus à cette valeur de densité la croissance n'est pas considérée comme exagérée. Le tracé d'Arrhenius correspondant à l'équation (III-20) est représenté sur la Figure III-19.

<sup>7</sup> Le tracé ne tient pas compte des données expérimentales issues de la course de frittage : 1560°C / 180 min, car la croissance est alors considérée comme anormale.

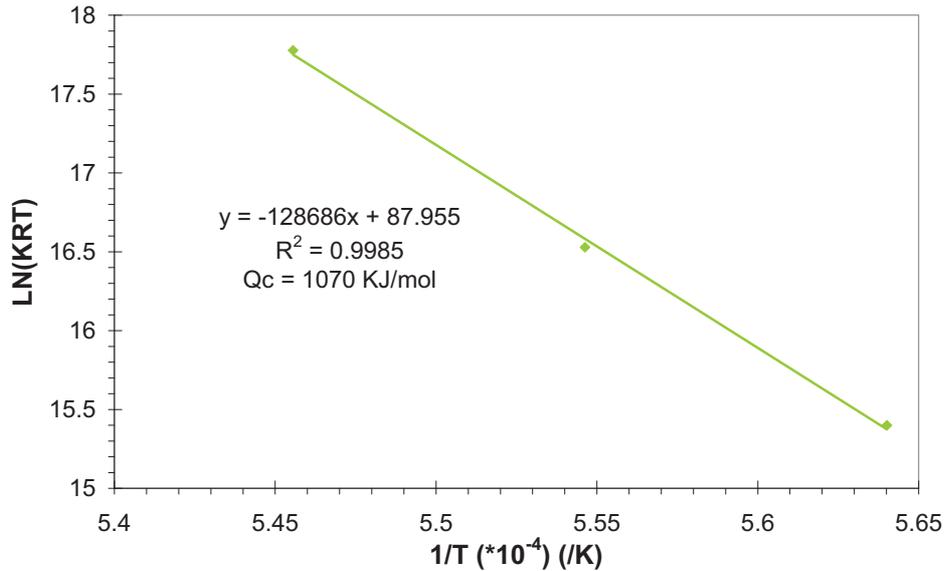


Figure III-19 : Tracé d'Arrhenius de la constante K(T)

L'énergie d'activation de la croissance granulaire est évaluée à  $1070 \pm 10$  kJ/mol, et le coefficient de régression est proche de 1.

### III.1.2.4 Discussion

Avec une méthode identique à celle utilisée, certains auteurs [76, 77] obtiennent une énergie d'activation pour la croissance granulaire comprise entre 431 et 494 kJ/mol. Les valeurs données dans la littérature sont donc beaucoup plus basses que celle obtenues.

Afin d'expliquer la valeur élevée de l'énergie d'activation de la croissance granulaire, on considère que cette valeur est liée à l'effet combiné de deux termes [78] :

- énergie de formation du défaut,
- énergie de migration de ce défaut.

Différentes hypothèses peuvent être émises concernant l'élément limitant contrôlant la croissance granulaire. L'énergie d'activation de la diffusion en volume de l'oxygène dans le spinelle est comprise entre 415 et 500 kJ/mol [17, 79, 80]. Les énergies d'activation correspondant à la diffusion en volume des éléments  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$  sont beaucoup plus basses, de l'ordre de 200 kJ/mol (voir partie SPS). De plus l'énergie de formation calculée d'un défaut de type O-Frenkel est de l'ordre de 5.5eV soit environ 530 kJ/mol [16]. La somme de l'énergie de formation d'un défaut de type O-Frenkel et de l'énergie de diffusion en volume de l'oxygène dans le spinelle est du même ordre de grandeur que celle mesurée.

Un mécanisme en deux étapes est alors proposé dans le cas de la croissance granulaire du spinelle pur:

- la formation de défaut O-Frenkel (en utilisant la notation de Kröger-Vink cette équation s'écrit :  $O_o^{\times} \rightarrow O_i^{\prime\prime} + V_o^{\circ\circ}$ ),
- suivi de la diffusion des anions  $O^{2-}$  à travers les joints de grains.

Cette hypothèse implique que les joints de grains n'ont pas une forte influence sur la migration des anions  $O^{2-}$ . Les analyses microstructurales ont également révélé l'absence de film vitreux aux joints de grains. L'énergie d'activation de croissance granulaire est donc similaire à l'énergie de diffusion de l'oxygène dans le spinelle monocristallin.

### III.1.2.5 Détermination des mécanismes contrôlant la densification

Ce paragraphe traite des mécanismes de densification mis en jeu au cours du frittage du spinelle pur. Pour cela deux techniques différentes ont été utilisées :

- une méthode isotherme qui utilise les données issues des cinétiques de densification,
- et une méthode anisotherme dite « CRH » (Constant Rate of Heating) à partir des données dilatométriques.

#### III.1.2.5.1 Méthode isotherme

En se basant sur l'hypothèse émise à l'aide la carte de frittage, on suppose que la densification est contrôlée par la diffusion aux joints de grains. Dans ce cas de figure la vitesse de densification s'écrit [33]:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{400\Omega\gamma_{sv}\delta_b D_b}{RTG^4} \quad (\text{III-21})$$

avec :

- $\Omega$  : le volume molaire du solide,
- $\gamma_{sv}$  : l'énergie de surface solide-gaz,
- $\delta_b$  : l'épaisseur du joint de grain,
- $G$  : le diamètre moyen du grain,

- $D_b = D_b^0 e^{-\frac{Q_d}{RT}}$  : le coefficient de diffusion de la matière le long des joints de grains.

Dans un premier temps l'hypothèse émise est vérifiée en traçant la vitesse de densification en fonction de  $1/G^4$  (Figure III-20). On remarque que les coefficients de corrélation sont bons et pour les températures de 1530 et 1560°C, deux régimes distincts apparaissent.

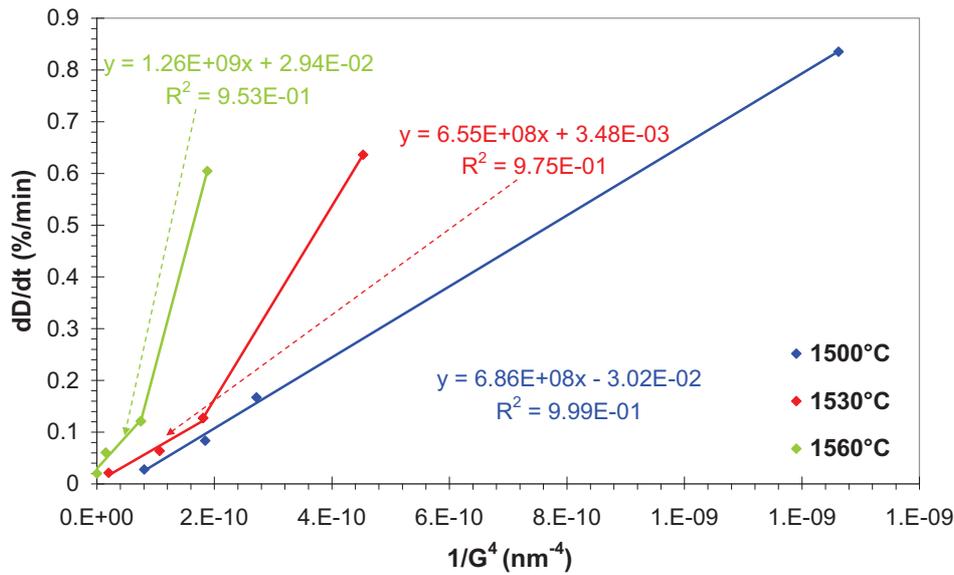


Figure III-20 : Tracé de  $dD/dt$  en fonction de  $1/G^4$

L'équation (III-21) est modifiée afin d'accéder à l'énergie d'activation du mécanisme contrôlant la densification :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{400\Omega\gamma_{sv}\delta_b D_b^0 e^{-\frac{Q_d}{RT}}}{RTG^4} = \frac{K_1 e^{-\frac{Q_d}{RT}}}{RTG^4} \quad (III-22)$$

avec :

- $K_1 = 400\Omega\gamma_{sv}\delta_b D_b^0$ ,
- $Q_d$  : l'énergie d'activation de la densification.

L'énergie d'activation est déterminée par la méthode dite « des vitesses instantanées à taux de densification constant ». La densité est choisie en restant dans la zone de croissance non exagérée. Pour cela trois valeurs de densité relatives ont été sélectionnées : 88, 91 et 93 %. Les droites d'Arrhenius obtenues sont présentées Figure III-21.

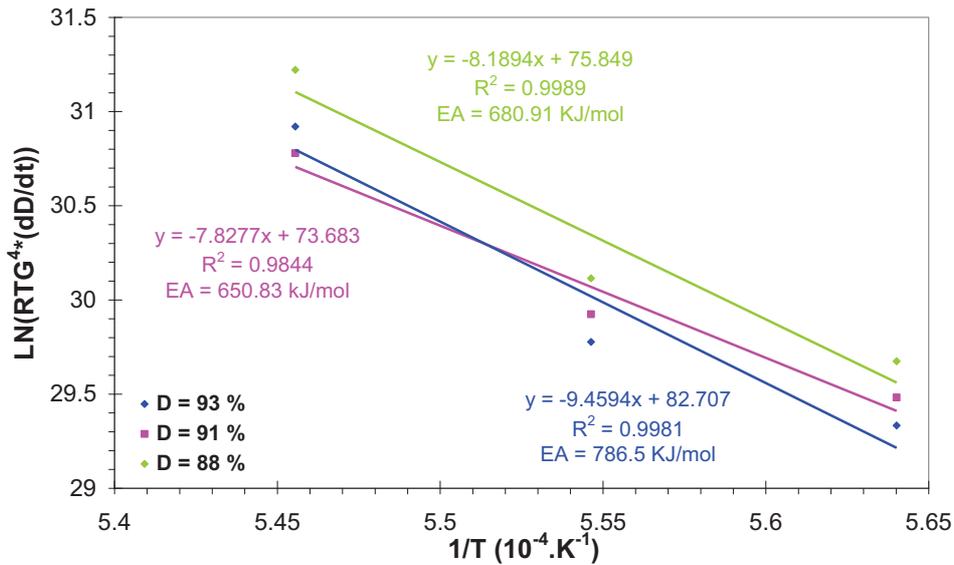


Figure III-21 : Tracé d'Arrhenius des vitesses instantanées de densification

L'énergie d'activation apparente moyenne de densification obtenue à partir des pentes des trois droites a pour valeur  $700 \pm 58$  kJ/mol.

### III.1.2.5.2 Méthode anisotherme- CRH (Constant Rate of Heating)

Wang et al. [81] ont proposé une méthode directe pour déterminer l'énergie d'activation apparente de densification au cours du stade initial et intermédiaire du frittage. Cette étude s'appuie sur l'équation (III-23) et se base sur les travaux de Young et Cutler [82].

Des précautions préalables sont à respecter en ce qui concerne l'utilisation de cette méthode :

- Les particules sont assimilées à des sphères,
- La taille des particules est supposée constante ou être une fonction d'état de la densité.

L'équation suivante permet de relier la vitesse de densification, la taille de grains, la température et une fonction de la densité :

$$\frac{dD(T)}{dt} = A \frac{F[D(T)]}{G^n} e^{-Q_d/RT} \quad (\text{III-23})$$

Avec :

- A : constante,
- $F[D(T)]$  : fonction dépendante uniquement de la densité relative,
- $Q_d$  : énergie d'activation apparente pour la densification,

- R : constante des gaz parfaits,
- T : température absolue.

L'exposant n représente le mécanisme de diffusion limitant. D'après l'hypothèse émise à partir de la carte de frittage, cet exposant doit être égal à 4 (densification contrôlée par la diffusion aux joints de grains).

Lorsque la vitesse de chauffe ( $\frac{dT}{dt}$ ) est maintenue constante pendant les essais, la vitesse de densification instantanée peut s'écrire :

$$\frac{dD_{(T)}}{dt} = \frac{dD_{(T)}}{dT} \frac{dT}{dt} \tag{III-24}$$

En combinant, les équations (III-23) et (III-24) on obtient :

$$\ln \left[ T \frac{dD_{(T)}}{dT} \frac{dT}{dt} \right] = -\frac{Q_d}{RT} + \ln \{ F [ D_{(T)} ] \} + \ln(A) - n \ln(G) \tag{III-25}$$

La carte de frittage montre qu'à une valeur de densité ne correspond qu'une seule valeur de taille de grains, donc l'équation (III-24) peut s'écrire sous la forme, où B est une constante :

$$\ln \left[ T \frac{dD_{(T)}}{dT} \frac{dT}{dt} \right] = -\frac{Q_d}{RT} + B \tag{III-26}$$

Le tracé de  $\ln \left[ T \frac{dD_{(T)}}{dT} \frac{dT}{dt} \right]$  en fonction de  $1/T$  permet donc d'obtenir des segments de droites de pentes ( $-Q_d/R$ ).

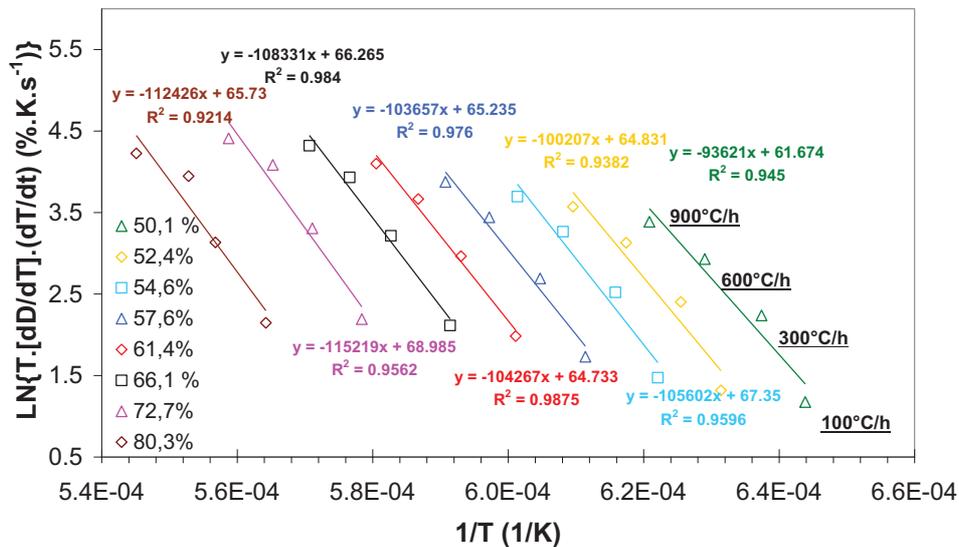


Figure III-22 : Détermination de l'énergie d'activation – Méthode C.R.H.

La Figure III-22 représente le tracé d'Arrhenius pour différentes densités relatives comprises entre 50 et 80 %. Les droites obtenues sont parallèles, ce qui signifie que l'énergie d'activation est indépendante de la densité relative. On obtient la valeur moyenne suivante :

$$Q_d = 877 \pm 53 \text{ kJ/mol.}$$

### III.1.2.6 Discussion

L'énergie d'activation de la densification trouvée par la méthode CRH est plus élevée que celle déterminée par la méthode isotherme (700 contre 877 kJ/mol). Cette différence peut s'expliquer par le fait que dans le cas de la méthode isotherme l'énergie d'activation est déterminée pour des densités relatives autour de 90%. Alors que par la méthode dite C.R.H. les densités relatives sont comprises entre 50 et 80%. Néanmoins les deux valeurs obtenues restent comparables car le stade final n'est pas encore atteint. La moyenne des énergies d'activation données par les deux méthodes isotherme et anisotherme est donc égale à  $789 \pm 89$  kJ/mol.

L'interprétation de cette valeur d'énergie d'activation est plus complexe que pour la croissance granulaire. En effet il n'existe pas de données concernant le coefficient de diffusion aux joints de grains de l'oxygène et des cations constituant le spinelle. La microstructure dans la gamme de densités relative analysée (entre 50 et 90%) est exempte de pores intragranulaires. De plus l'imagerie haute résolution a révélé l'absence de film vitreux aux joints de grains, on considère donc que les défauts impliqués sont les mêmes que ceux déterminés pour la croissance granulaire.

Si on retire donc la valeur de l'énergie de formation d'un défaut type O-Frenkel à la valeur trouvée pour l'énergie d'activation de la croissance granulaire, il reste donc 259 kJ/mol. En l'absence de données pertinentes, on considère donc que cette valeur correspond à celle de l'énergie d'activation correspondant à la diffusion aux joints de grains de l'oxygène. L'hypothèse suivante est donc émise : la densification du spinelle pur est contrôlée par la formation de défauts de type O-Frenkel et par la diffusion aux joints de grains du défaut associé.

### III.1.2.7 Conclusion

Grâce à la méthode des régressions linéaires, nous pouvons avancer que, quel que soit le stade du frittage du spinelle pur, la densification est contrôlée par la diffusion aux joints de grains et que la croissance granulaire est contrôlée par les joints de grains.

Les méthodes classiquement utilisées dans la littérature (isotherme et CRH) nous ont permis de déterminer les processus limitants suivants au cours du stade intermédiaire du frittage.

(1) Croissance granulaire :

- énergie d'activation :  $Q_c = 1070 \pm 10$  kJ/mol
- mécanismes proposés : croissance granulaire contrôlée par la formation de défaut de type O-Frenkel ( $O_o^\times \rightarrow O_i'' + V_o^{\circ\circ}$ ), suivi de la diffusion de l'oxygène à travers le joint de grains.

(2) Densification :

- énergie d'activation :  $Q_d = 789 \pm 89$  kJ/mol
- mécanisme proposé : densification contrôlée par la formation de défauts de type O-Frenkel et par la diffusion de l'oxygène aux joints de grains.

Il est important de noter à ce stade que les hypothèses émises jusqu'à présent ne tiennent pas compte des défauts extrinsèques liés à la présence d'impuretés dans la poudre de départ. Les énergies d'activation calculées par les différentes techniques doivent tenir compte de l'énergie de formation des défauts liés aux impuretés. Il est cependant difficile d'évaluer cette contribution vis-à-vis des énergies d'activation calculées précédemment.

On constate entre autre que l'énergie d'activation de la densification est inférieure à celle de la croissance granulaire :  $Q_c > Q_d$  (respectivement 1070 et 789 kJ/mol). Cette différence entre les valeurs de  $Q_c$  et  $Q_d$  permet de donner une explication aux phénomènes observés lors des études dilatométriques réalisées à différentes vitesses de montée en température. En effet, une vitesse de montée en température rapide retarde la densification, d'où la faible densité finale obtenue pour une vitesse de chauffe de 900°C/h. Le domaine des basses températures est donc plus favorable à la densification et celui des hautes températures à la croissance granulaire comme le montre la Figure III-23. Ce résultat confirme également l'allure de la carte de frittage.

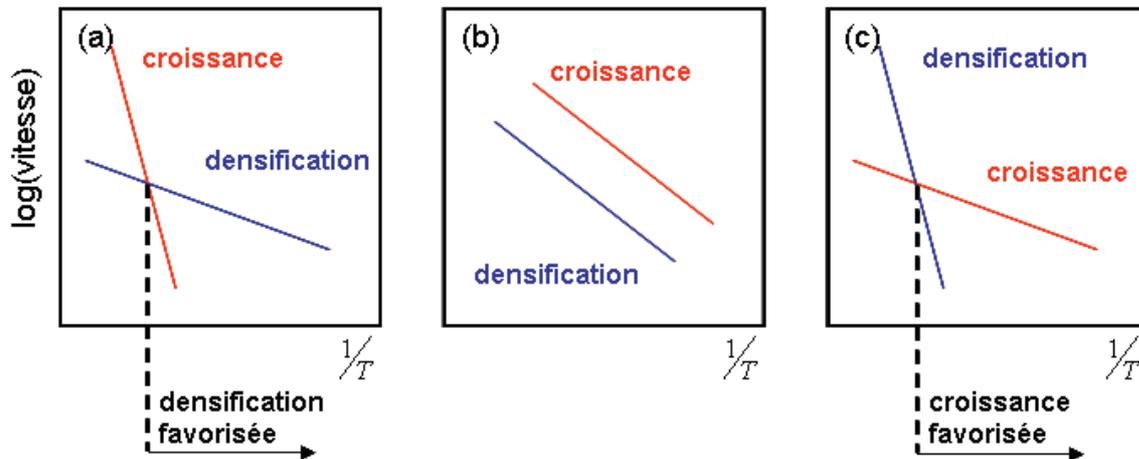


Figure III-23 : Diagrammes d'Arrhenius pour la densification et le grossissement des grains – (a)  $Q_d < Q_c$ , (b)  $Q_d = Q_c$ , (c)  $Q_d > Q_c$  [22]

## III.2 Influence de l'ajout de dopants

Différents dopants ont été testés afin de vérifier leur impact sur la microstructure du spinelle. En effet, l'ajout d'additifs est couramment utilisé pour modifier le comportement au frittage. L'objectif étant de limiter la croissance granulaire pour éviter la croissance anormale ainsi que la formation de pores intragranulaires, plus difficiles à enlever au cours de l'étape de compression isostatique à chaud.

### III.2.1 Choix des dopants

Nous nous sommes intéressés aux dopants suivants:

- dopage simple : 150 ppma  $ZrO_2$  (zircone yttrée à 3% mol),
- co-dopage : 150 ppma  $TiO_2-ZrO_2$  (zircone yttrée à 3% mol),
- co-dopage : 150 ppma  $TiO_2-CaO$ .

Les co-dopants sélectionnés sont notamment utilisés pour la réalisation d'alumine polycristalline transparente [21, 83]. Le dopant simple a été sélectionné afin de simuler un broyage mécanique de la barbotine à l'aide de billes de zircone. Plusieurs possibilités sont envisageables pour introduire les dopants dans le matériau :

- un mélange en voie sèche (mélange de poudre de spinelle + oxyde dopant),
- ou bien un mélange en voie humide (insertion du dopant dans la barbotine).

Nous avons choisi d'insérer directement le dopant dans la barbotine de spinelle, mais sous forme aqueuse. En effet, les dopants subissent au préalable une étape de mise en suspension dans un solvant aqueux puis un broyage mécanique à l'aide de billes d'alumine. Les dopants ont été sélectionnés directement sous forme oxyde hormis l'oxyde de calcium qui se trouve sous forme de carbonate. Une fois le dopant inséré dans la barbotine, le procédé de mise en forme est identique à celui utilisé pour le matériau pur. Les échantillons sont donc mis en forme par coulage puis frittés sous air.

### III.2.2 Effet sur la microstructure

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour comprendre l'impact de dopants sur la microstructure. Dans un premier temps, des analyses dilatométriques ont été menées afin de comparer le comportement au frittage des matériaux dopés par rapport à celui du matériau pur. La trajectoire de frittage (taille de grains en fonction de la densité) a également été tracée. Les dopants ont ensuite été localisés par MET au moyen d'analyses EDS.

#### III.2.2.1 Analyses dilatométriques

La démarche utilisée pour l'analyse des données expérimentales issues des essais dilatométriques est identique à celle du matériau pur. Les courbes de vitesse de densification en fonction de la température, présentées Figure III-24 et Figure III-25, permettent de comparer le comportement au frittage des matériaux dopés par rapport aux matériaux purs. La vitesse de chauffe a été maintenue fixée à 600°C/h pour tous les essais.

Quel que soit le matériau, on peut remarquer que :

- la densification débute à partir de 1000°C,
- les trois épaulements (pics A, B, C) avant le pic principal sont également présents aux mêmes températures que pour le matériau pur,
- le pic secondaire (pic E) après le pic principal est également présent mais son intensité ainsi que la température associée diffèrent suivant les matériaux.

Pour les matériaux dopés  $ZrO_2$  et  $TiO_2-ZrO_2$ , le pic secondaire (E) est particulièrement marqué. Au cours de l'étude du frittage du matériau pur, nous avons montré que la présence de ce pic secondaire était attribuée à de la croissance exagérée à haute température. Dans le

cas des matériaux dopés, différentes hypothèses peuvent être émises afin d'expliquer ce phénomène :

- l'apparition d'une phase liquide ou d'une phase secondaire à haute température,
- ségrégation ou précipitation du dopant,
- croissance exagérée du matériau à haute température.

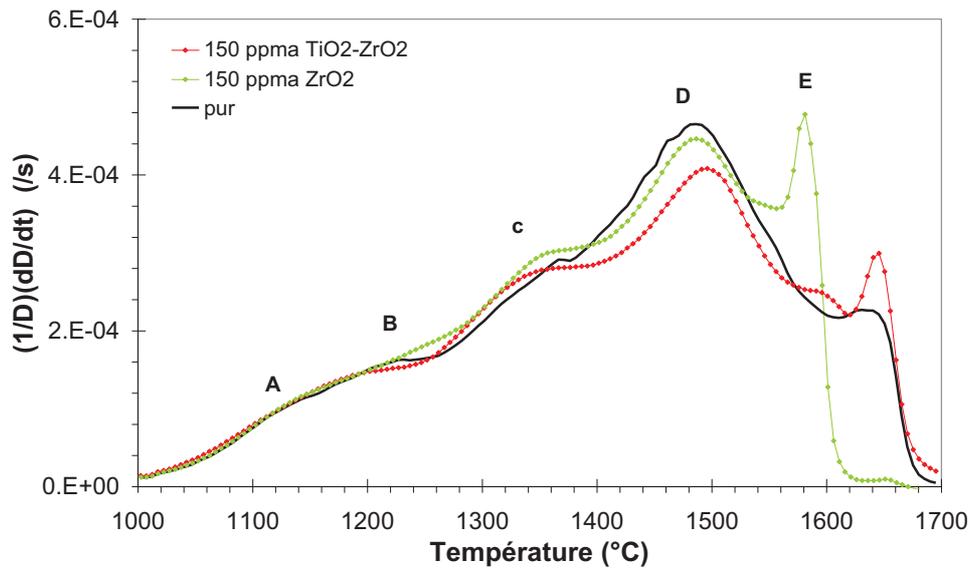


Figure III-24 : Vitesse de densification en fonction de la température : matériaux dopés  $ZrO_2$ ,  $TiO_2-ZrO_2$  et pur –lot de poudre 061204- 600°C/h

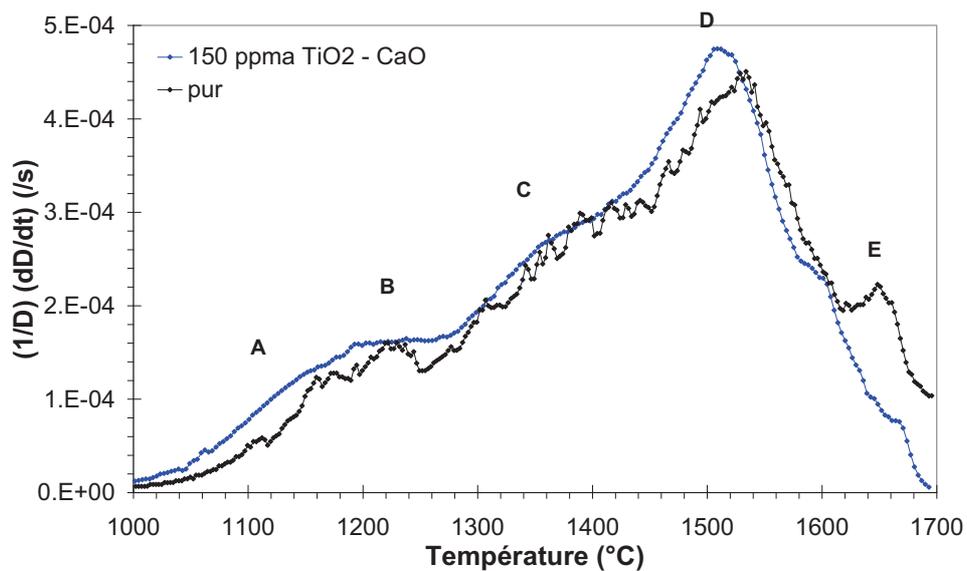
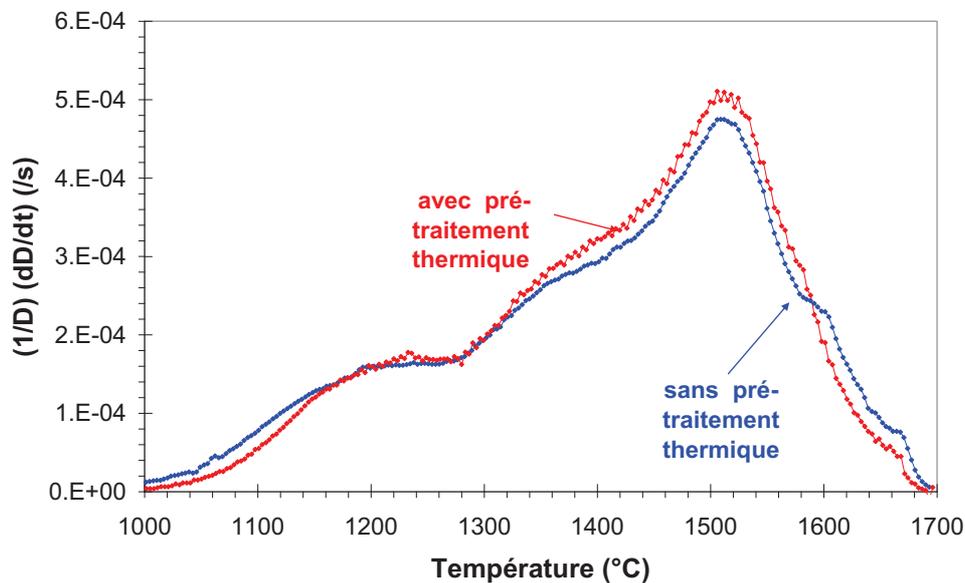


Figure III-25 : Vitesse de densification en fonction de la température : matériau dopé  $TiO_2$  CaO et pur - lot de poudre 081322 – 600°C/h

A première vue l'ajout des dopants  $ZrO_2$  et  $TiO_2 - ZrO_2$  semble donc néfaste sur le comportement au frittage du spinelle. En effet dans les deux cas, la vitesse de densification présente une allure plus accidentée que celle du matériau pur. Dans le cas du matériau dopé  $ZrO_2$ , l'intensité du pic secondaire (E) est aussi plus marquée que celle du pic principal.

A contrario, comme le montre la Figure III-25, la courbe représentant la vitesse de densification du matériau dopé  $TiO_2 - CaO$  montre un pic secondaire (E) plus atténué que celui du matériau pur. Ce pic secondaire (E) disparaît complètement lorsque les échantillons subissent une étape de pré-traitement thermique à  $900^\circ C$  pendant 10 heures avant les analyses dilatométriques (cf. Figure III-26)



**Figure III-26 : Influence d'un pré- traitement thermique à  $900^\circ C$  pendant 10 heures pour des matériaux dopés 150 ppma  $TiO_2-CaO - 600^\circ C/h$**

Les analyses dilatométriques nous ont permis de réaliser une première sélection des dopants testés. Le dopage à 150 ppma de  $TiO_2-CaO$  permet la disparition du pic secondaire (E) situé après le pic principal. Ce dopant semble donc améliorer le comportement au frittage du spinelle. Pour tenter de comprendre l'action des différents dopants sur la microstructure du spinelle, des observations au M.E.T et des analyses E.D.S ont également été menées.

### III.2.2.2 Analyses microstructurales

Dans la partie bibliographique, il a été montré que l'ajout de dopants peut permettre un ralentissement de la croissance granulaire au cours des derniers stades du frittage [21, 32]. La

trajectoire de frittage s'en trouve alors modifiée. L'impact des dopants sur la trajectoire de frittage a été donc étudié.

- **Carte de frittage**

Comme le montre la Figure III-27, la trajectoire de frittage ne subit pas de décrochement pour une densité relative comprise entre 75 et 96 %. Dans cette gamme de densité, tous les points expérimentaux pour un matériau pur ou dopé s'alignent parfaitement sur la même trajectoire de frittage.

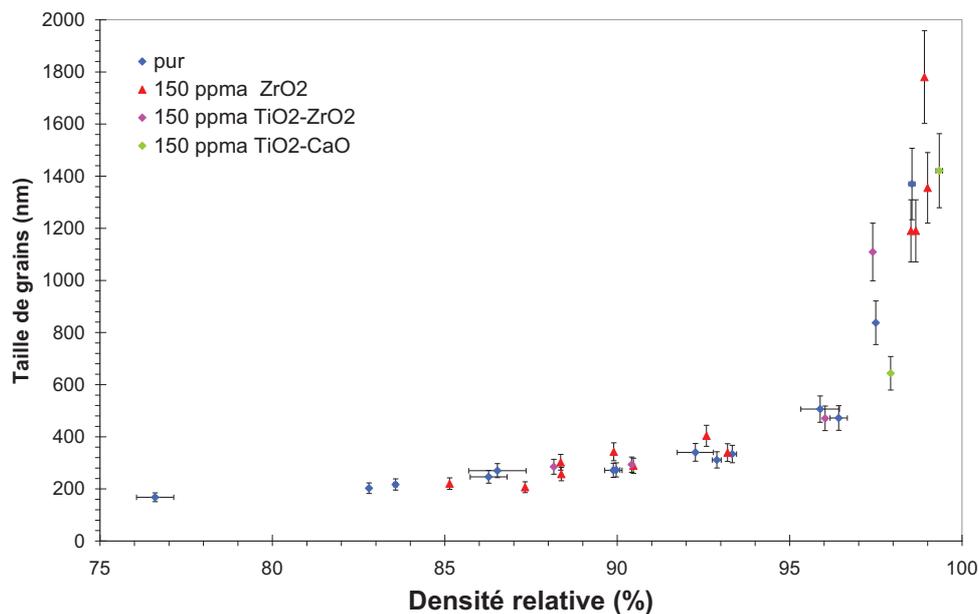


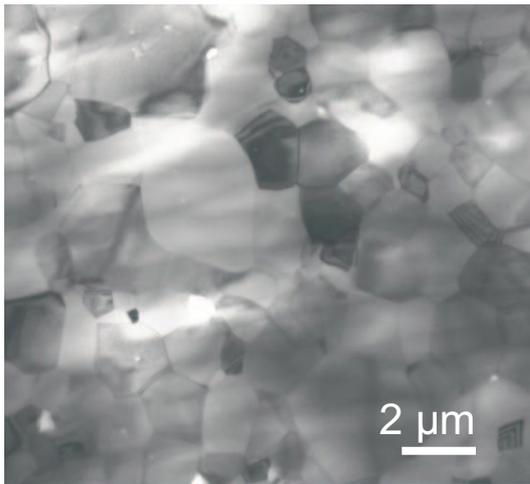
Figure III-27 : Trajectoire de frittage des matériaux dopés

Des différences sont observables pour des densités relatives supérieures à 96 % (cf. Tableau III-4). En effet, la croissance granulaire pour un matériau co-dopé  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  devient particulièrement significative et dépasse  $1\ \mu\text{m}$  pour une densité relative de 97.41%. Pour une densité comparable, le matériau co-dopé  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$  présente au contraire une taille de grains (643 nm) plus faible en comparaison avec celle du matériau pur (837 nm). Le co-dopage  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$  semble donc agir sur la croissance granulaire du spinelle au cours du dernier stade du frittage de manière positive contrairement aux autres dopants testés. En ce qui concerne le dopage simple à la zirconie, aucun effet n'a été reporté après observation de la trajectoire de frittage jusqu'à une densité relative autour de 96%. Au-delà, la taille de grains croît de manière brutale dans les derniers stades du frittage dans le cas du matériau dopé à la zirconie.

Matériau	Taille de grains	Densité
pur	837	97.50
dopé 150 ppma TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	1109	97.41
dopé 150 ppma TiO <sub>2</sub> - CaO	643	97.93

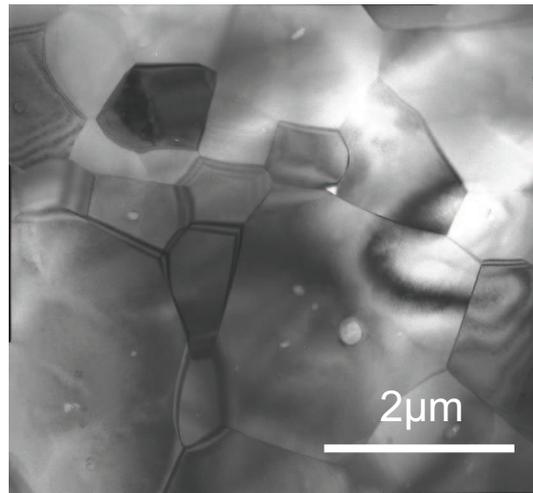
Tableau III-4 : Taille de grains pour une densité fixe autour de 97.5 %

Les observations microstructurales pour le matériau pur et les matériaux dopés pour une densité relative supérieure à 97% sont représentés sur la Figure III-28.

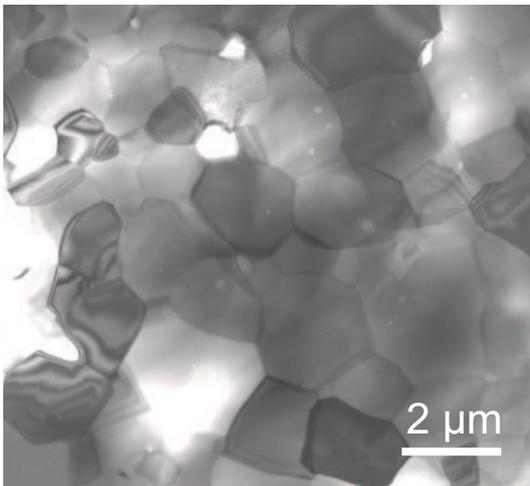


(a) Matériau pur

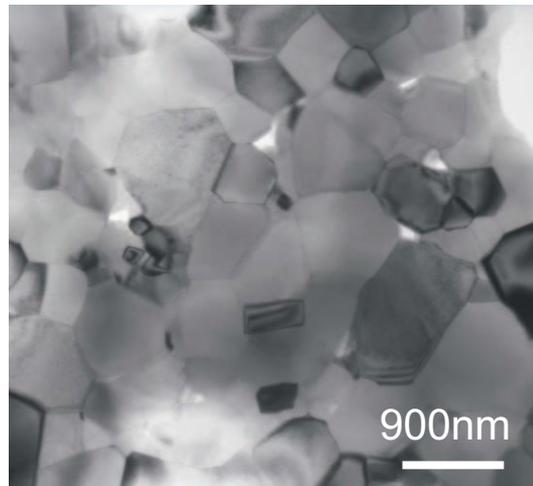
Densité relative = 97.5 %

(b) Matériau dopé ZrO<sub>2</sub>

Densité relative = 99.0 %

(c) Matériau co-dopé TiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub>

Densité relative = 97.4 %

(d) Matériau co-dopé TiO<sub>2</sub>-CaO

Densité relative = 97.9 %

Figure III-28 : Micrographies M.E.T. (a) matériau pur, (b) matériau dopé zircone, (c) matériau co-dopé TiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub>, (d) matériau dopé TiO<sub>2</sub>- CaO

L'observation des micrographies révèlent des microstructures avec de la porosité fermée inter et intra-granulaire dans tous les échantillons hormis l'échantillon co-dopé  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$ . Localement, les pores peuvent atteindre la taille d'un micron dans le cas du matériau dopé  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Seul l'échantillon co-dopé  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$  présente une microstructure homogène avec une porosité intergranulaire fine et répartie uniformément dans le matériau.

- **Influence du préfrittage**

L'effet d'un préfrittage sur la microstructure a été investigué pour le matériau co-dopé titane calcium. Pour une densité relative de 99%, la croissance granulaire reste normale. Comme le montre la Figure III-29, la distribution granulaire est de type log-normale et la taille de grains moyenne est de l'ordre de  $1.2\mu\text{m}$ . La porosité résiduelle est essentiellement intergranulaire (cf. Figure III-30).

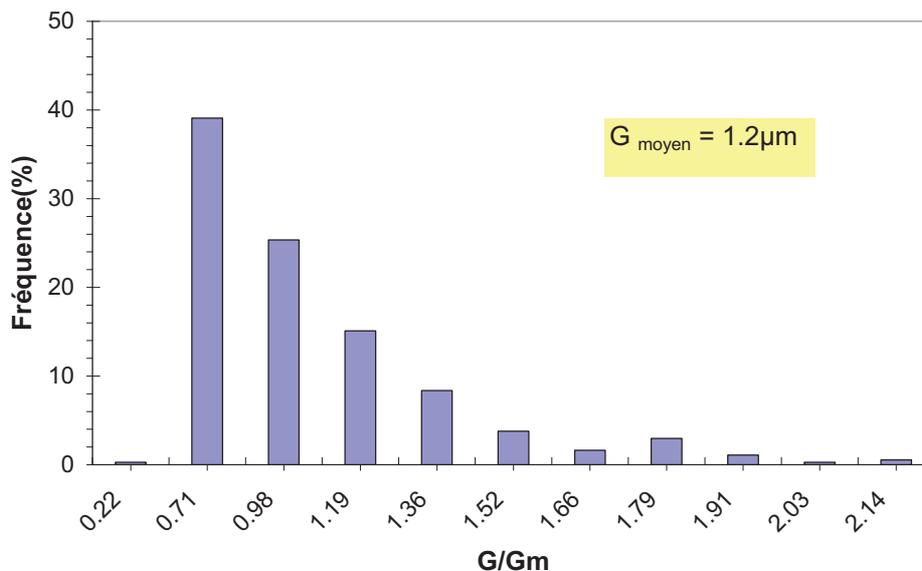


Figure III-29 : Distribution granulaire – Echantillon co-dopé  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$  prétraité thermiquement à  $900^\circ\text{C}$  pendant 10 heures avant frittage – Densité relative de 99%

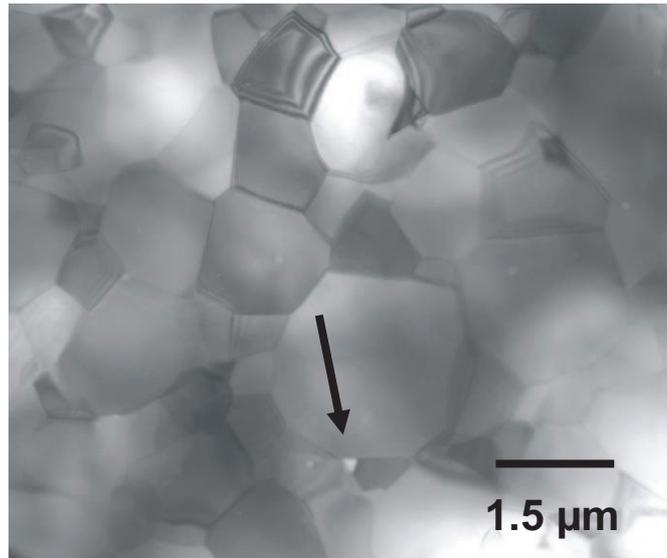


Figure III-30 : Micrographie MET – Echantillon co-dopé  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$  prétraité thermiquement à  $900^\circ\text{C}$  pendant 10 heures avant frittage – Densité relative de 99%

### III.2.2.3 Localisation des dopants après frittage – M.E.T.

Afin de comprendre comment agissent les dopants sur la microstructure du spinelle, des spectres EDS ont été acquis pour chacune des compositions testées afin de déterminer localement la composition du matériau.

- *Dopage simple à la zircone*

Dans le cas du matériau dopé à la zircone, aucune trace du dopant n'a été détectée à l'intérieur des grains ou au niveau des joints de grains. La zircone se retrouve au sein du matériau sous forme de petits précipités de zircone localisés au niveau des pores comme le montre la figure suivante.

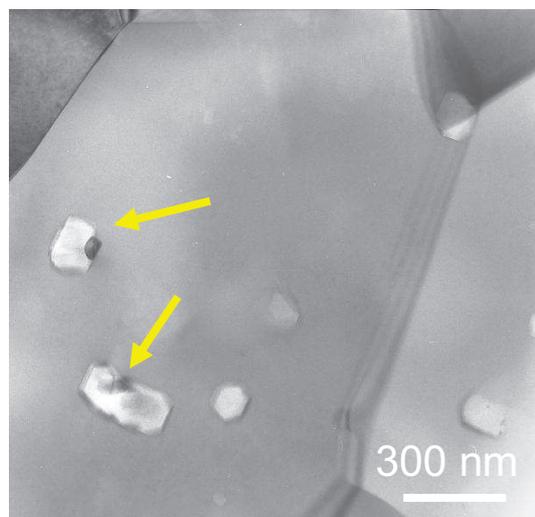
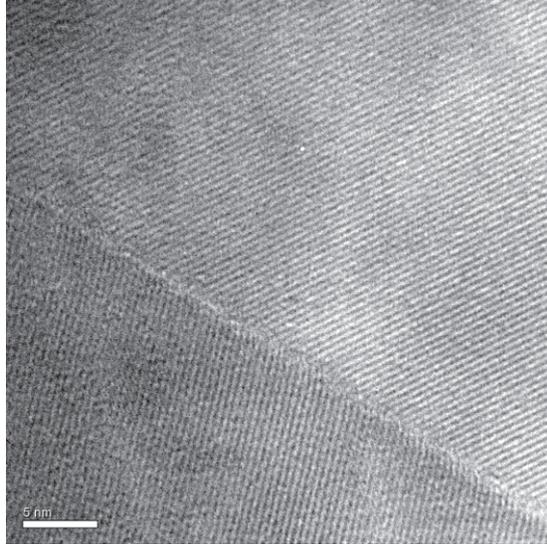


Figure III-31 : Micrographie MET :

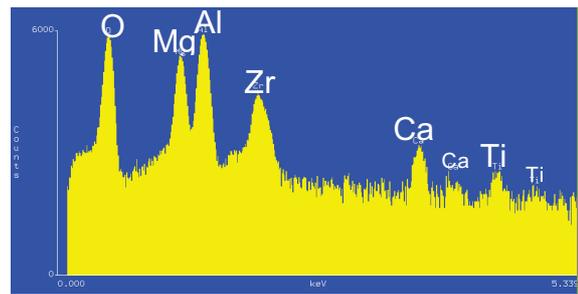
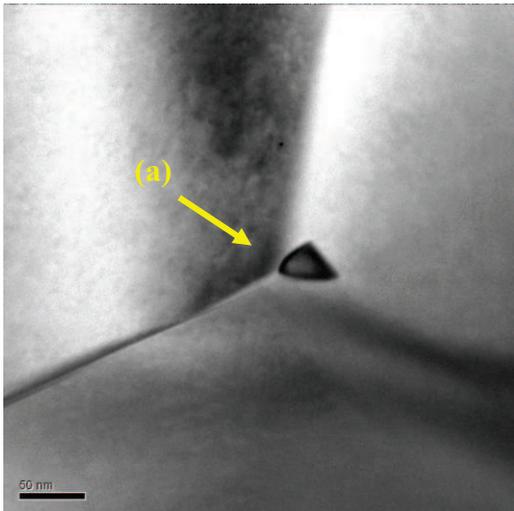
- *Co-dopage  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$*

L'imagerie conventionnelle et haute-résolution attestent de l'absence de seconde phase cristallines et de film vitreux aux joints de grains.



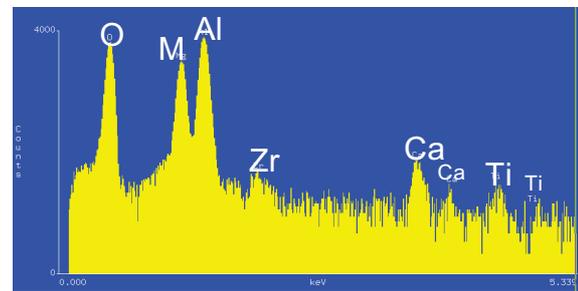
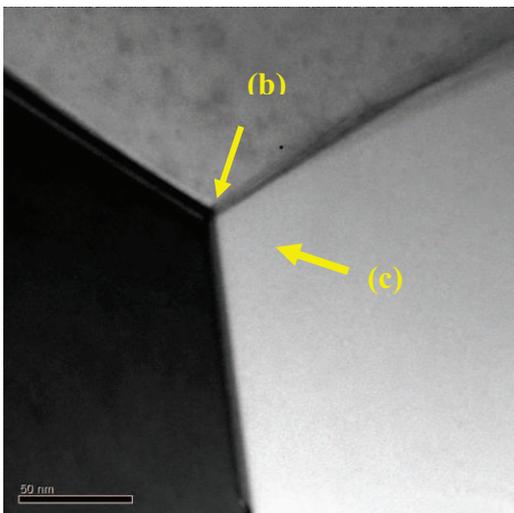
**Figure III-32 : Micrographie Haute Résolution d'un joint de grain – Matériau co-dopé  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$**

Les spectres EDS acquis le long des joints de grains révèlent par contre la présence de calcium, titane et zircon. Ces éléments ne sont pas présents dans le cœur des grains. De plus, de petits précipités à base de zircon peuvent être rencontrés aux nœuds triples. La présence de calcium aux joints de grains a aussi été observée dans le cas des matériaux purs. La provenance du calcium est attribuée au mode de préparation des échantillons : coulage sur moule poreux en plâtre. La zircon et le titane introduits en tant que dopants se retrouvent donc ségrégués aux joints de grains et au niveau des nœuds triples (cf. Figure III-33 et Figure III-34). Les joints de grains semblent donc enrichis en dopant et impuretés jusqu'à saturation.

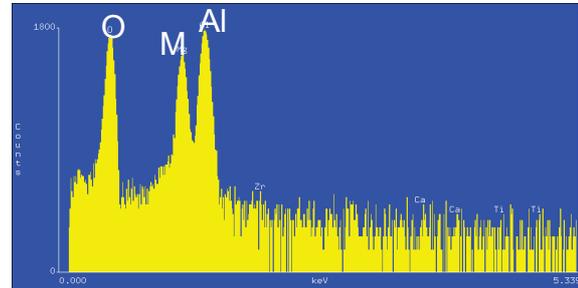


(a) analyse d'un précipité localisé à un nœud triple

Figure III-33 : Analyse d'un précipité localisé à un nœud triple – Echantillon co-dopé  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$



(b) analyse d'un nœud triple



(c) analyse à 20 nm du joint de grain

Figure III-34 : Analyses EDS (échelle log) sur un échantillon dopé  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

- *Co-dopage  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$*

L'imagerie haute résolution montre des joints de grains propres. Les analyses de la composition des joints de grains révèlent la présence de calcium et de titane. Cependant aucun précipité aux nœuds triples n'est observable. Il est important également de souligner qu'à ce stade la présence des zones poreuses (de même type que celles reportées pour le matériau pur) est quasi inexistante dans la microstructure comme le montre la vue d'ensemble présentée sur la Figure III-35.

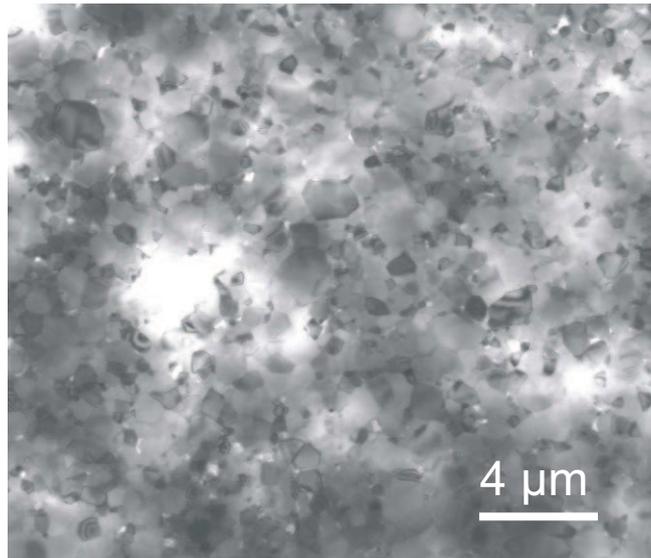


Figure III-35 : Micrographie M.E.T. –Echantillon co-dopé  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$  - Densité relative autour de 97%

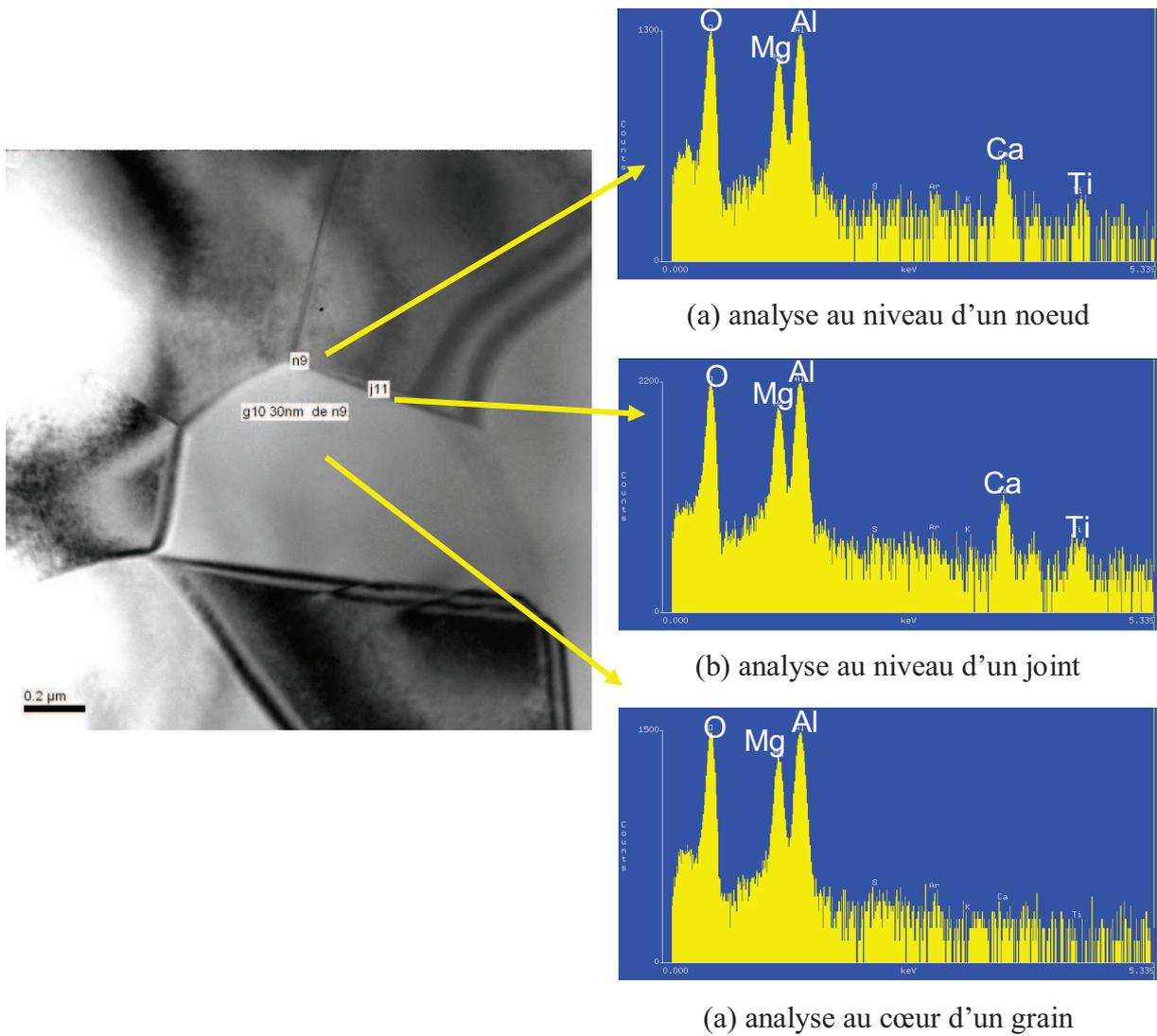


Figure III-36 : Analyses EDS (échelle log) d'un échantillon dopé 150ppma  $\text{TiO}_2 - \text{CaO}$

Les dopants utilisés semblent donc répartis de manière homogène le long des joints de grains sans précipitation aux nœuds (Figure III-36). La solubilité maximale de ces dopants ne semble donc pas atteinte. Il est reconnu que la ségrégation d'éléments affecte la vitesse de déplacement des joints de grains [84]. Les dopants agissent donc comme un frein limitant ainsi la croissance granulaire. C'est le mode d'action qui est envisagé dans le cas du co-dopage titane-calcium.

### III.2.3 Conclusion

Notre étude a mis en évidence le mode d'action des dopants choisis sur la microstructure du spinelle.

Le co-dopage titane calcium semble le plus performant pour améliorer la microstructure du spinelle. Les dopants se retrouvent ségrégués aux joints de grains de manière uniforme et influent donc sur la vitesse de déplacement des joints de grains. Ces dopants jouent le rôle de frein sur la vitesse de déplacement des joints de grains. La croissance granulaire s'en trouve donc ralentie. A densité équivalente (97%), la taille de grains du matériau pur est de 837 nm alors qu'elle est de seulement 643 nm pour le matériau co-dopé  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$ . D'après les observations microstructurales, dans le cas du matériau pur, la séparation entre les pores et les joints de grains a lieu pour des densités relatives supérieures à 97%. A densité équivalente pour le matériau co-dopé, seule de la porosité intergranulaire est observable. Le co-dopage permet donc d'obtenir une microstructure plus fine et sans pores intragranulaires.

Le co-dopant titane zircon est également ségrégué au niveau des joints de grains mais se retrouve aussi sous forme de petits précipités aux nœuds triples. La distribution granulaire semble plus hétérogène que pour le matériau pur. Des pores intergranulaires et intragranulaires sont observables. Ce dopant a de plus tendance à augmenter la croissance granulaire par rapport au matériau pur. La trajectoire de frittage subit un décrochement pour des densités relatives supérieures à 97%. Ce dopant a donc un effet négatif sur la microstructure du spinelle.

Le dopage simple à la zircon semble également peu intéressant. En effet la trajectoire de frittage n'est pas modifiée sauf dans les stades ultimes du frittage où la cinétique de croissance granulaire devient significative. Le dopant se retrouve sous forme de petits précipités de quelques dizaines de nanomètres localisés au niveau de pores intragranulaires.

Les analyses systématiques des joints de grains ont confirmé la présence de calcium dans tous les échantillons. Ce calcium est introduit au cours de la mise en forme des échantillons. En

effet, la barbotine est directement coulée sur un moule poreux en plâtre. Des solutions existent pour remédier à ce problème comme le coulage sur des membranes en cellulose (pores de 0.2  $\mu\text{m}$ ). Ces membranes sont placées entre le plâtre et la barbotine. Elles permettent d'empêcher la contamination des échantillons crûs par le plâtre mais également de limiter l'absorption de l'eau par le plâtre. Par manque de temps, cette méthode n'a pas pu être investiguée.

### III.3 Etude de l'étape post-frittage « HIP » dans le cas du spinelle pur

Cette étape de compression isostatique à chaud permet théoriquement d'achever la densification tout en gardant une faible taille de grains. Le choix des paramètres de frittage préalable constitue donc une étape essentielle.

- *Sélection de la microstructure après frittage naturel*

La microstructure après frittage naturel est sélectionnée à l'aide de la carte de frittage et des observations microstructurales au M.ET. Les échantillons après frittage naturel doivent présenter la taille de grains la plus faible possible (afin de garder une microstructure fine après « HIP » en vue d'améliorer les propriétés mécaniques) ainsi qu'une porosité fermée intergranulaire uniquement. En effet, Kwon et al. [85] ont montré qu'en appliquant une forte pression à un échantillon d'alumine à porosité interconnectée, la densification totale n'est pas atteinte après « HIP ». Le gaz se retrouve emprisonné dans les pores au moment de la séparation de ceux-ci. Et inversement, en présence de pores intragranulaire (séparation pores et joints de grains), la densification totale est difficilement atteinte. Comme le montre la Figure III-37, une zone est sélectionnée sur la carte de frittage avant que la croissance granulaire ne devient significative ce qui correspond à une densité relative autour de 96%. La taille de grains est alors de l'ordre de 500 nm. Nous avons vu précédemment qu'à partir de 96 % quelques pores intragranulaire sont observables. Cette valeur de densité est donc à ne pas à dépasser.

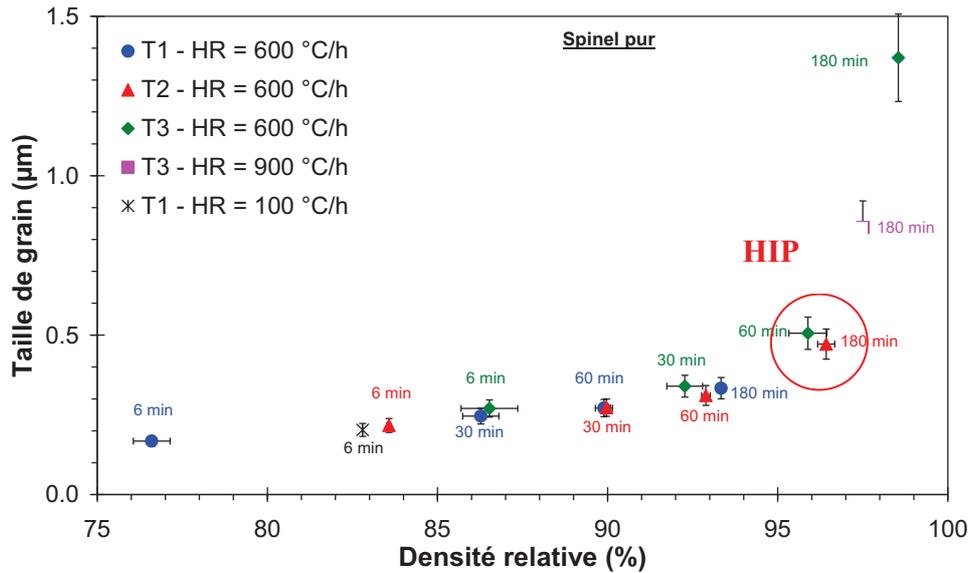


Figure III-37: Carte de frittage du spinelle pur – Détermination de la microstructure idéale avant l'étape de pressage isostatique à chaud

- *Conditions expérimentales du « HIP »*

Les conditions de « HIP » employées sont identiques pour tous les échantillons, seule la durée du « HIP » a été optimisée. La température est volontairement toujours plus basse que celle du frittage afin de limiter au maximum la croissance granulaire.

- Température : 50°C de moins que la température de frittage,
- Temps : entre 1 et 15 heures,
- Vitesse de chauffe : identique à celle du frittage naturel (600°C/h),
- Pression : 200MPa,
- Gaz : argon ultra-pur,
- Refroidissement: par inertie du four.

- *Microstructures après « HIP »*

La Figure III-38 présente la taille de grains moyenne après l'étape de « HIP » dans le cas du matériau pur. La taille de grains est multipliée par trois pour un temps de « HIP » de 15 heures. La sélection du temps de « HIP » optimum a été réalisée non pas en fonction de la taille de grains mais en fonction des propriétés optiques comme nous le verrons par la suite (voir Chapitre IV).

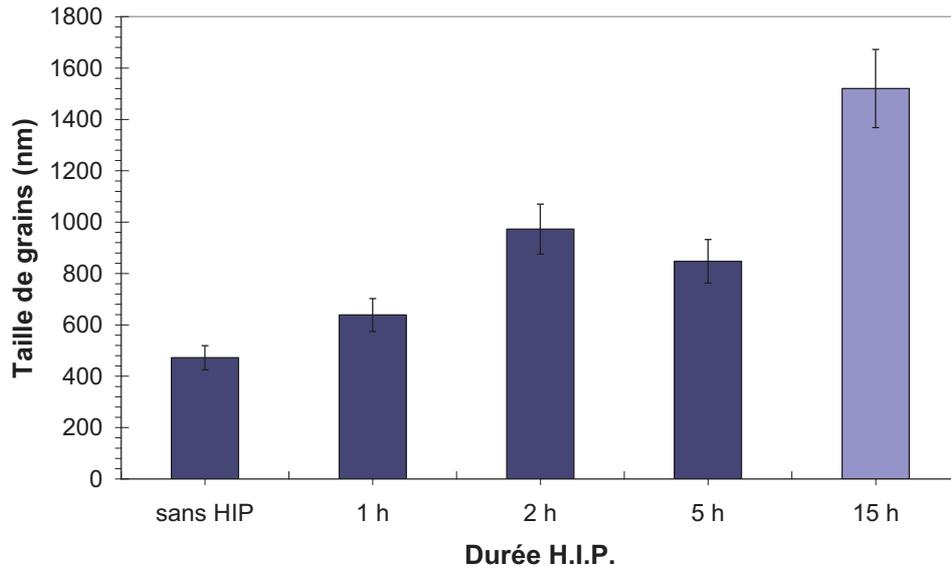


Figure III-38 : Influence du temps de « HIP » sur la taille de grains – Matériau pur

L'observation au microscope électronique en transmission révèle des microstructures homogènes et sans porosité aux joints de grains à partir de une heure de « HIP ». Au-delà de cette durée de traitement, seule de la porosité intragranulaire est observée. La détermination de la quantité de porosité résiduelle a été calculée à l'aide des propriétés optiques (voir chapitre 4). La Figure III-39 montre un exemple de microstructure pour une heure de « HIP ».

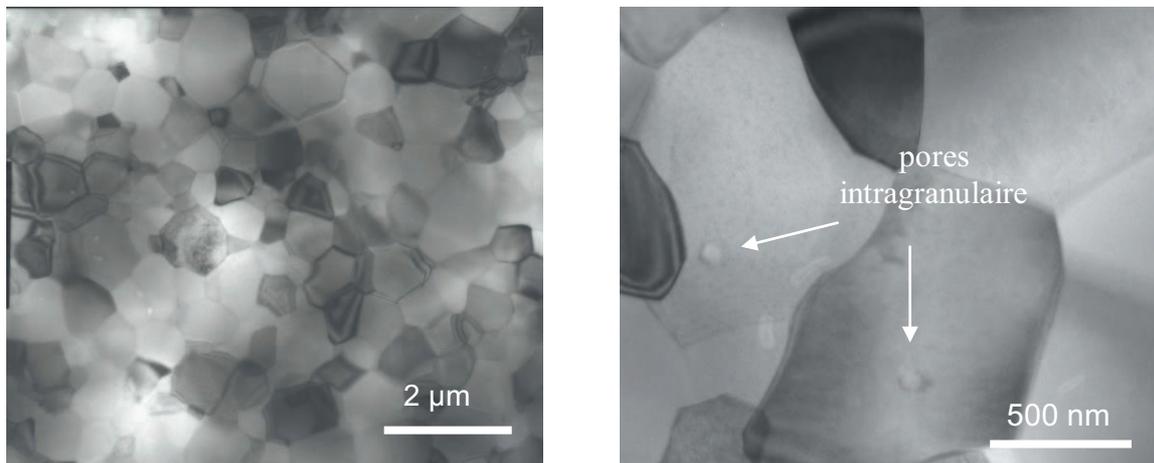
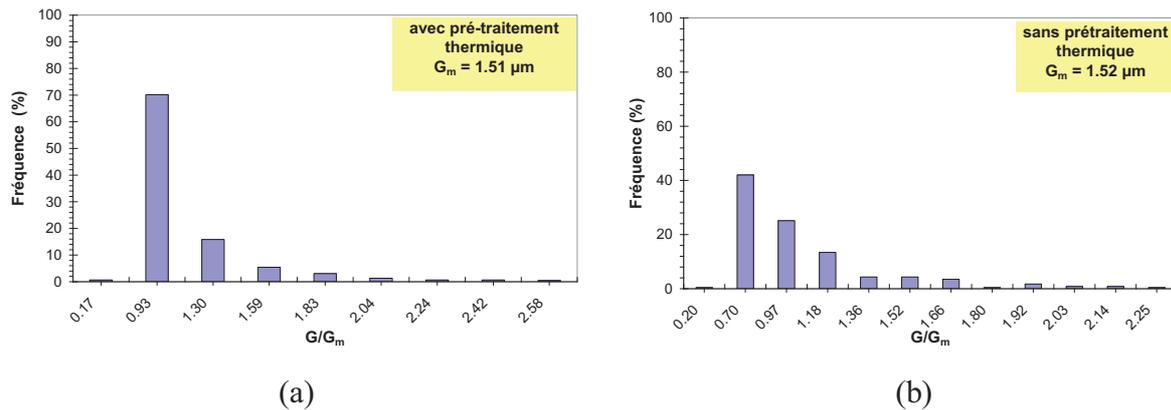


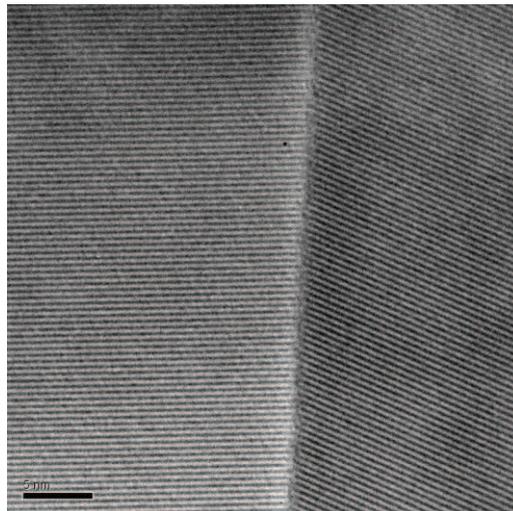
Figure III-39 : Microstructures d'un échantillon après une heure de pressage isostatique à chaud

L'effet du prétraitement thermique a également été investigué après « HIP ». Pour cela les distributions en taille de grains ont été comparées pour des échantillons ayant subi ou pas des pré-traitements thermiques avant l'étape du frittage.



**Figure III-40 : Distribution granulométrique après « HIP »(a) avec une étape de pré-frittage (b) sans étape de pré-frittage**

On peut constater qu'un pré-traitement thermique à  $900^\circ C$  pendant 10 heures avant l'étape du frittage permet d'obtenir une distribution granulométrique plus étroite qu'un échantillon qui n'a pas subi de traitement thermique. L'impact de ce traitement thermique sur les propriétés optiques sera également analysé au cours du chapitre IV.



**Figure III-41 : Image haute résolution d'un échantillon fritté jusqu'à 96% puis « HIPpé » pendant 15 heures.**

Après « HIP », l'imagerie haute résolution révèle des joints de grains parfaitement propres sans présence de film vitreux. Néanmoins les analyses EDS montrent la présence de calcium localisé aux nœuds et aux joints de grains comme pour le matériau après frittage naturel. La présence de calcium dans le matériau est encore une fois imputable à la technique de mise en forme du matériau.

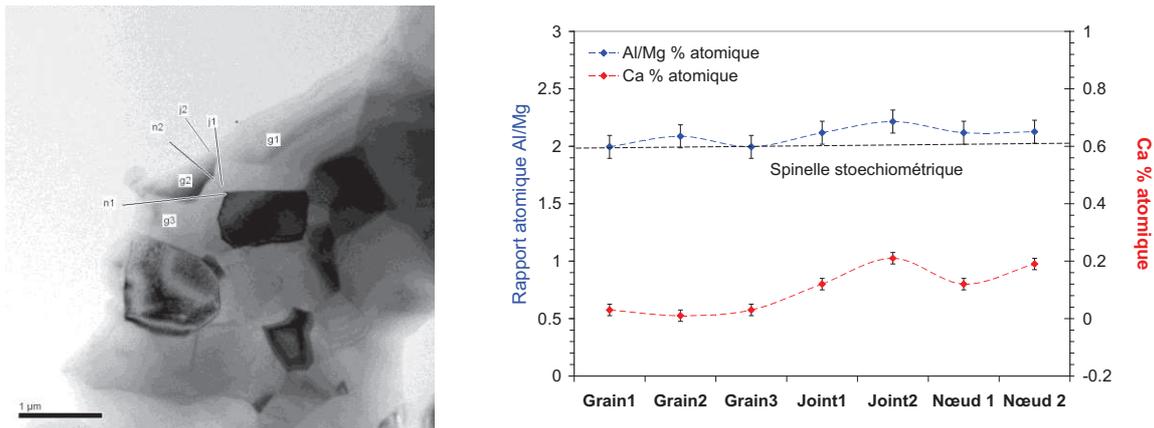


Figure III-42 : Analyses EDS et micrographie de la zone analysée correspondante après 15 heures de « HIP »

Hormis la présence de calcium aux nœuds et aux joints de grains, le spinelle reste globalement stoechiométrique après l'étape du « HIP », comme le montrent les analyses EDS rapportées sur la Figure III-42.

- *Aspect des échantillons après « HIP »*

Les échantillons après « HIP » présentent une coloration « fumée » augmentant avec la durée du « HIP ». Cette coloration des échantillons est rédhibitoire pour les applications visées notamment la joaillerie, les verres de montre et le militaire. Le pressage isostatique à chaud se faisant sous atmosphère réductrice (sous argon), la coloration des échantillons après « HIP » est donc attribuée à la présence de lacunes d'oxygènes [86]. Des recuits sous air ont donc été réalisés sur les échantillons après leur sortie du « HIP » comme le montre la Figure III-43. Des recuits pouvant aller jusqu'à une semaine à température inférieure à celle du début de la densification sont nécessaires afin d'obtenir des échantillons d'aspect similaires à du verre.

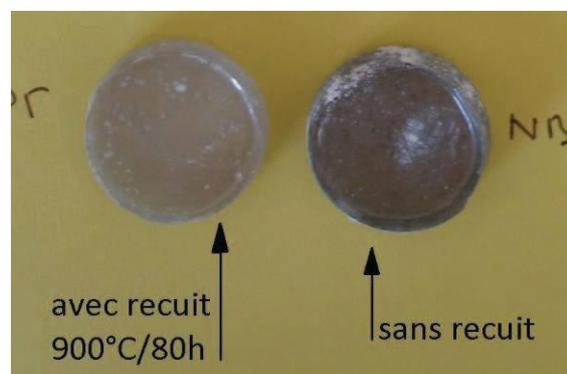


Figure III-43 : Influence d'un recuit pendant 80heures après 15 heures de « HIP »

### III.4 Conclusion

Différentes méthodes d'analyse utilisant les données expérimentales issues des cinétiques de densification, de croissance granulaire et de la carte de frittage ont permis de dégager les mécanismes mis en jeu au cours du frittage du spinelle pur.

L'effet de différents dopants (dopant simple  $ZrO_2$ , co-dopage  $TiO_2-ZrO_2$  et  $TiO_2-CaO$ ) sur la microstructure du spinelle a également été investigué. Le choix du dopant idéal a été réalisé en fonction des résultats des analyses dilatométriques (tracé de la vitesse de densification en fonction de la température) et des observations microstructurales.

Le co-dopage  $TiO_2-CaO$  présente les résultats les plus prometteurs. Ce dopant améliore la microstructure du spinelle :

- une microstructure exempte de pores intragranulaire, même pour des densités relatives supérieures à 97%, a été obtenue,
- à densité équivalente, la taille de grains du matériau dopé est plus faible que pour le matériau pur,
- les zones poreuses à petits grains ne sont plus que très rarement observables.

Les dopants se retrouvent ségrégués aux joints de grains et jouent le rôle de frein sur la vitesse de déplacement des joints de grains.

Après frittage naturel, une étape de compression isostatique à chaud est ajoutée afin d'atteindre une densification totale. L'optimisation du temps de « HIP » ainsi que des recuits après « HIP », nous a permis d'obtenir des matériaux transparents sans coloration, ressemblant à du verre (Figure III-44).



Figure III-44 : Echantillon transparent sans coloration après recuit

## III.5 Etude du frittage SPS

### III.5.1 Procédure expérimentale

La deuxième voie explorée pour la réalisation de céramiques transparentes est le frittage SPS (Spark Plasma Sintering). L'objectif de cette étude est dans un premier temps de déterminer les mécanismes mis en jeu au cours du frittage SPS en s'appuyant sur un modèle mathématique modifié, initialement développé pour le fluage de métaux denses, ainsi que sur des observations microstructurales précises [52-54].

Les essais ont été réalisés dans le cadre du projet Européen Nanoker. L'équipement utilisé (SPS-2080, SPS Syntex Inc., Kanagawa, JP) est situé à Stockholm (« Arrhenius Laboratory »). Des échantillons mis en forme par coulage ont été directement insérés dans la matrice de frittage. Les vitesses de montée en température n'étant pas comparables à celles utilisées par frittage naturel, la vitesse de chauffe a été fixée arbitrairement à 100°C/min.

Les conditions expérimentales testées sont les suivantes :

- Diamètre des échantillons : 20 mm,
- Atmosphère : sous vide,
- Vitesse de montée en température : 100°C/min,
- Températures étudiées : 1200 à 1400°C,
- Courant pulsé : 12:2 ,
- Pression de compaction : 25 MPa (appliquée à 600°C).

### III.5.2 Cinétiques de densification et carte de frittage

La Figure III-45 présente les courbes de densification au palier. Hormis la courbe de densification à 1200°C, toutes les autres courbes présentent une forme inhabituelle : une forme ondulée. Pendant un certain temps la densité reste constante, ce qui se traduit par la présence de plateaux sur les courbes de densification. Ce comportement a déjà été observé au cours du pressage à chaud du spinelle [87, 88].

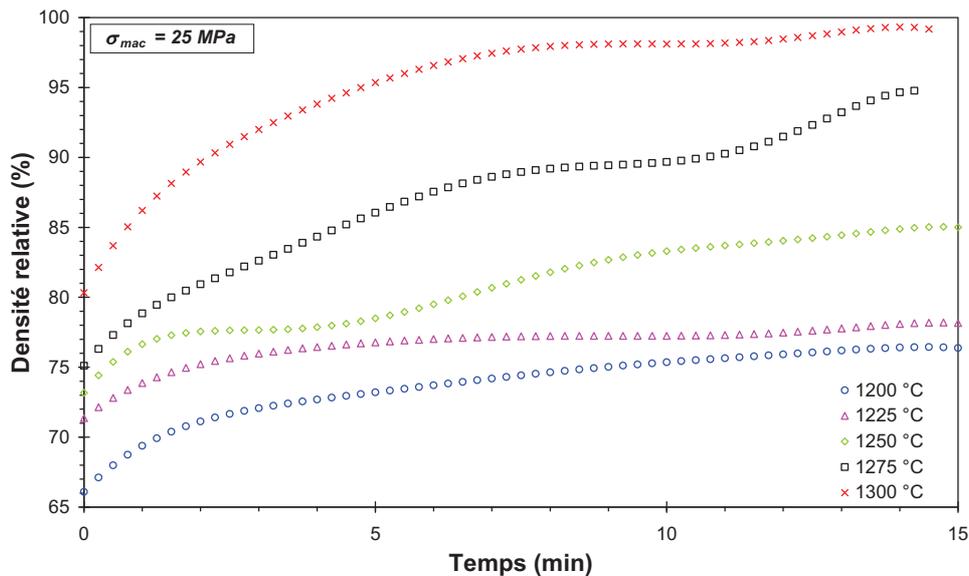


Figure III-45 : Courbes de densification en fonction du temps au palier

Le tracé de la vitesse de densification en fonction de la densité est représenté sur la Figure III-46. On peut remarquer la présence de minima pour des températures de frittage comprises entre 1225 et 1300°C correspondant à de fortes diminutions de la vitesse de densification. Ces minima correspondent aux plateaux observés sur les courbes de densification en fonction du temps. Pour la température de 1200°C des minima sont également observés mais beaucoup moins prononcés comparativement aux autres températures.

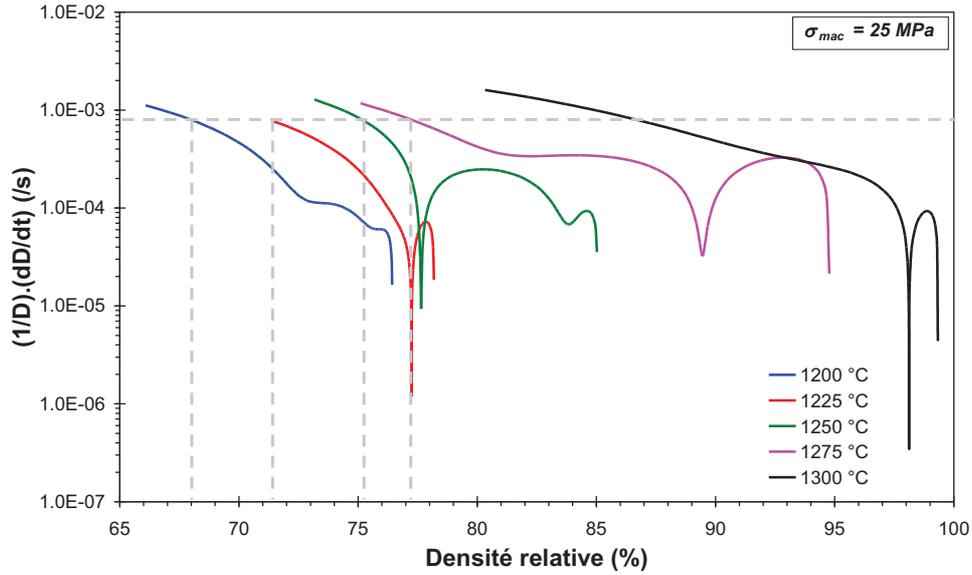


Figure III-46 : Vitesse de densification  $\left(\frac{1}{D} \frac{dD}{dt}\right)$  en fonction de la densité relative.

- *Carte de frittage*

Comme le montre la Figure III-44, les tailles de grains obtenues par SPS sont plus faibles que celles obtenues par frittage naturel. Par extrapolation, on peut dire que la taille de grains par frittage SPS reste inférieure au micron pour une densité relative proche de 100%. Néanmoins, pour une taille de cristallites de départ autour de 50 nm, la croissance granulaire est effective, que ce soit par frittage SPS ou par frittage naturel. Cette carte de frittage a été simulée à l'aide du logiciel « LabFit » :

$$G = \alpha e^{\beta D} \quad (\text{III-27})$$

avec  $\alpha=0.0018$  et  $\beta=5.3586$

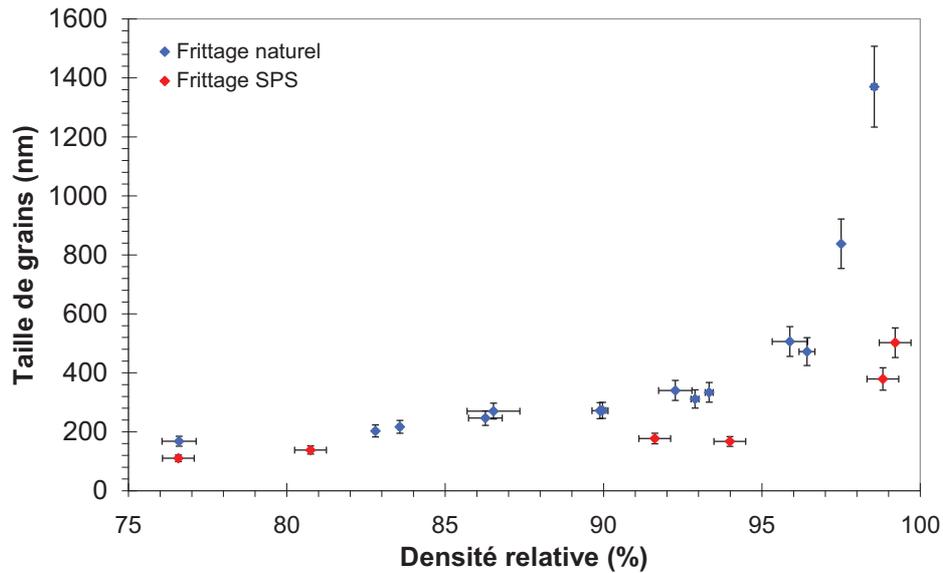


Figure III-47 : Carte de frittage – Tracé de la taille de grains en fonction de la densité

### III.5.3 Observations microstructurales

Les observations au microscope électronique en transmission révèlent :

- une microstructure homogène en taille de grains,
- de la porosité résiduelle homogène en taille et principalement intergranulaire, cependant il reste toujours une fraction non négligeable de porosités intragranulaires,
- quelques dislocations sont observables au niveau des grains, mais la contribution des dislocations ne semble pas significative,
- l'imagerie haute résolution révèle également l'absence de film vitreux ou d'impuretés ségréguées aux joints de grains.

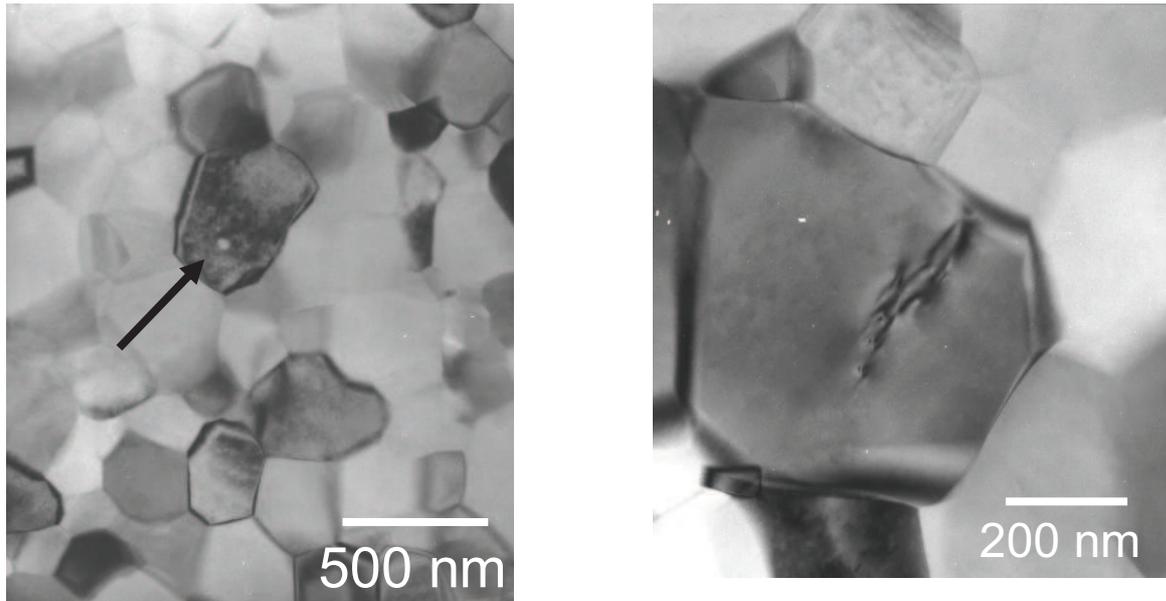


Figure III-48 : Observations microstructurales – (a) Micrographies MET, (b) Répartition granulométrique

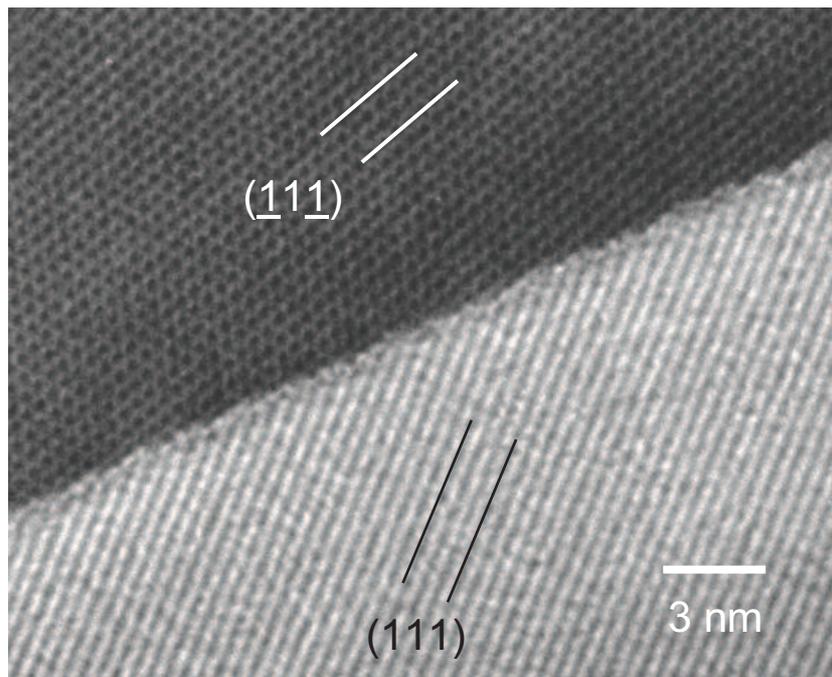


Figure III-49 : Micrographie haute résolution – Echantillon fritté SPS à 1300°C

On peut donc conclure que la densification au cours du frittage SPS du spinelle ne semble pas contrôlée par un mécanisme mettant en jeu la contribution des dislocations. Les observations microstructurales semble indiquer plutôt un mécanisme de densification basé sur le glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion.

L'échantillon fritté à 1300°C a subi des analyses quantitatives EDS au niveau des joints de grains, à l'intérieur des grains ainsi qu'aux nœuds triples (Figure III-50). Ces analyses

montrent que le rapport atomique Al/Mg est constamment au dessus de 2 quelque soit la zone analysée. Alors que le ratio O/Al reste constant.

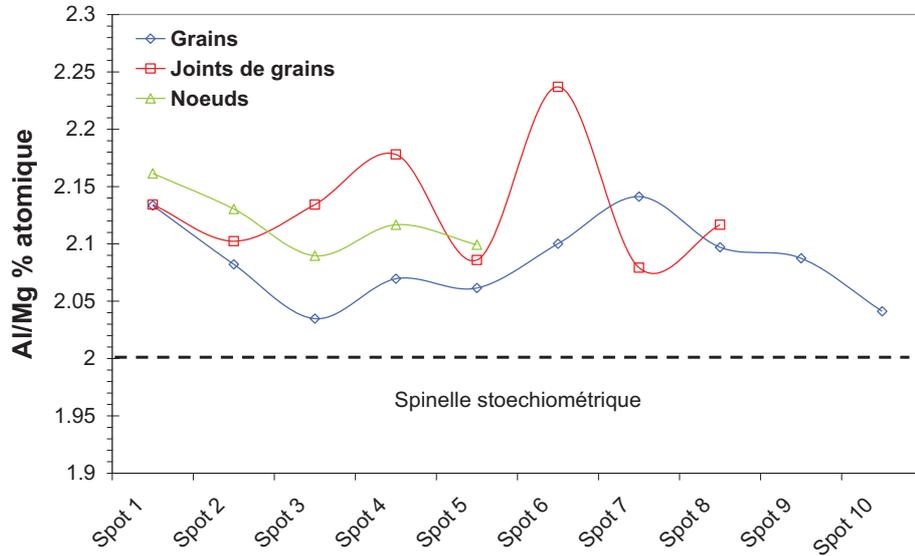


Figure III-50 : Nano-analyses STEM au cœur des grains, aux nœuds triples et aux joints de grains

Par comparaison avec les analyses EDS réalisées sur la poudre de départ (voir *Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale*), un changement de stoechiométrie est clairement observé au cours du frittage SPS du spinelle. Un appauvrissement en MgO est observable en particulier au niveau des points triples et des joints de grains.

### III.5.4 Détermination des mécanismes de frittage

Afin d'évaluer les mécanismes mis en jeu au cours du frittage SPS, les paramètres  $Q_d$ ,  $n$  et  $p$  ont été calculés à l'aide de l'équation suivante [52-54] :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K \frac{e^{-Q_d/RT}}{T} \left( \frac{b}{G} \right)^p \left( \frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right)^n \quad (\text{III-28})$$

avec :

- D la densité relative instantanée du compact,
- t le temps,
- T la température,
- $\mu_{eff}$  le module de cisaillement du compact,
- K une constante,
- R la constante des gaz parfaits,

- $Q_d$  l'énergie d'activation du mécanisme contrôlant la densification,
- $b$  le vecteur de Burgers,
- $G$  la taille de grain,
- $\sigma_{eff}$  la contrainte effective appliquée au lit de poudre.

En modifiant l'équation (III-28) on obtient :

$$Ln \left[ \frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dT} \frac{dT}{dt} \right] = - \frac{Q_d}{RT} - pLn(G) + nLn \left( \frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right) + K' \quad (III-29)$$

Le paramètre  $dT/dt$  correspond à la vitesse de chauffe au cours des essais SPS, et la taille de grain est fournie par la relation (III-27). Pour notre matériau, la valeur du coefficient de Poisson est prise égale à 0.26 et la valeur du module d'Young à 275 GPa [4, 13].

A partir des observations microstructurales, on suppose que la contribution des dislocations n'entre pas en jeu au cours du mécanisme de densification. Deux cas peuvent être alors distingués :

Cas N°1 : les joints de grains sont considérés comme des sources / puits de lacunes parfaits :

- $n = 1$  &  $p = 2$  : la densification est contrôlée par le glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion en volume,
- $n = 1$  &  $p = 3$  : la densification est contrôlée par le glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion aux joints de grains,

Cas N°2 : les joints de grains ne sont pas considérés comme source/ puits de lacunes parfaits :

- $n = 2$  &  $p = 1$  : le mécanisme de densification est le glissement aux joints de grains accommodé par un mécanisme en série (réaction d'interface / diffusion en volume) contrôlé par une réaction d'interface.
- $n = 2$  &  $p = 2$  : le mécanisme de densification est le glissement aux joints de grains accommodé par un mécanisme en série (réaction d'interface / diffusion aux joints de grain) contrôlé par une réaction d'interface.

- ***Méthode N°1 : méthode anisotherme***

Dans un premier temps, les mécanismes de densification sont déterminés à l'aide d'une méthode anisotherme pour des températures de frittage comprises entre 940 et 1300°C. Les valeurs théoriques de  $p$  et  $n$  sont imposées. Les paramètres  $K'$  et  $Q_d$  sont calculés à l'aide du

solveur Excel, de façon à ce que la partie droite de la relation (III-29) soit égale à la partie gauche. Les valeurs retenues pour  $K'$  et  $Q_d$  sont finalement celles pour lesquelles la somme des résidus au carré est la plus faible. La Figure III-51 résume les résultats obtenus.

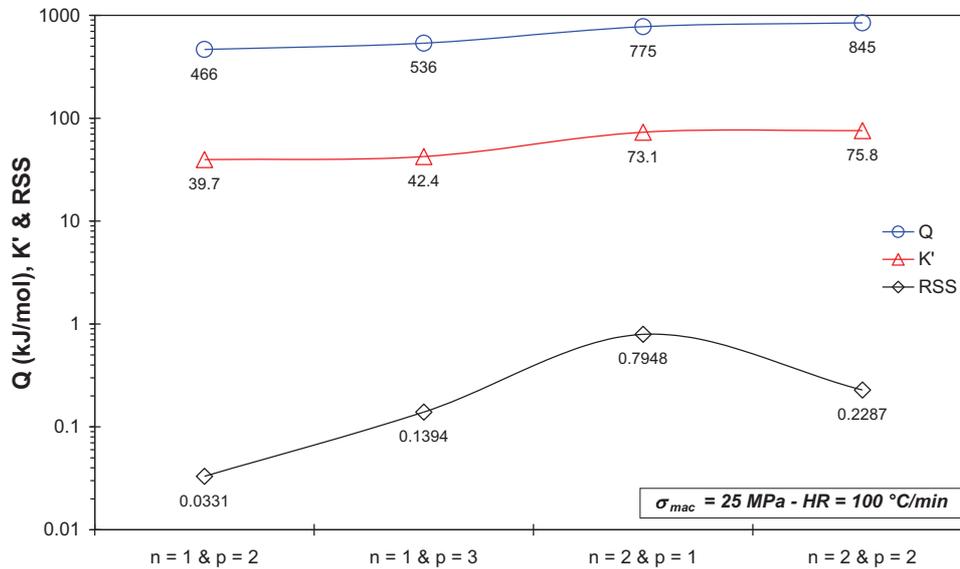


Figure III-51 : Déterminations des mécanismes de densification – Méthode anisotherme :

Les paramètres, introduits dans la simulation et calculés, pour lesquelles la somme des résidus est la plus faible sont les suivants :  $n = 1$ ,  $p = 2$ ,  $K' = 39.7 \pm 1.8$  et  $Q_d = 466 \pm 20$  kJ/mol.

Différents auteurs ont montré que la valeur de l'énergie d'activation correspondant à la diffusion de l'oxygène dans le spinelle monocristallin se situe autour de 415- 500 kJ/mol. Par comparaison, la diffusion de l'ion  $Mg^{2+}$  dans le spinelle monocristallin est autour de 200 kJ/mol [89]. Aucune valeur correspondant à la diffusion en volume du cation  $Al^{3+}$  n'est reportée dans la littérature, cependant une estimation peut-être faite. Watson et al. [90] ont montré que l'énergie d'activation correspondant à l'interdiffusion entre les cations  $Mg^{2+}$  et  $Al^{3+}$  dans le spinelle monocristallin est située autour de 235 kJ/mol. De plus, Martinelli [91] déduit à partir de mesures de conductivité, qu'à  $1000^\circ\text{C}$  l'ion  $Mg^{2+}$  est le plus mobile des deux cations. Si l'on considère que la diffusion de l'ion  $Al^{3+}$  est l'étape limitante, on peut donc suggérer que l'énergie d'activation correspondant à la diffusion en volume de l'ion  $Al^{3+}$  se situe autour de 235kJ/mol.

Le mécanisme suivant est donc proposé pour la phase de montée en température inhérente à notre spinelle obtenu par frittage SPS: la densification est contrôlée par le glissement aux

jointes de grains, accommodé par la diffusion en volume de l'oxygène, pour une température comprise entre 940 et 1300°C.

• **Méthode N°2 : méthode isotherme**

Une méthode isotherme a également été utilisée pour déterminer les mécanismes entrant en jeu au cours de la densification. En combinant les équations (III-27) et (III-28), on obtient :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K_0 \frac{e^{-\frac{Q_d}{RT}}}{T} e^{-\beta p D} \left( \frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right)^n \quad (III-30)$$

avec  $K_0$  une constante.

A ce stade, on suppose qu'un seul mécanisme de densification intervient et donc qu'il n'existe qu'une seule valeur d'énergie d'activation à prendre en compte pour les températures de palier de frittage investiguées. En fixant  $p$  égal à 2, le tracé de

$\ln\left(\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt}\right) + \beta p D = f\left[\ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)\right]$  permet de déterminer la valeur de l'exposant de contrainte  $n$  (cf. Figure III-52).

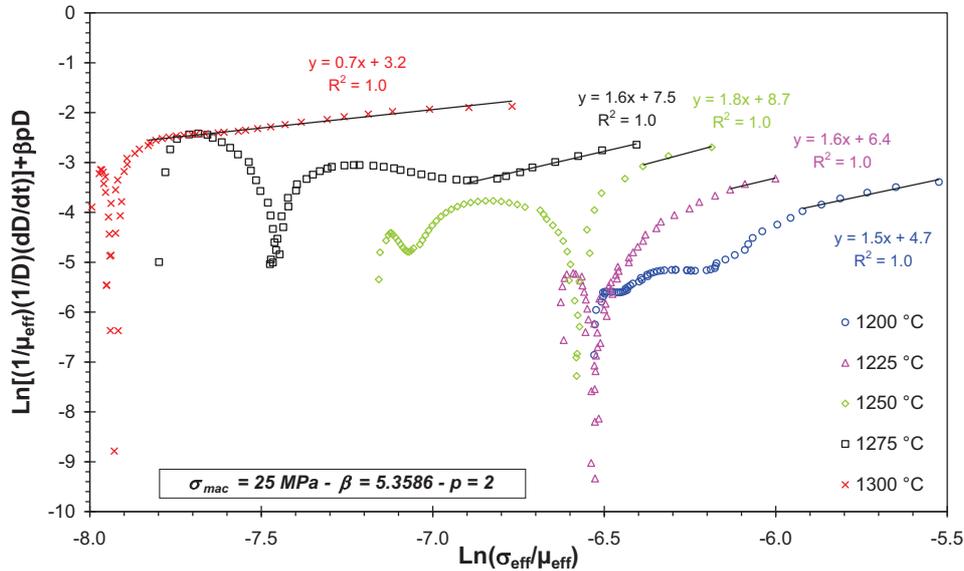


Figure III-52 : Détermination de l'exposant de contrainte – méthode isotherme

En début de palier, l'exposant de contrainte présente une valeur moyenne autour de 1.6 pour une température de frittage comprise entre 1200 et 1275°C. Cette valeur moyenne est clairement différente de l'unité, valeur théorique que nous aurions dû trouver si le mécanisme de densification au palier de frittage SPS était le même que celui avancé pour la phase de

montée en température. A contrario, lorsque la température est égale à 1300 °C, on trouve bien une valeur de l'exposant de contrainte proche de 1.

En admettant une valeur d'exposant de contrainte de l'ordre de 1.6 (la valeur de  $p$  est toujours

fixée à 2), la pente du tracé  $\ln\left[\frac{T}{\mu_{eff}}\left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}}\right)^n \frac{1}{D} \frac{dD}{dt}\right] + \beta p D = f\left[\frac{1}{T}\right]$  permet de calculer la valeur de

l'énergie d'activation  $Q_d$ . Pour cela, une valeur de  $\frac{1}{D} \frac{dD}{dt}$  est sélectionnée ( $8.10^{-4}$  /s) dans la zone où le paramètre  $n$  est égal à 1.6. Une valeur d'énergie d'activation de  $570 \pm 25$  kJ/mol est trouvée, ce qui est assez proche de celle obtenue lors de la phase de montée en température (cf. Figure III-53). Au final, une valeur moyenne de 518 kJ/mol est obtenue, quelle que soit la phase (montée ou palier), ce qui est très proche de l'énergie d'activation pour la diffusion en volume de l'oxygène.

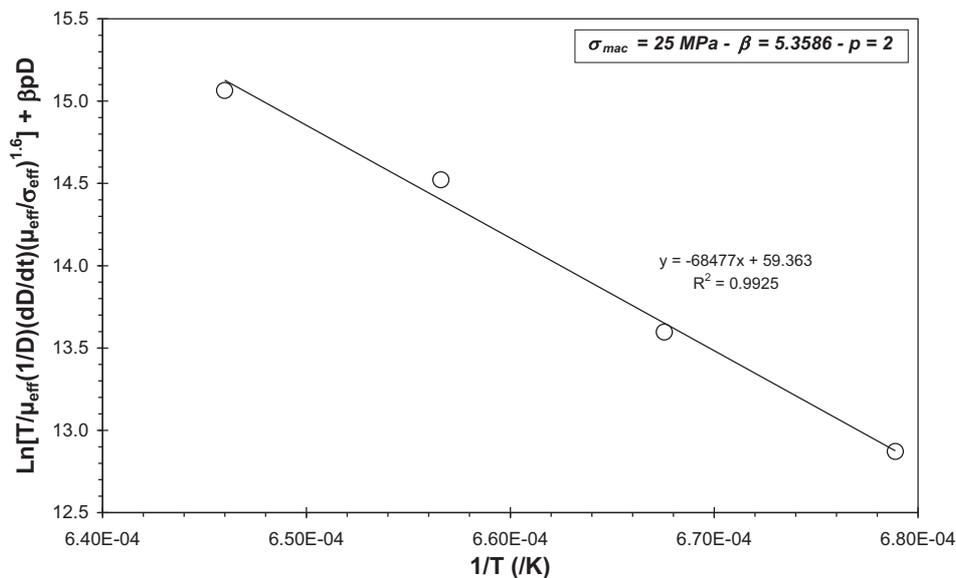


Figure III-53 : Détermination de l'énergie d'activation apparente lorsque  $n=1.6$

### III.5.5 Discussion

A la vue de la valeur de l'exposant de contrainte supérieure à 1, obtenue pour des températures de frittage comprises entre 1200 et 1275 °C, il semble que le mécanisme de frittage isotherme soit différent de celui clamé pour la phase de montée en température. De plus, quelle que soit la température de palier, on remarque que la période où  $n$  est proche de 1.6 est suivie par une forte diminution de la vitesse de densification, ce qui correspond typiquement à un régime de durcissement. Après cette période de durcissement, la densification reprend, ce qui fait penser à un régime d'adoucissement.

Un tel comportement concernant la vitesse de densification a déjà été observé au cours du pressage à chaud et des essais de fluage à haute température du spinelle [87, 88]. Ces périodes de durcissement et d'adoucissement ont été reliées, du point de vue évolution de la microstructure, à une modification de la densité des dislocations tout au long du pressage à chaud / fluage. Dans ce cas, le processus de densification / déformation est accommodé par un mécanisme basé sur la création / annihilation de dislocations.

Lors de l'observation de la microstructure de nos échantillons obtenus par SPS, nous n'avons pas décelé une activité significative des dislocations. Un mécanisme de densification accommodé par une forte contribution de dislocations est donc très peu probable.

A notre sens, le fait que l'exposant de contrainte soit compris entre 1 et 2, pour des températures de frittage comprises entre 1200 et 1275 °C, est imputable à une modification de la qualité des sources et des puits de lacunes impliquées dans le processus de diffusion permettant l'accommodation du glissement aux joints de grains. Lors de la phase de montée en température, les sources et les puits de lacunes semblent parfaits. L'accommodation se fait donc par un mécanisme de diffusion en volume. Dès que l'on arrive au palier, ces mêmes sources et puits de lacunes se comportent maintenant de manière imparfaite. De ce fait, une réaction d'interface limite ainsi le processus de diffusion en volume permettant l'accommodation du glissement aux joints de grains.

En ce qui concerne les périodes de durcissement observées, quelle que soit la température à laquelle est réalisé le frittage SPS, nous proposons qu'à un certain moment l'annihilation de lacunes ne se fait plus du tout, ce qui a pour conséquence l'arrêt temporaire du processus de densification. Un temps d'incubation semble donc nécessaire pour que le processus d'annihilation reprenne, permettant ainsi à la densification de se poursuivre.

L'imagerie haute-résolution nous a permis de déceler la présence de marches atomiques au niveau des joints de grains. De plus, les nano-analyses EDS ont révélé un changement de stoechiométrie du matériau après frittage SPS. Ces deux types « d'événements microstructuraux » pourraient expliquer le changement dans la qualité des puits et sources de lacunes. Cependant, à ce stade, nous sommes conscients que d'autres investigations sont encore nécessaires pour mieux comprendre cet aspect des choses.

A la vue de la valeur de l'énergie d'activation déterminée, voisine de celle de la diffusion en volume de l'oxygène dans le spinelle, nous proposons donc que la densification de notre matériau lors du frittage SPS se fait par glissement aux joints grains accommodé par un processus en série de réaction d'interface / diffusion en volume de l'oxygène. Lors de la phase de montée en température, la contribution de la réaction d'interface est négligeable alors qu'elle devient importante pour des températures de frittage comprises entre 1200 et 1275 °C.



## **Chapitre IV**

---

Caractérisation du matériau final

<b>Chapitre IV</b> .....	<b>125</b>
<i>IV.1 Propriétés optiques</i> .....	127
IV.1.1 Etude théorique .....	127
IV.1.1.1 Influence de l'épaisseur .....	127
IV.1.1.2 Influence de la porosité résiduelle.....	128
IV.1.1.3 Influence des joints de grains et de la taille de grains.....	129
IV.1.1.4 Influence des dopants.....	130
IV.1.1.5 Conditions requises pour la transparence du spinelle.....	131
IV.1.2 Résultats expérimentaux .....	132
IV.1.2.1 Frittage naturel suivi d'une compression isostatique à chaud .....	132
➤ Influence du temps de « HIP » .....	132
➤ Influence du pré-frittage .....	137
➤ Influence de l'ajout de dopant.....	138
IV.1.2.2 Frittage SPS.....	140
IV.1.2.3 Frittage par pressage à chaud .....	147
IV.1.2.4 Effet de la température sur la transmittance lumineuse .....	151
IV.1.3 Discussion .....	153
<i>IV.2 Propriétés mécaniques</i> .....	154
IV.2.1 Frittage naturel suivi d'un « HIP » .....	154
IV.2.2 Influence de la voie de frittage adoptée.....	155
IV.2.3 Discussion - Conclusion.....	156

---

Il est possible de trouver dans la littérature des données relatives aux propriétés mécaniques [4, 92], telles que la résistance à la flexion, la dureté Vickers, la ténacité, ainsi que des données concernant les propriétés optiques du spinelle [59, 60, 93, 94] mais l'impact de la microstructure sur ces propriétés est rarement abordé. Au cours du chapitre précédent nous avons vu qu'il est possible de maîtriser la microstructure en contrôlant le cycle thermique ainsi que le procédé de frittage. L'objectif de ce chapitre est de corréler les données microstructurales aux propriétés optiques et mécaniques de notre matériau.

## **IV.1 Propriétés optiques**

Les deux voies de frittage adoptées : frittage suivi d'un « HIP » en complément, frittage SPS mais également le pressage à chaud ont été comparés afin d'évaluer la voie la plus appropriée pour obtenir les matériaux les plus transparents possibles. Ces trois techniques sont classiquement utilisées dans la littérature pour la fabrication de céramiques transparentes [59, 60, 93, 94]

Dans un premier temps, des simulations ont été réalisées à l'aide de l'équation (I-23), afin d'évaluer l'impact que pourrait avoir des défauts microstructuraux, tels que la porosité résiduelle ou bien l'ajout de dopants, sur les propriétés optiques du spinelle.

### **IV.1.1 Etude théorique**

#### **IV.1.1.1 Influence de l'épaisseur**

L'épaisseur d'une fenêtre de transmission constitue un paramètre important, en particulier pour les céramiques polycristallines. La Figure IV-1 représente la transmittance en ligne théorique du spinelle polycristallin et monocristallin calculée à l'aide du logiciel Optimatr [7] pour des épaisseurs variant de 1mm à 1 cm. Au-delà de quelques millimètres d'épaisseur, la diminution de la transmittance devient significative dans le cas du matériau polycristallin en particulier dans le domaine du visible. Pour une longueur d'onde de  $0.6\mu\text{m}$ , la transmittance calculée passe de 82 à 55% pour une variation d'épaisseur de 1mm à 1 cm. Au contraire dans le cas du spinelle monocristallin, le coefficient d'absorption intrinsèque est négligeable, les valeurs théoriques de la transmittance en ligne évoluent donc très peu même pour de fortes épaisseurs.

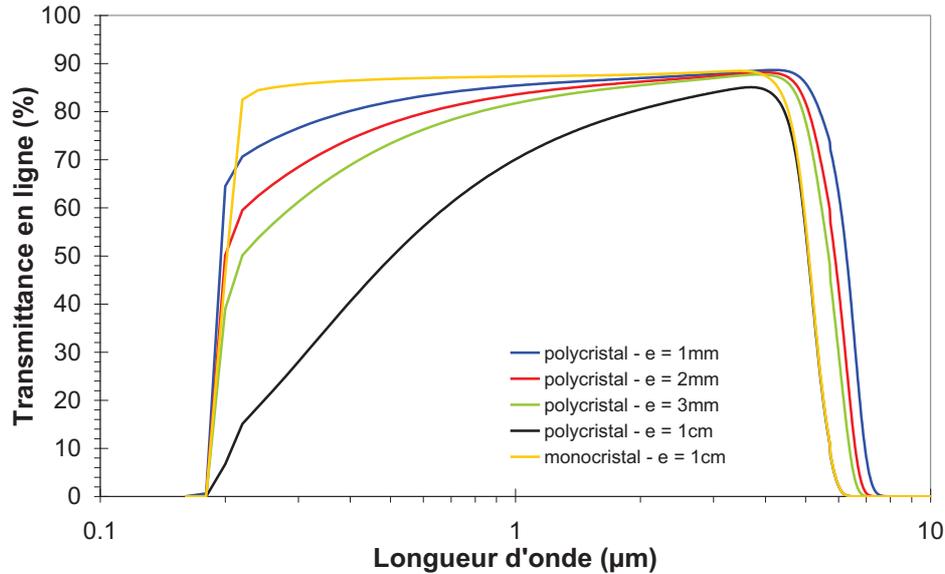


Figure IV-1 : Transmittance lumineuse en fonction de la longueur d'onde- Influence de l'épaisseur.

#### IV.1.1.2 Influence de la porosité résiduelle

La différence d'indice de réfraction entre un pore et le reste de la matrice étant assez importante, un pore peut donc diffuser la lumière de manière effective. Le coefficient d'absorption due à la porosité résiduelle est décrit par l'équation suivante [18] :

$$\gamma_{pore} = \frac{P}{\frac{4}{3}\pi r_{pore}^3} C_{sca,pore} \quad (IV-1)$$

Avec :

- $r$  le rayon moyen d'un pore,
- $p$  la porosité résiduelle,
- $C_{sca,pore}$  la section transverse de diffusion relative aux pores résiduels.

L'utilisation de cette équation fait appel à certaines approximations :

- les pores sont considérés comme sphériques et de même taille (répartition monomodale)
- les pores sont également considérés comme répartis de manière homogène dans la matrice

La section transverse de diffusion  $C_{sca,pore}$  relative aux pores résiduels peut être calculée en utilisant la théorie de Mie à l'aide du logiciel MiePlot [95]. La Figure IV-2, l'influence de la porosité sur la transmittance en ligne du spinelle polycristallin a été évaluée dans le visible ( $\lambda$

=  $0.6\mu\text{m}$ ) et le moyen infrarouge ( $\lambda = 4\mu\text{m}$ ). La taille de pores investiguée varie de 10 à 1000 nm.

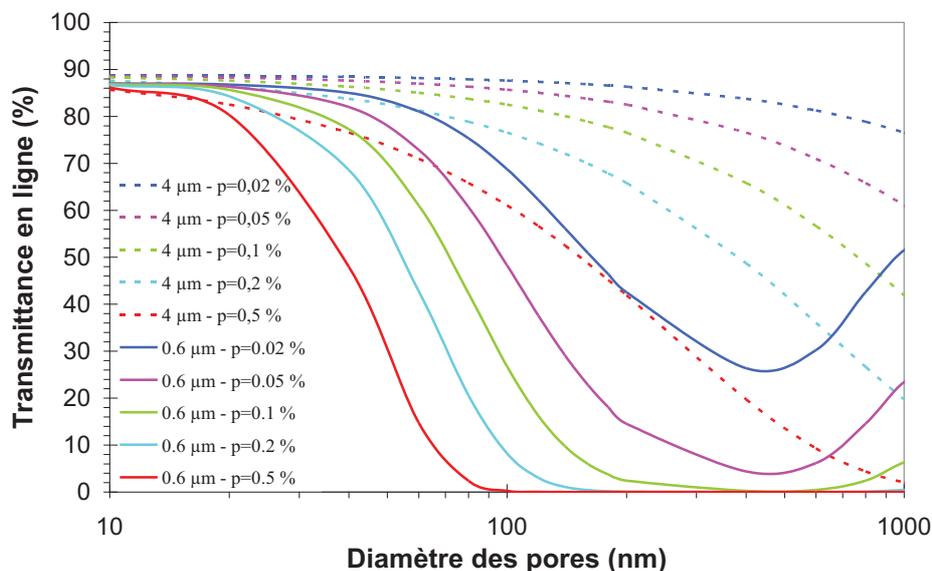


Figure IV-2 : Influence de la porosité et de la taille des pores sur la transmittance en ligne du spinelle polycristallin

Comme le montre la Figure IV-2, lorsque la taille des pores augmente, la transmittance diminue. De plus l'impact de la porosité est plus marqué dans le domaine de longueur d'onde du visible que dans le moyen infrarouge. En effet, pour une longueur d'onde de  $0.6\mu\text{m}$  pour une porosité de seulement 0.05 %, la transmittance en ligne diminue de moitié par rapport au maximum théorique de transmission pour un diamètre de pores d'environ 100 nm. Alors que dans le domaine de longueur d'onde de l'infrarouge, la transmittance reste supérieure à 80% pour une taille de pores et un pourcentage de pores résiduels équivalents. On peut remarquer également qu'un minimum de transmittance existe quand les pores sont de même dimension que la longueur d'onde incidente.

#### IV.1.1.3 Influence des joints de grains et de la taille de grains

Le spinelle de magnésium présente une structure cristalline cubique, ses propriétés optiques sont donc isotropes. Ce qui permet de s'affranchir des variations d'indice de réfraction suivant l'orientation des grains. Dans le cas des matériaux à structure cristalline cubique, tel que le spinelle de magnésium, et en négligeant l'absorption intrinsèque, l'équation (I-23) se transforme de la manière suivante :

$$IT = \left( \frac{2n}{1+n^2} \right) e^{-\left( \frac{6pC_{\text{sca pore}}}{\pi d^3} + \frac{6(ppmp)_{\text{dopant}} \rho_{\text{matériau}} C_{\text{sca dopant}}}{\pi \epsilon^3 \rho_{\text{dopant}}} \right) d} \quad (\text{IV-2})$$

La taille de grains n'a donc aucun effet sur la transmittance en ligne dans le cas d'une structure cubique contrairement à un matériau biréfringent tel que l'alumine polycristalline.

#### IV.1.1.4 Influence des dopants

L'influence de l'ajout de dopants dans la matrice peut être également étudiée, dans le cas où les dopants n'entrent pas en substitution des atomes du réseau mais se retrouvent ségrégués aux joints de grains sous forme de précipités sphériques. La répartition de ces précipités est également considérée comme monomodale. Si on néglige le coefficient d'absorption intrinsèque du spinelle et que l'on suppose une densification totale, la transmittance en ligne peut-être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$IT = \left( \frac{2n}{1+n^2} \right) e^{-\left( \frac{6(ppmp)_{\text{dopant}} \rho_{\text{matériau}} C_{\text{sca dopant}}}{\pi \epsilon^3 \rho_{\text{dopant}}} \right) d} \quad (\text{IV-3})$$

La section transverse de diffusion  $C_{\text{sca dopant}}$  relative aux dopants a été calculée en utilisant la théorie de Mie à l'aide du logiciel MiePlot [95]. Les indices de réfraction des différents dopants se retrouvent facilement dans la littérature [4, 96, 97]. Les quantités de dopants insérées correspondent à celles testées au cours du frittage naturel.

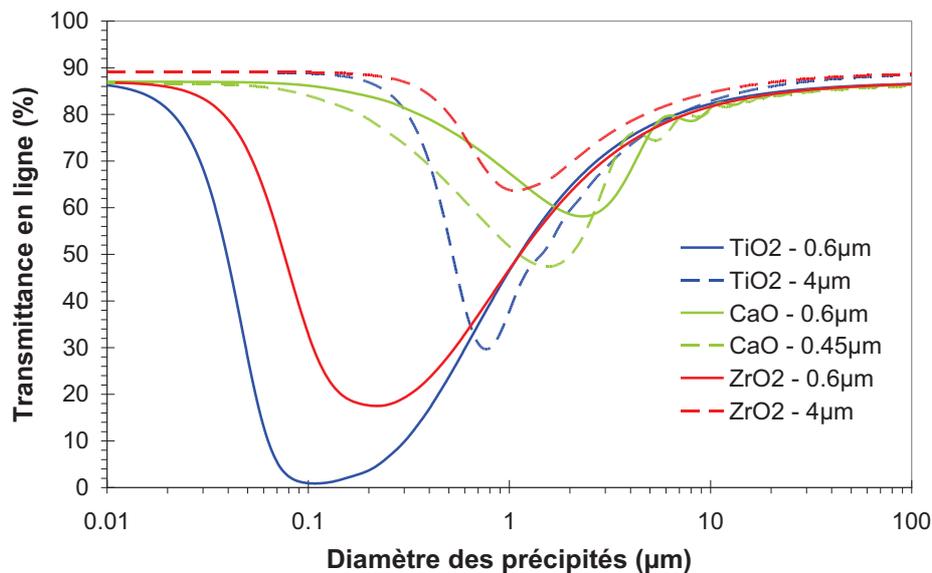


Figure IV-3 : Influence de différents dopants en fonction du diamètre des précipités sur la transmittance en ligne

Comme le montre la Figure IV-3, les courbes de transmittance calculées présentent des minimas variant en fonction des dopants et de la longueur d'onde étudiée. On en déduit donc des tailles de précipités critiques pour lesquelles la transmittance est minimale (cf. Tableau IV-1).

	$\lambda = 0.6 \mu\text{m}$	$\lambda = 4\mu\text{m}$
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.1 $\mu\text{m}$	0.8 $\mu\text{m}$
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0.22 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$
<b>CaO</b>	2.4 $\mu\text{m}$ 1.7 $\mu\text{m}$ ( $\lambda = 0.45 \mu\text{m}$ )	-

Tableau IV-1 : Tailles des précipités pour lesquelles la transmittance en ligne est minimale

#### IV.1.1.5 Conditions requises pour la transparence du spinelle

On constate que les défauts présents dans la matrice (dopants et pores résiduels) affectent en particulier le domaine du visible.

Pour ne pas affecter la transmittance en ligne, et pour un pourcentage de pores résiduels de 0.05%, le diamètre des pores doit être :

- $\phi < 100 \text{ nm}$  dans le domaine de l'infrarouge,
- $\phi < 20 \text{ nm}$  dans le domaine du visible,

En ce qui concerne les dopants, c'est le titane et la zirconie qui affecte le plus la transmittance en ligne. Dans le domaine du visible les précipités d'oxyde de titane et d'oxyde de zirconie doivent être inférieurs à 20 nm pour minimiser leur impact sur la transmittance lumineuse. Alors que pour le CaO, la taille des précipités doit être inférieure à 100 nm. On remarque également que lorsque la taille des précipités des dopants devient importante (au dessus de 5 microns), la nature du dopant n'entre plus en compte : en effet, toutes les courbes de transmittance sont confondues.

### IV.1.2 Résultats expérimentaux

Après densification, les échantillons subissent une dernière étape de découpe et de polissage miroir. La Figure IV-4 montre l'évolution d'un échantillon pur fritté naturellement entre la sortie du four de « HIP » et l'étape de polissage final après recuit.



Figure IV-4 : Vue d'un échantillon (a) pur après « HIP » et (b) après recuit, rectification et polissage.

Les propriétés optiques sont mesurées sur des échantillons à face parallèles à l'aide de plusieurs spectrophotomètres commerciaux afin de couvrir toute la gamme de longueur d'onde depuis l'UV-visible jusqu'au au moyen infrarouge.

#### IV.1.2.1 Frittage naturel suivi d'une compression isostatique à chaud

➤ Influence du temps de « HIP »

- *Analyse de la transmittance lumineuse*

Afin de déterminer les conditions optimales de « HIP », une étude du paramètre « temps / durée de palier en température » a été réalisée sur une série d'échantillons de densité relative  $96 \pm 1\%$ . Les échantillons ont subi un frittage simple sans prétraitement thermique. Des courses de « HIP » allant de 1 heure à 15 heures ont été comparées. Les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus fixés :

- pression d'argon : 200MPa,
- vitesse de chauffe :  $600^\circ\text{C/h}$ ,
- température :  $1480^\circ\text{C}$ ,
- densité après frittage :  $96 \pm 1\%$ .

Les échantillons analysés ne présentant pas parfaitement la même épaisseur après rectification et polissage, les valeurs de transmittance lumineuse ont été normalisées à iso-épaisseur (1mm) afin de pouvoir les comparer entre eux. L'expression suivante a été utilisée [98]

$$IT_2 = \frac{2n}{n^2 + 1} \times \left( \frac{1}{IT_1} \times \frac{2n}{n^2 + 1} \right)^{-\frac{d_2}{d_1}} \quad (IV-4)$$

Avec :

- $IT_2$  : la transmittance pour l'épaisseur visée c'est-à-dire  $d_2 = 1$  mm
- $IT_1$  : transmittance en ligne mesurée à l'épaisseur  $d_1$ .

L'indice de réfraction  $n$  du spinelle à température ambiante est donné par la relation de Sellmeir <sup>8</sup>[4] :

$$n^2 - 1 = \frac{1.8939\lambda^2}{\lambda^2 - 0.09942^2} + \frac{3.0755\lambda^2}{\lambda^2 - 15.826^2} \quad (IV-5)$$

Les propriétés optiques obtenues en fonction du temps de « HIP » sont représentées sur la Figure IV-5. La transmittance augmente de manière graduelle avec le temps de « HIP » jusqu'à atteindre un maximum dans le visible pour un temps de « HIP » de 15 heures. Les valeurs de transmittance en ligne dans le domaine du moyen infrarouge restent inchangées quelque soit la durée du « HIP ». On observe toujours un pic d'absorption vers  $3\mu\text{m}$  et ce quelque soit la durée du « HIP ». Ce pic d'absorption correspond à des liaisons OH résiduelles présentes dans notre matériau. Un temps de « HIP » compris entre 5 et 15 heures de « HIP » est donc nécessaire pour obtenir des propriétés optiques optimales.

<sup>8</sup> Cette équation est valable dans l'intervalle de longueur 0.35 - 5.5  $\mu\text{m}$ .

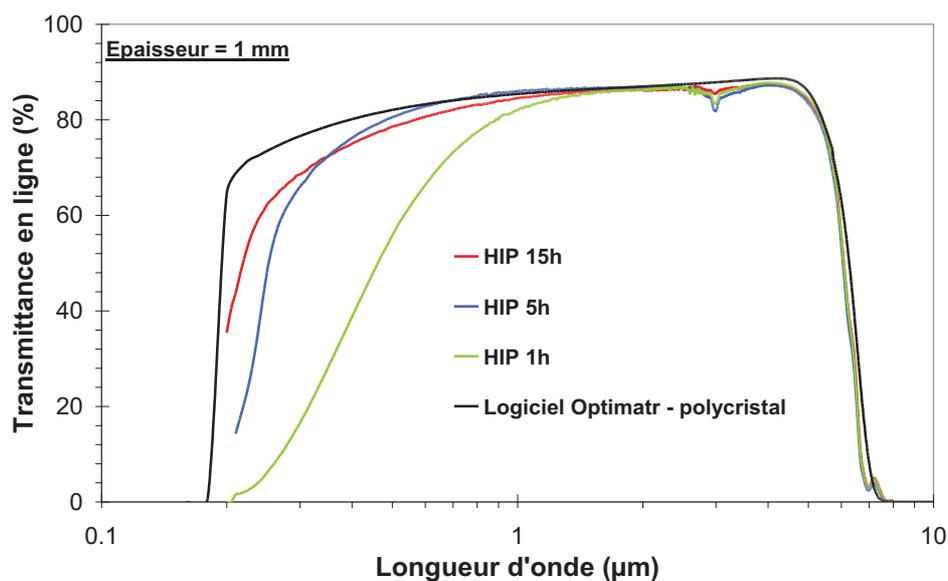


Figure IV-5 : Evolution de la transmittance en fonction du temps de HIP

- **Observations microstructurales**

Afin de comprendre les différences obtenues en fonction du temps de « HIP », les échantillons ont été observés par microscopie électronique en transmission (cf. Figure IV-6). On peut remarquer que de la porosité résiduelle persiste dans le matériau sous forme de pores intra-granulaires jusqu'à un temps de « HIP » de 5 heures. Au-delà de 5 heures, les observations révèlent l'absence totale de porosité. En ce qui concerne la taille de grains, celle-ci augmente globalement de manière progressive en fonction du temps de « HIP » jusqu'à atteindre une taille de 1.5 $\mu$ m au bout de 15 heures. Le Tableau IV-2 récapitule les valeurs de taille de grains et de pores résiduels pour chacune des durées de traitement étudiées.

Temps de « HIP » (h)	Taille de grains moyenne (nm)	Taille des pores moyenne (nm)	Porosité résiduelle (%)
1	638	69	0.0450
5	848	55	0.0087
15	1520	Pas de porosité	-

Tableau IV-2: Récapitulatif taille de grains et taille de pores moyenne en fonction du temps de « HIP ».

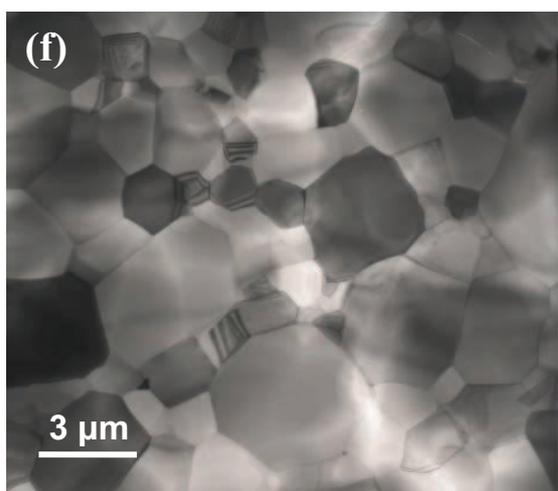
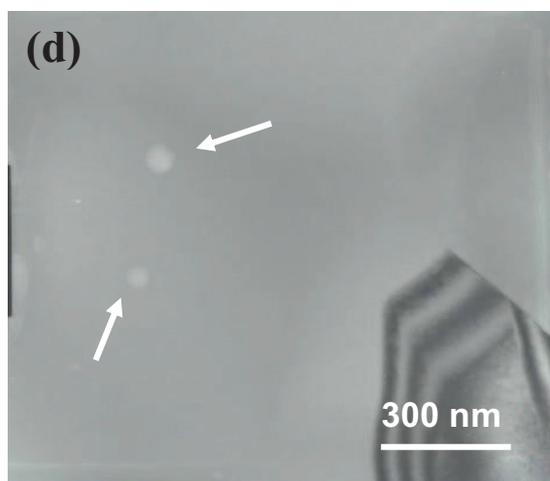
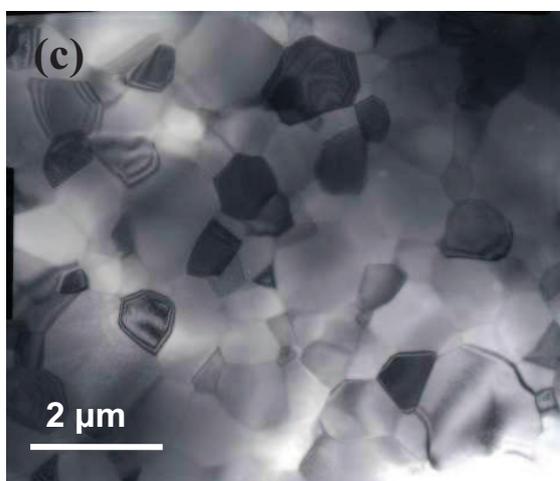
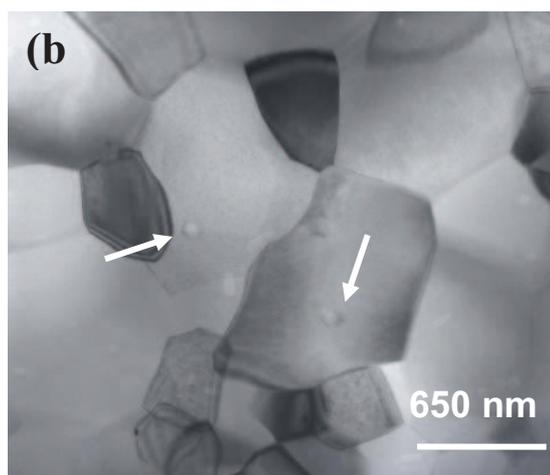
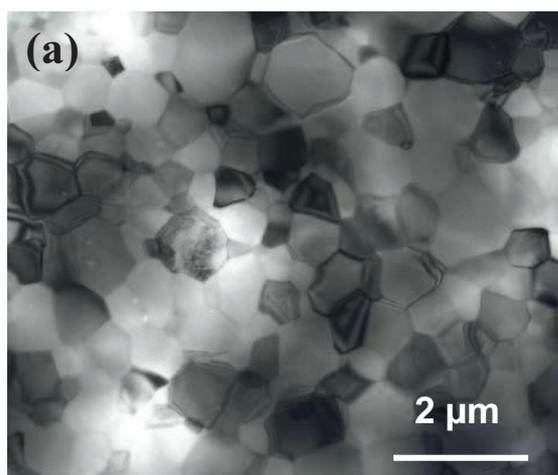


Figure IV-6 : Micrographies des microstructures en fonction du temps de « HIP » : (a) et (b) 1h, (c) et (d) 5h, (e) 15h

A partir de la taille de pores moyenne et des valeurs expérimentales de transmittance en ligne, il est possible d'évaluer le pourcentage de porosité résiduelle présent dans le matériau. Pour cela on suppose des pores de forme sphériques monodisperses et répartis de manière homogène au sein du matériau. On considère également que la porosité est l'unique défaut présent. L'équation (I-23) se transforme donc de la manière suivante :

$$IT = \left( \frac{2n}{1+n^2} \right) e^{-\left( \frac{6pC_{\text{sca pore}}}{\pi d^3} \right) d} \quad (\text{IV-6})$$

La section transverse de diffusion imputable aux pores a été calculée à l'aide du logiciel MiePlot [95] en utilisant la théorie de Mie.

La Figure IV-7 présente les simulations obtenues à l'aide du solveur Excel dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 0.2 et 2  $\mu\text{m}$ . On peut remarquer que les simulations obtenues sont proches des valeurs mesurées. Les pourcentages de porosité résiduelle obtenus sont de l'ordre de 0.0087% pour un temps de « HIP » de cinq heures et 0.0450% pour un temps de 1 heure (cf. Tableau IV-2).

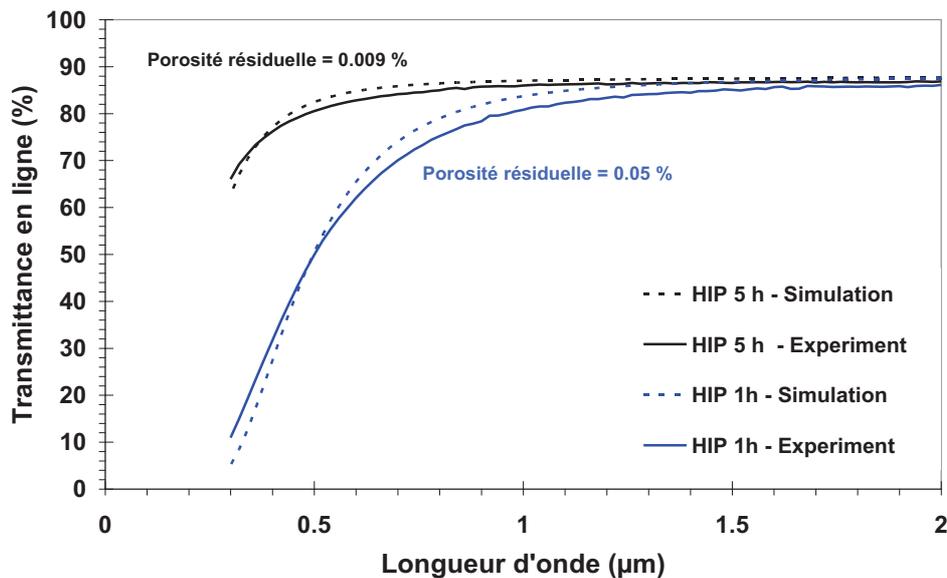


Figure IV-7 : Estimation de la porosité résiduelle en fonction du temps de « HIP »

Une porosité résiduelle infime influe donc de manière considérable sur les propriétés optiques du matériau final. Des temps de « HIP » très long sont donc nécessaires afin d'atteindre une microstructure exempte de tout pore. Les valeurs de porosité résiduelle obtenues à partir des simulations indiquent que cette étape de compression isostatique à chaud influe davantage sur le pourcentage de porosité résiduelle que sur la taille des pores.

➤ Influence du pré-frittage

• *Analyse de la transmittance lumineuse*

Au cours du *Chapitre III : Etude du frittage*, on a montré que le pré-frittage homogénéise la microstructure. Dans un premier temps, l'impact du pré-frittage a été vérifié par la mesure des propriétés optiques puis par l'observation de la microstructure.

La Figure IV-8 représente les valeurs de transmittance obtenues à iso-épaisseur (1mm) pour un matériau ayant subi ou pas un pré-frittage en comparaison avec les données issues du logiciel Optimatr dans le cas d'un spinelle monocristallin et polycristallin. Un pré-frittage de 10 heures améliore les propriétés optiques contrairement à un matériau ayant subi un prétraitement thermique plus long pendant 50 heures. Pour une gamme de longueur d'onde comprise entre 0.3 et 1  $\mu\text{m}$ , les valeurs obtenues pour le matériau prétraité thermiquement pendant 10 heures dépassent même celles du spinelle à gros grains.

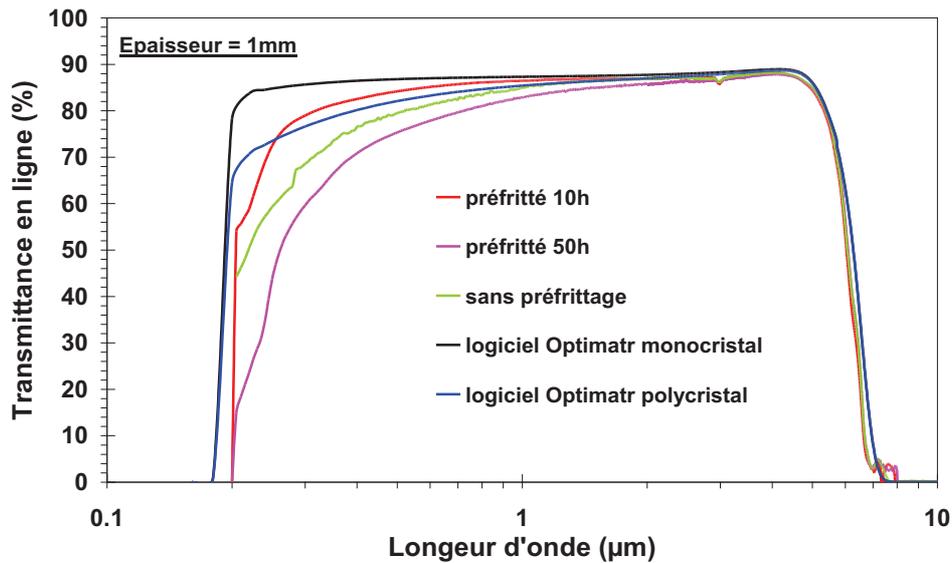


Figure IV-8 : Influence du temps de pré-frittage sur les propriétés optiques

Afin d'évaluer le pourcentage de pertes diffuses, la transmittance totale a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre équipé d'une sphère d'intégration (Figure IV-9) sur l'échantillon présentant les meilleures propriétés optiques.

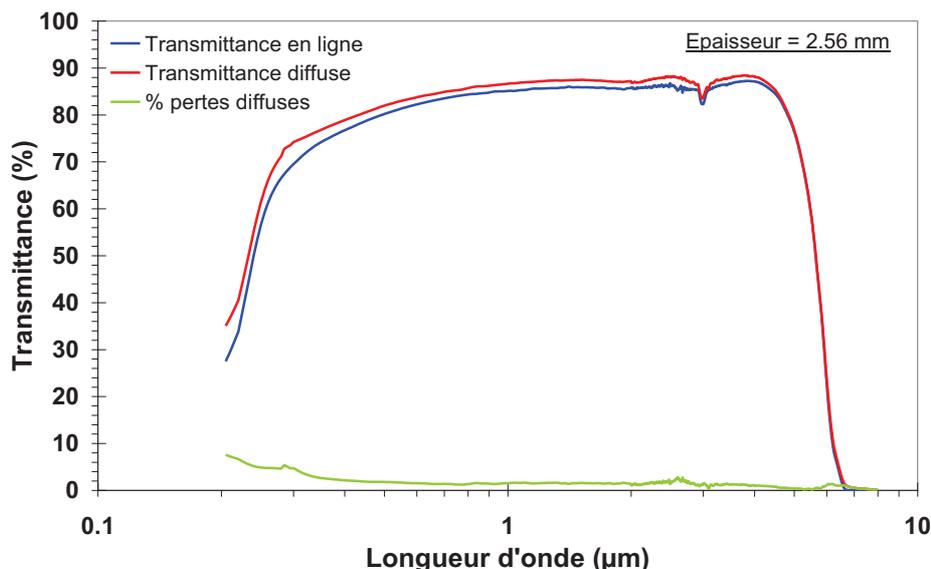


Figure IV-9 : Comparaison entre la transmittance diffuse et la transmittance en ligne

Comme le montre la Figure IV-9, le pourcentage de pertes diffuses est inférieur à 2 % dans le domaine de l'infrarouge jusque dans le visible. Cet écart correspond à l'incertitude de mesure des appareils. Dans le domaine de l'UV ( $\lambda < 400$  nm) l'écart augmente jusqu'à atteindre une valeur de 7% pour une longueur d'onde de 200 nm. On a montré précédemment que l'impact de la porosité est d'autant plus marqué dans le domaine des faibles longueurs d'onde. Cependant après 15 heures de « HIP », la microstructure est exempte de pores résiduels. De plus, après l'étape de compression isostatique les joints de grains sont propres (absence d'un film vitreux). On peut donc conclure qu'en dessous de  $0.4\mu\text{m}$ , ce n'est plus la porosité résiduelle qui entre en jeu mais des défauts de plus petite taille tels que des défauts ponctuels, marches atomiques aux joints de grains ou encore dislocations.

➤ Influence de l'ajout de dopant

• *Analyse de la transmittance lumineuse*

L'étude du frittage a révélé que le co-dopage  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$  était le plus à même à améliorer l'homogénéité de la microstructure du spinelle. Les propriétés optiques d'un matériau co-dopé 150 ppma  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$  ont donc été investiguées. La Figure IV-10 présente les propriétés optiques obtenues pour un matériau pré-fritté en comparaison avec le matériau pur.

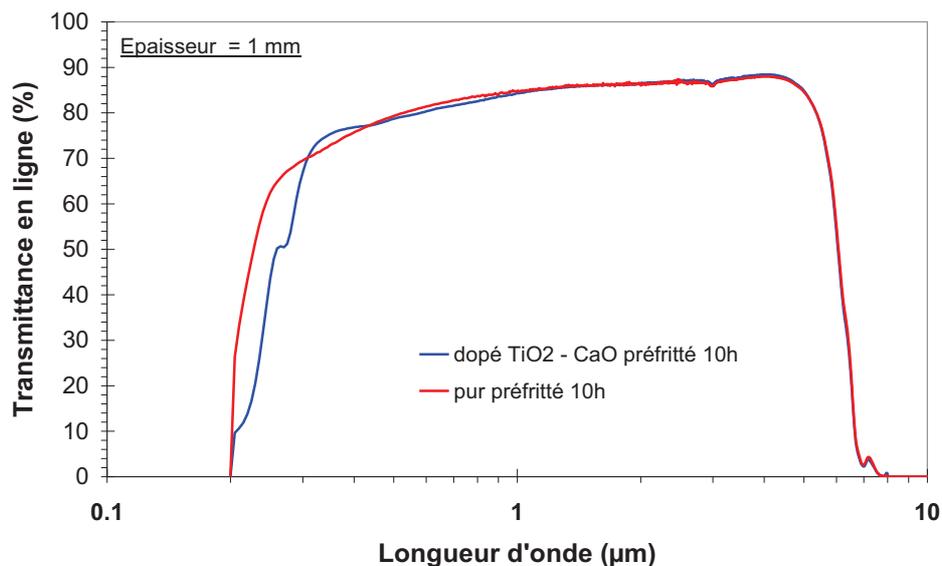


Figure IV-10 : Transmittance en ligne en fonction de la longueur d'onde pour des fenêtres d'épaisseur de 1 mm - Comparaison matériau pur/ matériau dopé 150 ppma  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$

Si l'on compare la transmittance en ligne du matériau pur et du matériau dopé, les résultats sont similaires pour une gamme de longueur d'onde comprise entre 0,4 et 7  $\mu\text{m}$ . En dessous de 0,4  $\mu\text{m}$ , soit dans la partie UV, deux pics d'absorption sont observables pour le matériau co-dopé. Un premier pic autour de 210 nm et un second plus marqué autour de 270 nm. D'après Krell et al. [86], la présence de ces pics est attribuable à la présence de lacunes d'oxygène (centre F et centre F+). Il est important de noter également que la couleur « fumée » après « HIP » des échantillons dopés est plus marquée que pour le matériau pur, l'ajout de dopant entraînant potentiellement des défauts ponctuels supplémentaires (cf. Figure IV-11).

A procédé de frittage et matériau équivalent, Krell et al. obtiennent une transmittance en ligne de 25 % à  $\lambda = 4\mu\text{m}$  pour un matériau à l'aspect grisé après « HIP ». En modifiant, l'atmosphère du « HIP », ils obtiennent des échantillons sans coloration présentant une transmittance en ligne de 69% pour cette même longueur d'onde (épaisseur 4mm).

Dans notre cas les bandes d'absorption sont visibles dans le matériau co-dopé indiquant une réduction partielle du spinelle, néanmoins, contrairement aux résultats obtenus par Krell, les propriétés optiques restent excellentes dans la partie visible et moyen infrarouge.

L'absence de ces pics d'absorption dans le cas du matériau pur est attribuée à la faible coloration des échantillons après « HIP ».

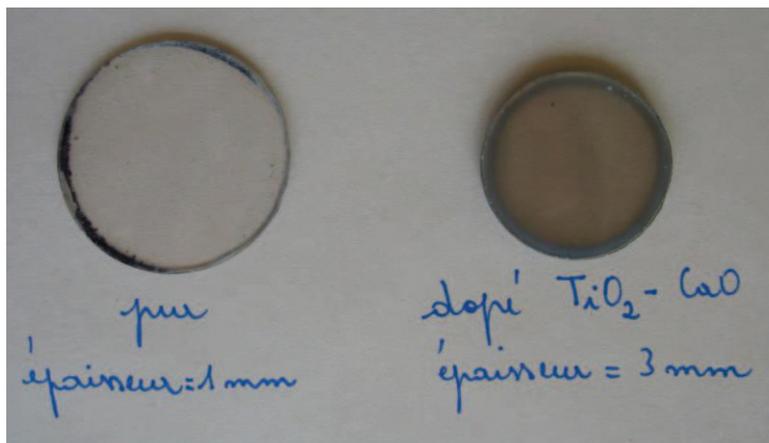


Figure IV-11 : Photographies d'échantillons pur et dopé TiO<sub>2</sub>-CaO après polissage double face.

Des investigations supplémentaires en microscopie à transmission sont en cours afin de vérifier la stœchiométrie d'un échantillon co-dopé après « HIP » et pour tenter de trouver une explication, à la présence des deux bandes d'absorption, autre que celle formulée par Krell.

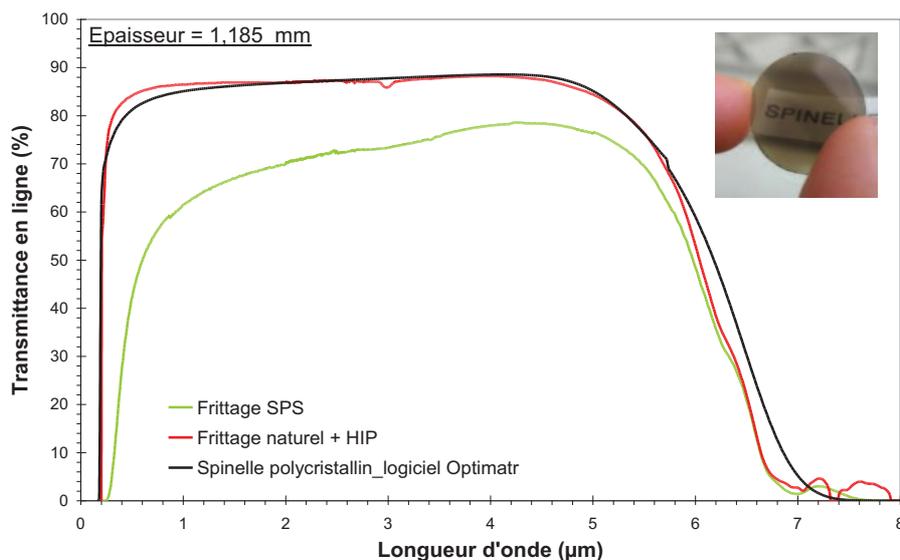
#### IV.1.2.2 Frittage SPS

Tous les échantillons purs frittés SPS au dessus de 1300°C, quelque soit le palier de frittage et avec une pression de compaction de 100 MPa se sont révélés transparents après inspection à l'œil nu. L'échantillon présentant les meilleures propriétés optiques au final (courbes de transmittance en fonction de la longueur d'onde) a subit le protocole expérimental suivant :

- échantillon mis en forme par coulage,
- température : 1400°C,
- palier à la température de frittage : 15 minutes,
- pression de compaction : 100 MPa appliquée à la température de frittage,
- vitesse de montée en température : 100°C/min,
- densité après frittage SPS > 99.8%.

- *Analyse de la transmittance lumineuse*

Le spectre de transmittance en ligne obtenu (Figure IV-12) reste largement en-dessous de celui obtenus par frittage naturel suivi d'un « HIP ».



**Figure IV-12 : Propriétés optiques pour un matériau pur – Comparaison entre le frittage SPS et frittage naturel suivi d'un « HIP ».**

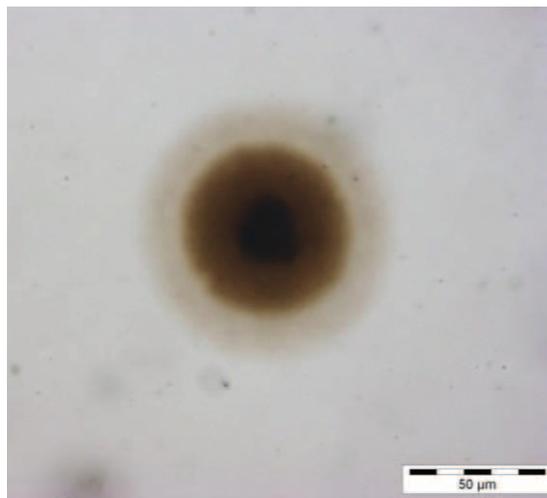
A vitesse de chauffe et épaisseur équivalente (1.8 mm) les résultats obtenus pour notre matériau présentent une transmittance en ligne plus élevée que celle de Morita et al [59], 61% contre 25% pour une longueur d'onde de 2 µm. En diminuant la vitesse de chauffe de 100 à 10 °C/ min, Morita améliore les propriétés optiques de leur matériau jusqu'à atteindre un maximum de 75 % de transmittance en ligne pour une longueur d'onde de 2µm. Dans leur cas, la poudre de spinelle a directement été introduite dans la matrice de graphite contrairement à nos essais où des pastilles mises en forme par coulage ont été utilisées. Wang et al.[60] montrent également qu'en optimisant le cycle de pression de compaction, on peut améliorer la transmittance en ligne. En effet, une transmittance en ligne de 85% pour une longueur d'onde de 2µm est obtenue avec une pression de compaction en deux étapes (5MPa à 1250°C et 100MPa à 1300°C) pour une vitesse de chauffe de 100°C/min. La poudre de départ utilisée par Wang est identique à la nôtre (S30CR, Baikowski) mais celle-ci a subi une étape de désagglomération par voie humide suivi d'une étape de lyophilisation. On peut souligner que les meilleures propriétés optiques ont été obtenues à ce jour par Frage et al[38]. Une poudre dopée à 1wt. % de LiF a été utilisée permettant ainsi d'atteindre 74 % environ de transmittance en ligne à une longueur d'onde de 1µm et pour une épaisseur d'échantillon de 2.7 mm. On peut également souligner que la microstructure obtenue par Frage et al[38] n'est pas comparable à celle obtenue avec notre matériau pur. En effet, le diamètre moyen des grains est alors supérieur à 20 µm, les propriétés mécaniques, la résistance à la flexion en particulier, en sont donc fortement affectées.

En conclusion, un crû mis en forme de manière optimale n'est pas suffisant pour assurer une microstructure sans défauts résiduels après SPS. Les paramètres expérimentaux tiennent donc une place importante. Une vitesse de montée en température plus basse comparable à celle utilisée par pressage à chaud est donc conseillée ainsi qu'un cycle de pression de compaction optimisé.

Par ailleurs, on remarque également une coloration brune marquée des échantillons (cf. Figure IV-12), contrairement aux échantillons frittés naturellement puis « HIPpés » qui présentent seulement un aspect fumé. Cette coloration des échantillons a déjà été observée par d'autres auteurs [38, 59, 60]. L'hypothèse généralement émise est encore une fois la formation de centres colorés dû à l'atmosphère réductrice au cours des essais SPS[60, 61]. Cependant, pour notre part des recuits sous air à basses températures pendant une semaine n'ont pas permis de diminuer cette coloration, contrairement à ce qui a pu être observé après « HIP ». Afin de comprendre l'origine de cette coloration, une étude microstructurale poussée a été menée.

- ***Observations microstructurales***

L'homogénéité de l'échantillon a d'abord été vérifiée au microscope optique. Les observations ont révélé la présence de particules de diamètre moyen 22  $\mu\text{m}$  dispersées de manière homogène dans toute la matrice (cf. Figure IV-13).



**Figure IV-13 : Image en microscopie optique en mode transmission.**

Une analyse quantitative par microsonde montre que ces particules sont essentiellement composées de carbone.

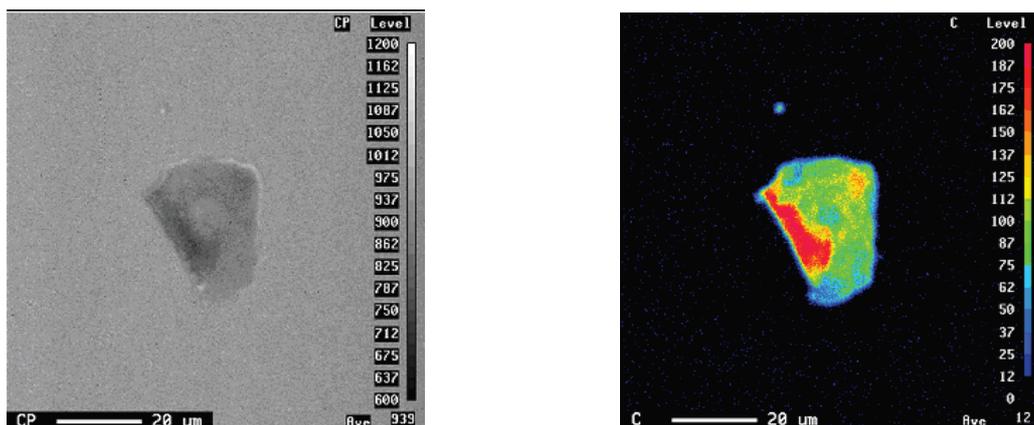


Figure IV-14 : Particule de graphite analysée par microsonde

Les micrographies par microscopie électronique en transmission ont permis d'évaluer la taille moyenne des grains de spinelle ainsi que la distribution granulométrique. L'échantillon présente un diamètre moyen de grains égal à 531 nm et 70 % des grains analysés présentent une taille de grains inférieure ou égale à cette valeur (Figure IV-15).

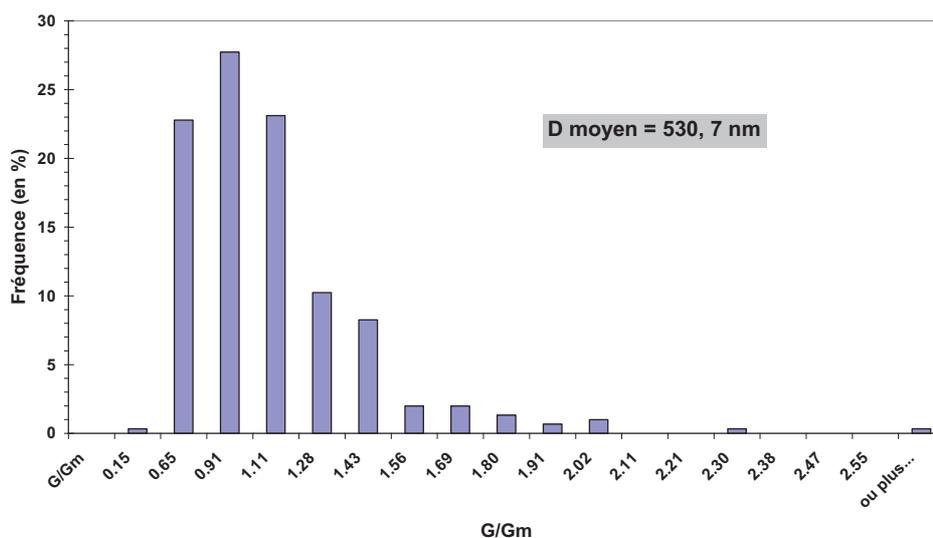


Figure IV-15 : Diamètre moyen et distribution granulair – échantillon fritté SPS

On peut observer de la porosité résiduelle intra et inter granulaire dispersée de manière homogène dans la matrice. Ces pores résiduels présentent un diamètre moyen de 46 nm (moyenne sur une trentaine de pores).

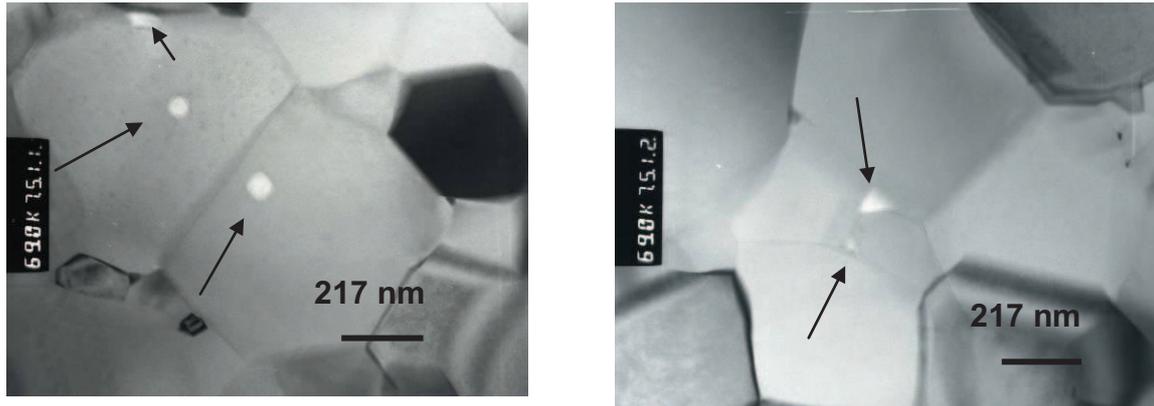


Figure IV-16 : Micrographies présentant de la porosité intra et inter granulaire.

Différentes hypothèses peuvent être émises concernant la provenance des particules de carbone :

- environnement graphite de l'appareillage SPS (feuille de graphite, pistons et matrice en graphite),
- précipitation de carbone lors de la mise en pression des gaz lors de la fermeture des pores en cours de frittage

Si on considère, que les défauts sont de forme sphérique, on peut calculer les coefficients d'absorption pour les particules de graphite et les pores  $\alpha_g$  et  $\alpha_p$  respectivement à l'aide du logiciel MiePlot [95]. La partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction du graphite peuvent être trouvées dans la littérature [99]. Il est simple de montrer que [98] :

$$\alpha_g = \frac{6g}{\pi\gamma^3} C_{ext}^p \quad (IV-7)$$

$$\alpha_p = \frac{6p}{\pi\delta^3} C_{ext}^p \quad (IV-8)$$

Avec :

- $g$  : la fraction volumique de particules de graphite
- $\gamma$  : le diamètre des particules de graphite,
- $C_{ext}^p$  : la section transverse de diffusion relative aux particules de graphite,
- $p$  : la porosité résiduelle,
- $\delta$  : le diamètre des pores,
- $C_{ext}^p$  : la section transverse de diffusion relative aux pores.

En tenant compte de ces deux types de défauts et en négligeant l'absorption intrinsèque du spinelle la transmittance en ligne s'écrit :

$$IT = \frac{2n}{n^2+1} e^{-\frac{6}{\pi} \left( \frac{g}{\gamma^3} C_{\text{ext}}^g + \frac{p}{\delta^3} C_{\text{ext}}^p \right) d} \quad (\text{IV-9})$$

Les sections transverses de diffusion ont été calculées en utilisant la théorie de Mie dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 0.2 et 2  $\mu\text{m}$  en tenant compte de l'indice de réfraction réel et imaginaire dans le cas du graphite. En effet, contrairement au spinelle dont la partie imaginaire de l'indice de réfraction est proche de zéro, celui du graphite est non négligeable dans la gamme de longueur d'onde étudiée (cf. Figure IV-17).

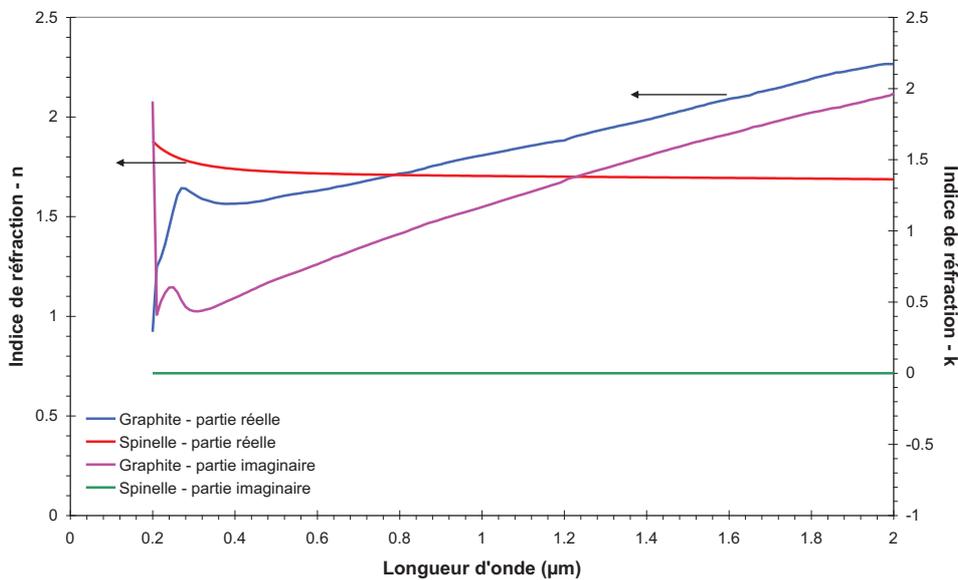


Figure IV-17 : Indice de réfraction du graphite et du spinelle en fonction de la longueur d'onde

La Figure IV-18 représente les sections transverses de diffusion calculées pour les deux types de défauts observés. On remarque que l'influence des pores et des particules de graphite ont une action antagoniste : la section transverse de diffusion des particules de graphite augmente avec la longueur d'onde, alors que celles des pores diminuent.

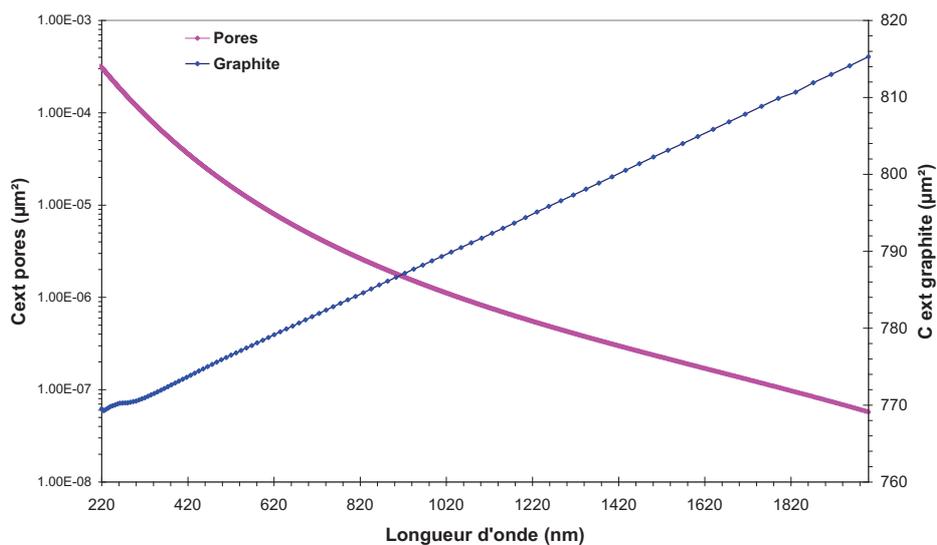


Figure IV-18 : Sections transverse de diffusion calculées pour les particules de graphite et les pores.

Connaissant le diamètre moyen des pores et des particules de graphite et en utilisant le solveur Excel, il est possible de calculer le pourcentage de pores résiduels (p) ainsi que la fraction volumique des particules de graphite (g), de manière à ce que la transmittance en ligne mesurée et celle calculée coïncident (Figure IV-19).

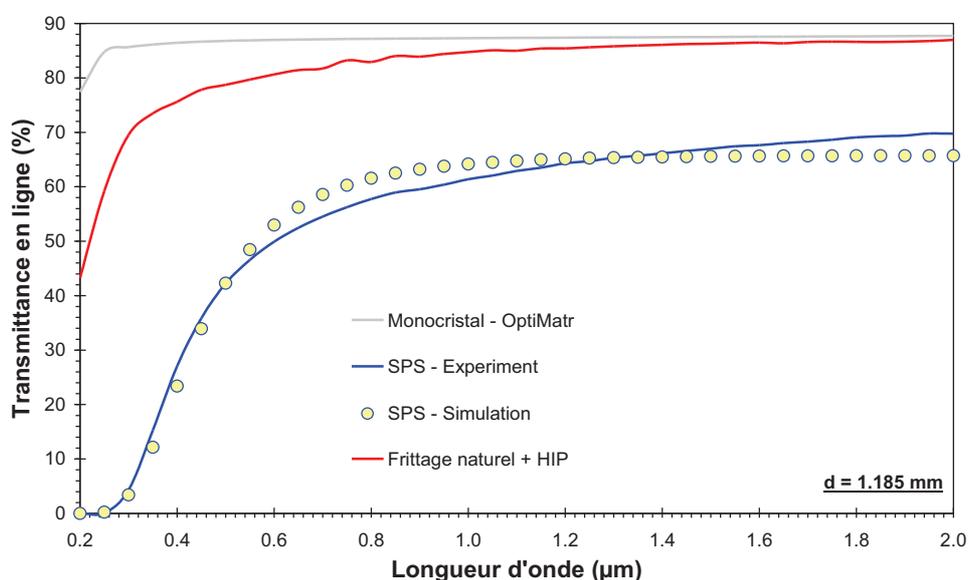


Figure IV-19 : Transmittance en ligne expérimentale et calculée suivant la longueur d'onde.

Les valeurs suivantes sont donc finalement obtenues :  $p = 0.11\%$  et  $g = 0.17\%$ . Si l'on compare les valeurs de transmittance en ligne expérimentales et celles calculées, les simulations semblent pertinentes.

La faible transmittance en ligne obtenue pour notre matériau fritté SPS est donc attribuée à l'effet combiné de particules de graphite et de pores résiduels dispersés de manière homogène dans le matériau.

#### IV.1.2.3 Frittage par pressage à chaud

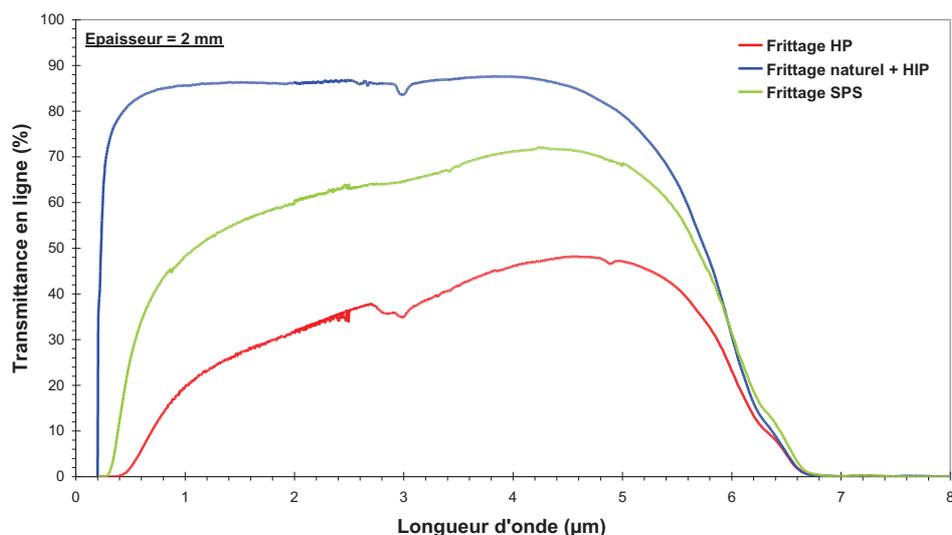
- *Analyse de la transmittance lumineuse*

Dans le cas des échantillons pressés à chaud, la transmittance en ligne se trouve en dessous de 50% quelle que soit la longueur d'onde. Il est important de noter qu'à la différence du frittage SPS seuls les échantillons frittés à des températures supérieures à 1400°C se sont révélés transparents. Les échantillons présentent également une coloration brune comme pour le frittage SPS.

L'échantillon analysé a subi les cycles thermiques suivants :

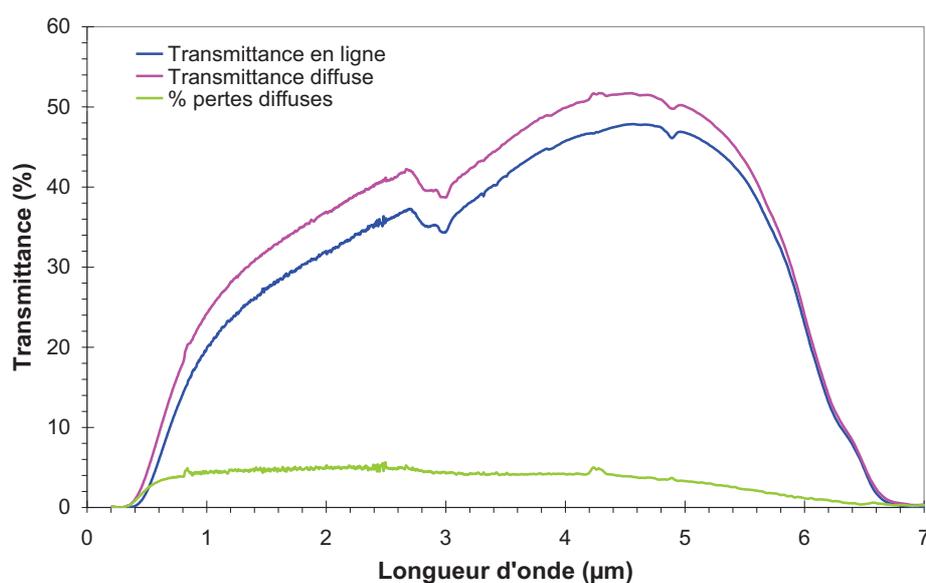
- Echantillon mis en forme par coulage et délianté directement introduit dans la matrice de frittage,
- Température : 1400°C
- Palier : 15 min
- Pression de compaction : 75 MPa (appliquée à la température de frittage)
- Vitesse de chauffe : 25°C/min

La Figure IV-20 présente les propriétés obtenues en comparaison avec celles obtenues par frittage SPS ainsi que par frittage naturel suivi d'une compression isostatique à chaud pour une épaisseur de fenêtre de 2 mm.



**Figure IV-20 : Propriétés optiques par frittage naturel suivi d'un « HIP », par pressage à chaud et par frittage SPS pour des fenêtres d'épaisseur de 2 mm.**

Le pourcentage de pertes diffuses (calculé à l'aide de la transmittance diffuse mesurée à l'aide d'une sphère d'intégration) atteint également 5% quelque que soit la gamme de longueur d'onde (visible et infrarouge) (cf. Figure IV-21). Un pic d'absorption est également observé autour de 3 μm correspondant à la présence d'eau résiduelle dans le matériau. A ce stade, il est important de noter que les paramètres expérimentaux utilisés par pressage à chaud n'ont pas permis d'obtenir des propriétés optiques comparables à ceux obtenus par frittage naturel suivi d'un « HIP » en complément ainsi que par frittage SPS.



**Figure IV-21 : Propriétés optiques – transmittance en ligne et transmittance diffuse**

Gilde et al. [40] obtiennent des valeurs de transmittance supérieures à 80 % pour une longueur d'onde de 632.8 nm, par pressage à chaud suivi d'un « HIP ». Dans leur cas, la poudre utilisée est identique à la nôtre (Baikowski SC30CR) mais dopée à 0.7wt% de LiF et sans mise en forme préalable. Les conditions de frittage utilisées permettant d'arriver à ce résultat sont les suivantes :

- Pressage à chaud : 1620°C, 3h – 20 MPa
- « HIP » : 1900°C - 200 MPa

Leur matériau présente des propriétés optiques supérieures aux nôtres. Cependant l'effet combiné du LiF, connu pour améliorer la densification du spinelle, et des températures de frittage élevées engendre une taille de grains particulièrement élevée (100µm après pressage à chaud et 200/300µm après HIP). A contrario, après pressage à chaud la taille de grains de notre matériau et de l'ordre de 443 nm (cf. Figure IV-22).

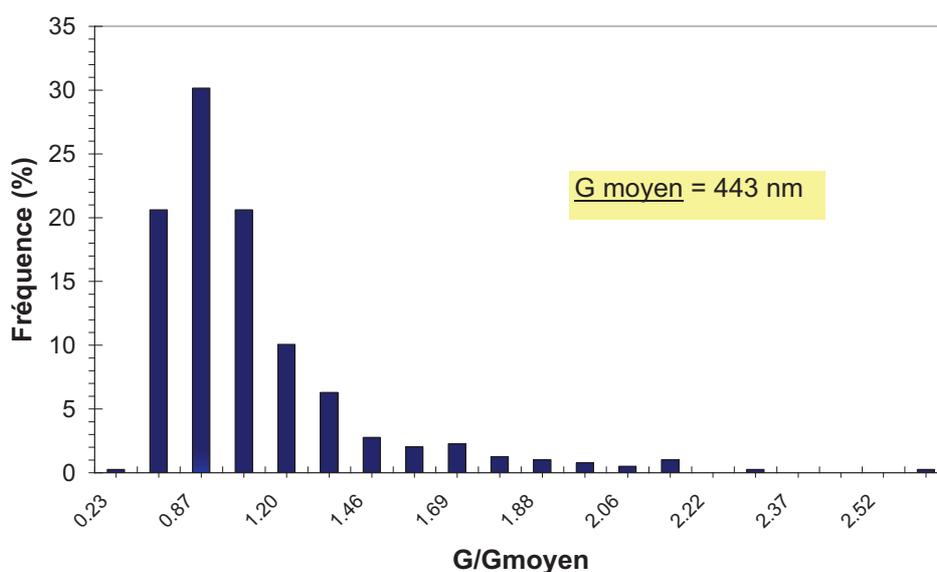


Figure IV-22 : Distribution granulaire – Echantillon pressé à chaud 1400°C

Un frittage en deux étapes : pressage à chaud suivi d'un HIP en complément ainsi que des paramètres expérimentaux optimisés seraient peut-être une solution pour atteindre la totale densification de notre spinelle tout en gardant une faible taille de grains [40, 100]. Cependant, un tel procédé est industriellement peu performant au final (faible cadence de fabrication).

- **Observations microstructurales**

Contrairement à ce qui a été observé par frittage SPS, les observations au microscope en transmission ont révélé une microstructure homogène composée de pores intergranulaires uniquement. En effet, les vitesses de chauffe utilisées sont beaucoup plus lentes par pressage à chaud (dans notre cas 25°C/min contre 100°C/min par frittage SPS). Le diamètre équivalent des grains est de 443 nm et la distribution en taille de grain suit une loi de type log-normale.

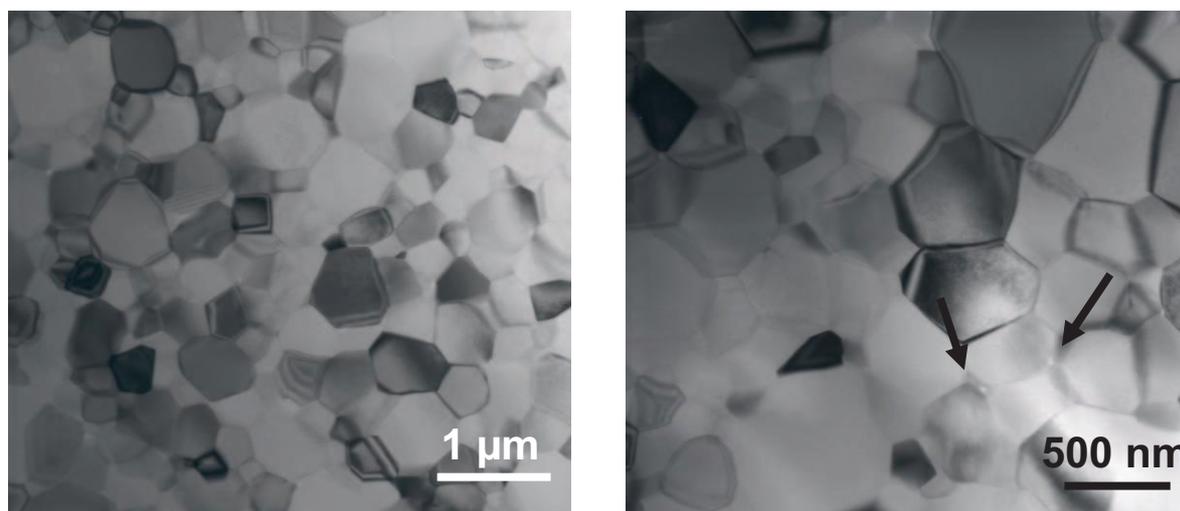


Figure IV-23 : Microstructure après pressage à chaud à 1400°C pendant 15 min.

La porosité résiduelle seule n'explique donc pas les propriétés optiques obtenues. A l'œil nu, l'échantillon présente des fissures sur toute l'épaisseur (cf. Figure IV-24). L'effet combiné de la porosité résiduelle intergranulaire et des fissures explique donc les faibles propriétés optiques obtenues. L'utilisation d'échantillons mis en forme par coulage s'est donc révélée préjudiciable, contrairement à ce qui a été observé sur les échantillons frittés « SPS » où de rares fissures sont présentes sur les surfaces des échantillons.

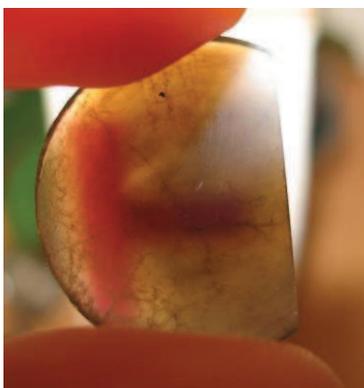


Figure IV-24 : Echantillon mis en forme par coulage puis pressé à chaud à 1400°C pendant 15 minutes

#### IV.1.2.4 Effet de la température sur la transmittance lumineuse

Afin de se rapprocher au plus près des conditions extrêmes auquel un dôme de missile peut-être confronté, l'effet de la température sur les propriétés optiques a été investigué. Les propriétés optiques en température ont été mesurées sur un échantillon fritté naturellement puis « HIPpé » (Figure IV-25) ainsi que sur un échantillon fritté SPS (Figure IV-26). Les températures étudiées vont de la température ambiante jusqu'à 1000°C. On remarque que la température n'affecte pas la transmittance pour une longueur d'onde comprise entre 0.8 et 4µm. Au-delà de 4 µm, et ce quel que soit l'échantillon, la transmittance en ligne diminue de manière progressive avec la température.

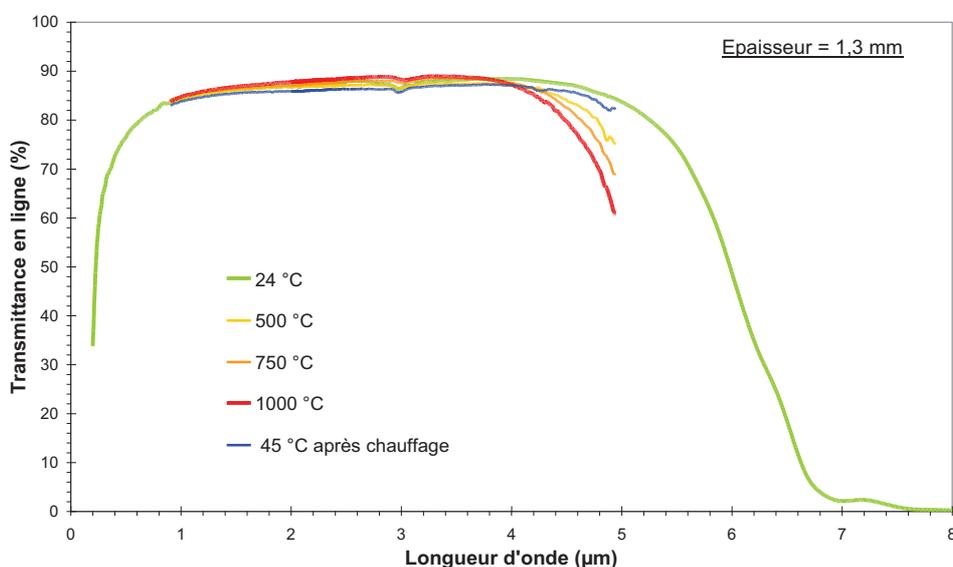


Figure IV-25 : Effet de la température sur un échantillon fritté naturellement puis « HIPpé »

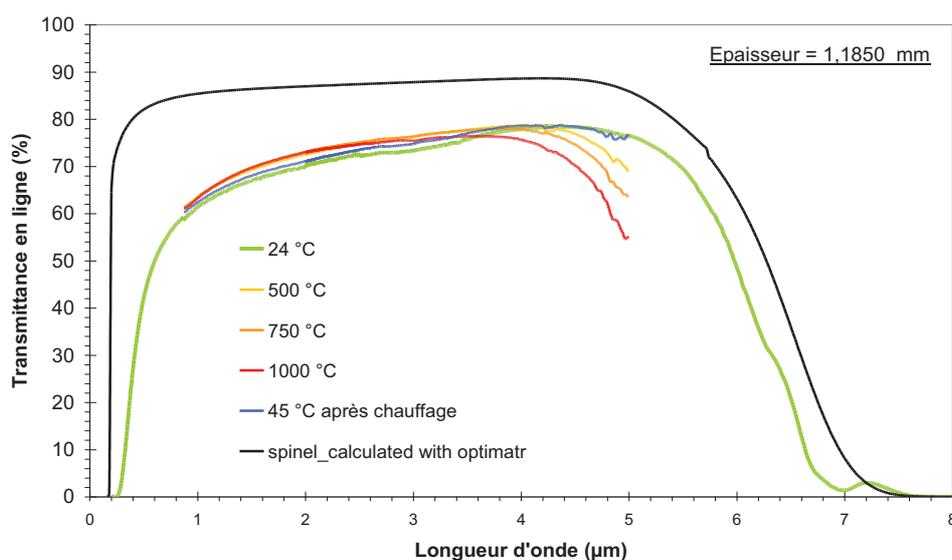


Figure IV-26 : Effet de la température sur un échantillon fritté SPS.

Après refroidissement du four (température autour de 45°C), la transmittance en ligne des échantillons est de nouveau mesurée afin de vérifier l'impact potentiel de la température sur la stabilité de la microstructure et donc sur les propriétés optiques. On remarque que les spectres avant et après les essais sont confondus. C'est-à-dire que jusqu'à 1000°C, les effets de la température sont réversibles. On peut donc conclure que jusque 1000°C, une éventuelle évolution de la microstructure reste sans conséquence sur les propriétés optiques du spinelle. Il est important de noter, qu'à haute température les performances d'une fenêtre infrarouge sont limitées par l'émission de son propre rayonnement. L'émission peut excéder le signal analysé. Pour une fenêtre de coefficient d'absorption  $\alpha$  et d'épaisseur  $b$  et de reflectance  $R$ , l'émittance est donnée par l'équation suivante [13] :

$$\varepsilon = \frac{(1-R)(1-e^{-\alpha b})}{1-Re^{-\alpha b}} \approx \alpha b \quad (\text{IV-10})$$

Une fenêtre transparente parfaite aura une émittance de 0 alors qu'un corps noir (parfait absorbeur et parfait émetteur) a une émittance de 1.

En se servant du logiciel Optimatr et de l'équation précédente, on peut déterminer l'émittance théorique des échantillons pour chacune des températures analysées (Figure IV-27) ;

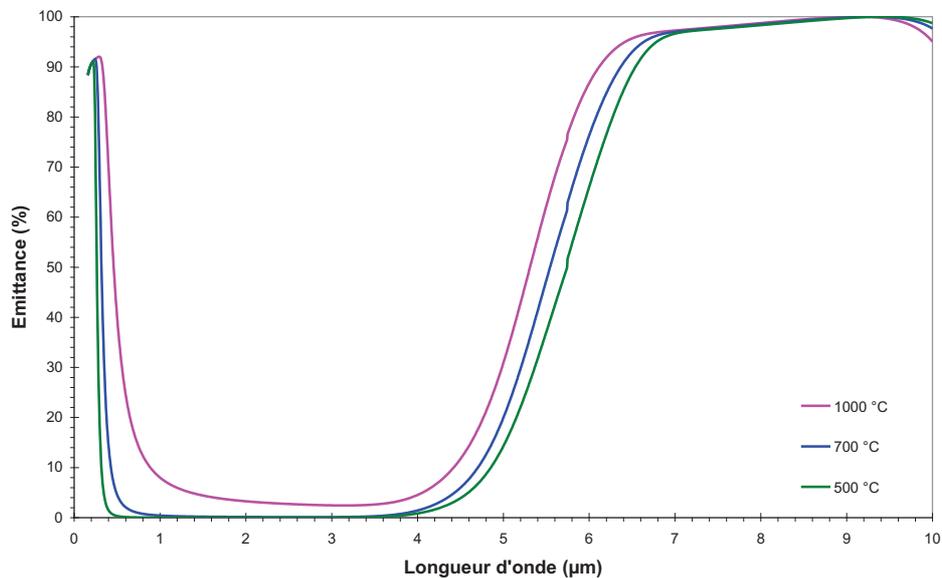


Figure IV-27 : Emittance en fonction de la longueur d'onde à 500, 700, et 1000 °C

Dans la plage 2-4  $\mu\text{m}$ , l'émittance calculée est minimale quelle que soit la température. Une fenêtre chauffée jusque 1000°C n'émet donc pas de signal parasite un signal infrarouge traqué. Par contre, dans le domaine du visible, le signal émis vient parasiter celui qui est traqué, ce signal augmentant avec la température. Pour la traque dans le visible, des détecteurs

bien plus performants sont donc nécessaires. Dans la plage 2-4 $\mu\text{m}$ , le spinelle est très performant optiquement parlant même à haute température.

### IV.1.3 Discussion

La voie de frittage la plus appropriée pour la fabrication de céramiques transparentes semble être le frittage naturel sous air suivi d'une compression isostatique à chaud. Avec une microstructure optimisée, les propriétés optiques obtenues dépassent celles du spinelle polycristallin à gros grains (données du logiciel Optimatr) dans la gamme du visible. Des durées de « HIP » de 15 heures sont nécessaires afin d'éliminer la porosité résiduelle. Les propriétés optiques obtenues pour le matériau pur et dopé sont comparables dans la gamme du visible jusqu'au moyen infrarouge.

Dans la plage 2-4 $\mu\text{m}$ , le spinelle est très performant optiquement parlant même à haute température.

Dans le cas du frittage SPS et du pressage à chaud, une microstructure optimisée (utilisation d'échantillons coulés) ne permet pas d'atteindre des propriétés optiques équivalentes à celles obtenues par frittage naturel suivi d'un « HIP ». De plus l'utilisation d'échantillons déjà mis en forme entraîne des fissures dans le matériau final dans le cas du pressage à chaud.

Que ce soit par frittage SPS ou par pressage à chaud, les microstructures obtenues révèlent de la porosité résiduelle : intragranulaire pour le frittage SPS (vitesse de chauffe rapide) et de la porosité intergranulaire pour le pressage à chaud (vitesse de chauffe lente). Dans les conditions expérimentales testées, le frittage SPS ne présente pas d'avantage supplémentaire par rapport au pressage à chaud. De plus, de la pollution au carbone a été rencontrée dans les matériaux frittés SPS.

## IV.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques constituent une donnée importante en particulier pour les applications militaires visées. La dureté Vickers et la ténacité du spinelle sont discutés dans cette partie. Dans un premier temps l'objectif est d'évaluer les propriétés mécaniques sur un matériau optimisé. Dans un deuxième temps, l'impact de la taille de grains sur les performances de notre matériau a été investiguée.

Les méthodes de mesures ainsi que les formules mathématiques utilisées sont décrites au cours du *Chapitre II*. Des premiers résultats concernant des essais de flexion 3 points sont également donnés en annexe.

### IV.2.1 Frittage naturel suivi d'un « HIP »

L'impact de la densité de notre matériau sur la dureté Vickers a été analysé pour des échantillons frittés naturellement puis « HIPpés ». La nature cristallographique de notre matériau étant inchangée quelque soit le cycle thermique, c'est la microstructure de frittage qui est responsable des variations de la dureté. De plus, après l'étape de compression isostatique à chaud la porosité devient négligeable, seul l'effet de la taille de grains sur les propriétés mécaniques est donc considéré.

La Figure IV-28 présente l'influence du temps de « HIP » sur la dureté Vickers et la ténacité. On remarque que quelque soit le temps de « HIP » (c'est-à dire pour une taille de grains comprise entre 640 nm et 1.5  $\mu\text{m}$ ) la dureté se situe autour de 15GPa. Les valeurs sont comparables pour les deux charges analysées soit 500g et 5Kg. Le temps de « HIP », et par conséquent la taille de grains, a donc peu d'influence sur la dureté de nos échantillons. Néanmoins une valeur maximale au dessus de 17 GPa est atteinte pour un matériau ayant subi un prétraitement thermique à 900°C pendant 10 heures avant l'étape de frittage naturel sous air. L'effet du temps de « HIP » a également peu d'effet sur la ténacité qui est comprise entre 1.8 et 2.2  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$

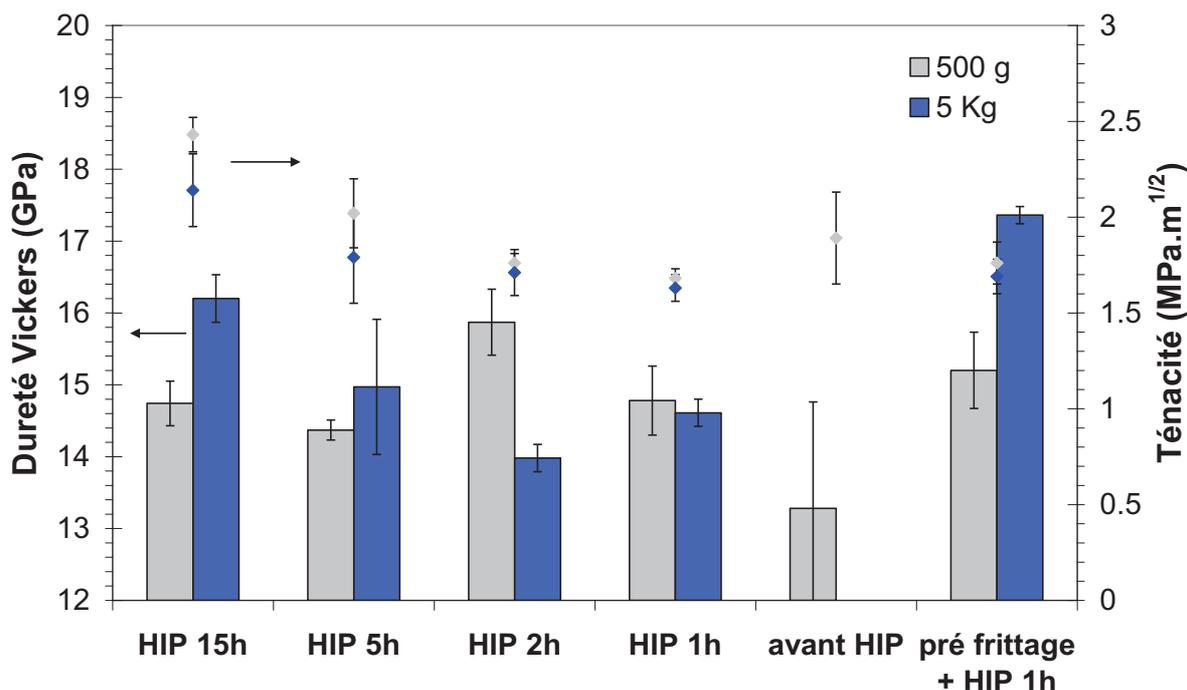


Figure IV-28 : Dureté Vickers et ténacité en fonction du temps de « HIP »

On peut donc conclure que pour une gamme de taille de grains autour du micron, les propriétés mécaniques du spinelle évoluent peu. Dans le cas de l'alumine polycristalline [101], le passage d'une taille de grains de 0.2 à 3  $\mu\text{m}$ , fait diminuer la dureté Vickers de 2 unités, respectivement 20.5 et 18 GPa pour une charge de 10 kg. Dans le cas du spinelle polycristallin, cet effet est beaucoup moins marqué. En effet, pour une taille de grains de 1.2 et 17  $\mu\text{m}$ , Goldstein et al. [102] observent une très légère diminution de la dureté Vickers respectivement 13.2 à 12.8 GPa pour une charge de 5Kg.

On peut donc conclure que dans le cas du spinelle, l'homogénéité de la microstructure (absence de porosité résiduelle ou d'inclusions) a plus d'influence sur les propriétés mécaniques que la taille de grains. La variation des résultats semble donc plus liée à l'incertitude de mesure (appréciation de l'expérimentateur) et à la qualité des surfaces polies testées.

## IV.2.2 Influence de la voie de frittage adoptée

La Figure IV-29 présente les résultats obtenus en ce qui concerne la dureté Vickers et la ténacité suivant les différentes voies de frittage adoptées. La densité des échantillons sélectionnés par pressage à chaud et frittage SPS est supérieure à 99%. L'échantillon fritté

SPS présente une taille de grains de 530 nm et dans le cas des échantillons pressés à chaud la taille de grains est inférieure à 400nm.

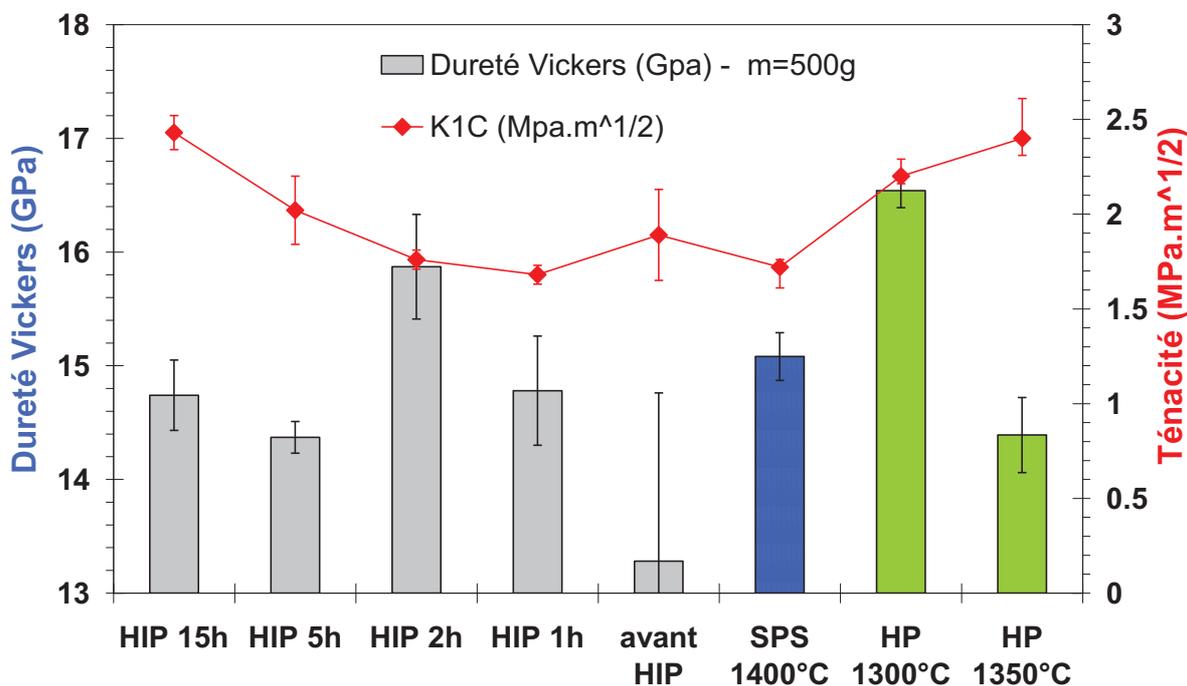


Figure IV-29 : Dureté Vickers et ténacité en fonction de la voie de frittage pour une charge de 500g.

Malgré la faible taille de grains des échantillons pressés à chaud et frittés SPS, les propriétés mécaniques restent comparables à celles obtenues par frittage naturel suivi d'un « HIP » en complément.

### IV.2.3 Discussion - Conclusion

Quelque soit la voie de frittage adoptée, la dureté Vickers obtenue est toujours située autour de 15 GPa et la ténacité autour de 2 MPa.m<sup>0.5</sup>. Cette valeur de dureté est identique à celle mesurée par Krell et al. [92] (taille de grains de 1.7µm) mais est supérieure à celle mesurée par Goldstein et al. [102] (13.2 GPa pour une taille de grain de 1.2 µm).

Si l'on compare à d'autres matériaux transparents tels que le saphir monocristallin, l'alumine polycristalline et le fluorure de magnésium polycristallin (cf. Tableau IV-3), les résultats obtenus sont inférieurs à l'alumine polycristalline et au saphir mais plus élevés que ceux du MgF<sub>2</sub>. Cependant une dureté de 15 GPa reste suffisante que ce soit pour des applications joaillerie ou militaires. Il est important également de souligner que l'inconvénient de l'utilisation de l'alumine polycristalline pour les applications dômes de missile est lié à la

difficulté d'usinage les pièces. Une dureté de 15 GPa semble donc un bon compromis entre usinabilité et bonnes propriétés mécaniques.

	Dureté Vickers (GPa)	Ténacité (MPa.m <sup>0.5</sup> )
Saphir (monocristal)	16-20	2-2.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (polycristal)	21-24	4-4.5
MgF <sub>2</sub> (polycristal)	6-7	1-1.3
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (polycristal)	~15	~2

**Tableau IV-3 : Dureté Vickers et ténacité – Comparaison entre le saphir monocristallin et différentes céramiques polycristallines : l'alumine, le fluorure de magnésium et le spinelle[14]**

D'après Krell et al. [92], les performances balistiques du spinelle à grains fins (taille de grains 1.7µm) seraient équivalentes à celles de l'alumine polycristalline et dépasseraient même celles du saphir. Une étude des propriétés mécaniques plus poussée (balistique, flexion compression...), notamment en température, serait donc intéressante.



## **Chapitre V**

---

Analyse des défauts d'inversion et  
conductivité ionique

---

<i>V.1 Analyse des défauts d'inversion par spectroscopie EELS (étude réalisée en collaboration avec Alexandre Mussi du LSPES)</i> .....	161
V.1.1 Protocole expérimental .....	162
V.1.2 Résultats .....	163
V.1.3 Discussion.....	167
<i>V.2 Mesure de conductivité par spectroscopie d'impédance</i> .....	169
V.2.1 Acquisition des diagrammes de Nyquist.....	169
V.2.2 Interprétation des diagrammes de Nyquist .....	170
V.2.3 Evaluation de la conductivité et de l'énergie d'activation .....	172
V.2.4 Discussion.....	174

---

Ce chapitre traite des propriétés de transport du spinelle. Dans un premier temps, des analyses par spectroscopie EELS ont été réalisées afin de quantifier le degré d'inversion du spinelle. Puis dans un deuxième temps des mesures de conduction ont été menées afin de déterminer les mécanismes de conduction à haute température.

## V.1 Analyse des défauts d'inversion par spectroscopie EELS (étude réalisée en collaboration avec Alexandre Mussi du LSPES)

Au cours du *Chapitre I*, nous avons vu que trois catégories de spinelle peuvent être distinguées par leur degré d'inversion  $i$  correspondant à la proportion de sites tétraédriques occupés par les cations  $Al^{3+}$  :

- $i = 0$ , dans ce cas  $1/8$  des sites tétraédriques sont occupés par les ions  $Mg^{2+}$  et la moitié des sites octaédriques par les cations  $Al^{3+}$ . Ce composé peut être symbolisé par  $(Mg)[Al_2]O_4$ , où  $()$  et  $[\ ]$  correspondent respectivement aux sites tétraédriques et octaédriques.
- $i = 1$ , on parle de spinelle inverse,  $1/4$  des sites octaédriques sont occupés par  $Mg^{2+}$  alors que les ions  $Al^{3+}$  occupent  $1/8$  des sites tétraédriques et  $1/4$  des sites octaédriques. Ce composé peut être symbolisé par  $(Al)[MgAl]O_4$ .
- $0 < i < 1$ , ce composé est considéré comme mixte et s'écrit  $(Mg_{(1-i)}Al_i)[Mg_iAl_{(2-i)}]O_4$ .

Dans le cas d'un spinelle stœchiométrique ces défauts d'inversion peuvent être représentés par la notation de Kröger-Vink [15]:

$$[Al_{Mg}^{\circ}] = [Mg_{Al}'] = i$$

Cette notion de défaut est fondamentale pour expliquer les différents comportements des matériaux notamment la diffusion chimique et la conduction ionique. Différentes techniques expérimentales permettent de quantifier ces défauts d'inversion tels que : la résonance magnétique nucléaire, la diffraction des rayons X et l'analyse de diffraction de neutrons [103, 104].

Nous avons choisi d'estimer la proportion de ce degré d'inversion par microanalyse par spectrométrie de pertes d'énergie des électrons transmis, pratiquée sur une lame mince (analyse EELS pour Electron Energy Loss Spectroscopy) dans un microscope électronique en

transmission. Cette technique est basée sur l'analyse de la distribution en énergie des électrons qui ont interagi inélastiquement à la traversée de l'échantillon.

### V.1.1 Protocole expérimental

Ces analyses ont été réalisées sur le microscope TECHNAI G<sup>2</sup>-20 Twin sur trois échantillons de spinelle mis en forme par trois techniques différentes :

- (1) échantillon fritté naturellement sous air :
  - densité relative : 98.6 %
  - taille de grains moyenne : 1370 nm
- (2) échantillon fritté naturellement jusqu'à une densité relative d'environ 96 % suivi d'un « HIP » en complément :
  - densité relative :  $\approx$  100 %
  - taille de grains moyenne finale : 1530 nm
- (3) échantillon fritté SPS :
  - densité relative : 99.2 %
  - taille de grains moyenne : 530 nm

La première étape consiste à extraire les données des spectres EELS. La Figure V-1 présente un exemple de spectre caractéristique du spinelle.

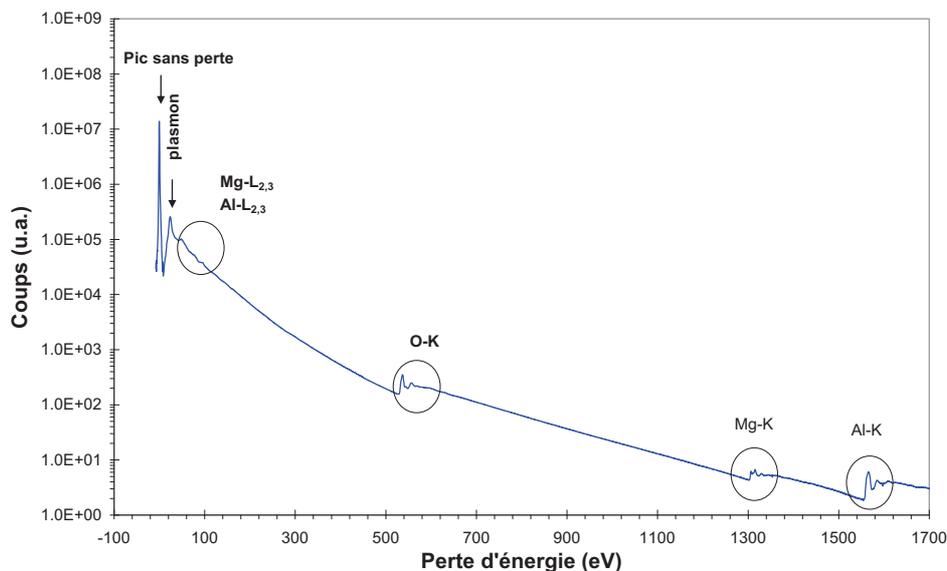


Figure V-1 : Spectre EELS caractéristique du spinelle

Ce spectre révèle la présence du pic sans perte, (correspondant aux électrons qui n'ont pas perdu d'énergie ou qui n'ont pas eu d'interaction élastique), du pic plasmon (correspondant

aux électrons qui n'ont pas réagi avec la matière) ainsi qu'aux pics de pertes profondes Mg – L<sub>2,3</sub>( 51 eV), Al-L<sub>2,3</sub> (78 eV), O-K (532 eV), Mg-K (1305 eV), Al-K (1560 eV).

Les auteurs van Benthem et Kohl [105] ont quantifié le degré d'inversion du spinelle à partir d'analyses ELNES (Energy Loss Near Edge Structure) des seuils K de l'oxygène, de l'aluminium et du magnésium.

Les structures ELNES donnent accès aux environnements atomiques (nature des liaisons atomiques, des sites interstitiels...) des éléments considérés. En effet, l'aspect de ces structures provient des sauts des électrons depuis l'orbitale de l'atome considéré (1s pour les seuils K, 2p pour les seuils L, 3d pour les seuils M...) jusqu'aux premières orbitales vides au dessus du niveau de Fermi. Les analyses ELNES décrivent donc les densités électroniques des bandes de valence du matériau étudié.

Cette méthode nécessite une bonne résolution énergétique (de l'ordre de l'eV) difficile à obtenir avec un microscope électronique équipé d'un filament thermo-ionique de type LaB<sub>6</sub>. Sachant que la résolution en énergie s'effondre lorsque le niveau d'énergie augmente [106] et le seuil L<sub>2,3</sub> du magnésium étant trop proche du pic Plasmon, nous avons donc choisi de réaliser des analyses ELNES du seuil L<sub>2,3</sub> de l'aluminium, le seuil L<sub>2,3</sub> du magnésium étant trop proche du pic Plasmon. L'analyse seule du seuil L<sub>2,3</sub> de l'aluminium permet de différencier  $Al_{Mg}^{\circ}$  de  $Al_{Al}^{\times}$ . En effet, Brydson et al. [107] ont montré que les cations Al<sup>3+</sup> en position tétraédriques et octaédriques pouvaient être différenciés par simulation des analyses ELNES du seuil L<sub>2,3</sub> de l'aluminium. La présence de cations Al<sup>3+</sup> en sites tétraédriques est marquée par la présence d'un pré-pic. Le rapport entre l'intensité du pic principal d'intensité I<sub>A</sub> (correspondant aux cations en sites octaédriques) et le pré-pic d'intensité I<sub>B</sub> (correspondant aux cations en sites tétraédriques), nous renseigne sur la proportion des défauts d'inversion au sein du spinelle.

### V.1.2 Résultats

Le seuil L<sub>2,3</sub> de l'aluminium présente un pic à 81,5 eV, d'intensité I<sub>B</sub>, qui marque la présence de cations Al<sup>3+</sup> en sites octaédriques et un pré-pic vers 80 eV, d'intensité I<sub>A</sub>, qui marque la présence de cations Al<sup>3+</sup> en sites tétraédriques. Les rapports I<sub>A</sub>/I<sub>B</sub> ont été obtenus en soustrayant le fond continu (courbe en loi puissance) ainsi que le pic L<sub>2,3</sub> du magnésium situé vers 76 eV (gaussienne) et en simulant le pic et le pré-pic par des gaussiennes (cf. Figure V-2).

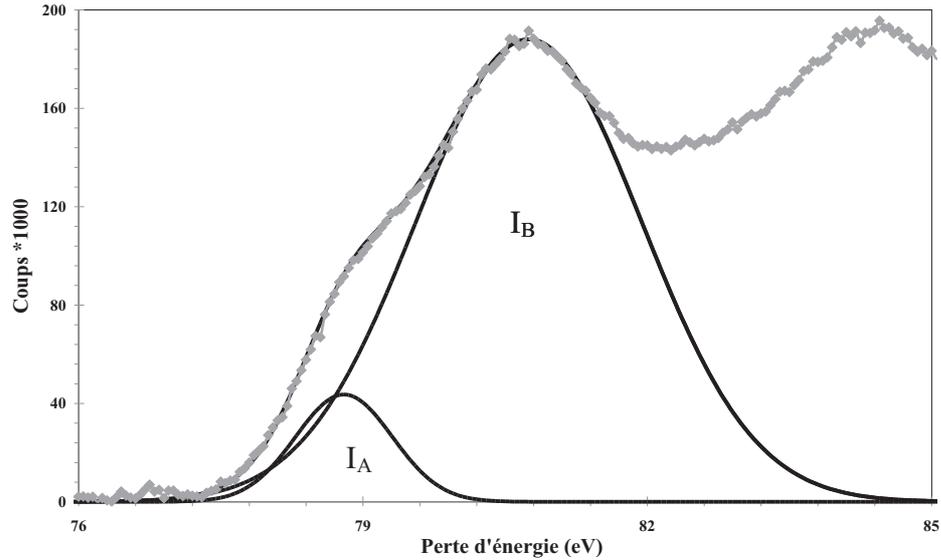


Figure V-2 : Seuil  $L_3$  de l'Al dans le spinelle élaboré par frittage naturel, en présence d'un joint triple, après 300 s d'exposition aux électrons.

Trois cœurs de grains et trois domaines contenant des joints triples ont été analysés pour chaque échantillon. De plus, l'évolution sous le faisceau d'électrons du rapport  $I_A/I_B$  a été évaluée pour étudier la stabilité du spinelle suivant son mode d'élaboration.

Les premières analyses, c'est-à-dire après seulement 100 s d'exposition aux électrons, montrent que le rapport  $I_A/I_B$  est pratiquement le même (11%) pour le frittage naturel, lorsque les analyses sont effectuées dans les grains et dans des domaines englobant les joints triples. Pour le frittage naturel sans pression suivi d'un « HIP », le rapport est plus élevé dans les grains par rapport aux zones englobant les joints triples. Cet effet est d'autant plus marqué pour le frittage SPS. Cela signifie qu'il y a plus de défauts d'inversion  $Al_{Mg}^{\bullet}$  au sein des grains du spinelle élaboré par SPS qu'au niveau de ses joints de grains. Nous remarquons qu'en moyennant le rapport  $I_A/I_B$  au cœur des grains et sur les joints de grains, nous obtenons à peu près la même valeur quelque soit le procédé d'élaboration, soit 10,4 %. Par conséquent, les défauts d'inversion excédents dans les grains, sont déficients dans les joints de grains (cf. Figure V-3).

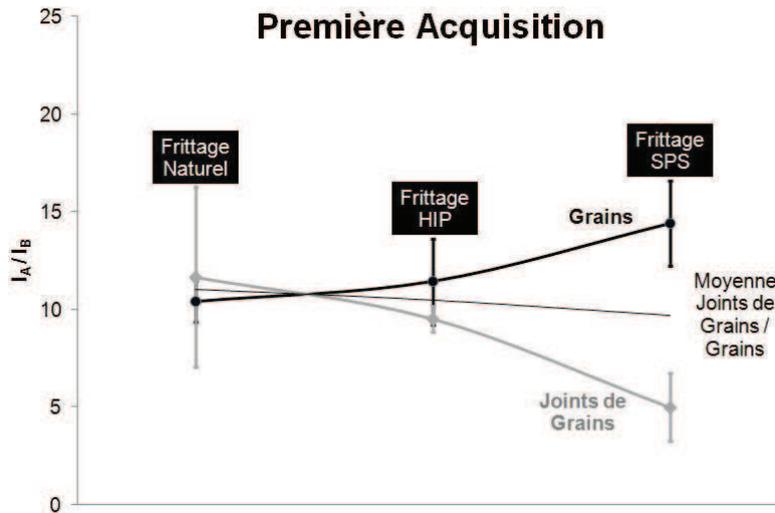


Figure V-3 : Evolution du rapport  $I_A/I_B$  suivant le mode d'élaboration, avec et sans joint de grains, après 100s d'irradiation et pendant une acquisition de 100s.

En augmentant le temps d'exposition, les rapports  $I_A/I_B$  tendent à se rejoindre (cf. Figure V-4 et Figure V-5). L'irradiation aux électrons fait donc diffuser les cations  $Al^{3+}$  pour retrouver l'état stable correspondant aux rapports  $I_A/I_B$  quasiment identiques dans le cœur des grains et au niveau des joints triples. De plus, nous pouvons remarquer que le rapport  $I_A/I_B$ , donc le taux de défauts d'inversion, augmente avec le temps d'irradiation aux électrons.

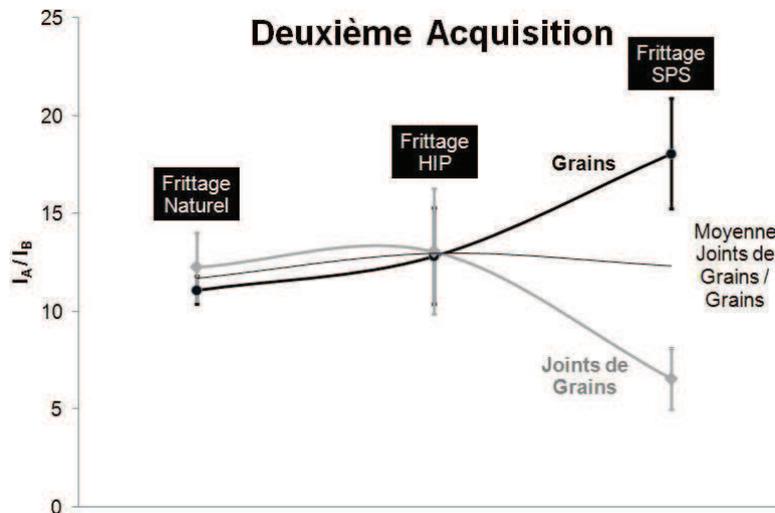


Figure V-4 : Evolution du rapport  $I_A/I_B$  suivant le mode d'élaboration, avec et sans joint de grains, après 200 s d'exposition aux électrons.

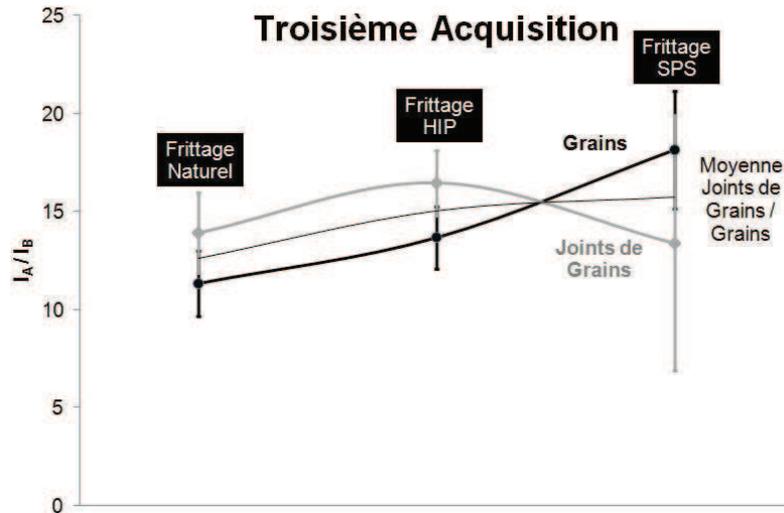


Figure V-5 : Evolution du rapport  $I_A/I_B$  suivant le mode d'élaboration, avec et sans joint de grains, après 200 s d'irradiation et pendant une acquisition de 100s.

L'analyse de l'évolution des rapports  $I_A/I_B$  relatifs ( $I_A/I_B(t)$  divisé par  $I_A/I_B(100s)$ ) avec le temps d'expositions aux électrons, montre que le spinelle élaboré par SPS est moins stable que celui élaboré par « HIP » qui est lui-même moins stable que celui élaboré par frittage naturel. Par ailleurs, les zones contenant les joints triples sont bien moins stables que le cœur des grains (Figure V-6 et Figure V-7).

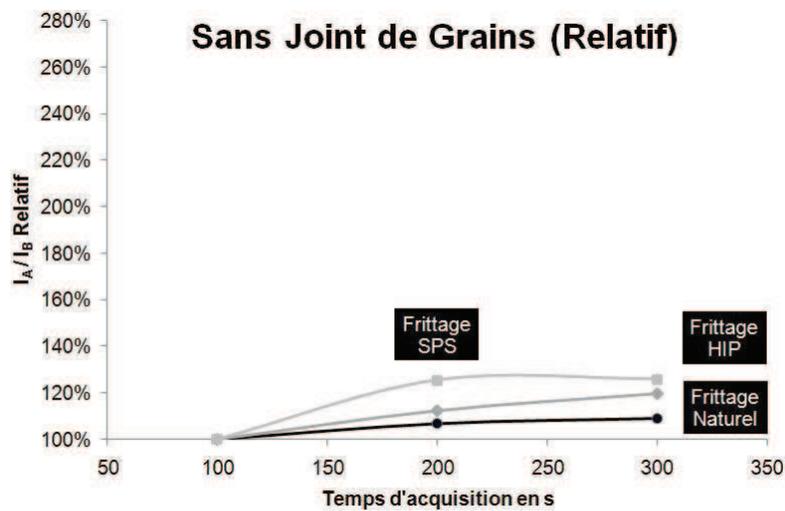


Figure V-6 : Evolution du rapport  $I_A/I_B$  relatif, avec le temps d'exposition aux électrons, pour différents modes d'élaboration, sans joint de grains.

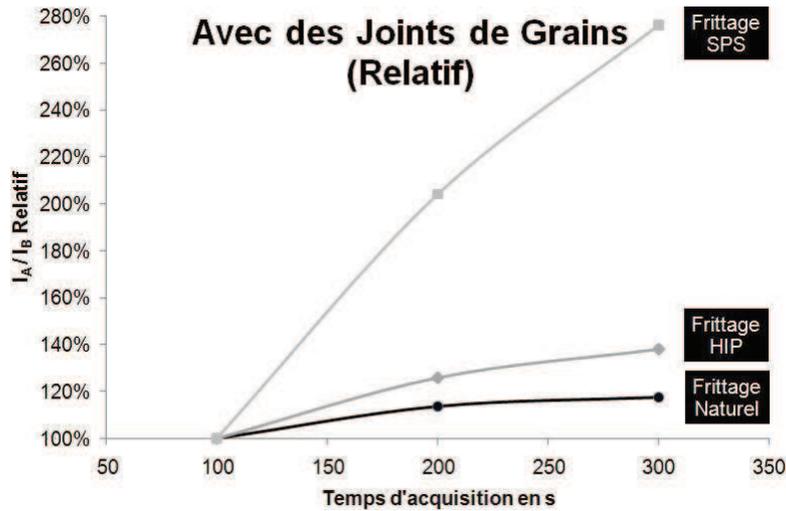


Figure V-7 : Evolution du rapport  $I_A/I_B$  relatif, avec le temps d'exposition aux électrons, pour différents modes d'élaboration, avec des joints de grains.

### V.1.3 Discussion

- Influence des défauts suivant le procédé de frittage

Cette étude montre donc que la proportion d'atomes d'aluminium en sites tétraédriques ( $Al_{Mg}^\circ$ ) aux cœurs des grains est plus importante qu'au niveau des joints triples. La répartition des défauts ponctuels est beaucoup plus marquée pour le frittage « SPS » que pour le frittage suivi d'un « HIP » en complément. Quant au frittage naturel sans pression, nous n'avons pas observé de différence notable de répartition des défauts ponctuels entre cœurs des grains et joints de grains. Cette différence peut s'expliquer par le courant qui traverse le matériau au cours du frittage SPS. En effet, dans une céramique de type oxyde, les défauts ponctuels qui participent aux mécanismes de diffusion sont chargés. Leurs comportements et leurs répartitions doivent donc être impactés par le courant qui traverse l'échantillon. Dans la suite de ce chapitre nous allons montrer un éventuel impact de la voie de frittage sur la conductivité ionique du spinelle polycristallin à grains fins.

- Evolution des défauts suivant le temps d'irradiation

Les écarts entre les rapports  $I_A/I_B$  sont réduits lorsque le temps d'irradiation augmente. Par ailleurs, l'irradiation des électrons tend à produire un état d'équilibre de répartition de ces défauts. De plus, l'irradiation semble inverser l'arrangement des défauts  $Al_{Mg}^\circ$ . Par exemple, nous trouvons plus de défauts  $Al_{Mg}^\circ$  aux joints triples par rapport aux cœurs des grains après 200s d'irradiation et pendant une acquisition de 100s, alors qu'il y a moins de défauts au

niveau des joints triples par rapport au cœur des grains pendant une acquisition de 100s sur l'échantillon fritté par « HIP ».

L'explication d'une telle évolution n'est pas claire. Il est possible que le faisceau d'électrons puisse modifier la distribution de plusieurs défauts chargés et par conséquent altérer la charge d'espace. D'après Skvortsova et al. [108], l'irradiation de l'échantillon fait augmenter le degré d'inversion du spinelle. De plus, Bazilevskaya et al. [109] montrent que l'irradiation crée des défauts ponctuels mettant en jeu des défauts d'inversions. Cette hypothèse peut justifier l'arrangement différent des défauts  $Al_{Mg}^{\circ}$  après irradiation.

De plus, nous avons vu que le rapport  $I_A/I_B$ , donc le taux de défauts d'inversion, augmente avec le temps d'irradiation aux électrons. D'après les travaux de Nicole Doukhan [110], l'irradiation prolongée par le faisceau d'électrons d'un échantillon mince de spinelle stœchiométrique provoquerait la sublimation de MgO. L'irradiation par le faisceau crée donc une grande densité de défauts qui lorsqu'on chauffe l'échantillon deviennent mobiles et accélèrent la précipitation de nouvelles phases riche en alumine due à la sublimation de MgO.

## V.2 Mesure de conductivité par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance complexe, introduite par Sluyters [64] et Bauerle [65], est une technique expérimentale bien connue pour l'étude des propriétés électriques et électrochimiques des céramiques à base d'oxyde. Cette technique permet donc de déterminer les propriétés de conduction (ionique et électronique) mais aussi, en théorie, d'observer les différentes contributions à la conduction d'un matériau (grains, joints de grains, pores, défauts, etc...).

La conductivité ionique dans les céramiques à base d'oxyde est due à la migration des ions positifs ou négatifs ayant une mobilité élevée. Une distinction est faite entre :

- les conducteurs anioniques avec conduction par  $O^{2-}$ ,
- les conducteurs cationiques.

D'après Sonder et al. [111], le spinelle alumine-magnésie est un conducteur purement ionique. L'objectif de cette étude est donc de déterminer les mécanismes de conduction ionique mis en jeu suivant la voie de frittage adoptée.

### V.2.1 Acquisition des diagrammes de Nyquist

Au cours de cette étude, nous avons utilisé la représentation de Nyquist des électrochimistes dans laquelle l'impédance complexe  $Z$  est représentée dans un repère orthonormé cartésien. L'axe des abscisses correspond aux valeurs de  $Z'$  (partie réelle de l'impédance  $Z$ ) et celui des ordonnées à celles de  $Z''$  (partie imaginaire de  $Z$ ). La partie imaginaire est toujours négative, par commodité, nous avons choisi de tracer :  $-Im(Z) = f(Re(Z))$ . Cette méthode est détaillée au cours du *Chapitre II*.

La fréquence balayée est comprise entre 0.1Hz et 1MHz, l'amplitude du signal a été fixée à 100mV. Les échantillons sont au préalable métallisés au platine par pulvérisation cathodique sur les deux faces. Et les mesures ont été réalisées sur des échantillons symétriques et de préférence circulaire afin d'éviter toute distorsion des lignes de courant.

Deux échantillons frittés naturellement sous air suivi d'un « HIP » pour le premier et frittés SPS pour le second ont été sélectionnés. Nous avons donc choisi de caractériser uniquement des matériaux totalement denses.

- 1) Echantillon fritté sous air puis « HIPpé » :
  - taille de grains : 1.5 $\mu$ m
  - densité relative finale : 100 %
- 2) Echantillon fritté « SPS » :
  - température : 1350°C,
  - pression de compaction : 100Mpa,
  - palier à la température de frittage : 1 min,
  - densité relative finale : 99.2%,
  - taille de grain :  $\approx$  500nm.

## V.2.2 Interprétation des diagrammes de Nyquist

Ne connaissant pas la température à partir de laquelle l'impédance totale de nos échantillons de spinelle peut être mesurée, nous avons choisi dans un premier temps de réaliser des acquisitions aux températures suivantes : 300, 600 et 900°C. Aucune réponse n'a été détectée pour les températures de 300 et 600°C. Des températures autour de 900°C ont donc été investiguées : 897, 948 et 986°C. L'appareillage ne permet pas l'utilisation de températures supérieures à 1000°C.

La Figure V-8 représente les diagrammes de Nyquist (ou spectre d'impédance), en fonction de la voie de frittage adoptée, pour les différentes températures analysées.

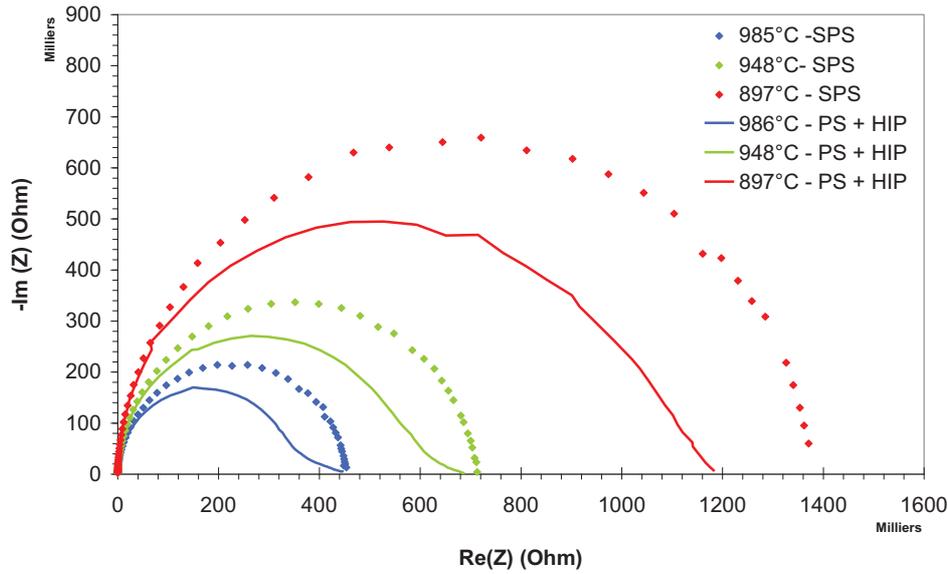


Figure V-8 : Evolution des spectres d'impédance avec la température

Normalement, le spectre d'impédance d'un polycristal est composé de trois contributions :

- la contribution « hautes fréquences » : représentative des phénomènes volumiques de la céramique, en particulier de la conductivité du grain,
- la contribution « moyennes fréquences » : attribuable à l'ensemble des éléments qui bloquent ou ralentissent la conductivité par déformation des lignes de courant tels que les joints de grains, la porosité, les ségrégations ou encore la présence d'une seconde phase,
- et, la contribution « basses fréquences » : représentative des phénomènes d'électrodes.

Pour nos échantillons, la réponse en impédance se compose d'un arc de cercle globalement unique, attribuable à la réponse du volume des grains quelle que soit la température étudiée et la voie de frittage adoptée. Ce qui signifie que l'interface électrode-matériau ainsi que les joints de grains ne contribuent pas à la réponse électrique. Ce comportement est similaire à celui d'un monocristal. Les joints de grains ne sont donc pas des obstacles à la diffusion ionique, ce qui confirme les résultats obtenus au cours de l'étude du frittage naturel. Les diagrammes obtenus ont été simulés à l'aide du logiciel Zview [112]. Ce logiciel modélise les diagrammes par un circuit électrique en attribuant des valeurs à chaque circuit électrique afin de tracer le « fit » le plus précis possible. La modélisation du comportement électrique a été réalisée à l'aide d'un modèle constitué d'une cellule (R//CPE) unique, correspondant à la contribution du volume des grains (Figure V-9).

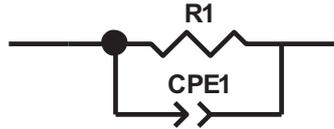


Figure V-9 : Circuit équivalent au diagramme de Nyquist

### V.2.3 Evaluation de la conductivité et de l'énergie d'activation

- *Evaluation de la conductivité*

La Figure V-10 représente l'évolution de la conductivité du volume des grains en fonction de la température pour nos deux matériaux.

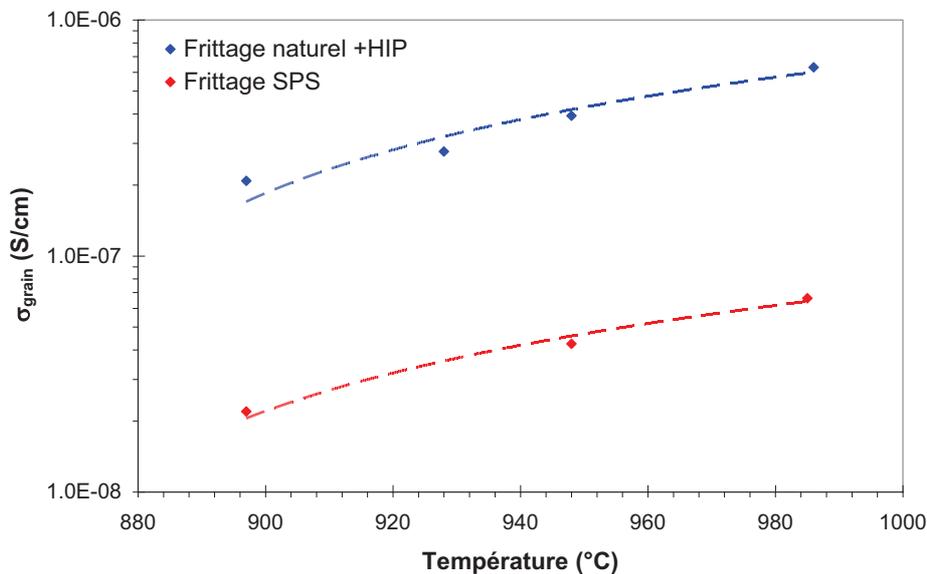


Figure V-10 : Evolution de la conductivité en fonction de la température- Comparaison entre frittage naturel suivi d'un « HIP » et le frittage SPS

On peut constater que les points expérimentaux ne s'alignent pas sur une seule et même trajectoire suivant la voie de frittage adoptée. Afin de comprendre cette différence, il faut regarder de près les microstructures. En effet, la morphologie joue un rôle important. Il a été montré que la taille de grain et la porosité ont une influence sur la conductivité [113]. Nos matériaux présentent une microstructure différente. Dans le cas de l'échantillon fritté naturellement puis « HIPpé », la taille de grain est de l'ordre de 1.5 $\mu$ m et la microstructure est exempte de pores résiduels. Pour l'échantillon fritté SPS, la densité est de 99.2% et la taille de grain est autour de 500nm. Les valeurs de conductivité obtenues ne sont donc pas directement

comparables. Néanmoins, la variation de la taille de grains et la porosité résiduelle ne peuvent pas expliquer une telle différence ( $2 \cdot 10^{-8}$  et  $2 \cdot 10^{-7}$  S/cm pour la température de 900°C).

• **Calcul de l'énergie d'activation**

L'expression générale qui permet de remonter à la conductivité d'un matériau à partir de sa résistance R (associée aux différentes contributions) et de son facteur géométrique (e/S) s'écrit :

$$\sigma_i = \frac{1}{R_i} \frac{e}{S} \quad (\text{V-1})$$

avec :

- $R_i = R_{\text{grain}} + R_{\text{blocage}} + R_{\text{joints}}$  : somme des résistances correspondant aux différentes contributions (Ohm), ici  $R_i = R_{\text{grain}}^9$ ,
- le rapport e/S constitue le facteur géométrique,
  - avec e l'épaisseur en cm de l'échantillon,
  - S la surface de l'échantillon en cm<sup>2</sup>,
- $\sigma$  : conductivité ionique (S. cm<sup>-1</sup>) du matériau.

L'évaluation de la conductivité amène à considérer son évolution avec la température. La dépendance thermique de la conductivité suit une loi de type Arrhénius [114] :

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{V-2})$$

La pente de la droite obtenue lors du tracé de  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  donne alors accès à l'énergie d'activation  $E_a$  du processus de conduction. Cependant dans la littérature, l'équation précédente est parfois tracée empiriquement sous la forme  $\ln(\sigma) = f(1/T)$  car tracer  $\ln \sigma T$  ou  $\ln \sigma$  n'entraîne que peu de différence sur la pente [115].

La Figure V-11 représente le tracé d'Arrhenius pour les deux échantillons analysés. Dans les deux cas, les coefficients de régression linéaires sont bons. Les valeurs d'énergie d'activation trouvées dans les deux cas sont similaires. La valeur moyenne de l'énergie d'activation est de :  $E_A = 165 \pm 1$  KJ/mol.

<sup>9</sup> Dans notre cas, la valeur  $R_{\text{grain}}$  est directement donnée par les « fits » réalisés à l'aide du logiciel Zview.

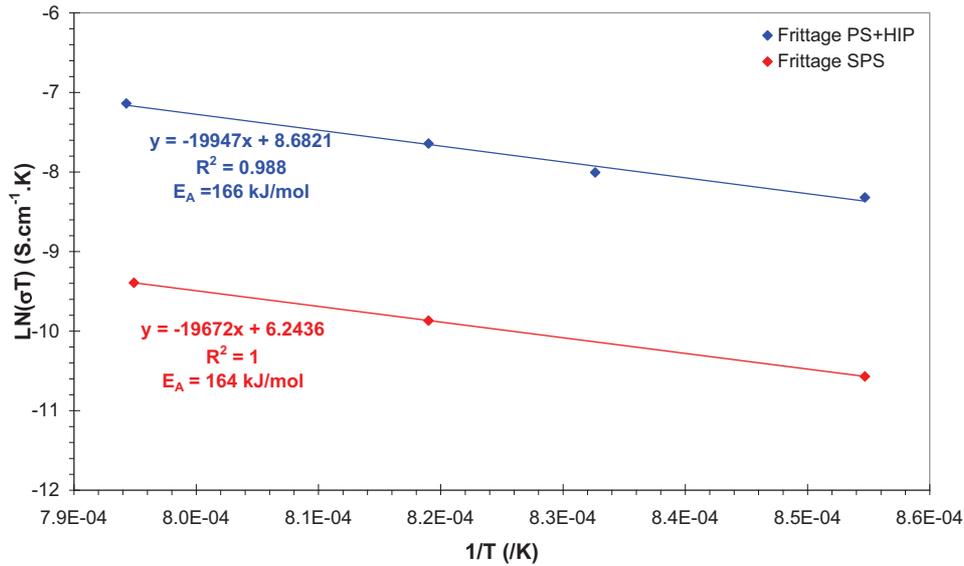


Figure V-11 : Tracé d'Arrhénius – Détermination de l'énergie d'activation en fonction

## V.2.4 Discussion

Les diagrammes de Nyquist obtenus se composent d'un demi-cercle unique. Que ce soit par frittage naturel suivi d'un « HIP » ou bien par frittage SPS, le spinelle polycristallin présente donc le comportement typique d'un monocristal. Ce résultat confirme les observations microstructurales réalisées par microscopie électronique en transmission. En effet, les joints de grains sont toujours propres sans la présence d'un film vitreux quelle que soit la voie de frittage adoptée.

La valeur d'énergie d'activation obtenue quelque soit la voie de frittage est relativement basse :  $165 \pm 1$  KJ/mol. Nous avons montré au cours du *Chapitre III* que l'énergie d'activation de la diffusion en volume de l'oxygène dans le spinelle est comprise entre 415 et 500 kJ/mol. Ces résultats laissent donc penser que la conduction est d'ordre cationique. Les travaux de Sonder et al. [111, 116] viennent confirmer ces résultats. En effet, ils trouvent une énergie d'activation de l'ordre de 154 kJ/mol pour un spinelle monocristallin et pour des températures comprises entre 677 et 1057°C. Soit une valeur très proche par rapport à celle déterminée. Cependant aucune hypothèse n'est émise concernant l'identification des porteurs de charge. La diffusion en volume de l'ion  $Mg^{2+}$  est située autour de 200kJ/mol [89]. Celle de l'ion  $Al^{3+}$  peut être estimée autour de 235 kJ/mol (voir *Chapitre III*). De plus, Martinelli [91] montre qu'à 1000°C, l'ion  $Mg^{2+}$  est le plus mobile des deux cations. La conduction ionique du

spinelle semble donc assurée par la diffusion en volume du magnésium dans la gamme de température étudiée soit de 897 à 986°C.

Les résultats montrent également une conductivité beaucoup plus basse pour l'échantillon fritté SPS par rapport à celui fritté naturellement puis « HIPpé ». La conductivité est donc influencée par la méthode de mise en forme. Les analyses menées par spectroscopie EELS ont montré une plus grande quantité de défauts chargés dans le cas du frittage SPS. De plus, la conduction dans les oxydes électrolytes solides est liée à l'existence de défauts ponctuels. On pourrait donc s'attendre à une meilleure conductivité par frittage SPS que par frittage naturel suivi d'un « HIP ». Les résultats montrent au contraire une conductivité bien plus basse pour le frittage SPS. La présence de défauts d'inversion semble donc ralentir la conductivité des porteurs de charge.

Ces premiers résultats montrent que la conductivité du spinelle est fortement influencée par la méthode de mise en forme. Cependant, des investigations supplémentaires plus poussées sont nécessaires pour confirmer ces premiers résultats et valider le mécanisme de conduction émis.



## Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, une céramique transparente dans le visible et l'infrarouge moyen, a été élaborée par différentes méthodes à partir d'une poudre de spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) stoechiométrique disponible commercialement :

- frittage en deux étapes: frittage naturel sous air suivi d'une compression isostatique à chaud,
- frittage sous charge en une seule étape, le frittage SPS.

La première partie de ces travaux de thèse a été consacrée à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors du frittage, par le biais de modèles mathématiques existants. La maîtrise et la compréhension de l'évolution microstructurale du spinelle constitue un point clef pour la réalisation des céramiques transparentes. En effet, pour accéder au maximum de transparence, le matériau final doit être exempt de toute porosité, inclusion ou seconde phase. Les mécanismes suivants ont donc été proposés :

- Dans le cas du frittage naturel : la croissance granulaire est contrôlée par la formation de défaut de type O-Frenkel ( $\text{O}_\text{O}^\times \rightarrow \text{O}_\text{i}'' + \text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$ ), suivi de la diffusion de l'oxygène à travers le joint de grains. Quant à elle, la densification est contrôlée par la formation de défauts de type O-Frenkel et par la diffusion de l'oxygène aux joints de grains.
- Dans le cas du frittage SPS : la densification de notre matériau semble se faire par glissement aux joints grains accommodé par diffusion en volume de l'oxygène, avec une possible limitation par une réaction d'interface. Lors de la phase de montée en température, la contribution de la réaction d'interface est négligeable, alors qu'elle semble devenir importante pour des températures de palier de frittage comprises entre 1200 et 1275 °C.

Les hypothèses émises s'appuient sur des observations microstructurales précises en microscopie électronique en transmission: imagerie conventionnelle, haute résolution et nano-analyses EDS. Le rôle de dopants ( $\text{ZrO}_2$ , co-dopages  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$ ) sur l'évolution microstructurale au cours du frittage naturel a également été investigué. Les représentations graphiques de la vitesse de densification,  $(1/D).(dD/dt)$ , en fonction de la température et de la trajectoire de frittage (densité en fonction de la taille de grains) se sont révélées être des moyens rapides et efficaces pour prédire l'impact des dopants sur la microstructure qui se

développe lors du frittage. Le co-dopage  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$  présente les résultats les plus prometteurs. En effet, dans ce cas, les dopants se retrouvent ségrégués de manière uniforme aux joints de grains, agissant ainsi comme un frein vis-à-vis de la croissance granulaire. L'allure non uniforme de l'évolution de la vitesse de densification en fonction de la température a également été mise en parallèle avec une distribution granulaire assez large de la poudre de départ, se répercutant dans le cru. Une étape de prétraitement thermique à basse température, avant l'étape de frittage a proprement parlé, a été proposée comme solution pour remédier à ce problème. La taille de grains s'en retrouve ainsi clairement homogénéisée après frittage.

Dans un deuxième temps, la microstructure des échantillons synthétisés a été reliée aux propriétés fonctionnelles du spinelle, telles que les propriétés optiques et mécaniques. Des propriétés optiques optimales ont été obtenues par frittage naturel suivi d'un pressage isostatique à chaud. Nos résultats dépassent même celles du spinelle polycristallin à gros grains (50-200  $\mu\text{m}$ , contre 1.5  $\mu\text{m}$  dans notre matériau), dans la gamme de longueurs d'onde du visible. Les performances optiques des échantillons SPS, tout comme ceux mis en forme par pressage à chaud, se sont révélées décevantes. Les vitesses de chauffe rapides (100°C/minute) par SPS induisent une porosité résiduelle intragranulaire. Le frittage SPS ne présente donc pas d'avantage par rapport au pressage à chaud dans les conditions expérimentales testées. En effet, des vitesses de chauffe basses, similaires à celles employées par pressage à chaud, sont nécessaires pour optimiser les propriétés optiques. Des simulations nous ont permis de quantifier les défauts résiduels présents dans la microstructure notamment la porosité résiduelle. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les résultats sont conformes à nos attentes. En terme de dureté, le spinelle présente des propriétés mécaniques intermédiaires, comprises entre celles du fluorure de magnésium polycristallin et celles de l'alumine polycristalline.

Il est important de noter que, quelle que soit la voie de frittage adoptée, les échantillons présentent une coloration brune, plus ou moins marquée suivant la méthode utilisée. Une étape de recuit sous air à basse température s'est révélée particulièrement efficace pour réduire cette coloration dans le cas des échantillons frittés naturellement puis « HIPpés ». A contrario, cette étape de recuit n'a eu aucun effet sur les échantillons frittés SPS.

Il existe des données bibliographiques concernant les propriétés de transport du spinelle monocristallin à haute température, comme le coefficient de diffusion de l'oxygène. Par

contre peu de données existent concernant des mesures de diffusion cationique dans le spinelle monocristallin ou polycristallin. Des mesures de conduction ionique par spectroscopie d'impédance complexe ont révélées que le spinelle polycristallin est un conducteur ionique. Cette conduction ionique semble assurée par la diffusion en volume du magnésium.

Enfin, des analyses EELS menées en collaboration avec Alexandre Mussi du LSPES, ont permis de mettre en évidence un degré d'inversion entre les deux sites cationiques du spinelle que nous avons fritté par différentes techniques. Ce degré d'inversion est particulièrement marqué pour les échantillons frittés par SPS.

Ces travaux de Thèse ont conduit au final à un transfert industriel vers une usine du Groupe Saint-Gobain pour la fabrication à l'échelle pilote de pièces en spinelle transparent.

## Références

1. Krell, A., T. Hutzler, and J. Klimke, *Transparent Ceramics for Structural Applications: Part 2 : Fields of Applications*. Ceramic Forum International, 2007. **84**(6): p. E50-E56.
2. De Groot, J. and J. Van Vliet, *The High-Pressure sodium Lamp*. 1986: Philips Technical Library, Kluwer, Deventer.
3. Coble, R.L., *Transparent Alumina and Method of Preparation*, US Patent N°3026210. 1962.
4. Harris, D.C., *Materials for Infrared Windows and Domes: Properties and Performance*. 1999: SPIE Optical Engineering Press, Bellingham.
5. Roy, D.W. and J.L. Hastert, *Polycrystalline  $MgAl_2O_4$  spinel for high temperature windows*. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1983. **4**: p. 502-509.
6. Hing, P., *Fabrication of translucent magnesium aluminate spinel and its compatibility in sodium vapour*. Journal of Materials Science, 1976. **11**(10): p. 1919-1926.
7. *OPTIMATR ( A Computer Program to Calculate Optical Properties of Materials)*, ARSoftware, 8201 Corporate Drive, Suite 1110, Landover MD 20785.
8. Sickafus, K.E., J.M. Wills, and N.W. Grimes, *Structure of Spinel*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(12): p. 3279-3292.
9. Marucco, J.-F., *Exercices de Chimie des solides*. EDP Sciences ed. 2006.
10. Finger, L.W., R.M. Hazen, and A.M. Hofmeister, *High-Pressure crystal chemistry of spinel ( $MgAl_2O_4$ ) and magnetite ( $Fe_3O_4$ ): Comparisons with silicate spinels*. Physics and Chemistry of Minerals, 1986. **13**(4): p. 215-220.
11. Zawrah, M.F., *Investigation of lattice constant, sintering and properties of nano Mg-Al spinels*. Materials Science and Engineering A, 2004. **382**: p. 362-370.
12. Hallstedt, B., *Thermodynamic Assessment of the System  $MgO-Al_2O_3$* . Journal of the American Ceramic Society, 1992. **75**(6): p. 1497-1507.
13. Harris, D.C., *Durable 3-5  $\mu m$  transmitting infrared window materials*. Infrared Physics & Technology, 1998. **39**(4): p. 185-201.
14. Bernard-Granger, G., C. Guizard, and N. Monchalain, *Sintering of an ultra pure  $\alpha$ -alumina powder : II. Mechanical, thermo-mechanical, optical properties and missile dome design*. submitted to International Journal of Applied Ceramic Technology, 2009.
15. Kröger, F.A., *The chemistry of imperfect crystals*. 1974: Amsterdam : NorthHolland Publishing Company.
16. Ball, J.A., et al., *Defect processes in  $MgAl_2O_4$  spinel*. Solid State Sciences, 2008. **10**(6): p. 717-724.
17. Ting, C.-J. and H.-Y. Lu, *Defect Reactions and the Controlling Mechanism in the Sintering of Magnesium Aluminate Spinel*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(4): p. 841-848.
18. Apetz, R. and M.P.B. Bruggen, *Transparent Alumina: A Light-Scattering Model*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(3): p. 480-486.
19. Krell, A., T. Hutzler, and J. Klimke, *Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(2): p. 207-221.
20. Rolf Apetz, M.P.B.B., *Transparent Alumina: A Light-Scattering Model*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(3): p. 480-486.

21. Bernard-Granger, G. and C. Guizard, *Influence of MgO or TiO<sub>2</sub> doping on the sintering path and on the optical properties of a submicronic alumina material*. Scripta Materialia, 2007. **56**(11): p. 983-986.
22. Bernache-Assolant, D., *Chimie-physique du frittage*. 1993: Hermès, collection FORCERAM. 348 pages.
23. Coble, R.L., *Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(5): p. 793-799.
24. Nichols, F.A., *Further Comments on the Theory of Grain Growth in Porous Compacts*. Journal of the American Ceramic Society, 1968. **51**(8): p. 468-468.
25. Kang, S.-J.L., *Sintering : Densification, Grain growth & Microstructure*. 2005: MA : Elsevier Butterworth-Heinemann.
26. Brook, R.J., *Pore-Grain Boundary Interactions and Grain Growth*. Journal of the American Ceramic Society, 1969. **52**(1): p. 56-57.
27. Nuns, N., *Thèse : Caractérisation de la charge d'espace aux joints de grains du spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Influence possible sur la superplasticité*. 2005, Université des Sciences et Technologies de Lille.
28. Cho, S.-J., et al., *Chemical inhomogeneity in commercial alumina powders and its effect on abnormal grain growth during sintering*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(13): p. 2281-2288.
29. Rollett, A.D., D.J. Srolovitz, and M.P. Anderson, *Simulation and theory of abnormal grain growth--anisotropic grain boundary energies and mobilities*. Acta Metallurgica, 1989. **37**(4): p. 1227-1240.
30. Grest, G.S., D.J. Srolovitz, and M.P. Anderson, *Computer simulation of grain growth-IV. Anisotropic grain boundary energies*. Acta Metallurgica, 1985. **33**(3): p. 509-520.
31. Lee, S.-H., D.-Y. Kim, and N.M. Hwang, *Effect of anorthite liquid on the abnormal grain growth of alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(3): p. 317-321.
32. Yan, M.F., *Microstructural control in the processing of electronic ceramics*. Materials Science and Engineering, 1981. **48**(1): p. 53-72.
33. Bernard-Granger, G. and C. Guizard, *New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders*. Acta Materialia, 2008. **56**(20): p. 6273-6282.
34. Yang, D.-Y. and S.-J.L. Kang, *Suppression of abnormal grain growth in WC-Co via pre-sintering treatment*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. **27**(1): p. 90-94.
35. Kim, D.-S., et al., *Improvement of translucency in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics by two-step sintering technique*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(13-15): p. 3629-3632.
36. Harmer, M.P., *Use of Solid-Solution Additives in Ceramic Processing*. Advances in Ceramics 1984. **10**: p. 679-696.
37. Ganesh, I., et al., *A new sintering aid for magnesium aluminate spinel*. Ceramics International, 2001. **27**(7): p. 773-779.
38. Frage, N., et al., *Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(9): p. 3273-3275.
39. Villalobos, G.R., J.S. Sanghera, and I.D. Aggarwal, *Degradation of Magnesium Aluminum Spinel by Lithium Fluoride Sintering Aid*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(5): p. 1321-1322.
40. Gilde, G., et al., *Evaluation of Hot Pressing and Hot Isostatic Pressing Parameters on the Optical Properties of Spinel*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(10): p. 2747-2751.

41. Rozenburg, K., et al., *Chemical Interaction Between LiF and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel During Sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(7): p. 2038-2042.
42. Rozenburg, K., et al., *Sintering Kinetics of a MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Doped with LiF*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(2): p. 444-450.
43. Meir, S., et al., *Synthesis and Densification of Transparent Magnesium Aluminate Spinel by SPS Processing*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(2): p. 358-364.
44. Perkins, J.M., G.D. West, and M.H. Lewis, *Analysis and spectroscopy of rare earth doped magnesium aluminate spinel*. Advances in Applied Ceramics, 2005. **104**(3): p. 131-134.
45. West, G.D., J.M. Perkins, and M.H. Lewis, *Characterisation of fine-grained oxide ceramics*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(22): p. 6687-6704.
46. Tokita, M., *Trends in Advanced SPS systems and FGM Technology*. J. Soc. Powder Technol. Jpn., 1993. **30**(11): p. 790-804.
47. Reis, J. and R. Chaim, *Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics: Particle coarsening and grain growth effects*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **491**(1-2): p. 356-363.
48. Chaim, R. and M. Margulis, *Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **407**(1-2): p. 180-187.
49. Chaim, R., *Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **443**(1-2): p. 25-32.
50. Artz, E., *The influence of an increasing particle co-ordination on the densification of spherical powders*. Acta Metall. , 1982. **30**: p. 1883-1890.
51. Fischmeister, H.F. and E. Arzt, *Densification of powders by particle deformation*. Powder Metallurgy, 1983. **26**(2): p. 82-88.
52. Bernard-Granger, G., et al., *Phenomenological analysis of densification mechanism during spark plasma sintering of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Journal of Materials Research, 2009. **24**: p. 2011-2020.
53. Bernard-Granger, G. and C. Guizard, *Densification mechanism involved during spark plasma sintering of a codoped  $\alpha$ -alumina material: Part I. Formal sintering analysis*. Journal of Materials Research, 2009. **24**: p. 179-186
54. Bernard-Granger, G. and C. Guizard, *Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification*. Acta Materialia, 2007. **55**(10): p. 3493-3504.
55. Mukherjee, A.K., J.E. Bird, and J.E. Dorn, *Experimental correlations for high-temperature creep* 1968. p. Pages: 84.
56. Chaim, R., M. Kalina, and J.Z. Shen, *Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(11): p. 3331-3337.
57. Kim, B.-N., et al., *Spark plasma sintering of transparent alumina*. Scripta Materialia, 2007. **57**(7): p. 607-610.
58. Kim, B.-N., et al., *Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(2): p. 323-327.
59. Morita, K., et al., *Fabrication of transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel polycrystal by spark plasma sintering processing*. Scripta Materialia, 2008. **58**(12): p. 1114-1117.
60. Wang, C. and Z. Zhao, *Transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic produced by spark plasma sintering*. Scripta Materialia, 2009. **61**(2): p. 193-196.

61. Anselmi-Tamburini, U., J.N. Woolman, and Z.A. Munir, *Transparent Nanometric Cubic and Tetragonal Zirconia Obtained by High-Pressure Pulsed Electric Current Sintering*. *Advanced Functional Materials*, 2007. **17**(16): p. 3267-3273.
62. Hunter, R.J., *Zeta potential in colloid science: Principles and applications*. 1981: Academic Press, London.
63. Vallar, S., et al., *Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999. **19**(6-7): p. 1017-1021.
64. Sluyters, J.H. and J.J.C. Oomen, *On the Impedance of Galvanic Cells. I. Theory*. *Rec. Trav. Chim.*, 1960. **79**: p. 1092-1100.
65. Bauerle, J.E., *Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1969. **30**(12): p. 2657-2670.
66. Niihara, K., *A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics*. *Journal of Materials Science Letters*, 1983. **2**(5): p. 221-223.
67. Bernard-Granger, G. and C. Guizard, *Apparent Activation Energy for the Densification of a Commercially Available Granulated Zirconia Powder*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**(4): p. 1246-1250.
68. Sato, E. and C. Carry, *Yttria Doping and Sintering of Submicrometer-Grained  $\alpha$ -Alumina*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996. **79**(8): p. 2156-2160.
69. Evans, A.G., *Considerations of Inhomogeneity Effects in Sintering*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1982. **65**(10): p. 497-501.
70. Sato, E. and C. Carry, *Effect of powder granulometry and pre-treatment on sintering behavior of submicron-grained [alpha]-alumina*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1995. **15**(1): p. 9-16.
71. Lin, F.J.T., L.C. Jonghe, and M.N. Rahaman, *Microstructure Refinement of Sintered Alumina by a Two-Step Sintering Technique*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997. **80**(9): p. 2269-2277.
72. Bernard-Granger, G., C. Guizard, and L. San-Miguel, *Sintering Behavior and Optical Properties of Yttria*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**(9): p. 2698-2702.
73. Bernard-Granger, G., N. Monchalain, and C. Guizard, *Sintering of ceramic powders: Determination of the densification and grain growth mechanisms from the "grain size/relative density" trajectory*. *Scripta Materialia*, 2007. **57**(2): p. 137-140.
74. Berry, K.A. and M.P. Harmer, *Effect of MgO Solute on Microstructure Development in  $Al_2O_3$* . *Journal of the American Ceramic Society*, 1986. **69**(2): p. 143-149.
75. Thompson, A.M. and M.P. Harmer, *Influence of Atmosphere on the Final-Stage Sintering Kinetics of Ultra-High-Purity Alumina*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993. **76**(9): p. 2248-2256.
76. Bratton, R.J., *Sintering and Grain-Growth Kinetics of  $MgAl_2O_4$* . *Journal of the American Ceramic Society*, 1971. **54**(3): p. 141-143.
77. Chiang, Y.-M. and W.D. Kingery, *Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate Spinel: I, Grain Growth Studies*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989. **72**(2): p. 271-277.
78. Philibert, J., *Diffusion et transport de matière dans les solides*. 1985: Les éditions de physique.
79. Reddy, K.P.R. and A.R. Cooper, *Oxygen Diffusion in Magnesium Aluminate Spinel*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1981. **64**(6): p. 368-371.
80. Ando, K. and Y. Oishi, *Effect of Ratio of Surface Area to Volume on Oxygen Self-Diffusion Coefficients Determined for Crushed  $MgO-Al_2O_3$  Spinels*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1983. **66**(8): p. C-131-C-132.

81. Wang, J. and R. Raj, *Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(5): p. 1172-1175.
82. Young, W.S. and I.B. Cutler, *Initial Sintering with Constant Rates of Heating*. Journal of the American Ceramic Society, 1970. **53**(12): p. 659-663.
83. Bernard-Granger, G., C. Guizard, and A. Addad, *Influence of Co-Doping on the Sintering Path and on the Optical Properties of a Submicronic Alumina Material*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(5): p. 1703-1706.
84. Chung, S.-Y., S.-J.L. Kang, and V.P. Dravid, *Effect of Sintering Atmosphere on Grain Boundary Segregation and Grain Growth in Niobium-Doped SrTiO<sub>3</sub>*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(11): p. 2805-2810.
85. Kwon, S.-T., et al., *Effect of Sintering Temperature on the Densification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of the American Ceramic Society, 1987. **70**(4): p. C-69-C-70.
86. Krell, A., J. Klimke, and T. Hutzler, *Transparent compact ceramics: Inherent physical issues*. Optical Materials. **In Press, Corrected Proof**.
87. Panda, P.C., R. Raj, and P.E.D. Morgan, *Superplastic Deformation in Fine-Grained MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spinel*. Journal of the American Ceramic Society, 1985. **68**(10): p. 522-529.
88. Morita, K., et al., *Strain Softening and Hardening during Superplastic-Like Flow in a Fine-Grained MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Polycrystal*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(6): p. 1102-1109.
89. Liermann, H.-P. and J. Ganguly, *Diffusion kinetics of Fe<sup>2+</sup> and Mg in aluminous spinel: experimental determination and applications*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002. **66**(16): p. 2903-2913.
90. Watson, E.B. and J.D. Price, *Kinetics of the reaction MgO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> --> MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Al-Mg interdiffusion in spinel at 1200 to 2000°C and 1.0 to 4.0 GPa*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002. **66**(12): p. 2123-2138.
91. Martinelli, J.R., et al., *Mobility of cations in magnesium aluminate spinel*. Physical Review B, 1986. **33**(8): p. 5698.
92. Krell, A., J. Klimke, and T. Hutzler, *Advanced spinel and sub-µm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for transparent armour applications*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(2): p. 275-281.
93. Krell, A., et al., *Transparent Sintered Corundum with High Hardness and Strength*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(1): p. 12-18.
94. Patterson, M., J.E. Caiazza, and D.W. Roy. *Transparent spinel development*. 2000: SPIE.
95. Laven, P., *MiePlot a computer program for scattering of light from a sphere using Mie theory & Debye series*, <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>.
96. Liu, C.J. and E.F. Sieckmann, *Refractive Index of Calcium Oxide*. Journal of Applied Physics, 1966. **37**(6): p. 2450-2452.
97. Weaver, J.H. and H.P.R. Frederikse, *Optical Properties of Selected Elements (82 Ed)*. CRC Press, Boca Raton, FL (2001).
98. Bernard-Granger, G., et al., *Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering*. Scripta Materialia, 2009. **60**(3): p. 164-167.
99. Querry, M.R., *Optical constants, Research report CRDC-CR-85034, University of Missouri, MO, . 1985*.
100. Tsukuma, K., *Transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ceramics Produced by HIP Post-Sintering*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006. **114**(10): p. 802-806.

101. Krell, A., *A new look at grain size and load effects in the hardness of ceramics*. Materials Science and Engineering A, 1998. **245**(2): p. 277-284.
102. Goldstein, A., et al., *Transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel from a Powder Prepared by Flame Spray Pyrolysis*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(12): p. 4141-4144.
103. Sheldon, R.I., et al., *Cation Disorder and Vacancy Distribution in Nonstoichiometric Magnesium Aluminate Spinel, MgO-xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(12): p. 3293-3298.
104. Maekawa, H., et al., *Cation mixing in natural MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel; a high-temperature <sup>27</sup>Al NMR study*. American Mineralogist, 1997. **82**(11-12): p. 1125-1132.
105. van Benthem, K. and H. Kohl, *Methods for ELNES-quantification: characterization of the degree of inversion of Mg-Al-spinels*. Micron, 2000. **31**(4): p. 347-354.
106. Egerton, R.F., *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*: second ed., Plenum Press, New York, 1996.
107. Brydson, R., et al., *Modelling the bonding at metal-ceramic interfaces using PEELS in the STEM*. Ultramicroscopy, 1995. **59**(1-4): p. 81-92.
108. Skvortsova, V., N. Mironova-Ulmane, and U. Ulmanis, *Neutron irradiation influence on magnesium aluminium spinel inversion*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002. **191**(1-4): p. 256-260.
109. Bazilevskaya, T.A., et al., *The effect of composition, processing conditions, and irradiation, on lattice defects in spinel ceramics*. Journal of Nuclear Materials, 1998. **253**(1-3): p. 133-140.
110. Doukhan-Andreieff, N., *Etude par microscopie électronique des dislocations et des défauts étendus dans les spinelles MgO. nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. 1980, Université des Sciences et Techniques de Lille
111. Sonder, E., *Ionic Transference Numbers and Electrical Conduction in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel*. Journal of the American Ceramic Society, 1983. **66**(1): p. 50-53.
112. ZView: a Software Program for IES Analysis, Version 2.8, Scribner Associates.
113. Martin, G., *Rapport interne : Elaboration et Caractérisation par Spectroscopie d'Impédance Complexe de Conducteurs Protoniques*. 2008.
114. Charles Deportes, et al., *Electrochimie des Solides*, Presses Universitaires de Grenoble. 1994.
115. Smart, L. and E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, ed. Masson. 1997.
116. Weeks, R.A. and E. Sonder, *Electrical Conductivity of Pure and Fe-Doped Magnesium-Aluminum Spinel*. Journal of the American Ceramic Society, 1980. **63**(1-2): p. 92-95.

## Table des figures

Figure I-1 : Représentation 3D de la structure spinelle. Les atomes d'oxygène forment la structure cubique à faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent les sites octaédriques et les atomes de magnésium occupent les sites tétraédriques.....	13
Figure I-2 : Diagramme de phase du système MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [11].....	14
Figure I-3 : Représentation schématique des défauts ponctuels intrinsèques et extrinsèques dans un cristal.....	16
Figure I-4 : Traversée d'une fenêtre optique. Avec P <sub>0</sub> la puissance lumineuse incidente et P la puissance lumineuse sortante après la traversée de l'échantillon. ....	20
Figure I-5 : Transmittance en ligne calculées à l'aide du logiciel Optimatr pour différents matériaux – Fenêtres d'épaisseur 1mm .....	22
Figure I-6 : Variations d'indice de réfraction et transmission théorique associée .....	24
Figure I-7 : Mesure de la transmittance en ligne réelle sur un matériau présentant de la transmittance diffuse [19] .....	25
Figure I-8 : Spectrophotomètres (a) mesure de la transmittance diffuse à l'aide d'une sphère d'intégration (b) mesure de la transmittance en ligne[20].....	25
Figure I-9 : Principales sources de diffusion au sein d'une fenêtre polycristalline .....	26
Figure I-10 : Analyse dilatométrique d'un échantillon coulé de spinelle – retrait linéaire en fonction de la température .....	29
Figure I-11 : Sources de matière et chemins de diffusion possibles au cours du frittage en phase solide.....	30
Figure I-12 : Cuboctaèdre de Kelvin (a) avec de la porosité interconnectée dans le cas du stade intermédiaire du frittage (b) avec des pores isolés dans le cas du stade final [24] .....	31
Figure I-13 : (a) Elimination des pores liés aux joints de grains ; (b) élimination des pores séparés des joints de grains [22].....	33
Figure I-14 : Micrographie MET d'un spinelle polycristallin - Présence de gros grains dont la taille est supérieure à 10 µm dans une matrice constituée de grains plus fins[27] .....	34
Figure I-15 : Etude de la séparation des joints de grains et des pores à partir du tracé de la taille de grains en fonction de la taille des pores[26]. .....	35
Figure I-16 : Influence de l'ajout de dopants TiO <sub>2</sub> et MgO sur la carte de frittage d'une alumine fine [21] .....	35
Figure I-17 : Zone poreuse riche en MgO constituée de petits grains dans une matrice de spinelle dense[39].....	38
Figure I-18 : Micrographie HAADF d'un spinelle dopé Gd (500 ppm) [45].....	39
Figure I-19 : Schéma de principe d'une machine SPS .....	40
Figure I-20 : Frittage SPS d'un spinelle polycristallin - Transmittance en ligne en fonction de la longueur d'onde pour différentes vitesses de chauffe [59]. .....	43
Figure I-21 : Frittage SPS d'un spinelle polycristallin – Transmittance en ligne en fonction de la longueur d'onde à différentes pressions de pré-compaction. ....	43
Figure II-1 : Représentation schématique de l'interface oxyde/solution.....	48
Figure II-2 : Stabilité d'une barbotine en fonction de la valeur absolue du potentiel zêta.....	49
Figure II-3 : Indentation Vickers.....	54
Figure II-4 : (a) Photo M.E.B. de la poudre de départ 06 1604 - (b) Micrographie M.E.T de la poudre de départ.....	58
Figure II-5 : Analyses quantitatives du cœur des cristallites élémentaires de spinelle – lot 06 1204 .....	58
Figure II-6 : Distributions granulométriques des poudres de spinelle lot 06 1674 et 08 1322.....	59
Figure II-7 : Distributions granulométriques réalisées au Zetasizer - lot de poudre 08 1322 et 06 1674. ....	60

Figure II-8 : Appareillage pressage isostatique à chaud - Creusets internes en alumine accueillant les échantillons entourés d'un lit de poudre' .....	62
Figure III-1 : Densité relative en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe. ....	69
Figure III-2 : Vitesse de densification pour différentes vitesses de chauffe. ....	70
Figure III-3 : Micrographies M.E.B. d'un échantillon crû coulé. ....	71
Figure III-4 : Micrographie M.E.T. d'un échantillon fritté à température correspondant au pic (D) – Zone poreuse à petits grains. ....	72
Figure III-5 : Micrographies MET - Echantillon fritté à 1650°C (pic E) pendant 1heure à 600°C/h puis trempé à l'air. ....	72
Figure III-6 : Distribution en taille de grains (a) échantillon préfritté à 900°C pendant 10 heures (b) échantillon n'ayant pas subi de préfrittage. ....	74
Figure III-7 : Micrographie MET –(a) échantillon fritté ayant subi une étape préalable de préfrittage à 900°C pendant 10 heures (b) échantillon fritté n'ayant pas subi d'étape de préfrittage. ....	75
Figure III-8 : Vitesses de densification en fonction du temps de pré-frittage. ....	75
Figure III-9 : Distribution en taille de pores d'échantillons coulés ayant subi un préfrittage allant de 10 à 50 heures. ....	76
Figure III-10 : Vitesse de densification pour différents lots de poudre. ....	77
Figure III-11 : Schéma illustrant l'effet d'un prétraitement thermique sur un compact de poudre .....	78
Figure III-12 : Cinétiques de densification pour les trois températures étudiées. ....	79
Figure III-13 : Cinétiques de croissance granulaire pour les trois température étudiées : 1500, 1530 et 1560°C. ....	80
Figure III-14 : Carte de frittage – Taille de grains en fonction de la densité relative. ....	81
Figure III-15 : Microstructure et distribution granulaire d'un échantillon fritté à 1530°C pendant 6 min – Densité relative = 83.6 %.....	82
Figure III-16 : Microstructure et distribution granulaire d'un échantillon fritté à 1530°C pendant 60 min - Densité relative = 92.9 %,.....	82
Figure III-17 : Microstructure et distribution granulaire d'un échantillon fritté à 1530°C pendant 3 heures – Densité relative = 96.4 %.....	82
Figure III-18: Tracé de $G^2 = f(\text{Temps})$ .....	86
Figure III-19 : Tracé d'Arrhenius de la constante $K(T)$ .....	87
Figure III-20 : Tracé de $dD/dt$ en fonction de $1/G^4$ .....	89
Figure III-21 : Tracé d'Arrhenius des vitesses instantanées de densification .....	90
Figure III-22 : Détermination de l'énergie d'activation – Méthode C.R.H. ....	91
Figure III-23 : Diagrammes d'Arrhenius pour la densification et le grossissement des grains – (a) $Q_d < Q_c$ , (b) $Q_d = Q_c$ , (c) $Q_d > Q_c$ [22]. ....	94
Figure III-24 : Vitesse de densification en fonction de la température : matériaux dopés $ZrO_2$ , $TiO_2-ZrO_2$ et pur –lot de poudre 061204- 600°C /h.....	96
Figure III-25 : Vitesse de densification en fonction de la température : matériau dopé $TiO_2$ CaO et pur - lot de poudre 081322 – 600°C/h .....	96
Figure III-26 : Influence d'un pré- traitement thermique à 900°C pendant 10 heures pour des matériaux dopés 150 ppma $TiO_2$ -CaO – 600°C/h.....	97
Figure III-27 : Trajectoire de frittage des matériaux dopés .....	98
Figure III-28 : Micrographies M.E.T. (a) matériau pur, (b) matériau dopé zircon, (c) matériau co-dopé $TiO_2 - ZrO_2$ , (d) matériau dopé $TiO_2$ - CaO.....	99
Figure III-29 : Distribution granulaire – Echantillon co-dopé $TiO_2$ -CaO prétraité thermiquement à 900°C pendant 10 heures avant frittage – Densité relative de 99% .....	100

Figure III-30 : Micrographie MET – Echantillon co-dopé TiO <sub>2</sub> -CaO prétraité thermiquement à 900°C pendant 10 heures avant frittage – Densité relative de 99% .....	101
Figure III-31 : Micrographie MET : .....	101
Figure III-32 : Micrographie Haute Résolution d'un joint de grain – Matériau co-dopé TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	102
Figure III-33 : Analyse d'un précipité localisé à un nœud triple – Echantillon co-dopé TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	103
Figure III-34 : Analyses EDS (échelle log) sur un échantillon dopé TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	103
Figure III-35 : Micrographie M.E.T. –Echantillon co-dopé TiO <sub>2</sub> -CaO - Densité relative autour de 97% .....	104
Figure III-36 : Analyses EDS (échelle log) d'un échantillon dopé 150ppma TiO <sub>2</sub> - CaO .....	104
Figure III-37: Carte de frittage du spinelle pur – Détermination de la microstructure idéale avant l'étape de pressage isostatique à chaud .....	107
Figure III-38 : Influence du temps de « HIP » sur la taille de grains – Matériau pur .....	108
Figure III-39 : Microstructures d'un échantillon après une heure de pressage isostatique à chaud.....	108
Figure III-40 : Distribution granulaire après « HIP »(a) avec une étape de préfrittage (b) sans étape de préfrittage .....	109
Figure III-41 : Image haute résolution d'un échantillon fritté jusqu'à 96% puis « HIPpé » pendant 15 heures. ....	109
Figure III-42 : Analyses EDS et micrographie de la zone analysée correspondante après 15 heures de « HIP » .....	110
Figure III-43 : Influence d'un recuit pendant 80heures après 15 heures de « HIP » .....	110
Figure III-44 : Echantillon transparent sans coloration après recuit .....	112
Figure III-45 : Courbes de densification en fonction du temps au palier .....	113
Figure III-46 : Vitesse de densification $\left(\frac{1}{D} \frac{dD}{dt}\right)$ en fonction de la densité relative.....	114
Figure III-47 : Carte de frittage – Tracé de la taille de grains en fonction de la densité .....	115
Figure III-48 : Observations microstructurales – (a) Micrographies MET, (b) Répartition granulométrique .....	116
Figure III-49 : Micrographie haute résolution – Echantillon fritté SPS à 1300°C.....	116
Figure III-50 : Nano-analyses STEM au cœur des grains, aux nœuds triples et aux joints de grains .....	117
Figure III-51 : Déterminations des mécanismes de densification – Méthode anisotherme :..	119
Figure III-52 : Détermination de l'exposant de contrainte – méthode isotherme .....	120
Figure III-53 : Détermination de l'énergie d'activation apparente lorsque n=1.6 .....	121
Figure IV-1 : Transmittance lumineuse en fonction de la longueur d'onde- Influence de l'épaisseur. ....	128
Figure IV-2 : Influence de la porosité et de la taille des pores sur la transmittance en ligne du spinelle polycristallin.....	129
Figure IV-3 : Influence de différents dopants en fonction du diamètre des précipités sur la transmittance en ligne .....	130
Figure IV-4 : Vue d'un échantillon (a) pur après « HIP » et (b) après recuit, rectification et polissage.....	132
Figure IV-5 : Evolution de la transmittance en fonction du temps de HIP .....	134
Figure IV-6 : Micrographies des microstructures en fonction du temps de « HIP » : (a) et (b) 1h, (c) et (d) 5h, (e) 15h.....	135
Figure IV-7 : Estimation de la porosité résiduelle en fonction du temps de « HIP ».....	136
Figure IV-8 : Influence du temps de pré-frittage sur les propriétés optiques .....	137
Figure IV-9 : Comparaison entre la transmittance diffuse et la transmittance en ligne .....	138

Figure IV-10 : Transmittance en ligne en fonction de la longueur d'onde pour des fenêtres d'épaisseur de 1 mm - Comparaison matériau pur/ matériau dopé 150 ppma TiO <sub>2</sub> -CaO .....	139
Figure IV-11 : Photographies d'échantillons pur et dopé TiO <sub>2</sub> -CaO après polissage double face. ....	140
Figure IV-12 : Propriétés optiques pour un matériau pur – Comparaison entre le frittage SPS et frittage naturel suivi d'un « HIP ». ....	141
Figure IV-13 : Image en microscopie optique en mode transmission. ....	142
Figure IV-14 : Particule de graphite analysée par microsonde .....	143
Figure IV-15 : Diamètre moyen et distribution granulaire – échantillon fritté SPS .....	143
Figure IV-16 : Micrographies présentant de la porosité intra et inter granulaire. ....	144
Figure IV-17 : Indice de réfraction du graphite et du spinelle en fonction de la longueur d'onde .....	145
Figure IV-18 : Sections transverse de diffusion calculées pour les particules de graphite et les pores. ....	146
Figure IV-19 : Transmittance en ligne expérimentale et calculée suivant la longueur d'onde. ....	146
Figure IV-20 : Propriétés optiques par frittage naturel suivi d'un « HIP », par pressage à chaud et par frittage SPS pour des fenêtres d'épaisseur de 2 mm. ....	148
Figure IV-21 : Propriétés optiques – transmittance en ligne et transmittance diffuse .....	148
Figure IV-22 : Distribution granulaire – Echantillon pressé à chaud 1400°C .....	149
Figure IV-23 : Microstructure après pressage à chaud à 1400°C pendant 15 min. ....	150
Figure IV-24 : Echantillon mis en forme par coulage puis pressé à chaud à 1400°C pendant 15 minutes. ....	150
Figure IV-25 : Effet de la température sur un échantillon fritté naturellement puis « HIPpé » .....	151
Figure IV-26 : Effet de la température sur un échantillon fritté SPS. ....	151
Figure IV-27 : Emittance en fonction de la longueur d'onde à 500, 700, et 1000 °C. ....	152
Figure IV-28 : Dureté Vickers et ténacité en fonction du temps de « HIP » .....	155
Figure IV-29 : Dureté Vickers et ténacité en fonction de la voie de frittage pour une charge de 500g. ....	156
Figure V-1 : Spectre EELS caractéristique du spinelle .....	162
Figure V-2 : Seuil L <sub>3</sub> de l'Al dans le spinelle élaboré par frittage naturel, en présence d'un joint triple, après 300 s d'exposition aux électrons. ....	164
Figure V-3 : Evolution du rapport I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub> suivant le mode d'élaboration, avec et sans joint de grains, après 100s d'irradiation et pendant une acquisition de 100s. ....	165
Figure V-4 : Evolution du rapport I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub> suivant le mode d'élaboration, avec et sans joint de grains, après 200 s d'exposition aux électrons. ....	165
Figure V-5 : Evolution du rapport I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub> suivant le mode d'élaboration, avec et sans joint de grains, après 200 s d'irradiation et pendant une acquisition de 100s. ....	166
Figure V-6 : Evolution du rapport I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub> relatif, avec le temps d'exposition aux électrons, pour différents modes d'élaboration, sans joint de grains. ....	166
Figure V-7 : Evolution du rapport I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub> relatif, avec le temps d'exposition aux électrons, pour différents modes d'élaboration, avec des joints de grains. ....	167
Figure V-8 : Evolution des spectres d'impédance avec la température .....	171
Figure V-9 : Circuit équivalent au diagramme de Nyquist .....	172
Figure V-10 : Evolution de la conductivité en fonction de la température- Comparaison entre frittage naturel suivi d'un « HIP » et le frittage SPS. ....	172
Figure V-11 : Tracé d'Arrhénius – Détermination de l'énergie d'activation en fonction. ....	174

## Annexe 1 : Mesure de la taille des grains par analyse d'images

La taille des grains a été déterminée à partir d'observations par microscopie électronique en transmission. Une dizaine de micrographies sont réalisées pour chaque échantillon, permettant ainsi l'analyse d'au moins 300 grains. L'analyse directe d'une micrographie n'étant pas possible, un calque (échelle  $\times 2.5$ ) est réalisé en mode binaire. Ce calque est ensuite traité par les logiciels ImageJ ou ImageTool. Une fois l'image analysée, le logiciel fournit les résultats sous forme de diamètre cercle équivalent (DCE). A partir des données analysées, une répartition granulométrique de l'échantillon est obtenue.

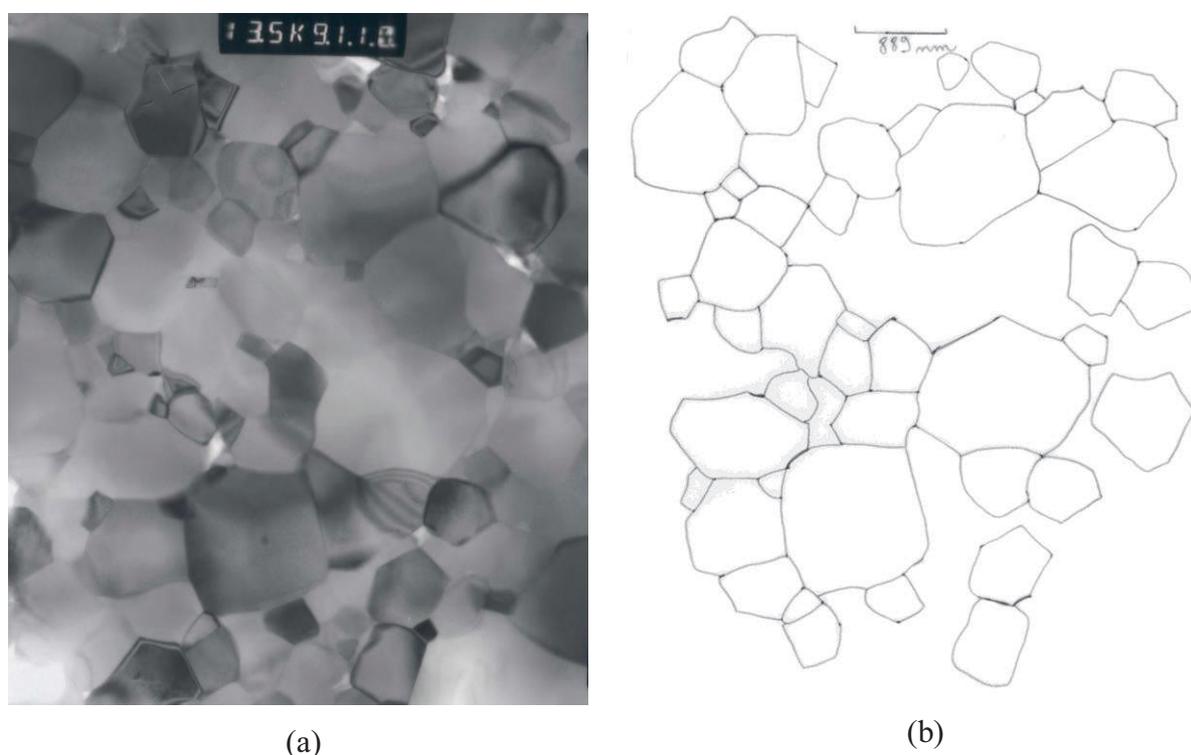


Figure 1 : (a) Micrographie d'un échantillon de spinelle dopé  $\text{TiO}_2\text{-CaO}$ , (b) Calque en mode binaire réalisée à partir de la micrographie (a)

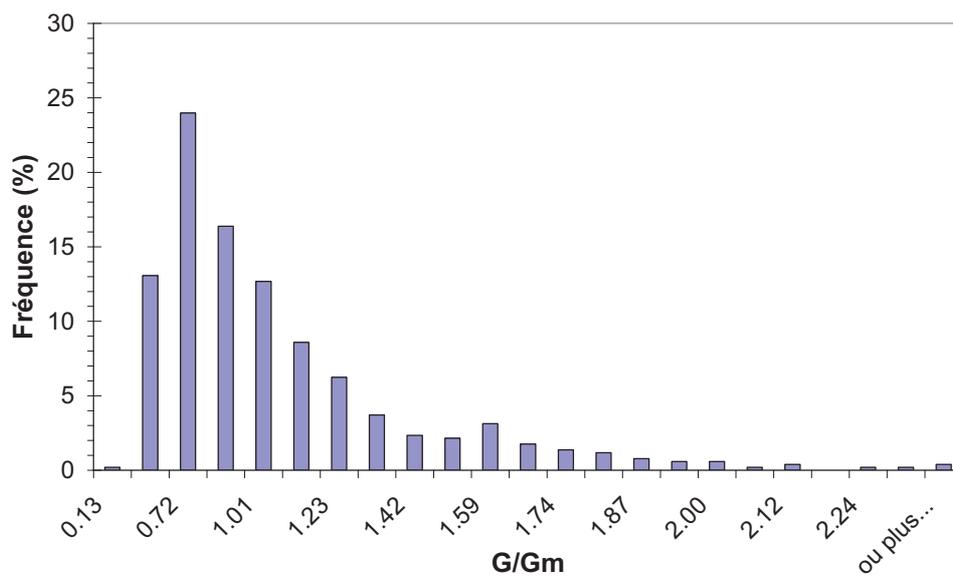


Figure 2: Distribution en taille de grains – Analyse sur plus de 500 grains

## Annexe 2 : Essais de résistance à la rupture

Les matériaux céramiques sont caractérisés, à température ambiante, par un comportement fragile. La résistance à la rupture est donc une donnée importante pour la description de la tenue mécanique. La résistance à la rupture d'échantillons de spinelle pur, frittés naturellement puis « HIPpés », a été mesurée par flexion 3 points. Le principe de mesure est présenté sur la figure suivante.

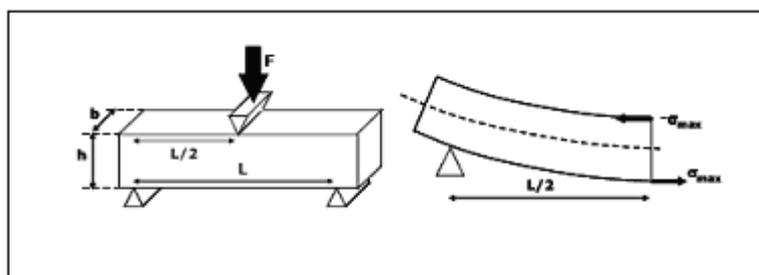


Figure 3 : Principe de l'essai de flexion 3 points

La résistance à la rupture est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \times \frac{F_f L}{bh^2} \quad (\text{V-3})$$

Avec :

- b : la largeur de l'éprouvette
- h : la hauteur,
- L : l'entraxe des appuis inférieurs,
- $F_f$  : la force appliquée en Newtons.

Des barrettes de flexion ( $24 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ ) ont été découpées dans un échantillon unique, de grande dimension. Les faces ont été polies miroir, afin d'éliminer au maximum les défauts de surface, en particulier pour la face en traction. Les arêtes ont également été chanfreinées afin d'éviter l'initiation de fissures à leur niveau.

Le tableau 1 nous donne des premiers résultats concernant la contrainte à la rupture du spinelle pour 3 températures différentes : à l'ambiante,  $500^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ .

		<b>Contrainte à la rupture (MPa)</b>
<b>Ambiante</b>	1	137.18
	2	203.63
	3	220.51
	4	272.99
<b>500°C</b>	5	259.83
	6	170.03
	7	158.15
<b>1000°C</b>	8	320.73
	9	391.44
	10	311.20

**Tableau 1 : Contraintes à la rupture en fonction de la température.**

## Résumé

Ce travail porte sur la fabrication d'une céramique polycristalline transparente à structure cristalline cubique : le spinelle de magnésium et d'aluminium. Contrairement aux monocristaux tels que le saphir, les céramiques polycristallines peuvent être synthétisées sous des formes beaucoup plus complexes et avec un procédé de fabrication beaucoup moins coûteux. Le spinelle présente également l'avantage d'être un matériau bi-bande transparent à la fois dans le visible et le moyen infrarouge (0.4-6  $\mu\text{m}$ ) avec de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, les conditions requises pour la transparence (totale densification et absence d'impuretés ou de seconde phase), rendent une industrialisation particulièrement difficile à ce jour. L'objectif de cette étude a donc été de proposer un procédé robuste et industrialisable permettant l'élaboration d'une céramique polycristalline à grains fins à partir d'une poudre de spinelle. Pour cela différentes voies de frittage ont été explorées : un frittage naturel sous air suivi d'une compression isostatique à chaud par gaz, et le frittage SPS. Suivant la voie de frittage adoptée, les propriétés optiques et mécaniques du produit fini ont été comparées par rapport aux autres matériaux disponibles sur le marché. Finalement, les propriétés de transport du spinelle ont été investiguées par le biais d'analyses EELS et de mesures de la conduction ionique.

Mots-clefs : céramique transparente, spinelle, frittage, SPS, propriétés optiques, propriétés mécaniques, spectroscopie EELS, conductivité ionique.

## Abstract

This thesis deals with the elaboration of a transparent polycrystalline ceramic with a cubic crystalline structure: magnesium aluminate spinel. Contrary to single-crystals such as sapphire, a polycrystalline material can be elaborated with different size and shape and with a low cost process. Spinel has the main advantage to be a bi-band material: transparent in the visible and in the mid-infrared range (0.4-6 $\mu\text{m}$ ). Despite many attempts to commercialize spinel, it is not available today as an optical material due to the difficulty to get transparency (dense and defect-free material). The aim of this work is to propose a simple and reliable process in order to obtain a fine-grained and transparent spinel. Different sintering ways have been investigated: pressureless sintering on air followed by a High Isostatic Pressing step (HIP) and Spark Plasma Sintering (SPS). According to the sintering route chosen, the optical and mechanical properties of the final product have been compared. Finally, the transport properties of spinel have been investigated by EELS spectroscopy and by ionic conductivity measurements.