



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par **l'Université Paul Sabatier – Toulouse III**
Discipline ou spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Présentée et soutenue par **Nicolas ROUSSEL**
Le 15 février 2013

Titre :

Optimisation du dopage d'alumines nanométriques et frittage par SPS. Application aux céramiques transparentes.

JURY

A. LERICHE	Professeur, LMCPA, Valenciennes	Rapporteur
F. ROSSIGNOL	Directeur de Recherches CNRS, SPCTS, Limoges	Rapporteur
L. BONNEAU	Docteur, Directeur R&D, BAIKOWSKI, Annecy	Examineur
E. SNOECK	Directeur de Recherches CNRS, CEMES, Toulouse	Examineur
G. FANTOZZI	Professeur, MATEIS, Lyon	Invité
J.Y. CHANE-CHING	Directeur de Recherches CNRS, CIRIMAT, Toulouse	Invité
B. DURAND	Professeur, CIRIMAT, Toulouse	Directeur de thèse
S. GUILLEMET-FRITSCH	Chargée de Recherches (HDR), CIRIMAT, Toulouse	Co-directeur de thèse

Ecole doctorale : **Sciences de la Matière**

Unité de recherche : **CIRIMAT - Institut Carnot - UMR 5085**

Directeurs de Thèse : **Pr. Bernard DURAND** et **CR. Sophie GUILLEMET-FRITSCH**

Remerciements

« En dix heures par jour on a le temps de prendre deux fois plus de retard sur son travail qu'en cinq heures par jour. » Isaac Asimov

« La sagesse du futur, celle qui évitera le suicide de l'humanité, ne consistera plus à gagner du temps mais à le remplir, à le vivre, à en prendre toute sa mesure. » Jacques Attali

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Monsieur P. THAILHADES directeur de CIRIMAT-LCMIE, pour m'avoir accueilli au laboratoire. Je remercie tout particulièrement Monsieur B. DURAND pour avoir dirigé ma thèse et plus particulièrement pour sa patience et ses conseils. Je tiens à lui témoigner mon amitié et mon respect.

Ces travaux de recherche ont également bénéficié des compétences scientifiques de Madame S. GUILLEMET et de Monsieur J.Y. CHANE-CHING. Je tiens à exprimer ma gratitude à la première citée pour l'aide qu'elle m'a apportée lors de la rédaction, ainsi que pour sa patience tout au long de la thèse. Je remercie le deuxième pour tous ses conseils scientifiques et personnels, toujours avisés.

Je remercie Monsieur E. SNOECK, Directeur de Recherches CNRS au CEMES à Toulouse pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance, mais aussi Monsieur L. BONNEAU, Directeur R&D de la société Baikowski pour avoir jugé mon travail en tant qu'examineur. Enfin, je remercie Madame A. LERICHE, Professeur au LMCPA de Valenciennes et Monsieur F. ROSSIGNOL, Directeur de Recherches CNRS au SPCTS de Limoges, pour leur implication en tant que rapporteurs de ce mémoire.

Je remercie tous les membres de l'ANR CERATRANS pour les intéressantes discussions scientifiques ou non scientifiques que l'on a pu avoir lors de nos différentes réunions, et plus particulièrement les membres du laboratoire MATEIS (Monsieur G. FANTOZZI, Monsieur V. GARNIER, Madame L. LALLEMANT) de Lyon pour m'avoir accueilli. Ainsi que Monsieur J. AGUILAR-GARIB et Monsieur D. GARCIA de l'UANL de Monterrey pour m'avoir accepté en stage dans leur laboratoire afin d'utiliser leur microscope TITAN.

Je souhaite remercier toutes les personnes qui se sont impliquées d'un point de vue technique dans ce travail : Marc Vedrenne et Pierre Lavedan du service commun pour les analyses RMN en solution, Yannick Coppel du laboratoire LCC à Toulouse pour la RMN à l'état solide, Isabelle Pasquet pour les clichés MEB-FEG, Lucien Datas et Christophe Tenailleau pour les clichés MET, Vincent Baylac pour les mesures de viscosité, Abdérahmane Brahmi pour les mesures de thermogravimétrie et tout particulièrement Marie-Claire Barthélémy pour son incroyable bonne humeur et le temps qu'elle passe à mater tous les thésards du CIRIMAT.

Je remercie aussi tous les membres de l'équipe OVM et plus généralement le CIRIMAT, sans oublier les efficaces membres du secrétariat, pour les années passées à travailler en leurs compagnies.

Passons maintenant aux choses sérieuses. Je tiens à remercier mes amis du CIRIMAT : Hélène et Souph (les rois du bruit de couloir), Fred (le roi des discussions

existentielles), Pablo, Jérémy, Etsuro, Leila, Aneesha, Lucie, Adriana, Totof, Benoit, la Puj, Judas, JB, Papy (le roi des emmerdeurs)... Je n'oublie pas les anciens : Corsico, Huberson, Oana, Lisa, Sandra...Et je remercie plus particulièrement mes collègues de bureau : Jeannot, Olive, Ben, ainsi que les 2 nouvelles, Jessica et Dalya avec qui il a été un plaisir de passer tous ces après-midi mais aussi ces courtes matinées...

Heureusement que Kéké était là pour m'accompagner sur le dancefloor, sans lui je n'aurai jamais rencontré Amandine. De plus, avec qui d'autres aurais-je parlé warhammer ? et passé des soirées de geek ? En parlant de geek... n'oublions pas de mentionner Rico, Mouis et Thomas, mais aussi Lorie, avec lesquels j'ai pu combattre dans les bonnes vieilles rues de street of rage.

J'allais oublier de remercier C. Tenailleau pour toutes ces intéressantes discussions sur tout ce qui touche de près ou de loin la science (surtout de loin en fait...). Mais aussi les skieurs de l'extrême que sont Seb, Noé et Romain, même si il faut le dire... Seb est une sacrée fillette. En parlant de Nono, ça me fait penser à 2 choses... à toutes les personnes que j'ai rencontré au Mexique... mais aussi à la question suivante : Mec, quand vas-tu te bouger les fesses et retourner au Puerto nous montrer ce que tu sais faire ?

Enfin j'aimerais finir en remerciant ma famille pour m'avoir soutenu tout le long de mes études.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
I.BIBLIOGRAPHIE	I-3
I.1 L'ALUMINE α	I-3
<i>I.1.1 Synthèse</i>	I-3
I.1.1.1 Le procédé Bayer	I-3
I.1.1.2 Les alumines ultra pures	I-3
<i>I.1.2 Structure de l'alumine α</i>	I-4
<i>I.1.3 Propriétés physico-chimiques</i>	I-4
I.2 LE FRITTAGE	I-5
<i>I.2.1 Définition</i>	I-5
<i>I.2.2 Forces motrices du frittage en phase solide</i>	I-5
<i>I.2.3 Les mécanismes de frittage</i>	I-6
<i>I.2.4 Les différentes étapes de frittage</i>	I-7
<i>I.2.5 Etude dilatométrique</i>	I-8
I.3 LE DOPAGE	I-9
<i>I.3.1 Localisation des dopants</i>	I-9
<i>I.3.2 Effet des dopants sur la densification et la microstructure</i>	I-13
I.3.2.1 ZrO_2	I-14
I.3.2.2 La_2O_3	I-15
I.3.2.3 MgO	I-15
I.3.2.4 Résumé	I-16
I.4 OBTENTION DE CERAMIQUES TRANSPARENTES	I-17
<i>I.4.1 Caractérisation de la transparence</i>	I-17
<i>I.4.2 Modèles de transparence</i>	I-18
I.4.2.1 Diffusion aux joints de grains	I-19
I.4.2.2 Diffusion due à la porosité	I-21
I.4.2.3 Conclusion	I-24
<i>I.4.3 Obtention de céramiques transparentes</i>	I-25
I.5 LES ALUMINES TRANSPARENTES	I-27
<i>I.5.1 Choix de la poudre</i>	I-27
<i>I.5.2 Mise en forme des crus</i>	I-28
<i>I.5.3 Utilisation des dopants</i>	I-32
<i>I.5.4 Paramètres spécifiques au frittage SPS</i>	I-35
<i>I.5.5 Récapitulatif des travaux pour l'obtention d'alumine transparente</i>	I-37
II.MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE	II-41
II.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS	II-41
<i>II.1.1 Suspensions d'alumine</i>	II-41

II.1.2	Mise en forme.....	II-41
II.1.2.1	Lyophilisation.....	II-41
II.1.2.2	Coulage.....	II-42
II.1.3	Frittage et analyse dilatométrique.....	II-42
II.1.3.1	Frittage conventionnel.....	II-43
II.1.3.2	Frittage SPS.....	II-43
II.1.3.3	Analyse dilatométrique.....	II-43
II.2	CARACTERISATION DES SUSPENSIONS ET POUDRES.....	II-44
II.2.1	Mesure de viscosité.....	II-44
II.2.2	RMN liquide.....	II-44
II.2.3	Analyses radiocristallographiques.....	II-45
II.3	CARACTERISATION DES CERAMIQUES FRITTEES.....	II-46
II.3.1	Observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	II-46
II.3.1.1	Préparation des échantillons.....	II-46
II.3.1.2	Observation microstructurale.....	II-46
II.3.1.3	Mesure de taille de grains.....	II-47
II.3.2	Observations au Microscope Electronique à Transmission (MET).....	II-47
II.3.2.1	Préparation des échantillons.....	II-47
II.3.2.2	Observations des échantillons.....	II-47
II.3.3	Mesure de l'aire de surface spécifique (B.E.T.).....	II-48
II.3.4	Détermination de la densité des matériaux frittés.....	II-48
II.3.5	Mesure de la transmission en ligne (RIT).....	II-49
III.	EFFETS DU DOPAGE SUR UNE POUFRE LYOPHILISEE DE 140 NM.....	III-51
III.1	INTRODUCTION.....	III-51
III.2	SUSPENSION INITIALE.....	III-51
III.3	OPTIMISATION DE LA POUFRE AVANT FRITTAGE.....	III-55
III.3.1	Effet d'un pré-traitement thermique.....	III-55
III.3.2	Choix du sel des dopants.....	III-57
III.4	EFFET DES DOPANTS.....	III-60
III.4.1	Comportement dilatométrique des poudres dopées.....	III-61
III.4.1.1	Cas de MgO.....	III-61
III.4.1.2	Cas de La ₂ O ₃	III-62
III.4.1.3	Cas de ZrO ₂	III-63
III.4.1.4	Conclusion.....	III-63
III.4.2	Vitesse de densification instantanée (VDI).....	III-64
III.4.3	Conclusion.....	III-66
III.5	APPLICATION A L'OBTENTION DE CERAMIQUES TRANSPARENTES.....	III-66

III.5.1	Alumine non dopée.....	III-67
III.5.2	Alumine dopée.....	III-69
III.5.2.1	Cas de ZrO_2	III-70
III.5.2.2	Cas de La_2O_3	III-72
III.5.2.3	Cas de MgO	III-74
III.5.3	Conclusion.....	III-75
III.6	LOCALISATION DU DOPANT La_2O_3 PAR STEM-HAADF.....	III-76
III.7	CONCLUSION DE LA PARTIE III	III-80
IV.	OPTIMISATION DE LA TRANSMISSION EN LIGNE DES CERAMIQUES	IV-83
IV.1	SUSPENSION D'ALUMINE DE TAILLE DE PARTICULES DE 80 NM.....	IV-83
IV.1.1	Stabilisation de la suspension BA15ps	IV-83
IV.1.2	Caractérisation des particules de la suspension BA15ps.....	IV-85
IV.1.3	Caractérisation des crus réalisés à l'aide la suspension BA15ps optimisée	IV-88
IV.1.4	Caractérisation des céramiques transparentes obtenues à partir de la suspension BA15ps non dopée	IV-91
IV.2	EFFET DE L'AJOUT DE 'MOTIFS Al_{13} ' DANS LA SUSPENSION BA15PS	IV-95
IV.2.1	Préparation et caractérisation de la suspension avec ajout de motif d' Al_{13}	IV-95
IV.2.2	Frittage et propriétés optiques	IV-97
IV.3	SUSPENSION BA15PS DOPEE La_2O_3	IV-99
IV.4	SUSPENSION BA15PS DOPEE La_2O_3 ET RENFERMANT DES MOTIFS Al_{13}	IV-104
IV.5	SUSPENSION BA15PS DOPEE MgO	IV-105
IV.6	CONCLUSION DU CHAPITRE IV	IV-107
	CONCLUSION GENERALE.....	IV-109
	ANNEXE 1.....	113
	RÉFÉRENCES	115

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, les matériaux optiques les plus couramment utilisés sont les monocristaux, le verre et les polymères. Ils possèdent une transparence très élevée. Malheureusement, les deux derniers cités sont pénalisés par une résistance mécanique et une dureté faibles ; ils résistent mal aux impacts de particules ou aux rayures. Les monocristaux (corindon ou quartz) offrent des propriétés mécaniques plus intéressantes, mais ils sont chers et ne permettent pas d'obtenir des formes complexes. Il est donc important d'obtenir de nouveaux matériaux à faible coût et dont les propriétés seront améliorées.

Les céramiques polycristallines transparentes répondent à ce cahier des charges. Elles sont en effet beaucoup moins chères à produire que les monocristaux et présentent de meilleures propriétés mécaniques (résistance mécanique, ténacité, résistance à l'usure, dureté). De plus, elles permettent des mises en forme complexes. Grâce à ces propriétés (résistance mécanique, ténacité, dureté), elles seront donc adaptées à une utilisation de blindage transparent.¹ En revanche, il est plus difficile d'obtenir une bonne transparence avec ces matériaux polycristallins qui présentent des pertes de transparence, dues à une diffusion de la lumière par les pores et les joints de grains. L'obtention de céramiques polycristallines avec une transmission optique élevée est donc un enjeu important et celles-ci doivent répondre aux critères suivants :

- Une très faible porosité (moins de 0,05 %) avec une taille de pores la plus faible possible (<100 nm)
- Une taille de grains inférieure à 0,5 μm , pour les céramiques polycristallines biréfringentes
- Les céramiques doivent être monophasées.

Récemment, différentes céramiques polycristallines ont fait l'objet de nombreuses études. Les plus représentées sont le spinelle de magnésium (MgAl_2O_4), le YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) et l'alumine (Al_2O_3). Les deux premières cristallisent dans le système cubique et le YAG, en particulier, est très utilisé dans le domaine du laser. L'alumine qui cristallise dans le système rhomboédrique (qui implique une biréfringence) possède une dureté très élevée. C'est l'un des matériaux les plus durs après le diamant, mais sa transparence sera très dépendante de sa taille de grains. La tenue à haute température de cette céramique polycristalline lui permet d'être utilisée dans les tubes de lampes à vapeur de sodium.²

Nos travaux ont été réalisés dans le cadre de l'ANR CERATRANS (CERAmique TRANSparente). Trois laboratoires publics (MATEIS de l'INSA de Lyon, ONERA de Paris et CIRIMAT de Toulouse) et trois PME (BOOSTEC-MERSEN, BTS Industrie et BAIKOWSKI) sont impliqués dans le projet. Celui-ci a pour objectif principal de produire

des pièces cylindriques transparentes d'alumine d'un diamètre supérieur à 60 mm, afin de les utiliser comme hublots de caméra dans l'aéronautique. Une grande partie des travaux a été réalisée en vue d'obtenir une alumine transparente par Spark Plasma Sintering (SPS) ou Hot Isostatic Pressing (HIP). Mais ce n'est pas la seule céramique étudiée, en effet, un intérêt a été porté sur le frittage de l'aluminate de magnésium et du grenat d'yttrium et d'aluminium.

L'obtention de ces céramiques transparentes nécessite une parfaite maîtrise de la densification et il est nécessaire de partir de poudres de grande pureté et les plus fines possibles. Deux techniques de densification sont utilisées : un frittage naturel suivi par un pressage isostatique à chaud (HIP) ou un frittage flash SPS.

Dans nos travaux, nous nous intéresserons à l'alumine. Notre stratégie consistera à doper celle-ci par un inhibiteur de croissance (tel que MgO, La₂O₃ ou ZrO₂) et à en étudier l'effet lors du frittage flash SPS.

Dans le premier chapitre, nous exposerons les grands principes du frittage en phase solide de l'alumine α . Un intérêt particulier sera porté à l'influence des dopants (MgO, La₂O₃ ou ZrO₂) sur la densification des matériaux. L'état actuel des connaissances sur l'obtention de céramiques transparentes, en particulier sur celle de l'alumine, sera exposé plus précisément.

Les techniques d'élaboration et de caractérisation des échantillons, de la poudre jusqu'au matériau fritté, seront présentées dans le deuxième chapitre.

Les chapitres III et IV seront consacrés aux résultats expérimentaux. Dans un premier temps, une étude complète de l'effet des dopants (MgO, La₂O₃ ou ZrO₂) sur la densification d'une poudre d'alumine α provenant d'une suspension lyophilisée sera proposée. Ainsi les tailles de grains et la transparence des céramiques seront étudiées. Le dernier chapitre sera consacré à l'optimisation de la transparence des céramiques. L'effet de la taille et de la morphologie de la poudre sur la taille de grains et la transparence des céramiques frittées sera ainsi étudié.

CHAPITRE I :

BIBLIOGRAPHIE

I. Bibliographie

I.1 L'alumine α

I.1.1 Synthèse

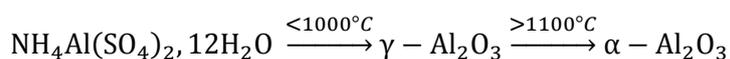
I.1.1.1 Le procédé Bayer

Plus de 95 % de l'alumine α est élaborée à partir de la bauxite qui contient essentiellement de l'alumine (30 % à 65 % en masse) mais également des oxydes de fer (Fe_2O_3), de titane (TiO_2), de silicium (SiO_2) et de calcium (CaO). Ce minerai peut être transformé en alumine suivant le procédé Bayer. Ce procédé se décompose en 5 étapes : broyage de la bauxite, attaque chimique, décantation des résidus solides, précipitation de l'hydrate d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$ et calcination de l'hydrate pour obtenir l'alumine. L'alumine de forme α est obtenue lors d'un traitement thermique à une température supérieure à 1050 °C. La température de fusion de l'alumine est de 2050 °C.

I.1.1.2 Les alumines ultra pures

Les alumines sont nommées ultra pures si la teneur en impureté est inférieure à 0,01 %. Ces alumines sont en général utilisées pour fabriquer les saphirs, les tubes de lampes à vapeur ou trouvent une application dans les pâtes de polissage.

La voie la plus répandue afin de fabriquer des alumines ultra pures est la voie 'alun'. Elle consiste à dissoudre l'hydrargillite Bayer dans un excès d'acide sulfurique, à neutraliser la solution à l'ammoniac, à cristalliser $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ par refroidissement puis à le calciner à moins de 1000°C pour obtenir un résidu d'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.³ L'alumine α est obtenue par calcination selon la transition suivante :



L'alumine γ de transition présente une aire de surface spécifique élevée, supérieure à 100 m²/g et est ultra pure. La transition de phase $\gamma \rightarrow \alpha$ est accompagnée d'un grossissement des grains.⁴

Le procédé 'alun' permet d'obtenir des poudres ultra pures, mais a un coût de production bien plus élevé que le procédé Bayer.

D'autres voies de synthèse existent, comme la voie alcoolate ou la voie chlorure. Tous ces procédés utilisent un four tunnel permettant une production continue et permettent d'obtenir des alumines α de taille submicronique.

I.1.2 Structure de l'alumine α

La phase α de l'alumine cristallise dans le système rhomboédrique. Son groupe d'espace est $\bar{R}3c$. La structure rhomboédrique peut être décrite comme un assemblage hexagonal compact d'atomes d'oxygène, suivant une périodicité ABAB. Les atomes d'aluminium occupent 2 sites octaédriques sur 3 (Figure I.1).

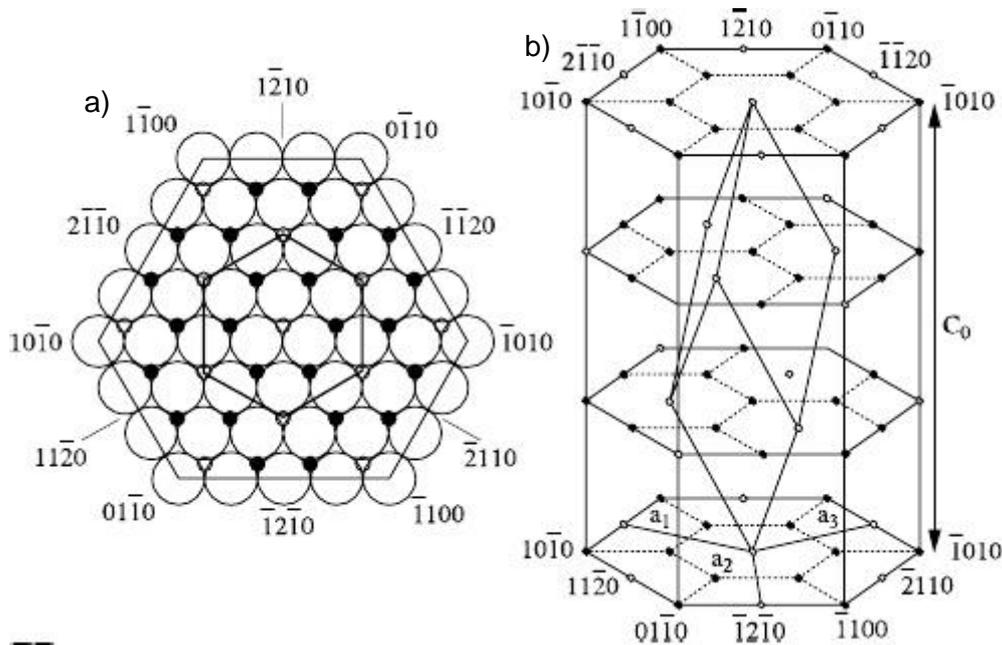


Figure I.1 : Structure de l'alumine α . (a) Plan de base : les grands cercles représentent les anions O^{2-} , les petits cercles noirs les cations Al^{3+} et les petits cercles vides les interstices octaédriques vacants. (b) Maille cationique : les cercles pleins représentent les cations Al^{3+} et les cercles vides les sites vacants.⁵

I.1.3 Propriétés physico-chimiques

L'alumine α présente des propriétés mécaniques, thermiques et chimiques très intéressantes. En effet elle possède une excellente tenue mécanique : une bonne dureté, une bonne résistance mécanique à la pression et une bonne résistance à l'usure. Son coefficient de dilatation est très faible (Tableau I.1) à hautes températures (>1200 °C). Elle est un excellent isolant électrique et dispose de propriétés optiques intéressantes (transparence dans un domaine optique très étendu). De plus, l'alumine est biocompatible et peut donc être utilisée dans le corps humain. Ses principales caractéristiques sont reportées dans le Tableau I.1.

Densité théorique (g.cm ⁻³)	3,98
Masse molaire (g.mol)	101,96
Température de fusion (°C)	2015
Température ébullition (°C)	3000
Energie de cohésion (eV)	160
Coefficient de dilatation (à 25 °C)	5.10 ⁻⁶
Conductivité thermique (W/m°C)	40 (à 20 °C), 18 (à 300 °C), 4 (à 1200 °C)
Indice de réfraction (à 589,3 nm)	1,765
Chaleur spécifique (J/g.K)	750
Gap optique (eV)	~9,5
Constante diélectrique	~10
Résistance diélectrique à 60 Hz (V/m)	4-5.10 ⁶
Résistivité (Ω.cm)	10 ¹⁶ (à 25 °C), 10 ¹¹ (à 300 °C)
Dureté Mohs	9
Dureté Knoop (kg.mm ²)	1600-2200
Module d'Young (GPa)	400
Ténacité (MPa.m ^{1/2})	3
Coefficient de poisson	0.3

Tableau I.1 : Principales propriétés de l'alumine α .⁶⁻⁷

I.2 Le frittage

I.2.1 Définition

Le frittage est un processus physico-chimique qui consiste en une consolidation d'un compact pulvérulent en un matériau cohérent sous l'effet de la chaleur, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants.

On distingue trois types de frittages, suivant les réactions qui se produisent pendant la consolidation :

- Le frittage en phase solide (tous les constituants restent solides).
- La vitrification (apparition d'une phase vitreuse).
- Le frittage en phase liquide (apparition d'une quantité de liquide suffisante pour permettre un réarrangement des particules).

I.2.2 Forces motrices du frittage en phase solide

Un système dispersé tend à abaisser son énergie superficielle en évoluant vers un système massif. Ainsi, deux processus sont possibles (Figure I.2) :

- La croissance de grains : le système tend à diminuer l'aire globale des interfaces solide-vapeur par la diminution du nombre de grains, ce qui tend à faire croître les grains.
- Le frittage : le système tend à diminuer les interfaces solide-vapeur, en favorisant les interfaces solide-solide par soudure des grains.

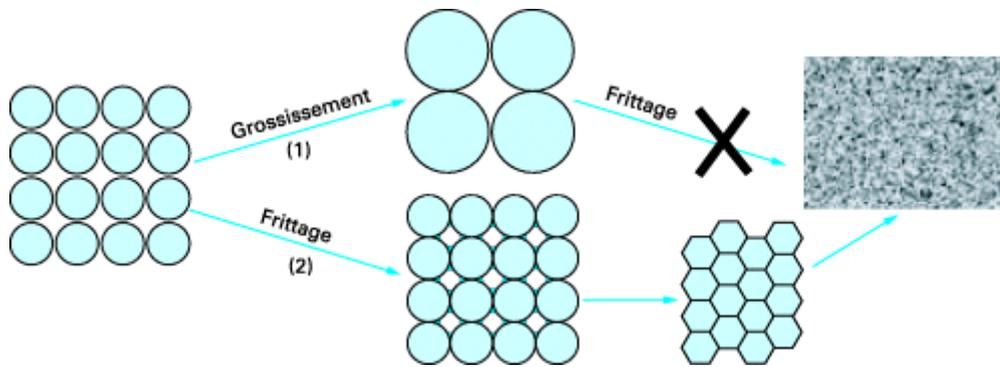


Figure I.2 : Les mécanismes de frittage : Croissance de grains et frittage.⁸

I.2.3 Les mécanismes de frittage

Les matériaux polycristallins frittent par diffusion de matière depuis les régions de potentiel chimique élevé (régions sources de matières) vers les régions de bas potentiel chimique (régions puits de matière). Les chemins de transport définissent les mécanismes de frittage. Dans un système de particules en contact, les gradients de potentiel chimique correspondent aux différences, d'une part, entre les surfaces solide-vapeur convexes (surface des particules sphériques) et concaves (surface des ponts de raccordement) et, d'autre part, entre les joints de grains et les surfaces des ponts de raccordement. Les régions sources de matières sont donc soit les surfaces convexes des grains, soit les joints de grains alors que les régions puits de matières correspondent aux surfaces concaves des ponts de raccordement. Les chemins de diffusion sont le volume du cristal (réseau), les joints de grains, la surface des grains et la phase vapeur. Tous les mécanismes provoquent une croissance des zones de raccordement qui conduit à une consolidation du matériau. Mais il n'y a densification par rapprochement des centres des grains que lorsque les joints de grains ou les dislocations sont les sources de matière ; enlever de la matière aux joints de grains revient à rapprocher les grains. Pour les matériaux polycristallins, on distingue six mécanismes de frittage (Tableau I.2). Seulement trois d'entre eux conduisent à une densification (c'est-à-dire au rapprochement des centres des grains) alors que les autres provoquent une consolidation sans densification.

Mécanisme de transport	Source de matière	Puits de la matière	Consolidation	Densification
Diffusion de surface	Surface des grains	Surface des ponts	Oui	Non
Diffusion en volume	Surface des grains	Surface des ponts	Oui	Non
Transport en phase	Surface des grains	Surface des ponts	Oui	Non
Diffusion par les joints de grains	Joint de grains	Surface des ponts	Oui	Oui
Diffusion en volume	Joint de grains	Surface des ponts	Oui	Oui
Diffusion en volume	Dislocation	Surface des ponts	Oui	Oui

Tableau I.2 : Mécanismes de frittage de solides polycristallins.⁹

I.2.4 Les différentes étapes de frittage

Le frittage se déroule en trois étapes : le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final. La densité relative ρ évolue au cours de ces étapes (Figure I.3).

- Stade initial : $0,5 < \rho < 0,65$

Il y a d'abord formation rapide des ponts entre les particules par transport de matière, i.e. diffusion en surface, en volume, aux joints de grains ou en phase vapeur. La courbure convexe des surfaces des grains et la courbure concave des cous se rapprochent. On considère le stade initial terminé lorsque le rayon des ponts ou des cous atteint 40 à 50 % du rayon des particules.

- Stade intermédiaire : $0,65 < \rho < 0,92$

Au cours de cette étape, la porosité ouverte est éliminée et on observe une densification importante.

- Stade final : $\rho > 0,92$

Le stade final conduit à l'élimination de la porosité fermée. La microstructure peut évoluer avec des phénomènes plus ou moins marqués de croissance granulaire. Si toute la

porosité disparaît, on atteint la densité théorique du matériau. Cette densité est difficile à atteindre.

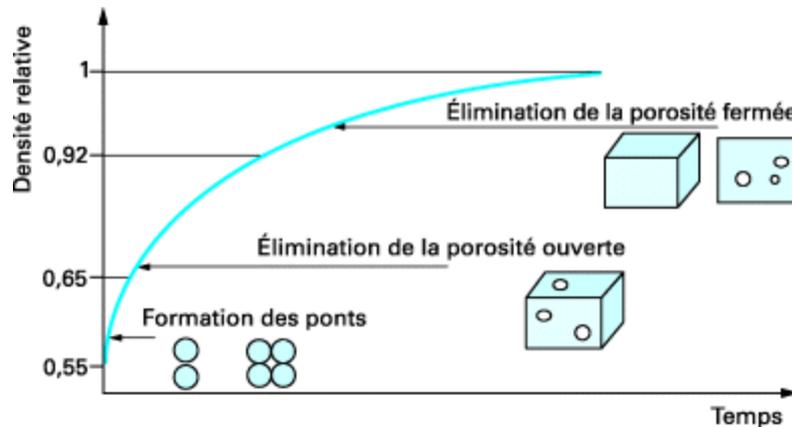


Figure I.3 : Evolution de la densité au cours du frittage.⁸

I.2.5 Etude dilatométrique

La densification du matériau lors du frittage donne lieu à un important retrait volumique qui peut être caractérisé par analyse dilatométrique. Les variations dimensionnelles des échantillons sont suivies en fonction de la température (Figure I.4). Plusieurs phases sont identifiées¹⁰ :

- (1). Dilatation thermique de l'échantillon et relâchement des tensions internes. Aucun mécanisme de frittage n'est mis en jeu.
- (2). Début du stade initial du frittage. Les mécanismes sans retrait, comme la diffusion surfacique, participent à la formation de ponts de raccordement entre les particules initiales.
- (3). Fin du stade initial et début du stade intermédiaire du frittage. Les mécanismes avec retrait ont une action sensible et agissent sur le plan dimensionnel. Les pores forment un réseau interconnecté, la porosité est dite ouverte.
- (4). Etape principale de la densification du matériau avec élimination de la porosité ouverte. La vitesse de retrait est maximale.
- (5). Stade final du frittage. La porosité est constituée de pores sphériques inter ou intra granulaires, elle est dite fermée. Il y a une élimination partielle ou totale de cette porosité fermée. La densité du matériau est maximale.
- (6). Dans le cas d'une porosité résiduelle en fin de frittage, un chauffage à une température supérieure peut amener à la coalescence des pores et à la dédensification du matériau.
- (7). Retrait lié au refroidissement du matériau

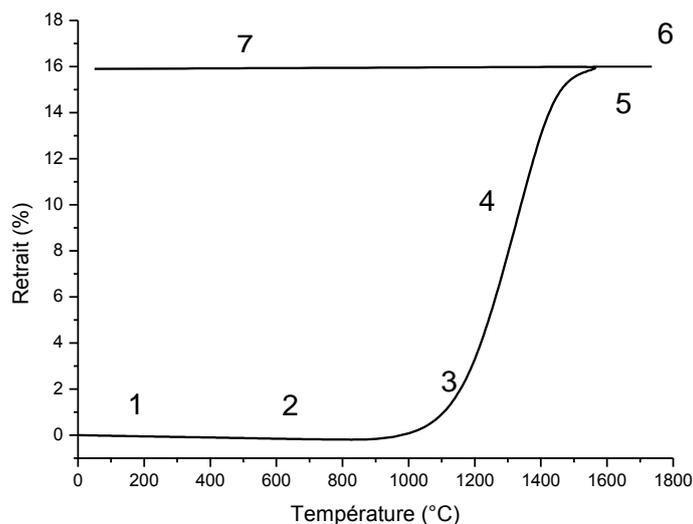


Figure I.4 : Retrait d'un échantillon en fonction de la température.

I.3 Le dopage

Lors de la synthèse d'une poudre ou de l'élaboration d'une barbotine, des éléments étrangers peuvent être ajoutés. Un ajout de quelques centaines de ppm de ceux-ci peut suffire à modifier la densification et conduire à des matériaux présentant des microstructures très différentes et donc des propriétés différentes.

Ils existent plusieurs possibilités pour introduire le dopant :

- Un mélange par voie humide qui consiste à introduire le dopant (sous forme de sels ou oxyde) dans une suspension stable.
- Un mélange par voie sèche. Dans ce cas, la poudre d'alumine est mélangée à une poudre du dopant sous forme d'oxyde.
- Une méthode d'imprégnation. Le dopant est mis en solution puis ajouté très lentement au support. Le volume de solution utilisé correspond en général au volume de pores du support.

I.3.1 Localisation des dopants

Les dopants peuvent former une solution solide dans le grain ou aux joints de grains ou former un précipité.¹¹

- Dopants en solution solide dans le grain en volume

Les atomes étrangers à la matrice s'introduisent dans le réseau cristallin pendant le frittage. Ils peuvent occuper deux types de sites : des sites normaux en substitution de l'aluminium et des sites interstitiels. Ces défauts ponctuels dans le volume du grain vont influencer les coefficients de diffusion en volume.

- Dopants ségrégués aux joints de grains lorsque la solubilité en volume est atteinte

Le dopant ségrégué aux joints de grains est en solution solide. Des défauts sont créés et engendrent des modifications des coefficients de diffusion aux joints de grains.¹²

- Dopants sous forme de précipité

Lorsque le grain et les joints de grains ne peuvent plus accepter d'atomes étrangers, une seconde phase peut se former aux joints de grains ou aux points triples de la céramique. La présence de ces précipités modifie alors le mécanisme de frittage. La seconde phase peut provoquer une inhibition de la migration des joints de grains¹¹ et limiter la croissance des grains. Les précipités peuvent également former une phase liquide. Dans ce cas, la vitesse de diffusion est augmentée et des courts circuits sont créés entre les chemins de diffusion.

La solubilité des dopants dans les grains d'alumine α est faible (<100 ppm). Nous reportons les valeurs pour les dopants les plus utilisés dans le Tableau I.3.

Nature du dopant	Solubilité (ppm)	réf
Calcium	30	13-14
Yttrium	< 10	15-16
Zirconium	< 100	17
Magnésium	40-240	17-19
Lanthane	~0	20

Tableau I.3 : Limite de solubilité dans les grains d'alumine α de différents dopants

La solubilité des dopants dans les joints de grains varie selon la taille de grains de la céramique. Des cartes de ségrégation-précipitation en fonction de la teneur en dopant et de la taille de grains ont été établies par différents auteurs²¹⁻²³ (Figure I.5). Ces cartes permettent de définir une frontière entre la précipitation et la ségrégation aux joints de grains des dopants.

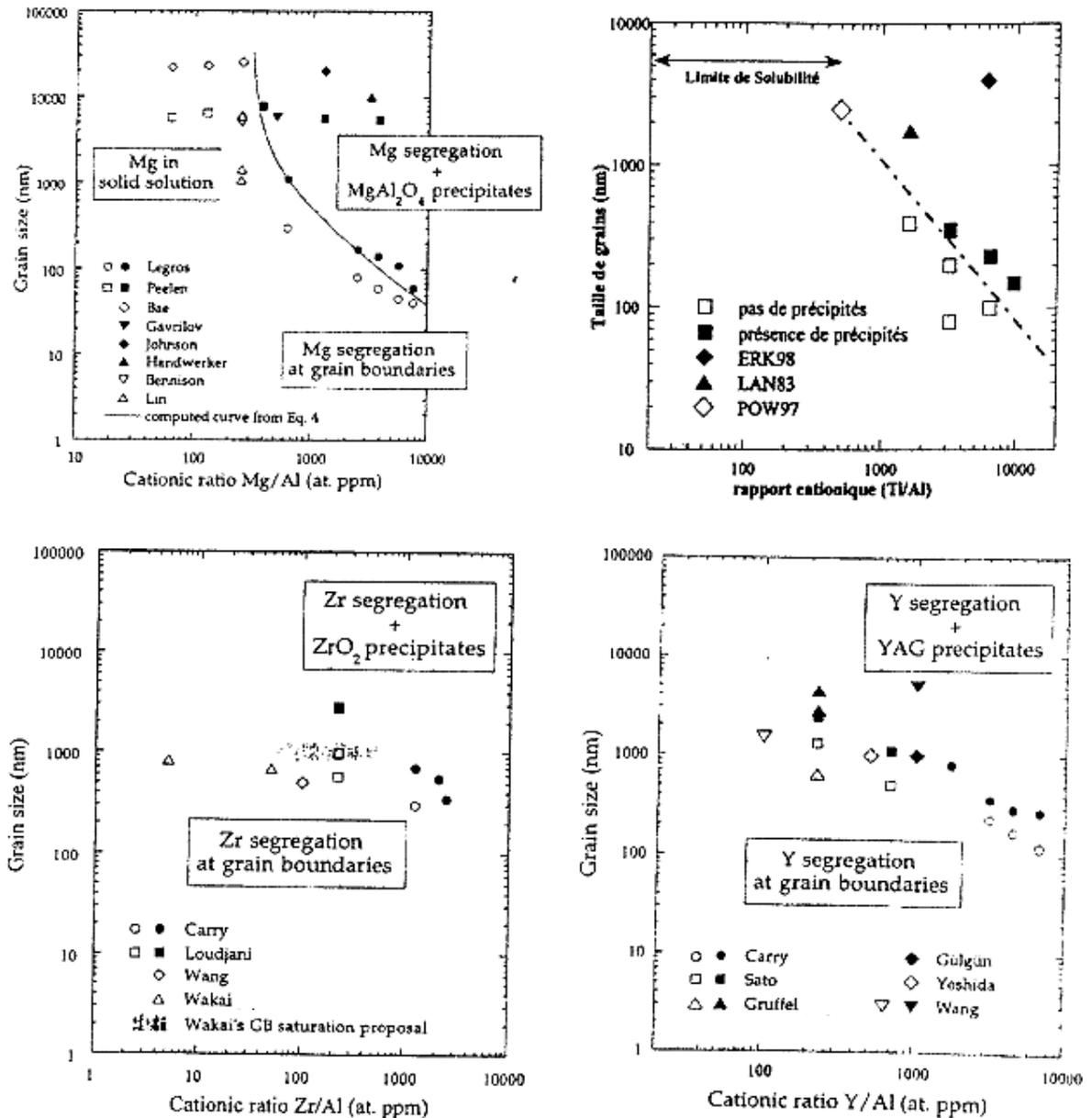


Figure I.5 : Cartes de ségrégation-précipitation, établies selon la littérature, pour des aluminas α dopées Mg, Ti, Zr et Y.²¹⁻²³

Thompson et al.²⁴⁻²⁵ ont pu localiser précisément différents dopants (Mg, Y, La et Ca) grâce à des analyses par SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) (Figure I.6). L'instrument utilisé est équipé d'une source de gallium, accéléré à 40 keV. La résolution est d'environ 50 nm. Ces auteurs ont pu mettre en évidence sur des aluminas dopées à 250 ppm Mg/Al que le magnésium ségrégait aux joints de grains. Sur cette même céramique, ils ont pu observer que le calcium ségrégait également aux joints de grains alors que celui-ci n'était présent dans la poudre de départ que sous forme d'impuretés (< 10 ppm). La ségrégation du lanthane et de l'yttrium apparaît également aux joints de grains (dopage à 1000 ppm La/Al, 500 ppm Y/Al).

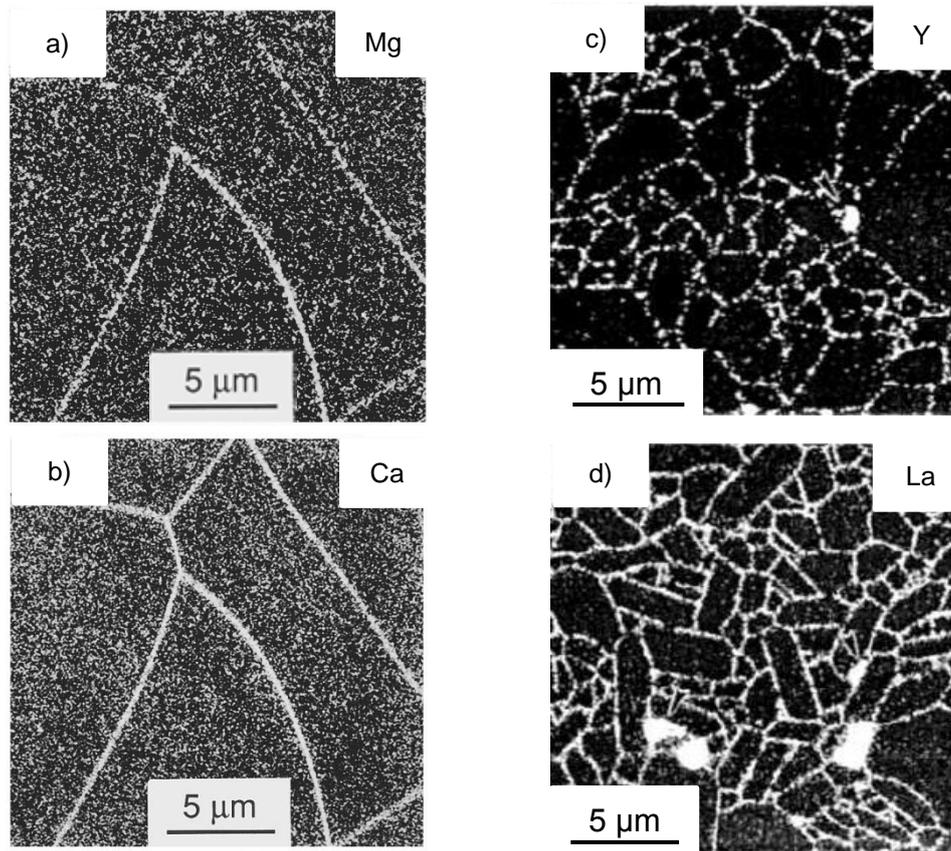


Figure I.6 : Localisation des dopants, par SIMS, a) MgO b) CaO c) Y_2O_3 d) La_2O_3 dans des alumines α frittées sous air.²⁴⁻²⁵

D'autres méthodes sont adaptées pour localiser les dopants. Ainsi Yoshida et al.²⁶⁻²⁷ ont observé la ségrégation aux joints de grains du titane et du lutétium (dopage à 500 ppm Lu/Al et Ti/Al), respectivement par EDX (energy dispersive X-ray spectrometry) (Figure I.7) et par couplage STEM-EDX (scanning transmission electron microscope) (Figure I.8).

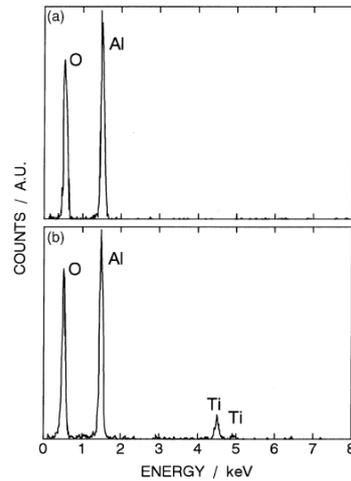


Figure I.7 : Analyse EDX réalisée a) au coeur d'un grain b) sur un joint de grains pour une alumine α dopée 500 ppm Ti/Al.²⁶

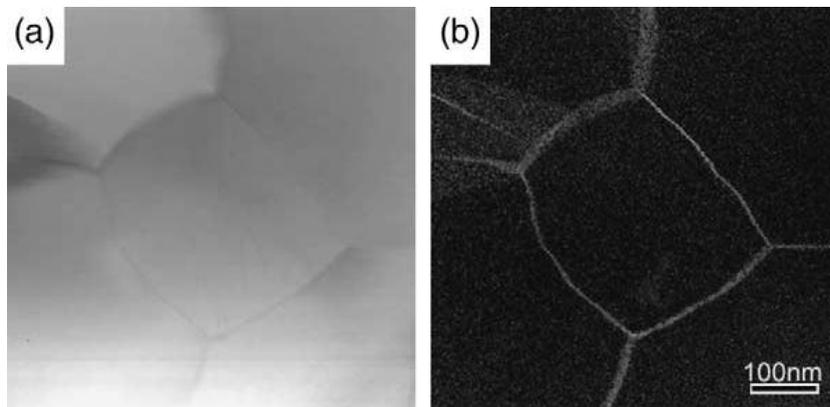


Figure I.8 : a) image STEM et b) image STEM-EDX d'une alumine α dopée 500 ppm Lu/Al.²⁶

I.3.2 Effet des dopants sur la densification et la microstructure

Yoshida et al.^{26,28-29} ont précisé comment certains dopants (MgO, MnO, SrO, LuO_{1,5}, TiO₂, ZrO₂, PtO₂) agissaient sur la diffusion aux joints de grains au cours du frittage. Ils ont pu montrer que la valence et la taille des cations ne permettaient pas de prédire le comportement du dopant. Ainsi le cation Pt⁴⁺ augmente la diffusion aux joints de grains alors que Zr⁴⁺ la diminue alors qu'ils présentent la même valence. Ces auteurs ont trouvé une corrélation entre la diffusion aux joints de grains et la variation de la force ionique de la liaison Al-O lorsqu'un dopant est présent.

Les dopants que nous avons utilisés au cours de cette étude sont MgO, ZrO₂ et La₂O₃. MgO est un dopant très connu, c'est pourquoi nous l'avons utilisé. Les deux autres le sont beaucoup moins mais présentent un degré d'oxydation différent. De plus, la solubilité de La₂O₃ et ZrO₂ est plus faible que celle de MgO (Tableau I.3). Nous précisons ci-après l'effet de ces différents dopants.

I.3.2.1 ZrO₂

Un récapitulatif des travaux réalisés sur l'étude du frittage d'alumines dopées avec ZrO₂ est donné dans le Tableau I.4.

Lorsqu'il est introduit en faible quantité (100 ppm/Al) et qu'aucune seconde phase n'est présente, le zirconium permet de retarder la densification et d'inhiber la croissance de grains.¹⁷ Ainsi, en dopant une alumine à 575 ppm/Al, Wakai et al.³⁰ ont réussi à réduire sa taille de grains de moitié par rapport à une même alumine non dopée. Le zirconium diminue la vitesse de densification de l'alumine en ralentissant la diffusion aux joints de grains et en augmentant l'énergie d'activation du frittage.²⁹⁻³¹

Lorsque la teneur en zirconium est supérieure au taux de saturation des joints de grains (>100 ppm), des clusters nanométriques de ZrO₂ précipitent.³² La cinétique de nucléation-croissance des précipités régule alors le mécanisme de croissance des grains.³³ A plus haute teneur (2-20 %vol), ZrO₂ permet de limiter la croissance des grains, grâce à un phénomène de 'pinning'.³⁴ Des précipités de ZrO₂ situés aux joints de grains empêchent ces derniers de se déplacer.

Teneur en dopant	Température de frittage	Effets	Réf
100 ppm cat	1200-1350 °C	Se substitue aux sites Al lorsque ZrO ₂ est en solution solide aux joints de grains.	17
500 ppm cat	1300-1500 °C	Diminue la diffusion dans les joints de grains.	29
100, 1000 ppm wt	1300-1400 °C	Diminue la vitesse de densification et la croissance de grains et augmente l'énergie d'activation de frittage.	30
100 ppm cat	1200-1350 °C	Diminue la vitesse de diffusion aux joints de grains et augmente l'énergie d'activation de frittage.	31
300 ppm wt	1400-1550 °C	Clusters nanométriques de la phase tétragonale de zircone détectés dans les joints de grains.	32
300 ppm wt	1400-1550 °C	La cinétique de nucléation-croissance des précipités régule le mécanisme de croissance des grains lorsque les précipités commencent à apparaître.	33
2-20 % vol	1600 °C	La croissance de grains est limitée par l'ajout de ZrO ₂ (phénomène de pinning).	34

Tableau I.4 : Récapitulatif des effets de ZrO₂ sur la densification reportés dans la littérature

I.3.2.2 La₂O₃

Un récapitulatif des travaux réalisés sur l'étude du frittage d'alumines dopées avec La₂O₃ est donné dans le Tableau I.5.

Le dopage de l'alumine par La₂O₃ augmente l'énergie d'activation lors du frittage, comme dans le cas de ZrO₂.³¹

A **haute température** (1520 °C), Darkskobler et al.³⁵ ont pu observer une croissance de grains exagérée avec une alumine dopée à plus de 600 ppm La/Al, alors que la même alumine non dopée présentait une microstructure homogène. Des secondes phases composées de lanthane, silicium (impureté présente dans la poudre initiale) et aluminium ont été localisées aux joints de grains et formeraient une phase liquide à plus de 1300 °C. Cette phase liquide provoquerait la croissance exagérée des grains. A plus **basse température** (1350 °C - 1400 °C), les microstructures obtenues par Fang et al.³⁶ et Rani et al.³⁷ sont homogènes avec un dopage à 1000 ppm La/Al. La croissance de grains est inhibée et la vitesse de densification est diminuée.

Teneur en dopant	Température de frittage	Effets	Réf
500 ppm cat	1200 – 1350 °C	Augmentation de l'énergie d'activation de frittage	31
600 – 2400 ppm	1520 °C	Croissance exagérée et anisotrope des grains	35
1000 ppm cat	1350 °C	Diminution de la vitesse de densification et inhibe et la croissance des grains	36
1000 ppm cat	1300 – 1700 °C	Inhibition de la croissance des grains à basse température < 1400 °C	37

Tableau I.5 : Récapitulatif des effets de La₂O₃ sur la densification reportés dans la littérature

I.3.2.3 MgO

Un récapitulatif des travaux réalisés sur l'étude du frittage d'alumines dopées avec MgO est donné dans le Tableau I.6.

Le dopage par MgO permet d'activer les processus de densification en créant des lacunes d'oxygène^{11,38} et des ions aluminium interstitiels en volume ou aux joints de grains.³⁹⁻⁴⁰ MgO permet une augmentation de la vitesse de diffusion aux joints de grains ainsi qu'une augmentation de la vitesse de densification.^{29,39,42,43}

La ségrégation aux joints de grains (en solution solide) de MgO a été identifiée par Monceau et al.⁴¹. Elle permet une diminution de la mobilité des joints de grains.^{39,42,45} Il en résulte une croissance de grains contrôlée.

Ainsi, dans le cas d'alumine contenant des impuretés (CaO, SiO₂ ou FeO), MgO a permis d'éliminer ou de réduire la croissance anormale de grains.^{40,43,44}

Teneur en dopant	Température de frittage	Effets	Ref
500 ppm cat	1300-1500 °C	Augmente la vitesse de diffusion dans les joints de grains	29
200 ppm	1630 °C	Augmente la densification, réduit la taille des pores en augmentant leurs mobilités	11
250 ppm cat	1600 °C	Augmente la vitesse de diffusion aux joints de grains et la vitesse de densification	39
250 ppm cat	1620 °C	Réduit la croissance des grains et permet d'éviter la croissance anormale lors d'un dopage avec FeO	40
550 – 1650 ppm wt	1300 °C	Ségrégation de MgO à la surface des grains d'alumine	41
250 ppm	1600 °C	Augmente la vitesse de diffusion de surface	42
0-500 ppm cat	1900 °C	Augmente la vitesse de densification, réduit la croissance de grains et permet d'éviter la croissance anormale des grains du à CaO	43
600 ppm	1900 °C	Permet d'éviter la croissance anormale des grains induite par l'ajout de SiO ₂ et CaO	44
200 ppm	1600 °C	Retarde la migration des joints de grains	45

Tableau I.6 : Récapitulatif des effets de MgO sur la densification reportés dans la littérature

I.3.2.4 Résumé

La₂O₃ et ZrO₂ ont un comportement similaire ; ils augmentent l'énergie d'activation du frittage et diminuent la vitesse de diffusion aux joints de grains. MgO a un comportement différent puisqu'il augmente la vitesse de diffusion aux joints de grains. Malgré ces différences, les 3 dopants ont permis de contrôler la taille de grains des céramiques frittées.

I.4 Obtention de céramiques transparentes

I.4.1 Caractérisation de la transparence

La transparence peut être mesurée de 3 différentes manières, décrites ainsi :

- La première, la transmission totale ou 'total forward transmission' (TFT) peut être mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre équipé d'une sphère d'intégration (Figure I.9a). Lors de cette mesure, toute la lumière traversant l'échantillon (diffusée ou non) est mesurée. Cet outil est intéressant lorsque la diffusion de la lumière n'est pas importante, comme par exemple dans le cas des lampes à sodium. Cette mesure ne permet pas de faire la distinction entre un objet translucide ou transparent.
- La deuxième mesure que l'on peut réaliser avec le même type d'appareillage est la réflexion totale ou 'total reflexion' (TR) (Figure I.9b). Celle-ci ne permet pas non plus de faire la différence entre un objet translucide ou transparent.
- Enfin on peut mesurer la transmission en ligne réelle ou 'real in-line transmission' (RIT) (Figure I.9c). Un laser de longueur d'onde définie est utilisé et le détecteur est placé à une grande distance (~1 m) de l'échantillon. La lumière diffusée avec un angle supérieur à $0,5^\circ$ n'est pas détectée. Cette mesure permet donc de s'affranchir de la lumière diffusée transmise par l'échantillon et permet de caractériser la transparence avec une grande précision. Il existe aussi des mesures de transmission en ligne (ou linéaire), utilisant un spectrophotomètre classique dont l'ouverture peut aller de 3° à 5° . On mesurera alors une plus grande quantité de lumière diffusée.

Certains auteurs peuvent parler en valeur de transparence absolue ou relative. La valeur absolue que l'on peut atteindre est de 86 % (nous précisons pourquoi dans la prochaine partie), et elle correspondra donc à 100 % lorsque l'on parlera en valeur relative.

La RIT permet une excellente caractérisation de la transparence. C'est cette mesure (en valeur absolue) que nous avons choisi d'utiliser dans la suite de ce manuscrit.

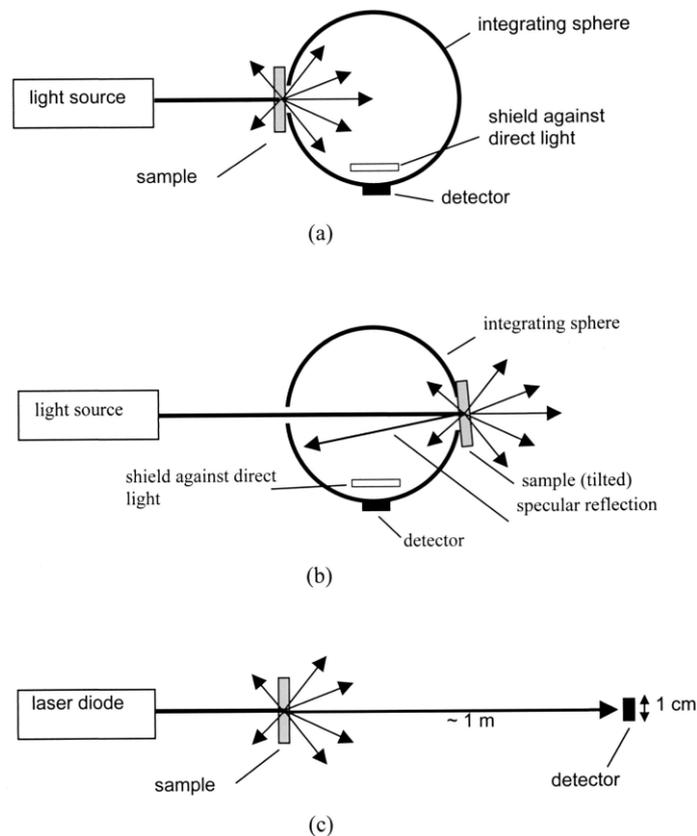


Figure I.9 : Configuration de mesure pour (a) la transmission totale (total forward transmission : TFT), (b) la réflexion totale (total reflection : TR), et (c) la transmission ligne réelle (real-in line transmission : RIT) de la lumière.⁴⁶

I.4.2 Modèles de transparence

La transparence peut être décrite par l'équation (1) :

$$\text{RIT} = (1 - R_s) \exp(-\gamma_{\text{tot}} d) \quad (1)$$

où :

- R_s = réflexion des surfaces
- d = épaisseur de l'échantillon
- γ_{tot} = coefficient total de diffusion

Le coefficient total de diffusion peut être décomposé en deux termes selon l'équation (2) :

$$\gamma_{\text{tot}} = \gamma_{\text{jd}} + \gamma_{\text{pore}} \quad (2)$$

où :

- γ_{jd} = coefficient de diffusion dû aux joints de grains
- γ_{pore} = coefficient de diffusion dû à la porosité

Dans une céramique biréfringente comme l'alumine, les plus importantes sources de diffusion de la lumière sont les surfaces, les pores et les joints de grains (Figure I.10). Une contribution liée à des secondes phases est également possible, mais celle-ci est en général négligée lorsque l'on utilise de l'alumine ultra-pure. En effet les joints de grains

sont en général bien cristallisés.²⁶ Si la surface de l'échantillon est suffisamment polie (poli miroir), alors la diffusion de surface est négligeable et seule la réflexion des surfaces doit être prise en compte. Celle-ci s'élève à ~14 % et il sera donc impossible d'obtenir une céramique avec une transparence supérieure à 86 %.

Dans un milieu biréfringent, l'indice de réfraction dépend de la direction de polarisation du rayon. Il existe une direction privilégiée pour laquelle l'indice est indépendant de la direction de polarisation. Une telle direction est appelée axe optique. Les milieux uniaxes tels que l'alumine possèdent deux indices de réfraction principaux : on les appelle indices ordinaire et extraordinaire ; leur différence est noté Δn . Ainsi l'indice de réfraction de la raie ordinaire de l'alumine est de 1,768 et celui de la raie extraordinaire est de 1,760. Ces indices de réfraction évoluent avec la température et la longueur d'onde, mais la différence est très faible.⁴⁷ Δn est ainsi défini comme étant égal à 0,008, la valeur maximale qu'il pourra atteindre.

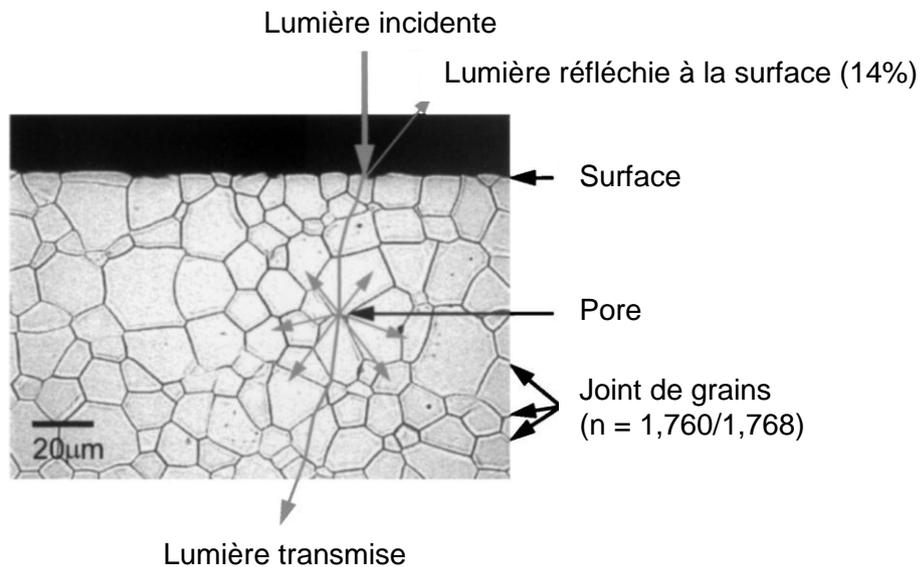


Figure I.10 : Les différents mécanismes de diffusion de la lumière dans une alumine polycristalline.⁴⁶

I.4.2.1 Diffusion aux joints de grains

Apetz et al.⁴⁶ ont défini le coefficient de diffusion aux joints de grains (γ_{jd}) selon les équations (3) et (4) en se basant sur un modèle reposant sur la théorie de Raleigh-Gans-Debye :

$$\gamma_{jd,Apetz} = 3 \frac{\pi^2 r}{\lambda_0^2} \overline{\Delta n}^2 \quad (3)$$

$$\text{Avec : } \overline{\Delta n} = \frac{2}{3} \Delta n \quad (4)$$

où :

- $\overline{\Delta n}$ = différence moyenne d'indice de réfraction dans une céramique non orientée préférentiellement
- r = rayon moyen des grains
- λ_0 = longueur d'onde

Pecharroman et al.⁴⁸ expriment le coefficient γ_{jd} selon les équations 5 et 6, en introduisant une variable supplémentaire : la texturation, (qui représente l'orientation des grains dans la céramique).

$$\gamma_{jd, \text{Pecharroman}} = \langle a_g \rangle \frac{6\pi^2}{\lambda^2} \Delta n^2 a(\xi) \quad (5)$$

où :

- $a(\xi)$ = fonction de texturation dépendant de l'angle de texture préférentiel ξ
- d = épaisseur de l'échantillon
- λ = longueur d'onde
- $\langle a_g \rangle$ = rayon moyen des grains défini par :

$$\langle a_g \rangle = \sum_i a_{g,i} f_i = \frac{\sum_i a_{g,i}^4}{\sum_i a_{g,i}^3} \quad (6)$$

Où :

- $a_{g,i}$ = rayon des grains pour la classe i de la distribution
- f_i = fraction de grains de rayon $a_{g,i}$
- \sum_i = somme sur toute la population de la distribution de grains

Petit et al.⁴⁹ ont utilisé ces deux modèles pour tracer des courbes représentant la transparence (à une longueur d'onde de 640 nm) en fonction de la taille des grains d'une alumine d'épaisseur fixée à 1 mm, dans le cas où celle-ci est complètement dense et non texturée (Figure I.11). Les deux modèles conduisent à des valeurs de transparence similaires pour les faibles tailles de grains. Lorsque celles-ci augmentent, les valeurs de transparence déduites des 2 modèles s'écartent. Ces deux courbes permettent d'apprécier l'impact de la taille de grains sur la transparence d'une alumine. En effet, lorsque la taille de grains tend vers 0, la valeur de RIT relative que l'on peut obtenir est de 100 % (soit 86 % en valeur absolue) et lorsque la taille de grains atteint 500 nm, la valeur de RIT diminue jusqu'à 50-60 % suivant le modèle utilisé. Dans l'objectif d'obtenir une alumine à plus de 50 % de transparence, la taille de grains devra être inférieure à 500 nm.

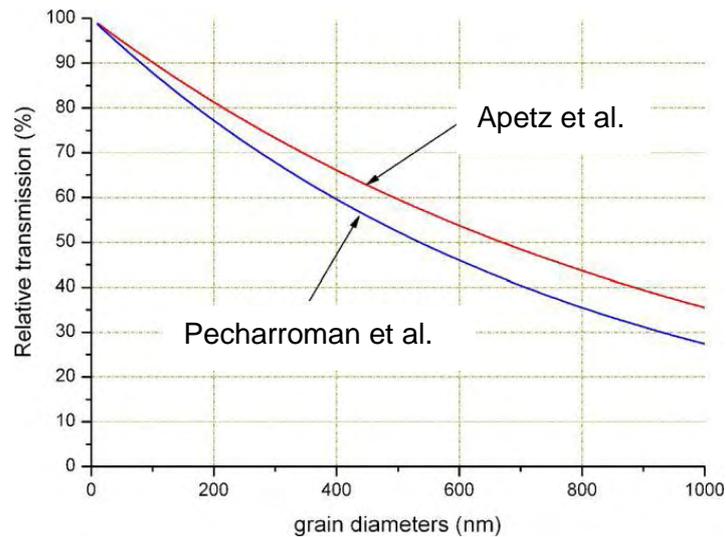


Figure I.11 : Transmission en ligne à 640 nm en fonction de la taille de grains d'une alumine de 1 mm d'épaisseur. Suivant les modèles d'Apetz et al.⁴⁶ et Pecharroman et al.⁴⁹

I.4.2.2 Diffusion due à la porosité

La diffusion due à la porosité est plus importante que celle due aux joints de grains. En effet la différence d'indice de réfraction due à la biréfringence ($\Delta n = 0,008$) est plus faible que celle entre l'indice de réfraction des pores (1) et celui de l'alumine (1,76), soit 0,76.

Apetz et al.⁴⁶ ont exprimé la diffusion due à la porosité par la relation (7) :

$$\gamma_{\text{pore,Apetz}} = \frac{p}{\frac{4}{3}\pi r_p^3} C_{\text{sca,p}} \quad (7)$$

où :

- p = porosité totale dans la céramique
- r_p = rayon moyen de la porosité
- $C_{\text{sca,p}}$ = diffusion d'une coupe transversale d'un pore sphérique

Bonnefont et al.⁵⁰ ont déterminé numériquement $C_{\text{sca,p}}$ en utilisant la théorie de Mie⁵¹ sur la diffusion. Ils ont pu déterminer la diffusion entre deux pores pour deux longueurs d'onde différentes, 550 et 2000 nm, en fonction de la taille de pore (Figure I.12). Ces courbes ne prennent en considération que la diffusion due à la porosité et non celle due aux joints de grains. Elles sont donc applicables à des céramiques de structure cubique ou hexagonale (en considérant que ces dernières ont une taille de grains proche de 0 nm).

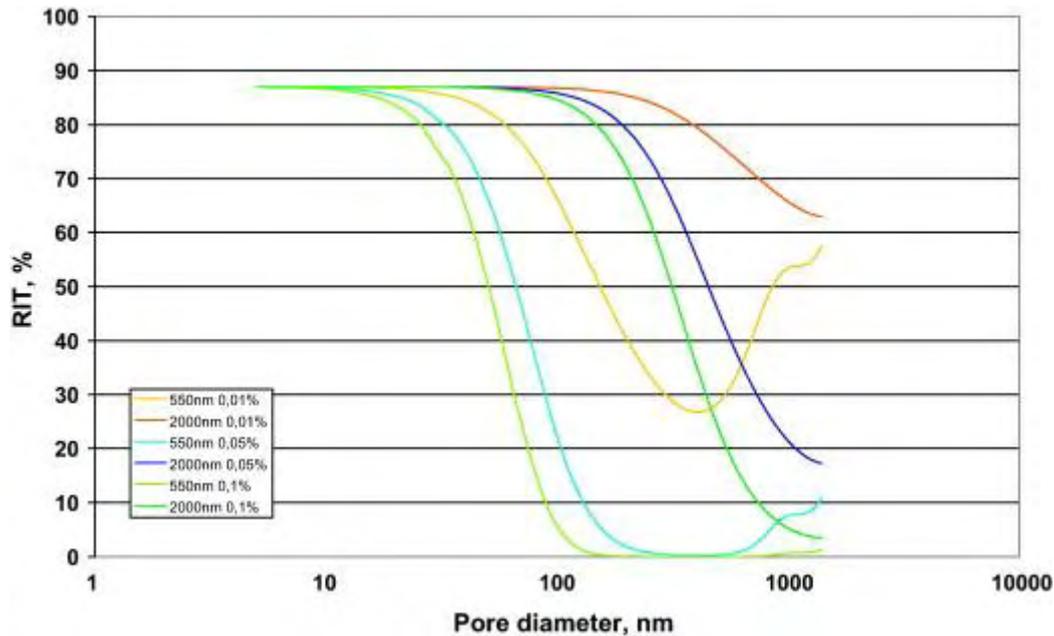


Figure I.12 : Effet de la taille des pores sur la transparence pour une longueur d'onde de 550 et 2000 nm, avec un taux de porosité de 0,01 % ; 0,05 % et 0,1 % (épaisseur de la céramique = 1,8 mm).⁵⁰

Lorsque la taille de pore est très faible (inférieure à 10 nm), la transparence ne varie pas quels que soient le taux de porosité (0,01 % ; 0,05 % et 0,1 %) et/ou la longueur d'onde de la lumière. En revanche, pour de plus faibles valeurs de longueurs d'onde, la diminution de la RIT apparait lorsque les pores sont de plus petites tailles. Cette diminution est visible pour des tailles de pores de 40-50 nm et de 300 nm pour les longueurs d'ondes respectives de 550 nm et 2000 nm. La transparence est minimum lorsque la taille de pore atteint la longueur d'onde de la lumière transmise.

D'autres auteurs ont modélisé la diffusion due à la porosité. Ainsi, en utilisant la dérivation de Shuster⁵² de la formule de Rayleigh, Petit et al.⁴⁹ expriment le coefficient de diffusion dû aux pores par l'équation (8) :

$$\gamma_{\text{pore,Petit}} = \frac{32\pi^3}{3} \frac{NV^2\mu^2n^4}{\lambda^4} \quad (8)$$

où :

- N = concentration en pores
- V = volume des pores
- n = valeur moyenne de l'indice de réfraction
- λ = longueur d'onde de la lumière

La Figure I.13, obtenue en compilant les équations (1) et (8) et en considérant γ_{jd} nul, permet de visualiser la transparence relative à $\lambda = 640$ nm d'une céramique de 1 mm d'épaisseur en fonction du diamètre moyen de sa porosité et de sa densité relative. Comme vu précédemment, en dessous d'un diamètre de pore de 10-15 nm, le taux de

porosité (0 % à 3 %) n'a qu'un impact très faible sur la transparence. On peut donc obtenir une céramique totalement transparente avec une densité relative de 97 %. Avec ce même taux de porosité, si la taille moyenne de pore augmente de 15 nm, la céramique perd toute sa transparence.

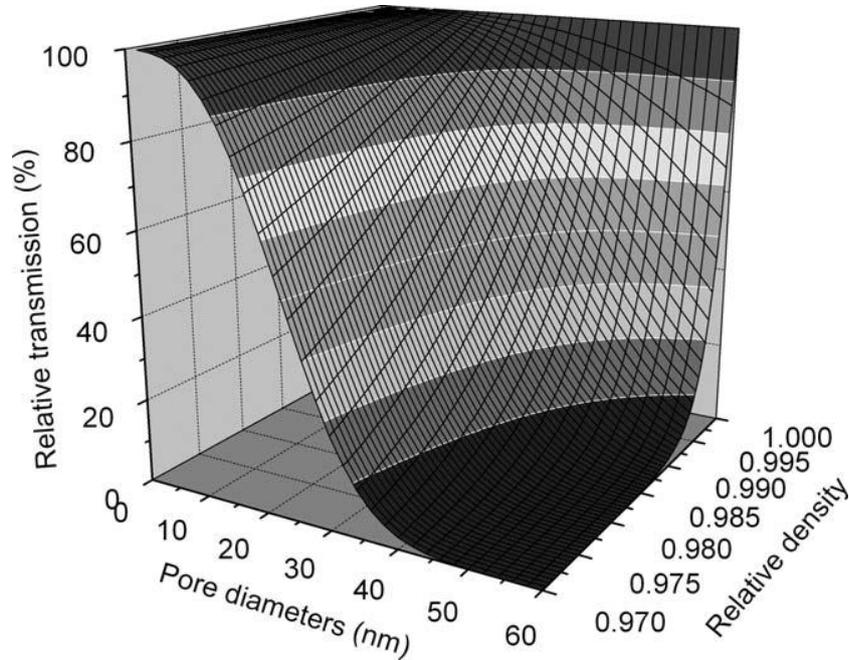


Figure I.13 : Transparence relative à 640 nm en fonction du diamètre des pores et de la densité relative pour un échantillon de 1 mm d'épaisseur.⁴⁹

Récemment, Stuers et al.⁵³ ont comparé leurs résultats de transmission en ligne obtenus expérimentalement avec le modèle proposé par Apetz et al. (Eq. (3) et (7)). Les céramiques avaient un taux de porosité très différent les unes des autres afin de vérifier la validité de ce modèle. Les résultats expérimentaux ne corrélaient pas avec le modèle (Figure I.14a), et ils proposent une nouvelle équation pour compléter le modèle de Pecharroman et al. (Eq. 5) :

$$\gamma_{\text{pore,Pecharroman}} = 32 \frac{f \pi^4 \langle a_p^3 \rangle}{\lambda_0^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \quad (9)$$

où :

- n = indice moyen de réfraction
- f = fraction du volume de pore
- $\langle a_p \rangle$ = rayon moyen des pores défini par :

$$\langle a_p^3 \rangle = \frac{\sum_i a_{p,i}^6}{\sum_i a_{p,i}^3} \quad (10)$$

où :

- $a_{p,i}$ = rayon des pores pour la classe i de la distribution
- \sum_i = somme sur toute la population de la distribution de grains

En analysant les Figure I.14a et b, on peut constater que la transparence pour une alumine ayant une porosité de 0,048 vol% est mieux estimée par le nouveau modèle de Pecharroman et al. (Figure I.14b). Le modèle d'Apetz et al. était déjà précis lorsque le taux de porosité était de 0,036 vol% et elle le reste avec le nouveau modèle. Par contre, pour une céramique plus poreuse (0,191 vol%), l'estimation du modèle d'Apetz est meilleure. On constate donc une amélioration du modèle pour les faibles porosités, mais une dégradation pour les fortes porosités.

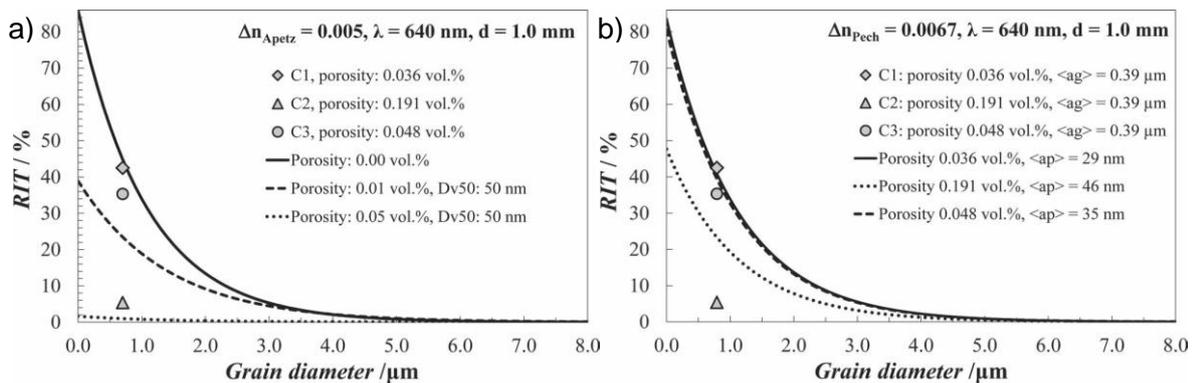


Figure I.14 : RIT en fonction de la taille de grains et du taux de porosité, calculée en utilisant a) le modèle d'Apetz et b) le dernier modèle de Pecharroman. C1, C2, C3 étant 3 alumines à des taux de porosité différents.⁵³

I.4.2.3 Conclusion

Les différents modèles décrivant la diffusion de la lumière due aux joints de grains et due à la porosité ont permis d'obtenir des informations quant à l'obtention de céramiques transparentes :

- La taille et le taux de pores doivent être contrôlés afin d'obtenir une céramique transparente, qu'elle soit cubique ou hexagonale. Des pores de taille élevée (>100 nm) même en petite quantité peuvent avoir un effet néfaste.
- Pour les céramiques biréfringentes, la taille de grains doit être maîtrisée. Pour obtenir une céramique de plus de 50 % de transparence, la taille de grains ne devra pas excéder 500 nm.
- L'orientation des grains ne sera pas étudiée dans ce travail. Soulignons toutefois que la diminution de l'angle de texturation permet d'augmenter la transparence. Ce principe a été utilisé par Mao et al.⁵⁴. Leurs travaux sont exposés dans le paragraphe suivant.

I.4.3 Obtention de céramiques transparentes

Les céramiques transparentes les plus connues sont le spinelle $MgAl_2O_4$ et l'alumine. La première présente une structure cristalline cubique. L'alumine quant à elle cristallise dans la phase α , rhomboédrique, à des températures supérieures à 1000 °C.

Des spinelles transparents, à taille de grains contrôlée (0,25 à 100 μm), ont été obtenus par HP (Hot Pressing)⁵⁵⁻⁵⁶, HIP (Hot Isostatic Pressing)^{2,57-61} ou SPS (Spark Plasma Sintering).⁶²⁻⁶⁹ Ces différents travaux sont répertoriés dans le Tableau I.7. La transparence maximale a été obtenue par Krell et al.^{2,57}, 84 % à $\lambda=640$ nm, en utilisant la technique HIP. Par HP, la plus haute transmission en ligne a été obtenue par Gilde et al.⁵⁶, 40 % à $\lambda=500$ nm. Par SPS, Bonnefont et al.⁶⁹ ont réussi à atteindre 74 % à $\lambda=550$ nm.

Référence	Technique expérimentale	Additif (wt%)	Température de frittage (°C)	Taille de grains (μm)	Transmission en ligne		
					RIT (%)	Epaisseur (mm)	Longueur d'onde (nm)
55	HP		1400	1-2	50	1,2	550
56	HP	0,75 LiF	1650	100	40	6	500
60	HIP		1700	17	75	2	550
61	HIP		1580	3,5	80	1,7	550
61	HIP		1520	2,5	72	1,7	550
59	HIP	0,15 B ₂ O ₃	1300	1-2	81	1	550
58	HIP		1320	0,45	75	2	550
2,57	HIP		1260	0,3	84	3,9	640
62	SPS	1 LiF	1600	20	65	2,7	550
65	SPS	1 LiF	1600	10	68	2,1	550
67	SPS		1300	0,65	51	1,8	550
66	SPS		1400	0,53	46	1,2	550
63-64	SPS		1300	0,45	47	1,8	550
67	SPS		1300	0,45	55	1,8	550
69	SPS		1300	0,25	74	1,8	550

Tableau I.7 : Transmission en ligne et taille de grains de spinelles après frittages HP, HIP et SPS

Deux types d'alumines polycristallines peuvent être définis, les alumines translucides et les transparentes (Figure I.15). Les alumines translucides, en raison de tailles de grains élevées, diffusent grandement la lumière et la transmission en ligne est faible (Figure

I.16). Les alumines transparentes, quant à elles, diffusent très peu la lumière et présentent une grande transmission en ligne.

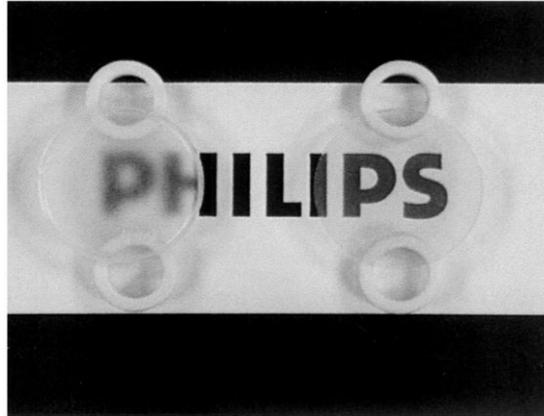


Figure I.15 : Alumine polycristalline translucide (à gauche) et transparente (à droite). Tailles moyennes de grains respectives : $20\ \mu\text{m}$ et $0.5\ \mu\text{m}$.⁴⁶

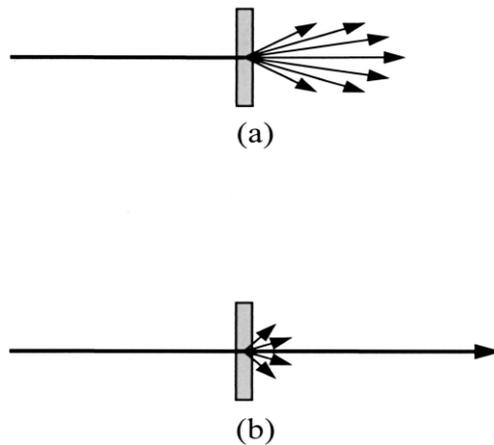


Figure I.16 : Transmission de la lumière pour une alumine (a) à larges grains (translucide) avec une grande diffusion et une faible transmission en ligne et (b) pour une alumine à faible taille de grains (transparente) avec une faible diffusion et une grande transmission en ligne.⁴⁶

Les alumines translucides présentent une température de fusion élevée et une excellente résistance chimique à la corrosion à haute température. Ces caractéristiques en font un matériau de choix pour les tubes de lampe. Ces alumines sont caractérisées par leurs tailles de grains élevées ($> 10\ \mu\text{m}$). Elles sont généralement frittées sous vide ou hydrogène pur à haute température (jusqu'à 1900°C) pendant plusieurs heures.⁷⁰⁻⁷¹ L'utilisation de dopants tels que MgO , La_2O_3 ⁷² ou MnO ⁷³ permet d'améliorer la transmission totale des échantillons en limitant les tailles de grains et de porosité. Cheng et al.⁷⁴⁻⁷⁵ ont fritté par micro-ondes des alumines translucides. Cette méthode de frittage leur a permis de densifier leurs échantillons à plus basse température ($\sim 1700^\circ\text{C}$) et

pendant des temps plus courts. Les tailles de grains des céramiques sont de l'ordre de 15 à 50 μm . Ces céramiques translucides à gros grains présentent une transmission en ligne moins élevée et des propriétés mécaniques plus faibles que celles à plus petits grains.

Les températures de frittage très élevées nécessaires pour obtenir des céramiques translucides par rapport à celles utilisées pour l'obtention d'alumines transparentes ne nous permettent pas de tirer de conclusions sur l'effet des dopants. En effet à 1300 °C ou 1700 °C, un dopant peut avoir une influence totalement différente, en passant par exemple d'une phase solide à une phase liquide. Louet et al.⁷⁶ ont ainsi montré l'apparition d'une phase liquide à partir de 1600 °C, dans des alumines dopées SiO_2 . Cette phase liquide entraîne une augmentation de la vitesse de densification, mais aussi une croissance anormale des grains.

1.5 Les alumines transparentes

Différentes équipes ont réalisé des travaux sur l'obtention d'alumines transparentes. Deux méthodes de densification se distinguent, le frittage flash par SPS et le frittage conventionnel suivi d'un frittage HIP. Avec ces deux méthodes, des propriétés optiques intéressantes ont pu être obtenues. Utiliser ces deux techniques de frittage n'est pas une assurance quant à l'obtention de céramiques transparentes. En effet celles-ci doivent être parfaitement maîtrisées et plusieurs paramètres doivent être optimisés avant et pendant le frittage. Nous décrivons ci-après les points clés qui permettent d'optimiser les propriétés de transparence.

Dans tous les travaux répertoriés pour obtenir des céramiques transparentes, les poudres d'alumines utilisées sont ultra-pures. Ceci permet d'éviter la formation de seconde phase ou la croissance anormale des grains que peuvent provoquer certains dopants, par exemple SiO_2 , à haute température (1600 °C).⁷⁶

Nous montrerons donc, dans un premier temps, comment les caractéristiques de la poudre et sa mise en forme avant frittage ont une grande influence sur son comportement au frittage. Des dopants peuvent aussi être utilisés pour inhiber la croissance des grains. Enfin des travaux particuliers sur le frittage SPS seront exposés.

1.5.1 Choix de la poudre

Le choix de la poudre est crucial. Krell et al.⁷⁷ ont réalisé une étude sur la frittabilité de deux poudres de tailles de grains différentes, respectivement inférieure à 100 nm et voisine de 200 nm. Après frittage conventionnel, suivi d'un frittage par HIP, ils ont observé un grossissement fort différent qui dépend de la taille initiale des grains. Ainsi, la poudre

la plus fine présente un grossissement d'un facteur 10 alors que les grains de la deuxième poudre ont vu leur taille multipliée par 2. Ainsi une microstructure plus fine a pu être obtenue en utilisant une poudre initiale de taille de grains plus grande. On notera cependant dans le cas présent que les conditions de frittage sont identiques pour les 2 poudres. Or, nous savons que le frittage doit être optimisé pour chaque poudre.

L'état d'agglomération de la poudre avant frittage a été étudié par Jin et al.⁷⁸ Dans un premier temps, une poudre HFF5 agglomérée (Shangai Wusong Chemicals Co.), dont la taille de grains est centrée autour de 360 nm, a été utilisée. De larges agglomérats sont observés, de tailles comprises entre 1000 nm et 1500 nm (Figure I.17a et c). En traitant cette poudre par de l'acide fluorhydrique, les auteurs ont réussi à dissocier les agglomérats et à individualiser les particules (Figure I.17b et d). Cette poudre traitée a été frittée par SPS à 1300 °C et une valeur de RIT maximale de 37 % ($\lambda=640$ nm ; épaisseur de l'échantillon de 0,88 mm) a été obtenue. Aucune valeur de RIT n'est donnée pour la poudre non traitée qui présente une taille de grains deux fois supérieure à celle traitée (~4 μm contre ~2 μm).

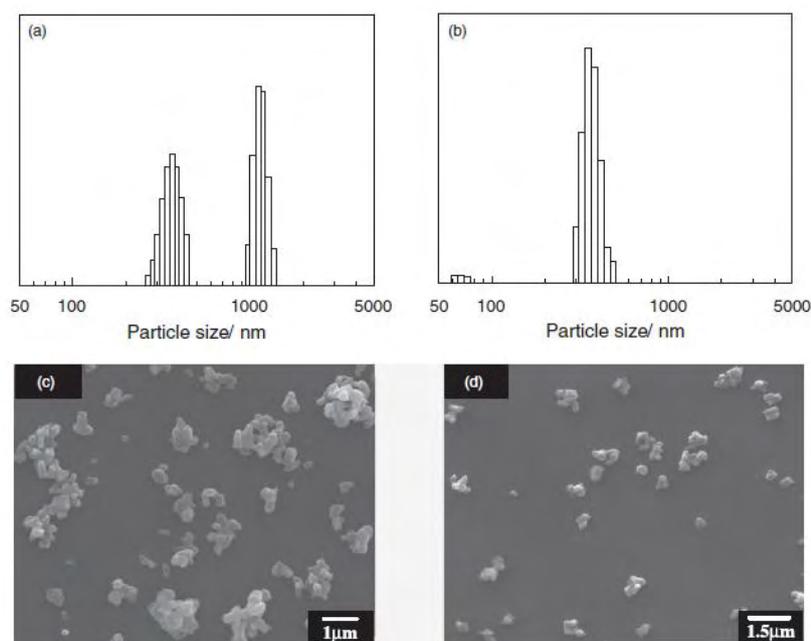


Figure I.17 : Distribution de la taille de particules et observation par microscopie électronique de la poudre HFF5 (a, c) non traitée et (b, d) traitée par l'acide fluorhydrique.⁷⁸

La taille de la poudre, ainsi que l'absence d'agglomérats, sont un des premiers paramètres à contrôler pour atteindre des propriétés optiques optimisées.

I.5.2 Mise en forme des crus

L'impact de la mise en forme des crus avant frittage sur la porosité et la transparence des alumines frittées a été mis en évidence par différentes équipes.

Krell et al.⁷⁹ ont consacré un de leurs premiers travaux à la réalisation de crus optimisés pour le frittage. Une poudre (Taimei TM-DAR) de taille de grains comprise entre 150 et 200 nm, a été mise en suspension afin d'obtenir une teneur de 70-74 % en masse d' Al_2O_3 . Puis, 0,03 % en masse de MgO a été ajouté. Cette suspension a servi à réaliser des crus de différentes manières. Des mesures de porosité par pénétration de mercure des crus (chauffés à 800°C) montrent que pour les 3 mises en forme suivantes ; compression uniaxiale, CIP (cold isostatic pressing) et gel-casting, une taille de pore semblable, proche de 50 nm, est obtenue. Cependant, les granules pressés uniaxialement présentent des pores résiduels de taille importante (75-200 nm), qui ne sont pas présents dans les autres crus. Les densités des crus pressés à sec (uniaxialement ou CIP) évoluent de manière identique avec la température alors qu'il est possible d'obtenir une céramique à 98 % de densité par gel casting à une température plus faible (de 145 °C).

Le coulage permet de réduire la taille des pores des crus chauffés à 800 °C ou à 1150 °C, par rapport aux autres mises en forme (Figure I.18). Cette plus fine taille de pores permet de réduire les températures de densification (Figure I.19). Les auteurs⁷⁹ ont ainsi pu réaliser des céramiques denses à plus de 99,9 % avec une taille de grains de 440 nm en utilisant le coulage alors qu'avec le gel-casting, une taille de grains de 530 nm est obtenue. La densification a été réalisée par frittage conventionnel (1200 °C et 1240 °C pour respectivement le cru coulé et celui obtenu par gel-casting) suivi d'un frittage HIP (1170 °C et 1200 °C respectivement pour les mêmes crus).

La mise en forme par coulage permet donc une amélioration du cru et un frittage à plus basse température.

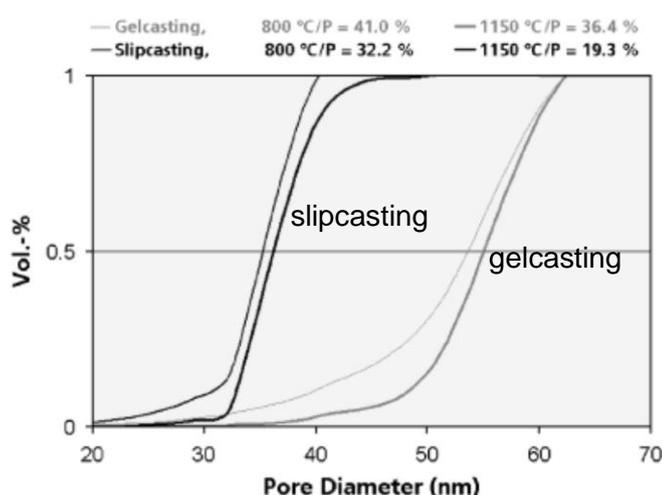


Figure I.18 : Distribution des pores pour un cru réalisé par coulage ou par gel-casting de la poudre TM-DAR à 800 °C et 1150 °C.⁷⁹

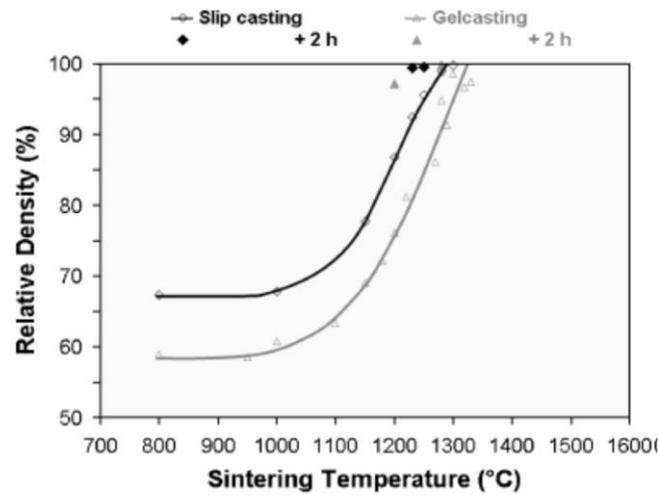


Figure I.19 : Densité en fonction de la température de frittage pour des crus coulés ou réalisés par gel-casting.⁷⁹

Une étude similaire a été réalisée par Aman et al.⁸⁰ en utilisant une poudre Baikowski (BMA15) de taille voisine de 170 nm. Différents crus ont été réalisés puis ont été frittés par SPS (Tableau I.8) :

Désignation du cru	Traitement de la poudre avant formation du cru	Mise en forme du cru	Traitement après mise en forme
A	Aucun	Aucune	Aucun
B	Dispersion dans une solution aqueuse de pH = 3, teneur en solide de 23 wt%	Coulage dans un moule poreux	Aucun
C	Dispersion dans une solution aqueuse de pH = 10, teneur en solide de 37 wt%	Coulage dans un moule poreux	Aucun
D	Dispersion dans une solution aqueuse de pH = 10, teneur en solide de 47 wt%	Coulage dans un moule non-poreux	Aucun
C'	Dispersion dans une solution aqueuse de pH = 10, teneur en solide de 37 wt%	Coulage dans un moule poreux	Calcination à 750 °C pendant 1 h
D'	Dispersion dans une solution aqueuse de pH = 10, teneur en solide de 47 wt%	Coulage dans un moule non-poreux	Calcination à 750 °C pendant 1 h

Tableau I.8 : Méthode de réalisation des crus par Aman et al.⁸⁰

Les mesures de porosimétrie à mercure sur les différents crus montrent une grande dispersion de la taille des pores (Figure I.20). Ainsi la poudre n'ayant pas été traitée avant frittage (A) a une taille de pore supérieure aux autres crus. Les crus (B) et (C) présentent les plus faibles tailles de pores. Après frittage à 1300 °C pendant 60 min (montée en température de 8 °C/min) sous une charge de 80 MPa, les céramiques présentent des tailles de grains de 4,73 µm ; 3,78 µm ; 0,95 µm et 0,88 µm pour les crus respectifs (A) ;

(B) ; (C') et (D'). La mise en forme des crus a permis de réduire considérablement la taille de grains pour les échantillons (C') et (D'), alors que pour (B) la diminution est beaucoup moins marquée. La transparence de ces échantillons n'est pas exceptionnelle, (Figure I.21), ce qui est normal étant donné que la taille de grains est supérieure à la longueur d'onde. Mais cette étude a mis en évidence l'importance de la taille de grains sur les propriétés optiques des céramiques. On peut remarquer que (C') a une transmission en ligne plus élevée que (D') pour une taille de grains très proche, (D') a sans doute une porosité plus élevée.

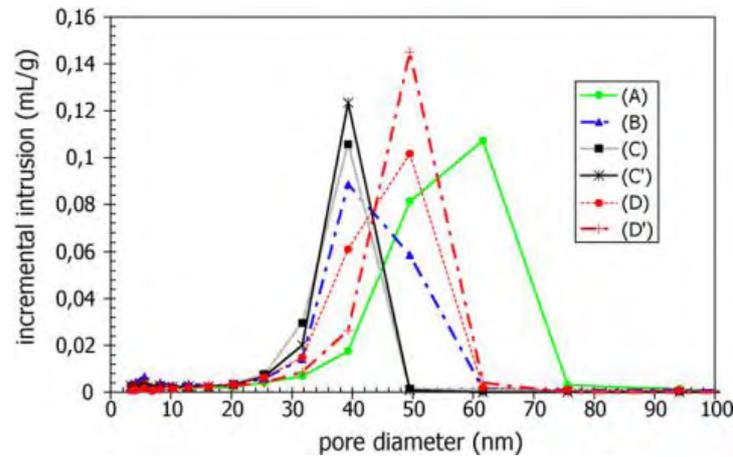


Figure I.20 : Distribution de la taille des pores dans les différents crus obtenus à partir de la poudre BMA15.⁸⁰

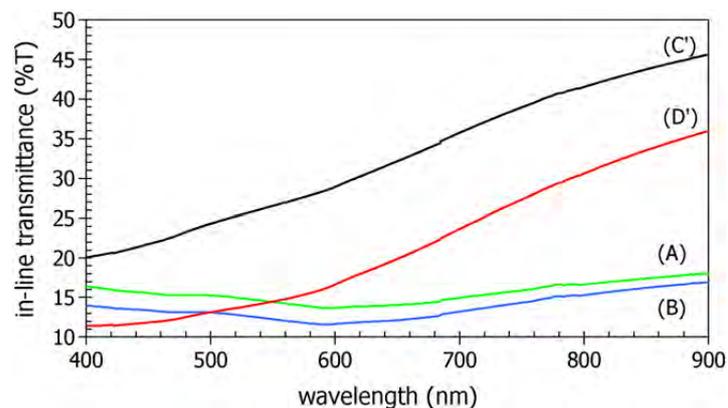


Figure I.21 : Transmission en ligne en fonction de la longueur d'onde des céramiques frittées par SPS.⁸⁰

Lallemant et al.⁸¹ ont confirmé récemment que la mise en forme des crus est une étape cruciale pour obtenir une alumine transparente. Quatre mises en forme de crus sont comparées. La source d'alumine est la suspension aqueuse Baikowski (BA15psh), dont la taille de particules est de 150 nm.

Le cru sans mise en forme optimisée présente les tailles de pores les plus élevées. La taille de pores des autres crus (réalisés par coulage, filter pressing et cold isostatic pressing) est plus faible. Les auteurs ont mis en évidence qu'une suspension coulée ayant une forte viscosité entraînait un gradient de porosité et une taille de pores plus élevée.

Ces différents crus ont été frittés par SPS avec un cycle optimisé pour chaque échantillon. La transparence optimale de 53 % a été obtenue pour l'échantillon mis en forme par coulage, qui présente la plus faible taille de grains (0,43 μm).

Enfin, Mao et al.⁵⁴ ont étudié l'influence de l'orientation des particules d'alumine avant frittage, en appliquant un champ magnétique. La poudre ayant une taille de grains de 0,52 μm est mise en suspension et dopée avec 300 ppm de MgO. La suspension est ensuite coulée dans un moule d'alumine poreuse sous un champ magnétique de 12 T. Elle est ensuite comparée à un cru n'ayant pas été soumis à ce champ mais coulé dans les mêmes conditions. L'orientation des particules améliore sensiblement la transparence de l'échantillon fritté (frittage naturel à 1850 °C pendant 3 h sous H₂). La céramique atteint ainsi une valeur de transmission en ligne de 55 % pour une taille de grains de 30-40 μm .

Ces différentes études permettent d'évaluer l'importance de la mise en forme des alumines avant frittage. Une mise en forme optimisée permettra de réduire la taille de pores dans le cru et permettra de réduire la température de frittage. Il en résultera une céramique avec une taille de grains contrôlée et donc une transparence potentiellement plus élevée.

I.5.3 Utilisation des dopants

Afin de limiter la croissance de grains, différents dopants peuvent être utilisés, comme par exemple MgO et TiO₂. Bernard-Granger et al.⁸² ont dopé avec ces dopants (teneur de 150 ppm cationique) une poudre d'alumine α TM-DAR (100-150 nm). Cette poudre a été mise en suspension et coulée dans un moule poreux. Les crus ont ensuite été densifiés par frittage naturel sous air à 1250 °C, avec des temps de palier différents pour obtenir des céramiques présentant des densités variables. Les pastilles frittées contenant MgO ont une densité plus élevée pour une même taille de grains que les céramiques non dopées. Avec TiO₂ cette même amélioration est observée, mais elle est moins marquée. Les alumines ayant une densité relative supérieure à 92 % ont subi un traitement par HIP à 1200 °C sous une charge de 200 MPa pendant 15 h afin d'augmenter la densité et d'homogénéiser la taille de grains. A l'issue de ce traitement thermique, les céramiques ont une taille de grain identique, proche de 0,55 μm . La transmission en ligne dans le visible a été améliorée par l'utilisation des deux dopants. En revanche dans l'infrarouge,

les propriétés optiques ont diminué avec l'utilisation de TiO_2 et augmenté en utilisant MgO . Les auteurs suspectent une absorption intrinsèque de TiO_2 dans les longueurs d'onde de 1-3 μm .

Suarez et al.⁸³ ont réalisé un dopage original en utilisant de l'éthoxyde d'aluminium ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{AlO}_3$). Une poudre d'alumine α TM-DAR (100-150 nm) a été mise en suspension dans de l'éthanol afin d'y ajouter le dopant (qui lui aussi a été précédemment dissous dans de l'éthanol), puis séchée à l'air à 120 °C. La poudre a été frittée par SPS à différentes températures ($1100 \leq T \leq 1400$ °C) sous une charge de 80 MPa. Le dopant a permis de réduire la taille de grains quelle que soit la température de frittage. Les auteurs ont montré que la présence de ce dopant permettait de changer le mécanisme de diffusion, passant d'un mécanisme contrôlé par la diffusion en volume, à une diffusion par les joints de grains. Afin de parvenir à des céramiques transparentes, l'auteur a réalisé un frittage SPS à 1200 °C pendant 20 min sous une pression de 80 MPa avec une alumine pure et des aluminés dopés avec 0,1 ; 1 ; 10 % d'éthoxyde d'aluminium. Si l'ajout de ce dopant a permis d'améliorer la transmission en ligne dans l'infrarouge, ce n'est pas le cas dans le visible (Figure I.22).

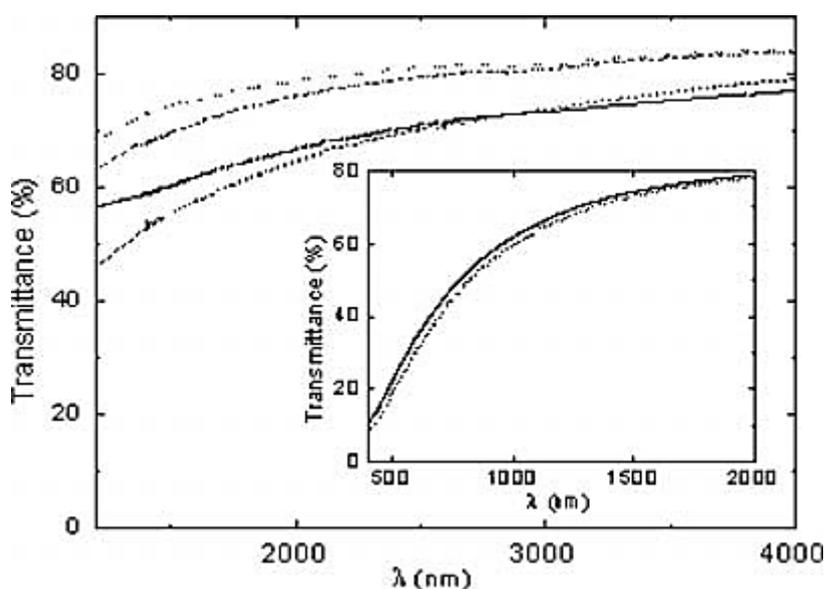


Figure I.22 : Transmisson en fonction de la longueur d'onde pour des aluminés de 0,8 mm d'épaisseur, pure (ligne continue), et dopée à 0,1 % (pointillé), 1 % (trait mixte), 10 % (pointillé) par l'éthoxyde d'aluminium.⁸³

Kim et al.⁸⁴ ont étudié l'influence de l'ajout de MgO dans une poudre TM-DAR (150 nm). Celle-ci est mise en suspension dans de l'éthanol avec le dopant (0,03 % et 0,05 % en masse) (particules de 17 nm). La suspension est ensuite séchée et granulée. Les poudres sont frittées par SPS à des températures comprises entre 1100 °C et 1550 °C sous une charge de 80 MPa. La porosité des pastilles frittées pour de faibles températures (1150

°C et 1200 °C) n'est pas influencée par l'ajout du dopant (Figure I.23a). En revanche, à partir de 1300 °C, l'ajout de dopant permet de réduire la porosité. Il en va de même pour la taille de grains qui est réduite à partir de 1200 °C, lorsque MgO est ajouté (Figure I.23b). A faible température (1100 °C et 1150 °C) le dopant n'influence pas la taille de grains. Les propriétés optiques sont améliorées sur une large gamme de températures. Ceci est attribué à une croissance des grains contrôlée et une porosité réduite (Figure I.23c).

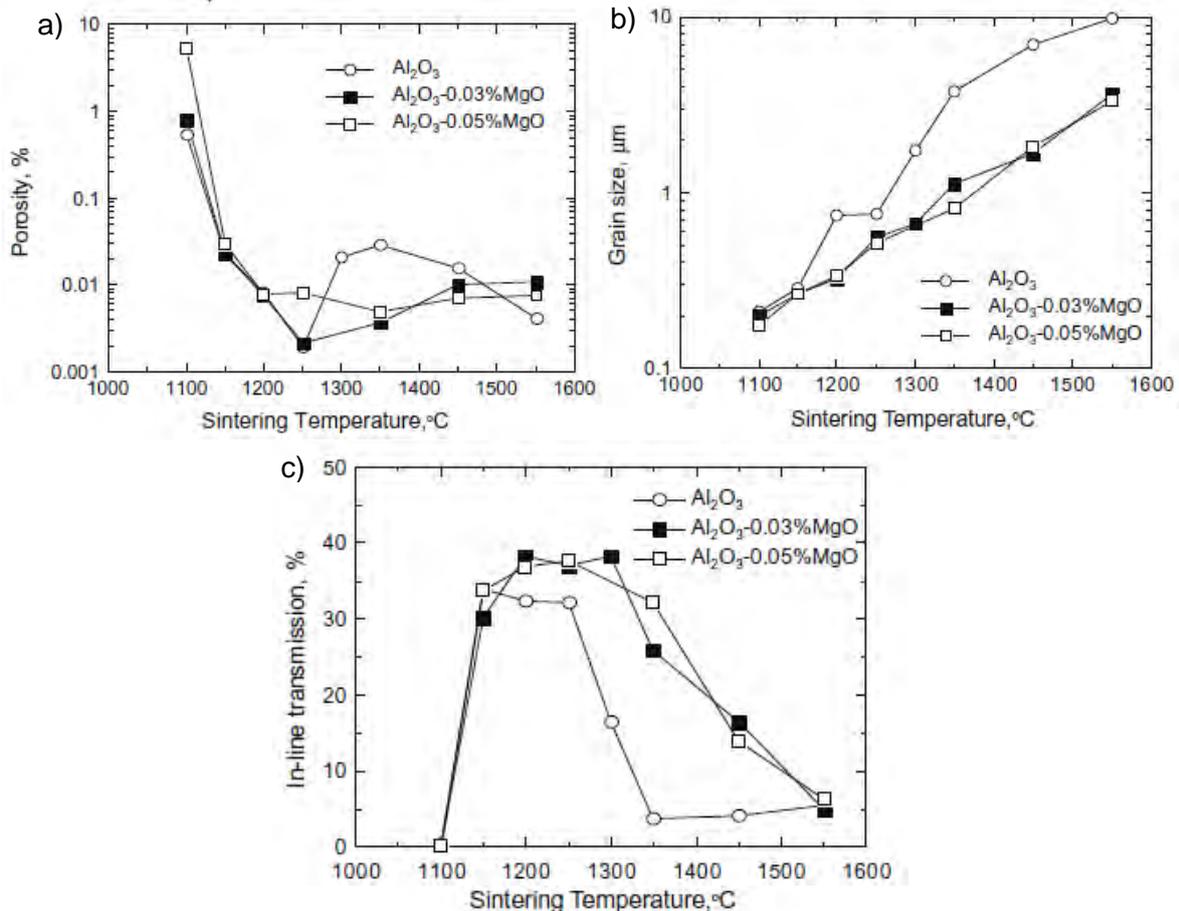


Figure I.23 : a) Porosité, b) taille de grains et c) transmission en ligne ($\lambda = 640$ nm et épaisseur de la pastille = 1 mm) en fonction de la température de frittage d'alumine TM-DAR pure (rond) et dopé 0,03 % (carré plein) et 0,05 % MgO (carré) après un frittage SPS.⁸⁴

De façon générale, l'utilisation de dopants a permis de réduire la taille de grains des céramiques frittées. Par ailleurs, l'utilisation de MgO permet de réduire la porosité. Ces microstructures ont ainsi permis d'améliorer les propriétés optiques des alumines, sans avoir optimisé la mise en forme de la poudre avant frittage.

Stuers et al.⁸⁵ ont également utilisé des mélanges de dopants pour améliorer les propriétés optiques de l'alumine. Les dopants (MgO, Y₂O₃, La₂O₃) et des mélanges de dopants (MgO-Y₂O₃, Y₂O₃-La₂O₃, MgO-La₂O₃ et MgO-Y₂O₃-La₂O₃) ont été introduits à 2 concentrations, 225 ppm et 450 ppm, dans une suspension dont la taille de particules est

de 510 nm. La suspension a subi une lyophilisation afin d'obtenir une poudre fine et celle-ci a été frittée directement par SPS, sur un cycle de frittage rapide (montée en température ~ 100 °C/min) sous une charge de 100 MPa. Tous les dopants et mélanges de dopants ont permis de réduire la taille de grains des pastilles frittées, en-dessous de 1 μm pour la plupart, alors que la céramique non dopée atteignait des tailles de grains de plus de 3,49 μm . Cette même alumine non-dopée, en raison de cette croissance des grains, présente une transparence nulle. Par contre, toutes les céramiques dopées montrent une transparence de plus de 32 %. Les propriétés optiques les plus élevées ont été obtenues en utilisant le tri-dopage $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ qui a permis d'obtenir une transmission en ligne de 54,7 %, pour une épaisseur de pastille de 0,88 mm et une longueur d'onde de 640 nm. Mg permettrait d'augmenter le nombre de sites pouvant accueillir Y et La en créant des sites vacants en oxygène.

Lors de l'utilisation de plusieurs dopants, une synergie a pu être mise en évidence dans le cas du tridopage $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Cette synergie a permis d'obtenir des transparences plus élevées que lors de l'utilisation de monodopants.

I.5.4 Paramètres spécifiques au frittage SPS

Kim et al. ont réalisé de nombreuses études, sur les paramètres de frittage SPS, en vue d'obtenir des aluminés transparentes. Leurs premiers travaux⁸⁶⁻⁸⁷ ont consisté à étudier l'influence de la montée en température lors d'un frittage SPS, sur une poudre d'alumine pure de taille de grains de 100-150 nm (TM DAR, Taimei), non dopée et non mise en forme. Le palier est fixé à une température de 1150 °C pendant 20 min. Une charge de 80 MPa est maintenue pendant tout le frittage. La taille de grains des céramiques est plus faible lorsque la vitesse de montée en température diminue. Lorsqu'elle est comprise entre 2 °C/min et 10 °C/min, la taille de grains est constante et égale à 0,29 μm (Figure I.24a). Si on augmente la vitesse de montée en température, la taille de grain atteint 0,55 μm pour 50 °C/min et 100 °C/min. Il est à noter qu'entre 2 °C/min et 10 °C/min, la valeur de transmission en ligne augmente alors que la taille de grains ne varie pas (Figure I.24b). Ainsi, la diminution de la vitesse de montée en température a permis de réduire à la fois la taille des grains et la porosité de la céramique et d'obtenir une transparence maximale de 46 %.

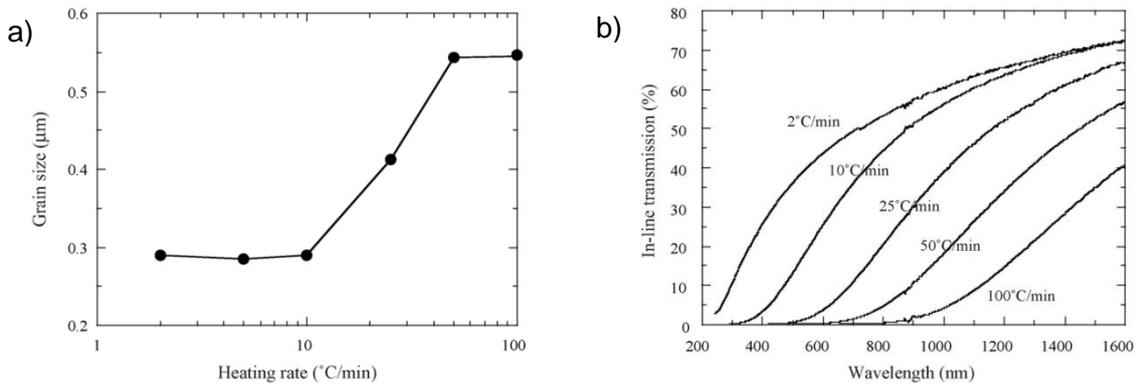


Figure I.24 : a) Taille de grains en fonction de la vitesse de chauffage et b) transmission en ligne en fonction de la longueur d'onde pour différentes vitesses de montée en température, d'alumine pure frittée par SPS.⁸⁷

Plus récemment⁸⁸, ces auteurs ont utilisé la même poudre (TM DAR, Taimei) et ont étudié l'influence de la température de frittage SPS sur la taille de grains et la transparence des alumines frittées. Ils ont fixé la vitesse de montée en température à 2 °C/min et la charge à 80 MPa ; les températures finales de frittage sont comprises entre 1100 et 1550 °C. La taille de grains des céramiques augmente logiquement avec la température de frittage. La taille de grains évolue de 0,29 μm à 1150 °C à 9,8 μm à 1550 °C (Figure I.25a). A 1100 °C, malgré la très faible taille de grains, la céramique n'est pas transparente car le taux de porosité est trop élevé. A une longueur d'onde de 640 nm, la valeur de RIT la plus élevée (46 %) est obtenue pour une température de frittage de 1150 °C. Les RIT des alumines diminuent après 1250 °C, en raison de la taille de grains plus élevée (Figure I.25b). La valeur de transmission en ligne maximale sera obtenue grâce à un compromis entre une taille de grains minimale et une densité maximale.

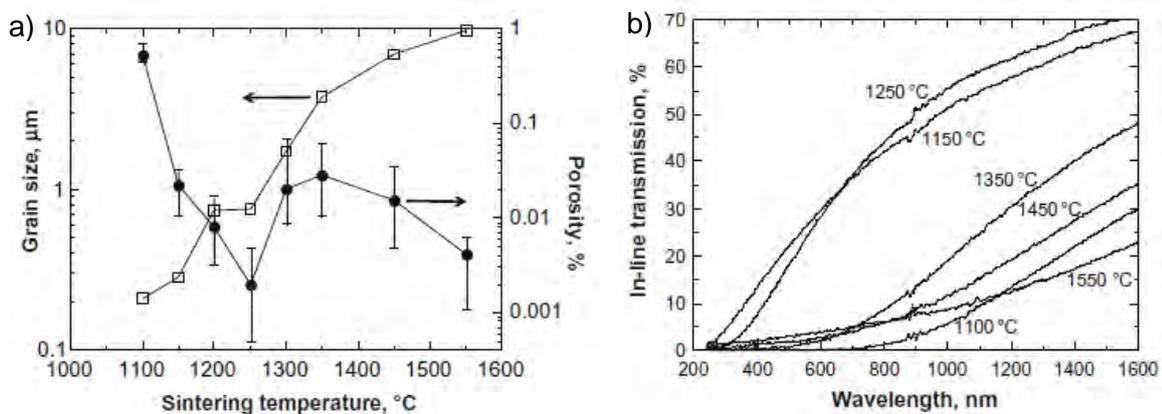


Figure I.25 : a) Taille de grains et porosité en fonction de la température de frittage et b) transmission en ligne en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures finales, d'alumine pure frittée par SPS.⁸⁸

Ces mêmes auteurs⁸⁹⁻⁹⁰ ont étudié l'influence de la pression appliquée lors du frittage de cette même poudre, dopée par 0,03 % en masse de MgO ou non. L'augmentation de la pression au cours du frittage a permis d'abaisser la température de frittage. Avec une poudre non dopée et sous une pression de 500 MPa, ils ont pu obtenir une transparence de 62 % ($\lambda=640$ nm et $e=0,88$ mm), qui est la meilleure valeur de RIT obtenue par SPS pour une alumine non dopée. La RIT la plus élevée est obtenue à 1050 °C, pour la poudre dopée, frittée à une pression de 400 MPa (Figure I.26a). Ainsi, plus la pression est grande, plus la valeur de RIT maximale est élevée. La transparence maximale obtenue est de 67,5 %. Par ailleurs, une pression importante permet de fermer la porosité. Par exemple, à 1100 °C, la taille de grains de la céramique ne varie pas avec la pression appliquée, en revanche la transmission en ligne augmente (Figure I.26b).

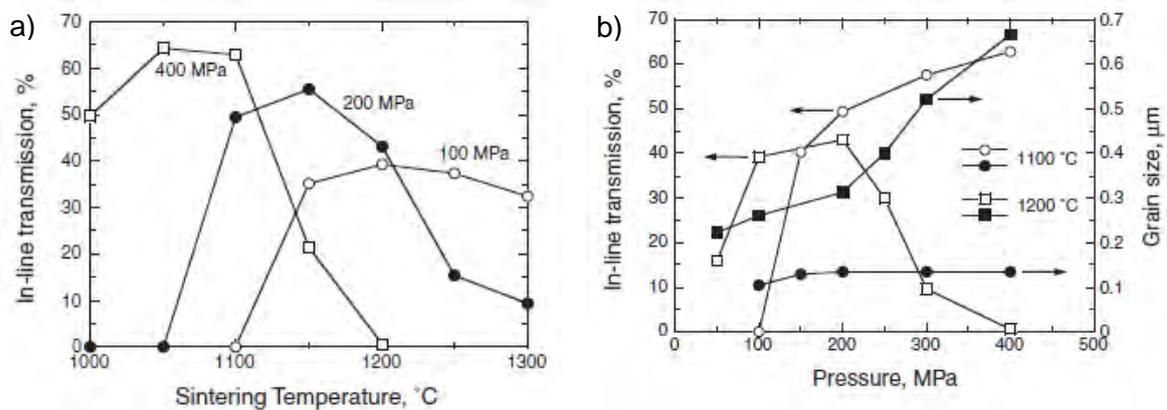


Figure I.26 : a) Transmission en ligne en fonction de la température pour différentes pressions b) transmission en ligne et taille de grains en fonction de la pression pour différentes températures de frittage.⁹⁰

Les travaux de Kim et al. permettent de définir des paramètres cruciaux à contrôler lors du frittage SPS :

- la température finale de frittage qui doit être optimisée,
- la vitesse de chauffage qui doit être lente pour permettre de réduire la croissance de grains malgré un temps de frittage plus long,
- la pression appliquée lors du frittage qui doit être la plus élevée possible.

I.5.5 Récapitulatif des travaux pour l'obtention d'alumines transparentes

Les valeurs optimales de transparence obtenues par différentes équipes sont répertoriées dans le Tableau I.9. Les propriétés optiques les plus élevées ont été obtenues par Krell et al.¹ avec une transparence de 71 %. On soulignera que de nombreux auteurs ont utilisé une mise en forme avant frittage pour obtenir la transparence la plus élevée. Le coulage semble être le plus adapté. Tous les expérimentateurs ont utilisés des poudres ultrapures

afin d'éviter la présence d'éléments qui pourraient engendrer une coloration ou une croissance exagérée des grains. Par exemple quelques ppm de chrome peuvent donner une couleur violette aux céramiques.⁹¹ De plus, la plupart des expérimentateurs ont utilisé des poudres dont la taille de grains est voisine de 100-150 nm pour obtenir la transparence la plus élevée. C'est en effet la poudre la plus fine disponible actuellement dans le commerce. Une poudre plus fine et donc plus réactive aurait certainement permis d'atteindre des valeurs de RIT encore plus élevées, grâce à la diminution de la température de frittage et donc à la réduction de la taille de grains de la céramique. La non-agglomération de la poudre est un paramètre important à contrôler, en effet une poudre agglomérée conduira à une densification différentielle et donnera une croissance de grains plus élevée.⁷⁸ La poudre doit donc être la plus individualisée possible. Le dopage permet dans certains cas d'optimiser les propriétés optiques. Ainsi Kim et al.⁹⁰ ont reporté une transparence de 67,5 % en dopant. Enfin, un point crucial à contrôler au cours du frittage SPS est l'application d'une pression élevée, qui permet de réduire la température de frittage. On peut noter que Mao et al.⁵⁴, en texturant leurs alumines ont pu obtenir une transparence élevée (53 %) malgré une taille de grains élevée, en utilisant un frittage conventionnel.

Auteurs	Poudre utilisée	Traitement de la poudre	Dopant	Mise en forme	Type de frittage (pression appliquée)	Température de frittage optimale (°C)	RIT (%)	Taille de grains (µm)
Y.T. O et al. ⁹²	240 nm			coulage	HIP (101 MPa)	1300	10	0,8
M. Suarez et al. ⁸³	TM-DAR (Taimai Chemicals) 150 nm		Aluminium ethoxide (10 %)		SPS (80 MPa)	1200	35	0,6
Y. Aman et al. ⁸⁰	BMA15 (Baikowski) 170 nm			coulage	SPS (80 MPa)	1300	37	0,95
X. Jin et al. ⁷⁸	HFF5 (Shangai Wusong Chemical) 360 nm	Traitement par HF			SPS (80 MPa)	1300	37	1,8
X. Mao et al. ⁵⁴	520 nm		MgO 300 ppm	Coulage sous champ magnétique de 12 T	Conventionnel	1850	53	30-40
J. Petit et al. ⁴⁹	Ba15psh (Baikowski) 150 nm			Filter pressing	HIP (170 MPa)	1180	53	0,58
G. Bernard-Granger et al. ⁶⁶	TM-DAR (Taimei Chemicals) 100-150nm		TiO ₂ 150 ppm, MgO 150 ppm	coulage	HIP (200 MPa)	1200	53	0,54
L. Lallemand et al. ⁸¹	Ba15psh (Baikowski) 150 nm			Coulage	SPS (80 MPa)	1130	53	0,44
M. Stuer et al. ⁸⁵	510 nm		MgO + Y ₂ O ₃ + La ₂ O ₃ 450 ppm		SPS (100 MPa)	1350	57	0,88
Kim et al. ⁹⁰	TM-DAR (Taimai Chemicals) 100-150 nm		MgO 0,03 % en masse		SPS (400 MPa)	1100	67,5	0,14
Krell et al. ¹	150 nm			coulage	HIP (200 MPa)	1130	71	0,33

Tableau I.9 : Récapitulatifs des résultats ayant donné la transparence la plus élevée. Les RIT sont données pour une épaisseur de céramique de 0,88 mm et une longueur d'onde de 640 nm.

Chapitre II :

Mise en œuvre expérimentale

II. Mise en œuvre expérimentale

II.1 Préparation des échantillons

II.1.1 Suspensions d'alumine

Deux suspensions d'alumine α , fournies par la société Baikowski, seront utilisées dans cette étude. La première, nommée BA15psh (lot 17979), présente une taille de particules centrée sur 140 nm. Celle-ci sera plus particulièrement étudiée dans le chapitre concernant l'effet du dopage sur la densification de la poudre d'alumine α lyophilisée. Trois types de dopants : La_2O_3 , ZrO_2 et MgO ont été ajoutés à la suspension. La taille des particules de la deuxième suspension, nommée BA15ps (lot 19409), est centrée sur 80 nm. Cette suspension a été utilisée pour préparer des crus optimisés en taille de pores afin d'obtenir des céramiques transparentes. Les caractéristiques des suspensions sont données ultérieurement.

II.1.2 Mise en forme

Les suspensions non dopées ou dopées seront traitées de deux façons différentes avant frittage. Elles pourront être lyophilisées afin d'obtenir une poudre, ou mise en forme par coulage, afin d'obtenir des crus.

II.1.2.1 Lyophilisation

La lyophilisation est une opération de déshydratation à basse température qui consiste à éliminer, par sublimation, la majeure partie de l'eau contenue dans un produit. Le procédé de lyophilisation repose sur deux étapes : la congélation et la déshydratation. La congélation est considérée comme une étape préalable à l'opération de déshydratation. La déshydratation repose sur deux principes physiques : la sublimation de la glace (cristaux formés par congélation) et la désorption finale de la quantité d'eau résiduelle, non congelée. Cette dernière fraction d'eau peut représenter de 10 à 30 % de l'eau initialement présente dans le produit.⁹³

Afin d'obtenir une poudre fine à partir des suspensions, celles-ci sont introduites dans un récipient en plastique, qui est plongé dans de l'azote liquide ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) afin de geler la suspension. L'ensemble est soumis à un vide de 1 mbar à une température de $-80\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 48h dans un lyophilisateur CHRIST Alpha 2-4. La poudre séchée est grossièrement broyée à l'aide d'un mortier en agate afin de lui donner un aspect plus fin.

II.1.2.2 Coulage

L'étape de coulage permet d'obtenir des crus dont l'empilement des grains sera optimisé par rapport à une poudre pressée uniaxialement. Le coulage est réalisé dans des moules (Figure II.1) de 20 mm en alumine poreuse pour éviter toute contamination de la suspension. Les suspensions coulées doivent présenter une concentration en matière sèche comprise entre 45 et 70 %. En effet, une concentration trop faible en matière sèche ($< 40\%$) ne permet pas un bon séchage, le moule étant trop vite saturé en eau. Avant de couler les suspensions dans les moules, celles-ci sont désaérées jusqu'à la disparition complète des bulles d'air. Le remplissage du moule est réalisé à très faible vitesse, afin d'éviter la formation de bulles et de permettre un remplissage homogène. Il est alors placé dans une enceinte humide à température ambiante pendant quatre heures, puis placé dans un dessiccateur à température ambiante jusqu'au séchage complet de la pastille. Les pastilles sèches sont stockées dans une étuve à $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu'à l'étape de frittage.

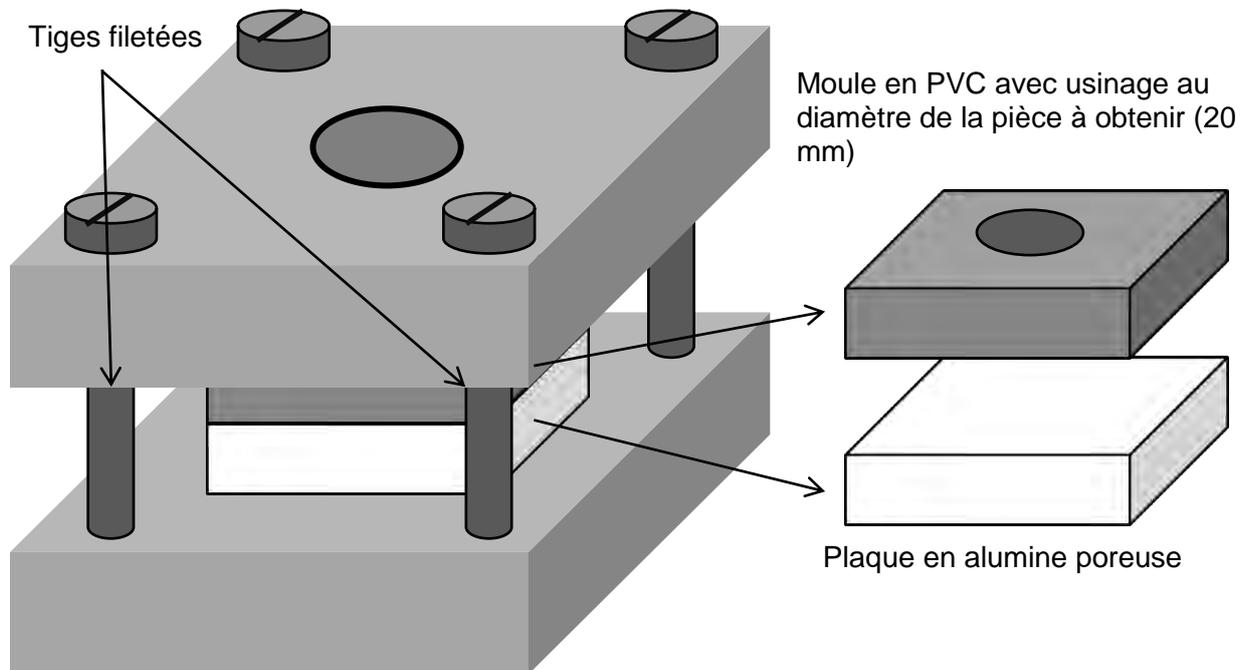


Figure II.1 : Schéma du moule utilisé pour le coulage

II.1.3 Frittage et analyse dilatométrique

Deux types de frittage ont été réalisés : un frittage 'conventionnel' et un frittage par SPS (Spark Plasma Sintering). Le frittage conventionnel est réalisé afin d'évaluer l'influence de certains paramètres sur la densification des poudres, comme une précalcination des poudres ou la nature des sels utilisés. Le frittage SPS permet d'obtenir des céramiques très denses (densité $> 99,9\%$), sans faire grossir les grains. L'analyse dilatométrique permet d'optimiser les paramètres de frittage.

II.1.3.1 Frittage conventionnel

La poudre lyophilisée est introduite dans une matrice cylindrique de 6 mm de diamètre et pressée à 200 MPa, sans liant. Le profil thermique adopté est le suivant : montée en température à 200 °C/h jusqu'à 1350 °C avec un temps de palier de 2 heures avant un refroidissement rapide. Le frittage est réalisé sous air dans un four à moufle. Cette température a été choisie car elle est proche de celle que l'on utilisera lors des frittages SPS.

II.1.3.2 Frittage SPS

La technique SPS repose sur l'utilisation simultanée d'un courant (continu ou pulsé de plusieurs milliers d'ampères) et d'une pression uniaxiale (de 10 à 100 MPa). Elle permet de densifier tout type de poudre, en des temps très courts et à des températures de frittage bien inférieures (plusieurs centaines de degrés) à celles du frittage conventionnel.

Les frittages SPS ont été réalisés à l'INSA de Lyon, dans le laboratoire MATEIS, par Lucile Lallemand et Guillaume Bonnefont. L'appareil utilisé est un HP D 25/1 de FCT Système (Rauenstein, Germany). La température a été mesurée à l'aide d'un pyromètre optique focalisé sur une petite cavité dans le moule en graphite. Une séquence classique de pulse (12:2) a été utilisée (cycle de 12 impulsions électriques suivie de 2 temps morts).

Le frittage SPS permet d'obtenir des alumines transparentes à faibles tailles de grains, ce qui n'est pas possible par frittage conventionnel.

II.1.3.3 Analyse dilatométrique

L'effet des dopants (MgO, La₂O₃ et ZrO₂) sur les températures de densification de l'alumine peut être étudié par d'analyse dilatométrique.

L'analyse dilatométrique permet de mesurer la variation de dimension d'un échantillon dans une direction, appelée retrait linéaire, en fonction de la température et du temps. La dilatation thermique de l'appareil est calibrée à l'aide d'une expérience réalisée à vide. La courbe dilatométrique obtenue est corrigée en soustrayant point par point la courbe de référence.

Les conditions d'analyse adoptées sont les suivantes : vitesse de montée en température de 2,5 °C/min jusqu'à 1600 °C, pas de palier, balayage d'air (20 ml/min). L'appareil utilisé est un Setsys Evolution TMA (SETARAM).

Afin de déterminer si le frittage de l'alumine est anisotrope, les retraits radiaux et axiaux ont été mesurés sur les pièces après refroidissement. Ces mesures ont montré une isotropie de retrait.

La densité relative de l'échantillon peut être calculée à tout moment par l'équation (11) :

$$\rho(t) = \rho_f \frac{(1 + \frac{\Delta L_f}{L_0})(1 + \frac{\Delta \phi_f}{\phi_0})^2}{(1 + \frac{\Delta L(t)}{L_0})(1 + \alpha \frac{\Delta L(t)}{L_0})^2} \quad (11)$$

Avec :

$$\alpha = \frac{\Delta \phi_f L_0}{\phi_0 \Delta L_f} \quad (12)$$

où :

- α = facteur d'anisotropie du retrait
- ρ_f = densité finale (g.cm^{-3})
- L_f = épaisseur finale de l'échantillon (mm)
- L_0 = épaisseur initiale de l'échantillon (mm)
- $\Delta L(t)$ = variation de l'épaisseur de l'échantillon à l'instant t
- ϕ_f = diamètre moyen final de l'échantillon (mm)
- ϕ_0 = diamètre moyen initial de l'échantillon (mm)

II.2 Caractérisation des suspensions et des poudres

II.2.1 Mesure de viscosité

La viscosité des suspensions est évaluée à l'aide d'un rhéomètre Anton Paar Physica MCR-301, avec une configuration rotor/stator. La contrainte seuil des suspensions peut être déterminée à l'aide de l'équation de Casson (13) :

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_h} + \sqrt{\eta f * \gamma} \quad (13)$$

où :

- τ = contrainte de cisaillement (Pa)
- τ_h = contrainte de cisaillement seuil (Pa)
- ηf = viscosité à l'infini (Pa.s)
- γ = vitesse de cisaillement (s^{-1})

II.2.2 RMN liquide

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique permettant d'obtenir des informations sur l'aspect structural des matériaux. Elle est basée sur l'interaction entre la

composante magnétique d'une radiation électromagnétique et le moment magnétique nucléaire que possèdent certains atomes. Les spectres de RMN liquide ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER Avance 300 MHz, du service commun de RMN de l'Université Paul Sabatier, avec une fréquence de Larmor de 78,2 MHz pour le ^{27}Al . Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et sont donnés par rapport aux signaux des protons résiduels du solvant deutérié utilisé : C_6D_6 . Pour chaque analyse, le nombre de scans est fixé à 24576.

Les suspensions d'alumine peuvent contenir plusieurs espèces, des polymères $(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})^{7+}$ (Al_{13}) et des monomères (Al^{3+}) (Figure II.2).⁹⁴ Ce sont les seules espèces stables dans une suspension d'alumine pure. Ces espèces sont détectables par RMN ^{27}Al .

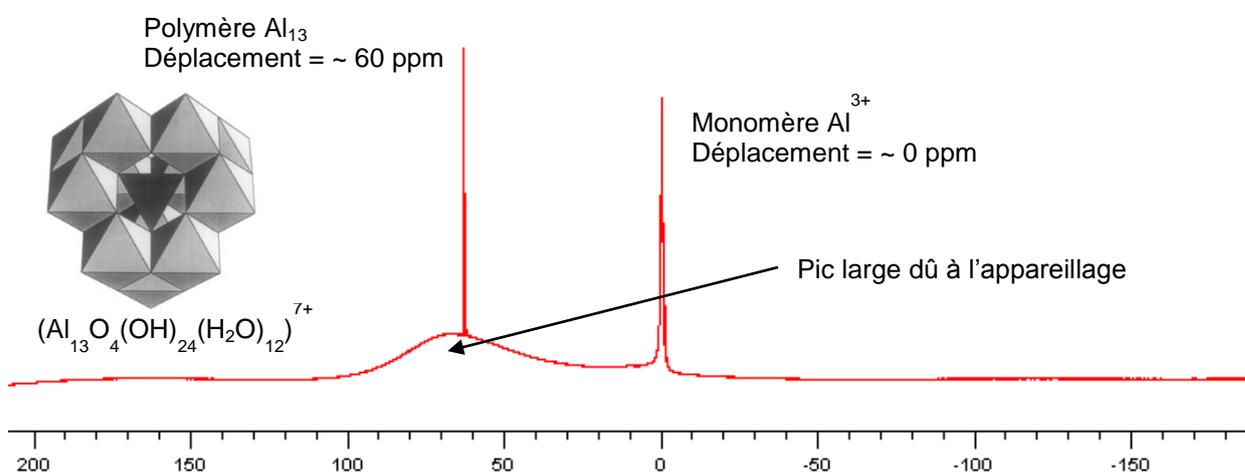


Figure II.2 : Exemple d'un spectre réalisé sur une suspension d' Al_2O_3 pure par RMN ^{27}Al

II.2.3 Analyses radiocristallographiques

La taille des cristallites des poudres lyophilisées provenant des suspensions BA15ps et BA15psh a été calculée par la méthode de Debye-Scherrer. Les diffractogrammes utilisés pour ce calcul ont été collectés à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre BRUKER AXS D4 ENDEAVOR équipé d'un détecteur linéaire BRUKER LynxEye à technologie Microstrip®. Les acquisitions ont été effectuées dans un domaine angulaire 2θ allant de 10° à 100° , avec un pas de mesure de $0,015^\circ$ et un temps de comptage de 0,13 seconde par pas. Ce temps équivaut à un temps de comptage d'environ 22 secondes par pas pour un détecteur ponctuel. La source de rayonnement X est une anticathode au cuivre ($\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}) = 1,5405 \text{ \AA}$ et $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 2}) = 1,5443 \text{ \AA}$). Un filtre en nickel placé en position arrière permet d'éliminer par absorption sélective les radiations parasites (raies K_β et fluorescence).

Les élargissements des pics de diffraction sont dus à la contribution instrumentale et à la contribution de l'échantillon. Si le profil d'un pic est modélisé par une fonction mathématique simple de CAUCHY (Lorentzienne), il est possible d'écrire que la largeur du pic de diffraction à la moitié de l'intensité maximale du pic (FWHM = Full Width at Half Maximum) est la somme des contributions dues à l'instrument ($FWHM_{inst}$) et dues à l'échantillon ($FWHM_{ech}$). On obtient alors l'équation (14) :

$$FWHM_{mes} = FWHM_{ech} + FWHM_{inst} \quad (14)$$

où :

- $FWHM_{mes}$ = largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction (°)

$FWHM_{inst}$ est déterminée en réalisant une mesure sur un échantillon d'alumine à gros grains pour lequel $FWHM_{ech}$ est négligeable.

$FWHM_{ech}$ est la contribution attribuée aux microcontraintes et à la taille des cristallites. En première approximation et en négligeant la contribution dues aux microcontraintes, la taille apparente des cristallites t se calcule selon la relation (15) de DEBYE-SCHERRER :

$$t = \frac{0,9 \lambda}{FWHM_{ech} \cos \theta} \quad (15)$$

où :

- θ = angle de Bragg (°)
- λ = longueur d'onde des rayons X (nm)

II.3 Caractérisation des céramiques frittées

II.3.1 Observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les céramiques frittées par SPS ont été observées par MEB.

II.3.1.1 Préparation des échantillons

Les pastilles frittées par SPS sont fracturées près du centre de l'échantillon et métallisées.

La métallisation est réalisée par pulvérisation cathodique afin de recouvrir l'échantillon d'environ 1 nm de platine. Les conditions sont : une distance cible-échantillon de 5 cm, une pression de métallisation de 5 Pa et un courant de 80 mA maintenu pendant 40 s.

II.3.1.2 Observation microstructurale

Les observations microscopiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL JSM 6700F (Université de Toulouse) et un microscope ZEISS Supra55 (INSA de Lyon). Une

tension de 20 kV et une distance de travail de 10 mm permettent une observation satisfaisante des fractures.

II.3.1.3 Mesure de taille de grains

Les mesures de taille de grains sont réalisées sur des fractures, par la méthode des intersections (sur 300 points) à l'aide du logiciel Lince (Linear Intercept 242, Sergio Luis). Un facteur de correction de 1,56 a été appliqué afin d'obtenir la taille réelle de grains.⁹⁵

II.3.2 Observations au Microscope Electronique à Transmission (MET)

II.3.2.1 Préparation des échantillons

Deux méthodes ont été utilisées afin de réaliser des lames minces utilisables pour les observations MET.

La première méthode consiste à couper à la scie à fil diamanté une fine lame d'épaisseur 100 μm . Le matériau étant très dur, le temps de tronçonnage est long et le risque de casser le fil de coupe est très grand. Une cavité de 20 μm est ensuite réalisée au milieu de l'échantillon à l'aide d'une meuleuse. Enfin à l'aide d'un amincisseur ionique (PIPS) la cavité est percée, c'est cette zone qui sera observée au microscope.

Afin d'éviter de casser des fils de coupe, l'échantillon est poli jusqu'à obtenir une lame mince de 100 μm . Les pastilles ont une épaisseur initiale d'environ 2 mm, qui est réduite à environ 300 μm à l'aide d'une polisseuse automatique (force sur l'échantillon de 10 N, vitesse de rotation de 300 tr/min) et d'un disque de polissage MD-piano de 180 μm . La pastille est ensuite amincie à 200 μm , dans les mêmes conditions mais en utilisant un disque de polissage en SIC de 320 μm . De 200 μm à 100 μm , l'échantillon n'est plus assez résistant pour supporter les 10 N de la polisseuse. L'amincissement est terminé manuellement. La lame d'environ 100 μm est ensuite soumise au même traitement (meuleuse, puis PIPS) que lors de la 1ere méthode.

II.3.2.2 Observations des échantillons

Les observations ont été réalisées à l'aide du microscope Titan G2 60-300 TEM de l'Université Autonome de Nuevo Leon (Monterrey, Mexique) dont les caractéristiques sont les suivantes : dispersion d'énergie : 0,2 à 0,8 eV ; résolution : 80 pm ; limite d'information : 70 pm ; resolution en STEM : 70 pm.

Les lames minces ont été analysées en champ clair (HRTEM) et par STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy - High Angle Annular Dark-Field imaging), afin de déterminer la localisation du dopant. En effet, le mode STEM-HAADF permet une topographie où la différence de contraste sera fonction du numéro atomique des éléments.

De plus un microscope MET JEOL JEM 1011 a été utilisé afin d'étudier la morphologie et la taille des grains des poudres issues des suspensions BA15ps et BA15psh.

II.3.3 Mesure de l'aire de surface spécifique (B.E.T.)

Les mesures d'aire de surface spécifique ont été réalisées avec un appareil Micromeritics Flow Sorb II 2300. Le principe de la mesure consiste à déterminer le volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de molécules de ce gaz à la surface de l'échantillon. Cette technique se base sur la théorie d'absorption en multicouches de gaz qui a été développée par BRAUNAUER, EMETT et TELLER (B.E.T.). La caractérisation d'échantillons de 1 g, préalablement dégazés, permet de s'assurer de la validité de la mesure, à condition que la valeur de l'aire de surface spécifique mesurée soit supérieure à 5 m². Pour des mesures dont les valeurs sont inférieures à 5 m², l'usage du Krypton (plus faible diamètre de molécules et donc pénétration plus élevée) est recommandé.

II.3.4 Détermination de la densité des matériaux frittés

La densité est déterminée à partir des mesures géométriques et de la masse de l'échantillon.

La formule utilisée est :

$$d = \frac{m}{\pi \cdot r^2 \cdot h} \quad (16)$$

où :

- d = densité géométrique
- r = rayon du cylindre (cm)
- h = hauteur du cylindre (cm)
- m = masse de l'échantillon (g)

Les densités seront exprimées en densité relative, en prenant 3,97 comme densité de référence pour l'alumine.

II.3.5 Mesure de la transmission en ligne (RIT)

La transmission en ligne, qui est la mesure physique de la transparence, est obtenue à l'aide d'un spectrophotomètre Jasco V-670. Cette mesure est réalisée au centre des échantillons avec une taille de fente de 5x2 mm. Les mesures de transmission en ligne sont faites à l'INSA de Lyon.

L'état de surface des pastilles joue un grand rôle sur la mesure de la transparence des céramiques. Avant la mesure, les surfaces des échantillons sont donc polies en utilisant le protocole suivant :

- Aplanissement de l'échantillon avec disque MD-piano 120 force de pression sur l'échantillon 35 N
- 5 min disque MD-piano 220 force de pression 35 N
- 5 min disque MD-piano 600 force de pression 35 N
- 5 min disque MD-piano 1200 force de pression 35 N
- 5 min suspension 9 μm force de pression 25 N
- 3 min suspension 3 μm force de pression 25 N
- 2 min suspension 1 μm force de pression 25 N
- Réglage de la polisseuse : rotation tête/disque contraire, vitesse du disque 150tr/min, vitesse de la tête 60tr/min.

Les valeurs de RIT indiquées dans ce document sont données pour une longueur d'onde de 640 nm et une épaisseur des échantillons de 0,88 mm. La RIT peut être déterminée pour une épaisseur donnée par l'équation (17) :

$$\text{RIT}(t_2) = (1 - R_s) \left(\frac{\text{RIT}(t_1)}{1 - R_s} \right)^{\frac{t_2}{t_1}} \quad (17)$$

où :

- R_s = réflexion totale de la surface (0.14 dans le cas d'une alumine polycristalline pure)
- t_1 = épaisseur de l'échantillon initiale (mm)
- t_2 = épaisseur de l'échantillon voulue (mm)
- $\text{RIT}(t_i)$ = RIT pour un échantillon d'épaisseur t_i

Chapitre III :

Effets du dopage sur une
poudre lyophilisée de 140
nm

III. Effets du dopage sur une poudre lyophilisée de 140 nm

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet du type et de la teneur du dopant (La_2O_3 , MgO et ZrO_2) sur le comportement au frittage de l'alumine. Le dopant est introduit sous forme de sel dans des suspensions d'alumine pure de taille de grains de 140 nm. Dans un premier temps, l'influence de la nature de ce sel est étudiée. Des chlorures et des nitrates ont été utilisés. Les suspensions sont ensuite lyophilisées dans le but d'obtenir des poudres fines et homogènes. Dans certains cas, les poudres ont été calcinées, préalablement au frittage. Nous avons étudié l'influence de ce traitement thermique effectué à différentes températures, sur la densification de la poudre.

Deux types de frittage sont utilisés, un frittage conventionnel sous air réalisé dans un dilatomètre ou dans un four à moufle et un frittage flash sous charge et sous vide primaire, le Spark Plasma Sintering (SPS). Le frittage sous air est réalisé en vue d'étudier l'aptitude au frittage des poudres et de les présélectionner avant le frittage SPS.

III.2 Suspension initiale

Dans un premier temps, la société Baikowski nous a fourni une suspension de poudre de taille moyenne de 140 nm (BA15psh) dont la répartition granulométrique est donnée sur la Figure III.1. L'utilisation de suspension permet en effet une addition plus aisée des dopants. Une micrographie TEM (Figure III.2) de la poudre provenant de la suspension lyophilisée montre des particules d'environ 140 nm ainsi que de plus petites particules de quelques dizaines de nanomètres. La morphologie de la poudre n'est pas homogène et les grains ne sont pas isotropes. L'aire de surface spécifique de la poudre est de 19,2 m^2/g .

L'observation par HRTEM de la poudre a révélé que la surface des particules de la poudre était cristallisée (Figure III.3). Aucune phase amorphe ou phase d'alumine de transition (alumine γ) n'a pu être observée sur la poudre. De plus, aucun défaut dans la structure du grain n'est détecté. La poudre est donc parfaitement cristallisée dans la phase α de l'alumine.

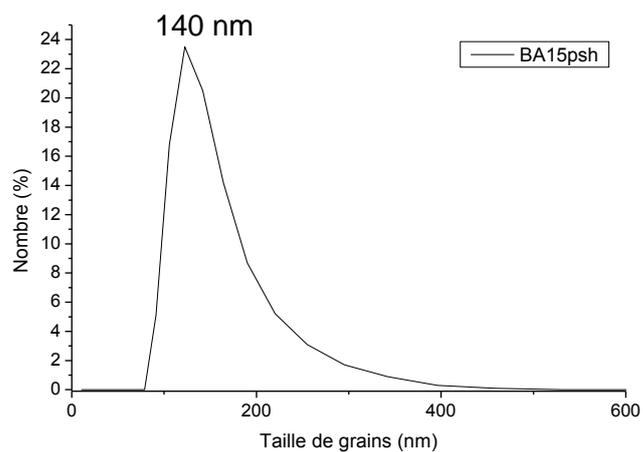


Figure III.1 : Répartition granulométrique de la poudre issue de la suspension BA15psh.

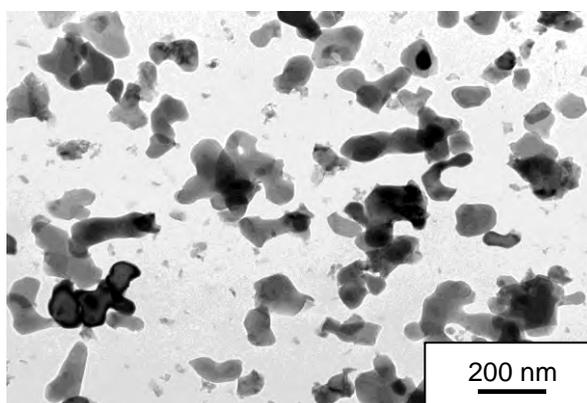


Figure III.2 : Micrographie TEM de la poudre BA15psh.

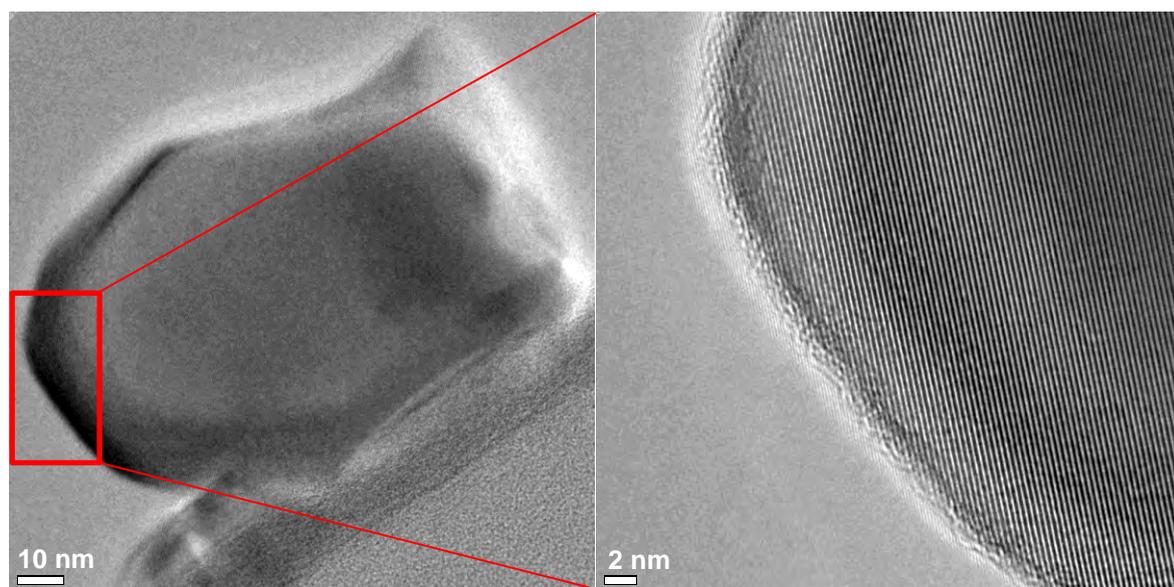


Figure III.3 : Observations HRTEM d'une particule provenant de la suspension BA15psh.

La taille des cristallites de la poudre lyophilisée provenant de la suspension BA15psh, calculée par la méthode de Debye-Scherrer, est donnée (Tableau III.1) pour différents plans cristallographiques. Suivant le plan cristallographique étudié, la taille des cristallites varie entre 35 et 59 nm, la moyenne est de 42 nm. Cette taille est plus de trois fois inférieure à la taille moyenne des particules dans la suspension BA15psh (140 nm). Les particules sont donc composées de plusieurs cristallites.

d(Å)	(hkl)	Taille (nm)
3,46	012	38
2,56	104	35
2,36	110	37
2,08	113	39
1,74	024	45
1,40	214	59

Tableau III.1 : Taille des cristallites de la poudre BA15psh calculée par la méthode de Debye-Scherrer

La suspension a été caractérisée par RMN (Figure III.4), telle quelle. Elle contient des ions Al^{3+} mais pas de polymère Al_{13} (voir II.2.2). Cette suspension, parfaitement stable, a un pH de 3,7.

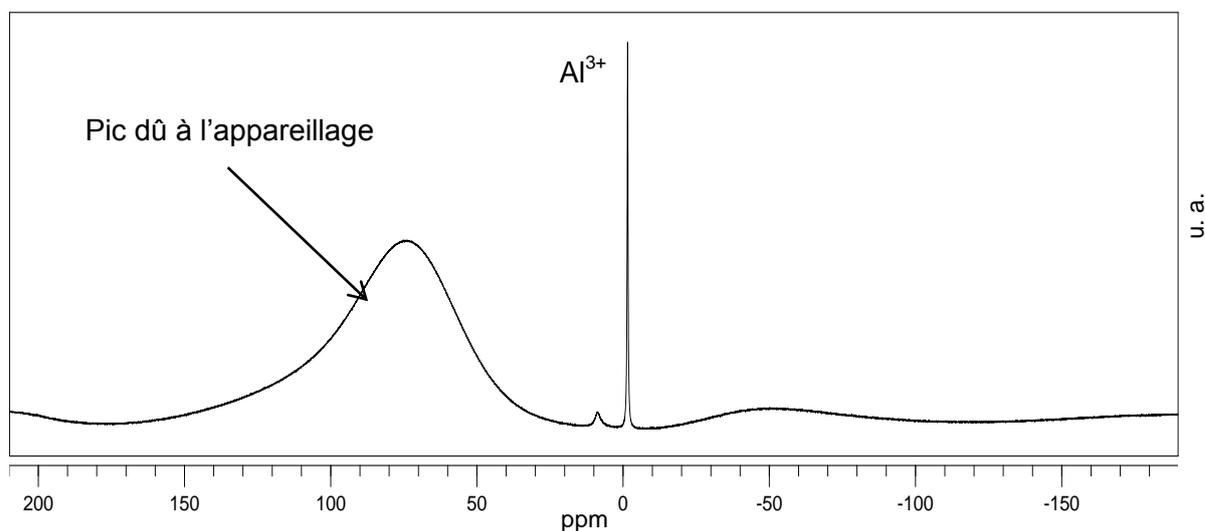


Figure III.4 : RMN ^{27}Al de la suspension BA15psh, le pic à ~0 ppm est caractéristique des ions Al^{3+} .

La procédure de dopage est simple : le sel (nitrate ou chlorure) est introduit en quantité souhaitée dans la suspension qui est agitée pendant 24 h sur un agitateur à rouleau, puis

lyophilisée. Les taux de dopant obtenus après dopages sont donnés dans le Tableau III.2. Ceux-ci ont été mesurés par ICP sur les poudres lyophilisées par la société Baikowski.

Zr/Al	La/Al	Mg/Al
50	40	200
150	100	400
300	200	1000
600	300	
	700	

Tableau III.2 : Teneurs en dopants mesurées par ICP sur les poudres lyophilisées (ppm \pm 5 %).

Afin d'obtenir des céramiques transparentes, un profil de température original établi par G. Bonnefont de l'équipe MATEIS de Lyon, est utilisé pour le frittage SPS (Figure III.5). La température est élevée rapidement jusqu'à 800 °C en 2 min, une montée en température de 10 °C/min est appliquée de 800 à 1100 °C puis diminuée à 1 °C/min de 1100 °C à la température finale de frittage (Tf), afin de limiter la croissance de grains et d'éliminer la porosité résiduelle.⁸⁷ Un palier à 1000 °C pendant 10 min est imposé lors du refroidissement afin de libérer les contraintes.⁸⁶⁻⁸⁷ La température finale varie entre 1100 °C et 1330 °C. Une pression uniaxiale de 80 MPa est appliquée dès le début du frittage et est maintenue tout au long du frittage.

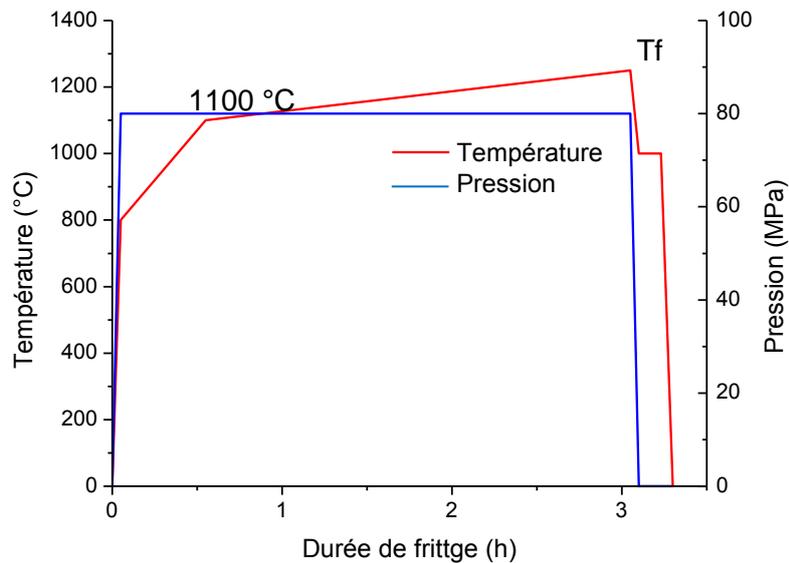


Figure III.5 : Cycle de frittage SPS des poudres lyophilisées.

III.3 Optimisation de la poudre avant frittage

III.3.1 Effet d'un pré-traitement thermique

Après séchage, une partie des poudres d'alumine a été pré-calcinée à différentes températures. Ces températures ont été choisies proches des températures de décomposition des sels.⁹⁶ La surface spécifique des poudres pré-calcinées est reportée dans le Tableau III.3. Elle ne varie pas pour une température de calcination de 200 °C. A 650 °C, une légère diminution est observée. Avec un maintien de 1 h à 700 °C, l'effet de la pré-calcination est nettement visible et on peut observer la formation d'agglomérats entre les particules d'alumine, indiquant un début de frittage, comme le montre la Figure III.6 pour une poudre dopée à 600 ppm Mg/Al.

Traitement thermique	Sans dopant	50 ppm Zr/Al	40 ppm La/Al	600 ppm Mg/Al
Sans pré-calcination	19,2	19,7	19,5	18,9
200 °C (sans palier)	19,3	19,9	19,4	Non mesuré
650 °C (sans palier)	15,1	Non mesuré	14,7	15,2
700 °C/1 h	12,8	13,4	Non mesuré	13,2

Tableau III.3 : Influence du pré-traitement thermique sur l'aire de surface spécifique de poudres dopées ou non dopées.

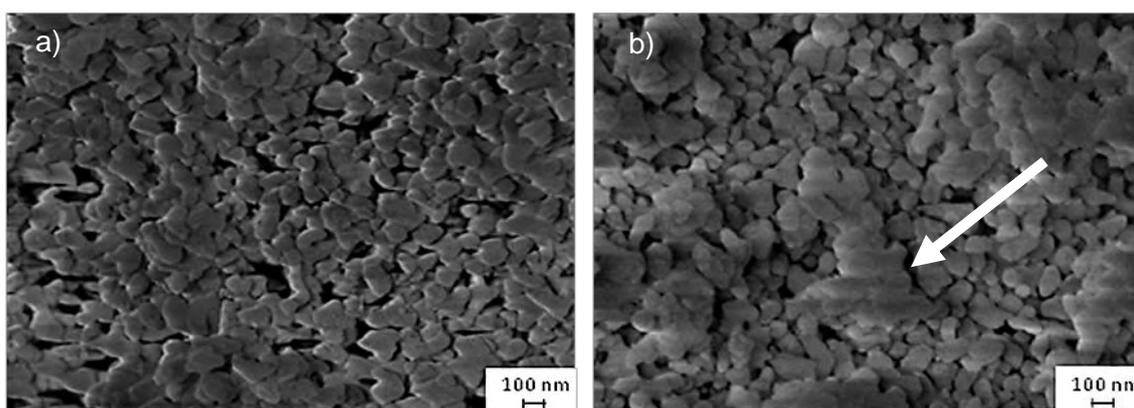


Figure III.6 : Micrographie MEB d'une poudre lyophilisée dopée 600 ppm Mg/Al (a) non pré-calcinée (b) pré-calcinée à 700 °C pendant 1 h.

Des mesures ont été effectuées par porosimétrie à mercure sur des échantillons dopés 50 ppm Zr/Al pré-calcinés ou non (Figure III.7.a). La porosité intragranulaire comprise entre 20 et 60 nm est identique pour les 2 échantillons (non pressés), indiquant un même arrangement primaire des particules. La poudre pré-calcinée présente des porosités plus

larges (10-300 nm) dues à des agglomérats plus gros. Les poudres ont ensuite été pressées à 50 MPa, sans ajout. La plus grande agglomération de l'échantillon pré-calciné a conduit à une plus grande porosité (0,1 μm -1 μm) par rapport à l'échantillon non pré-calciné (<200 nm) (Figure III.7.b). Ces porosités seront d'autant plus difficiles à éliminer lors du frittage.

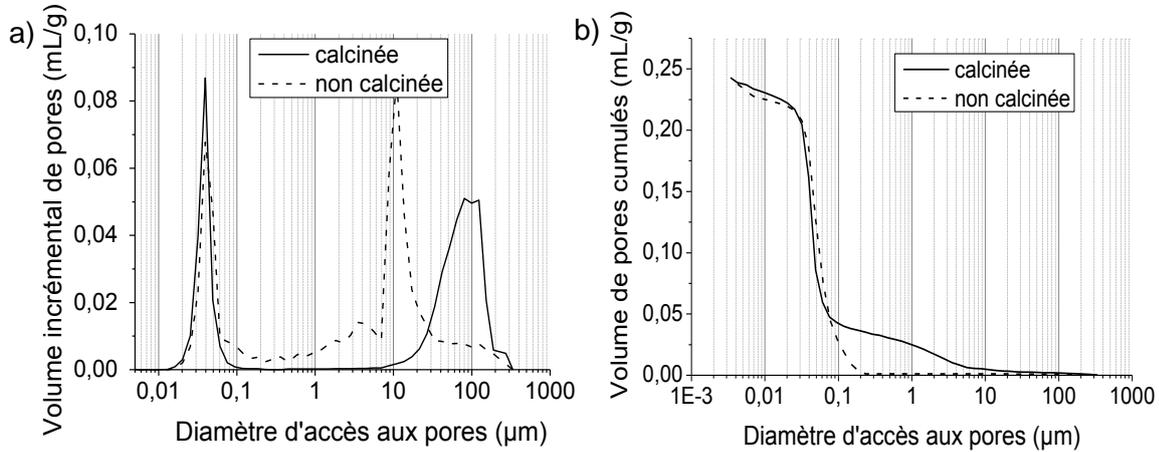


Figure III.7 : Mesure de porosité par infiltration de mercure d'une poudre dopée 50 ppm Zr/Al (nitrate) (a) volume incrémental de pores de la poudre (b) volume cumulé de pores après pressage (50 MPa).

Des pastilles ont été préparées à partir de poudres non dopées, dopées 400 ppm Mg/Al (nitrates) et dopées 50 ppm Zr/Al (nitrates) avec ou sans pré-calcination à 650 °C. Puis elles ont été densifiées dans un four conventionnel à 1350 °C/2 h (200 °C/h). Lorsque la poudre est traitée thermiquement, la densification se produit à la même température que pour la poudre non pré-calcinée (Figure III.8). En revanche, la densité relative du cru est plus élevée lorsque la poudre n'a pas été pré-calcinée (55 % contre 53 %), conduisant à une densification plus élevée (meilleure densité relative après frittage) (Tableau III.4). Ces résultats confirment les observations issues des mesures de porosimétrie.

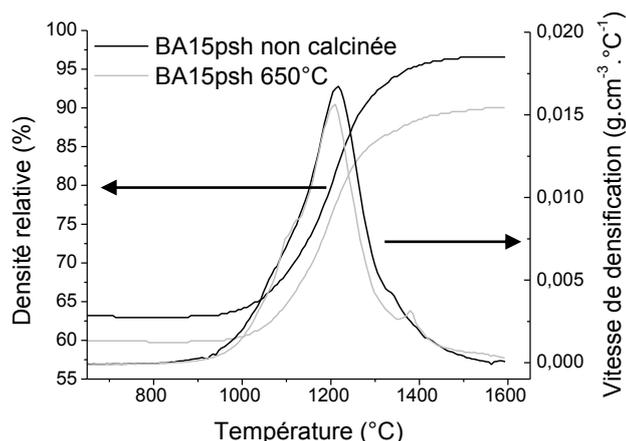


Figure III.8 : Influence d'une précalcination à 650 °C (sans palier) sur le comportement dilatométrique d'une alumine pure lyophilisée.

Echantillon	Non dopé	400 ppm Mg/Al	50 ppm Zr/Al
Sans pré-calcination	93,5	95,7	92,3
Pré-calcination à 650 °C (sans palier)	87,2	90,3	84,6

Différences de densité relative (en rouge) : -6,3 pour Non dopé, -5,4 pour 400 ppm Mg/Al, et -7,7 pour 50 ppm Zr/Al.

Tableau III.4 : Influence d'une pré-calcination à 650 °C sur la densité relative après frittage à 1350 °C/2 h.

La pré-calcination a un effet néfaste sur la densification ; elle induit une agglomération de la poudre qui entraîne une plus grande porosité dans les crus. L'empilement des particules n'est pas optimum et les pores seront plus difficiles à éliminer pendant le frittage.⁹⁷ De plus, ces agglomérats vont conduire à une densification différentielle et la croissance des grains sera plus grande. La pré-calcination sera donc néfaste pour obtenir des pastilles frittées présentant de faibles tailles de grains et sans porosité.

III.3.2 Choix du sel des dopants

Pour déterminer quel sel sera le plus à même de conduire aux taux de densification les plus élevés, des essais ont été réalisés sur des poudres ayant été préparées à partir de chlorures et de nitrates. Les densités relatives des pastilles frittées dans un four classique sous air à 1350 °C pendant 2 h sont reportées dans le Tableau III.5.

Densité relative (%)	400 ppm Mg/Al	50 ppm Zr/Al
Nitrate	94,3	92,6
Chlorure	96,1	94,6

Tableau III.5: Densités relatives de pastille après densification dans un four classique sous air à 1350 °C/2 h.

Les densités sont plus élevées lorsque les dopants sont introduits sous forme de chlorures, quel que soit le dopant considéré. Cette tendance est confirmée par les analyses dilatométriques reportées sur la Figure III.9. En effet, la densité relative à partir de 1300 °C est plus élevée pour l'échantillon dopé à partir de chlorure, même si le frittage démarre à la même température.

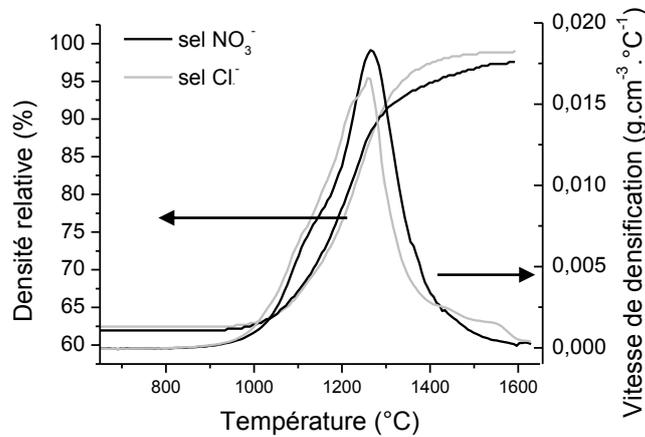


Figure III.9 : Influence du choix du sel dopant sur le comportement dilatométrique d'une alumine dopée 400 ppm Mg/Al.

L'utilisation de chlorures permet également d'améliorer les propriétés optiques. Les valeurs de transmission en ligne de pastilles dopées avec différents oxydes (La₂O₃, MgO, ZrO₂) à partir de nitrates et de chlorures, frittées par SPS, sont reportées dans le Tableau III.6. L'utilisation de chlorures plutôt que de nitrates conduit à une augmentation des valeurs de RIT.

	400 ppm Mg/Al	50 ppm Zr/Al	40 ppm La/Al
Nitrate	36,6	35,5	45,9
Chlorure	44,1	40,2	48,1

Tableau III.6 : Influence du choix du sel dopant sur la transmission en ligne ($\lambda=640$ nm, ép=0,88 mm) de poudres frittées par SPS.

Il apparaît que le dopage à l'aide de chlorures plutôt que de nitrates permet d'améliorer la densification. Cette observation avait déjà été faite par H. Viguiet et al.⁹⁸ Ces auteurs

n'avaient alors pas donné d'explication. Des caractérisations par porosimétrie et ATG ont été entreprises afin d'essayer de mieux comprendre le rôle des chlorures.

Les porosimétries par infiltration de mercure ont été réalisées sur une poudre, pressée à 50 MPa, dopée 50 ppm Zr/Al avec du nitrate ou du chlorure (Figure III.10). Aucune différence n'a été observée quant à la répartition des tailles de pore. L'arrangement des particules lors de la formation de crus ne peut donc pas expliquer la plus haute densification des échantillons dopés avec des chlorures

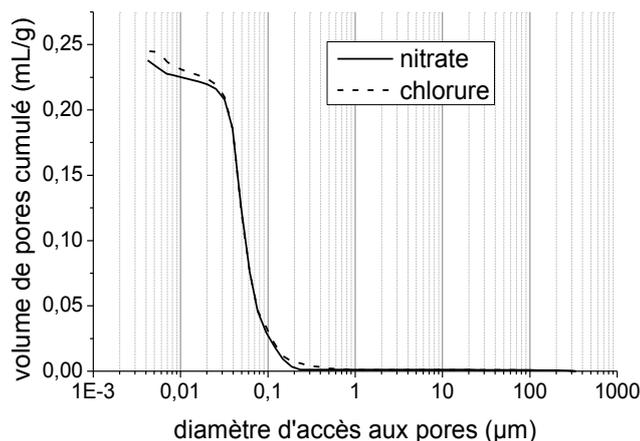


Figure III.10 : Mesure de porosité par infiltration de mercure d'un échantillon, non calciné, dopé 50 ppm Zr/Al (nitrate et chlorure) – volume de pores cumulé après pressage (50 MPa).

Les analyses thermogravimétriques (sous balayage d'air) ont été réalisées sur des poudres dopées 3000 ppm (Mg/Al, Zr/Al et La/Al) avec des nitrates et des chlorures afin de déterminer à quelle température les sels se décomposent lorsqu'ils sont introduits dans l'alumine. Quel que soit le dopant, l'allure des courbes est identique. La perte de masse totale est de 3 % (Figure III.11). Elle est cinq à dix fois supérieure à celle calculée pour la transformation du sel, chlorure ou nitrate, en oxyde, qui est respectivement 0,30 et 0,59% en masse pour $MgCl_2$ et $Mg(NO_3)_2$. Entre la température ambiante et 300 °C, la perte de masse est très probablement due à l'élimination de l'eau absorbée. Au-dessus de 300 °C, il est difficile de distinguer à quelles températures se produisent la décomposition des sels et la déshydratation de la poudre.

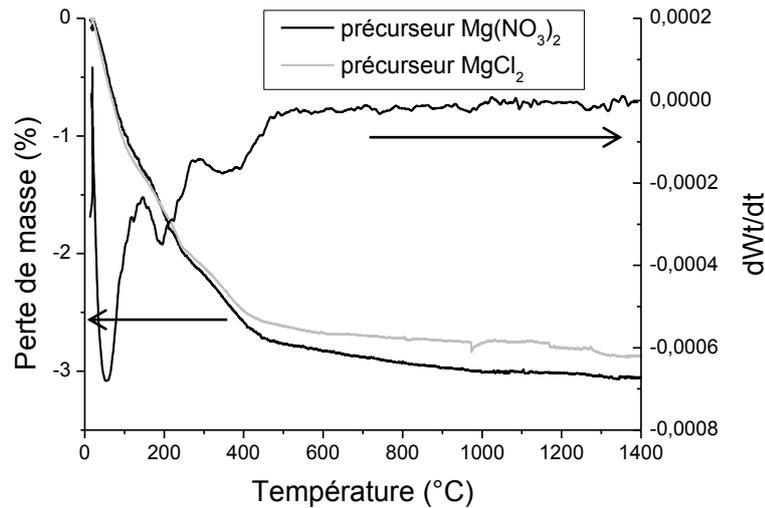


Figure III.11 : Analyse thermogravimétrique d'une poudre dopée 3000 ppm Mg/Al (nitrate et chlorure).

Les analyses thermogravimétriques et la détermination des densités ne permettent pas d'expliquer pourquoi l'utilisation de chlorures améliore la densification de l'alumine. En effet, aucune différence de porosité et de densité relative n'est observée sur les crus. Il semblerait que l'empilement soit le même dans les deux cas. De plus, les analyses thermogravimétriques montrent que la différence en perte de masse lors de la transformation en oxyde des deux sels est très faible comparée à la perte de masse due à la déshydratation des échantillons et on ne peut distinguer à quelle température elle a lieu.

Dans la suite de ce chapitre, les poudres ne sont pas prétraitées thermiquement et les dopants sont introduits sous forme de chlorures.

III.4 Effet des dopants

Des mesures dilatométriques ont été effectuées sur les différentes poudres dopées (compactées avec une presse uniaxiale à 200 MPa) afin d'évaluer l'effet des dopants sur leur comportement au frittage. En effet, le rôle des dopants est de limiter la croissance des grains, en ségrégant aux joints de grains²⁰ ou en formant des précipités.

Nous allons essayer de définir l'effet des dopants (MgO, La₂O₃ et ZrO₂) sur le frittage traditionnel de l'alumine dans un four à moufle sous air et sur le frittage SPS sous vide.

III.4.1 Comportement dilatométrique des poudres dopées

Des analyses dilatométriques ont été effectuées sur des poudres dopées avec MgO, ZrO₂ et La₂O₃ à différentes teneurs (conditions : montée en température de 2,5° C/min jusqu'à 1600 °C sous balayage d'air (20 ml/min)). Le retrait a également été suivi au cours du frittage SPS (conditions : montée en température de 50 °C/min jusqu'à 1400 °C sous vide primaire, pression appliquée de 80 MPa).

III.4.1.1 Cas de MgO

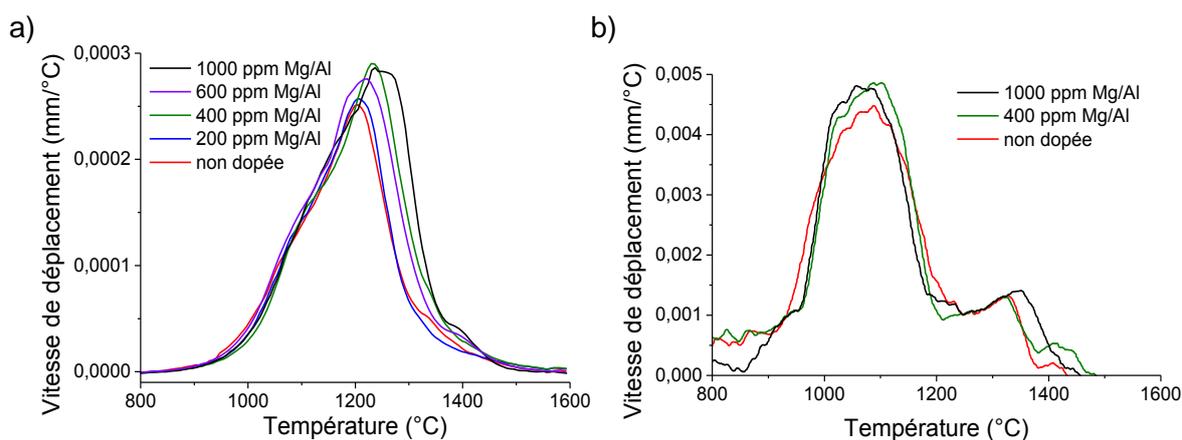


Figure III.12 : Influence de la teneur en MgO sur la vitesse de retrait : (a) frittage naturel sous air (b) frittage SPS sous vide.

L'ajout de MgO dans les poudres d'alumine n'a que très peu d'effet sur les températures de début de frittage (Figure III.12a et Figure III.12b). Sous air, le frittage démarre à 900 °C, quelle que soit la teneur en MgO de l'échantillon. Sous vide (avec une pression de 80 MPa), la température de début de densification est diminuée de 15 degrés (955 → 940 °C). Les vitesses optimales de densification ne sont pas déplacées lorsque le traitement est effectué sous vide et sous pression lorsque l'on ajoute le dopant. Par contre, sous air, à partir de 600 ppm Mg/Al, la vitesse optimale de frittage est décalée vers les plus hautes températures. L'ajout de MgO, influence peu le frittage de l'alumine ; les différences de température de début de frittage et de vitesse de densification optimale constatées sont très faibles. Par contre, et de façon évidente, la technique utilisée joue un rôle important. Les vitesses de densification optimales sont plus élevées et atteintes pour de plus basses températures (~0,005 mm/°C) par SPS que par frittage naturel (~0,0003 mm/°C). De plus, le cycle complet de frittage apparaît sur une plage plus étroite de température lorsque l'alumine est frittée par SPS. Ces modifications sont dues à l'utilisation d'une pression uniaxiale (80 MPa) lors du frittage SPS.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Ikegami et al.¹⁰⁰ qui, ne discernaient pas de différence entre les courbes de retrait lors d'un frittage naturel, d'un échantillon non dopé et d'un échantillon dopé 50 ou 250 ppm MgO. Ils avaient aussi mis en évidence que l'atmosphère de frittage (sous air ou sous vide) n'influencerait pas ces mêmes courbes pour un échantillon dopé.

La solubilité de Mg dans le grain d'alumine est d'environ 300 ppm Mg/Al et celle aux joints de grains est évaluée à 1500 ppm Mg/Al, pour une taille de grains de 500 μm .²⁰ Dans les essais réalisés, dans le cas du dopage à 200 ppm Mg/Al, le magnésium serait solubilisé uniquement en volume. Pour les dopages à teneur plus élevée, il serait solubilisé dans le volume et aux joints de grains. D'après Yoshida et al.²⁸, Mg^{2+} devrait se substituer à Al^{3+} dans les joints de grains et ainsi diminuer la force de la liaison ionique entre les atomes d'oxygène et d'aluminium. La diffusion de ces deux atomes serait alors plus élevée et faciliterait la densification. Nos études ne confirment pas les observations de Yoshida et al.²⁸

III.4.1.2 Cas de La_2O_3

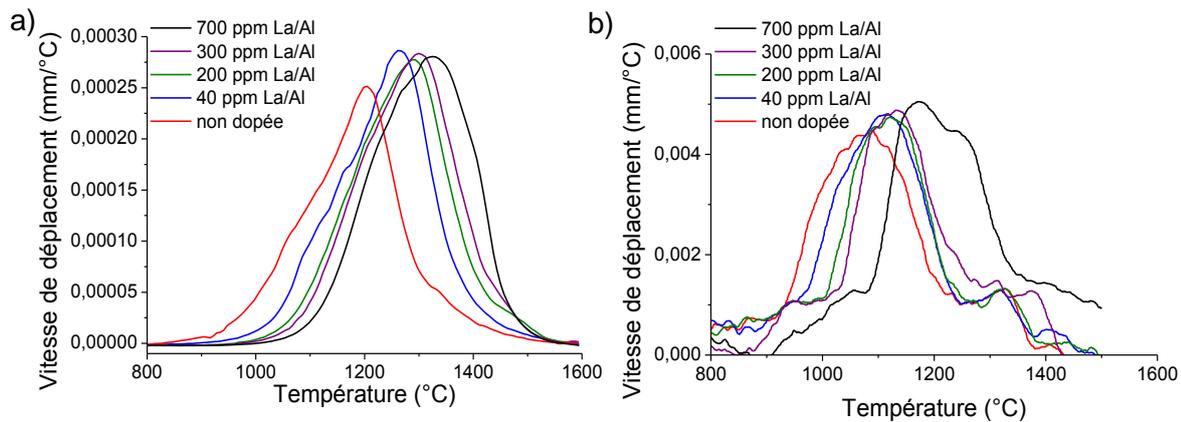


Figure III.13 : Influence de la teneur en La_2O_3 sur la vitesse de retrait : (a) frittage naturel sous air (b) frittage SPS sous vide.

Le lanthane a un effet marqué sur le comportement au frittage de l'alumine. Les débuts de frittage sont déplacés vers les plus hautes températures, lorsque la teneur en La_2O_3 augmente (Figure III.13a). Dans le cas du frittage conventionnel, cette température passe de 900 °C, pour l'échantillon non dopé, à 1050 °C pour la céramique dopée à 700 ppm. Le même écart ($\sim 150^\circ\text{C}$) est noté dans le cas du frittage SPS entre les températures de début de frittage des poudres non dopées et dopées à 600 ppm La/Al (Figure III.13b). Les températures de densification optimales sont également décalées vers de plus hautes températures lorsque la teneur en dopant augmente. Les vitesses sont une nouvelle fois atteintes pour des températures plus élevées par frittage naturel sous air que par SPS.

Soulignons qu'une faible teneur de 40 ppm de La/Al a une influence notable sur la température de frittage de l'alumine, ce qui suggère une ségrégation aux joints de grains. Ce phénomène est en accord avec l'étude de Galmarini et al.²⁰ qui reporte une solubilité quasi-nulle du Lanthane à l'intérieur des grains d'alumine.

III.4.1.3 Cas de ZrO₂

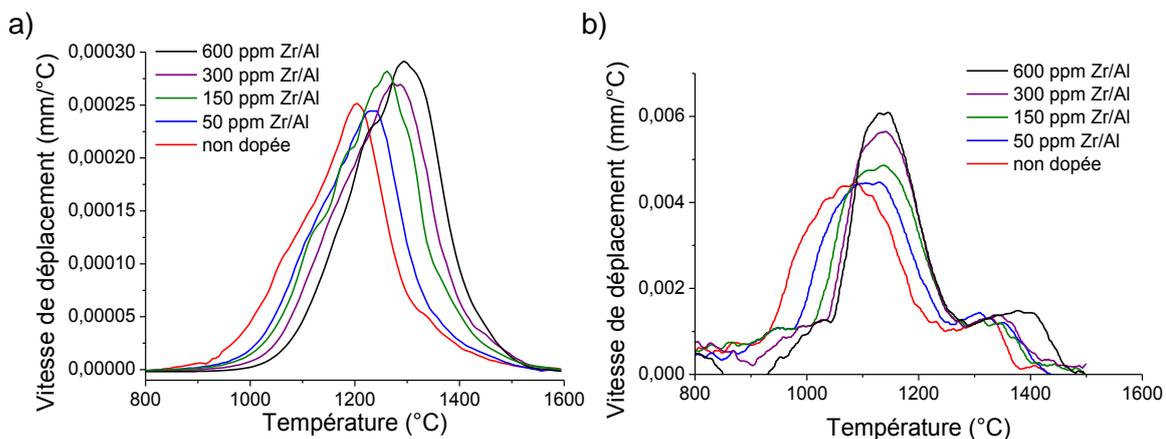


Figure III.14 : Influence de la teneur en ZrO₂ sur la vitesse de retrait : (a) frittage naturel sous air (b) frittage SPS sous vide.

Le dopant ZrO₂ dans la poudre d'alumine a un effet semblable à celui observé avec La₂O₃. Les températures de début de densification ainsi que les températures de retrait maximal sont décalées vers de plus hautes températures au fur et à mesure que la teneur en zirconium augmente, pour les 2 modes de frittage (Figure III.14a et b). De même, les vitesses de densification augmentent, la variation étant plus marquée dans le cas du frittage SPS. L'effet de ZrO₂ est particulièrement intéressant puisque 50 ppm suffisent à décaler les températures de densification. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la solubilité de Zr dans le volume de grains d'alumine est très faible (<100 ppm).^{17,101} Nos résultats sont en accord avec ceux de Yoshida et al.²⁸ qui suggèrent que l'ajout de Zr⁴⁺ en substitution d'Al³⁺ augmente la force des liaisons entre les atomes d'oxygène et d'aluminium, conduisant à un ralentissement de la diffusion le long des joints de grains. Cet effet se traduit par un décalage des courbes de vitesse de densification vers de plus hautes températures.

III.4.1.4 Conclusion

ZrO₂ et La₂O₃ ont un effet similaire sur les températures de densification de l'alumine. Le dopage de l'alumine par ces éléments permet de décaler les températures de début de frittage et les températures de vitesse de retrait maximale vers les plus hautes

températures, et ce, pour de faibles teneurs, respectivement 50 et 40 ppm. La présence de Mg ne conduit pas à une modification significative du comportement au frittage de l'alumine. La plus faible solubilité des oxydes ZrO_2 et La_2O_3 dans une matrice d' Al_2O_3 peut expliquer cette différence. Ces éléments sont présents en plus grande quantité aux joints de grains ; la diffusion aux joints de grains sera donc ralentie. Par ailleurs, plusieurs auteurs ont récemment démontré que la densification de l'alumine ultra pure était gouvernée par la diffusion aux joints de grains.¹⁰²⁻¹⁰⁴ Soulignons aussi que nous avons mis en évidence que les tendances observées en frittage conventionnel sont vraies en frittage SPS.

III.4.2 Vitesse de densification instantanée (VDI)

D. Lance et al.¹⁰⁵ ont montré que la représentation graphique de la vitesse de densification instantanée (VDI) en fonction de la densité relative permettait de mieux décrire les évolutions microstructurales de l'alumine que les courbes dilatométriques classiques de vitesse de retrait.

Les courbes $VDI=f(\rho)$ se décomposent en 3 parties, une partie croissante, un maximum et une partie décroissante.

Dans un premier temps, l'augmentation linéaire de la VDI avec la densité correspond au rapprochement des grains et à la formation d'amas pour une poudre désagglomérée ou au frittage des pores intra-agglomérats. Cette zone dépend du rapport des tailles initiales de grains et de pores pour une poudre agglomérée. Ensuite, la VDI s'écarte de la linéarité, lorsque le frittage des pores inter-amas ou des pores inter-agglomérats démarre. Les grains commencent à grossir. Plus la partie linéaire est longue et plus l'échantillon aura une microstructure initiale homogène. Cet infléchissement aura lieu à une densité relative d'autant plus élevée que l'homogénéité de la microstructure initiale sera importante et que la répartition granulométrique est étroite.

Lorsque la VDI atteint sa valeur maximale, les pores intra-amas et intra-agglomérats sont fermés. Afin de résorber les pores inter-agglomérats, la croissance des grains démarre.

Lors de la partie décroissante, un plateau de VDI peut être observé. Ce plateau en fin de densification peut être attribué soit à une croissance anisotrope des grains à haute température, soit à l'homogénéisation de la distribution des pores d'un échantillon hétérogène.

Les valeurs de VDI ont été déterminées à partir des données des analyses dilatométriques réalisées dans un four sous air, en utilisant l'équation (11) donnée en

II.1.3.3. En effet, la formule utilisée ne prend pas en compte l'application d'une pression pendant le frittage et ne peut donc pas être appliquée au frittage SPS. Les courbes de $VDI = (f_p)$ sont reportées sur la Figure III.15, pour les 3 dopants : MgO, La_2O_3 et ZrO_2 .

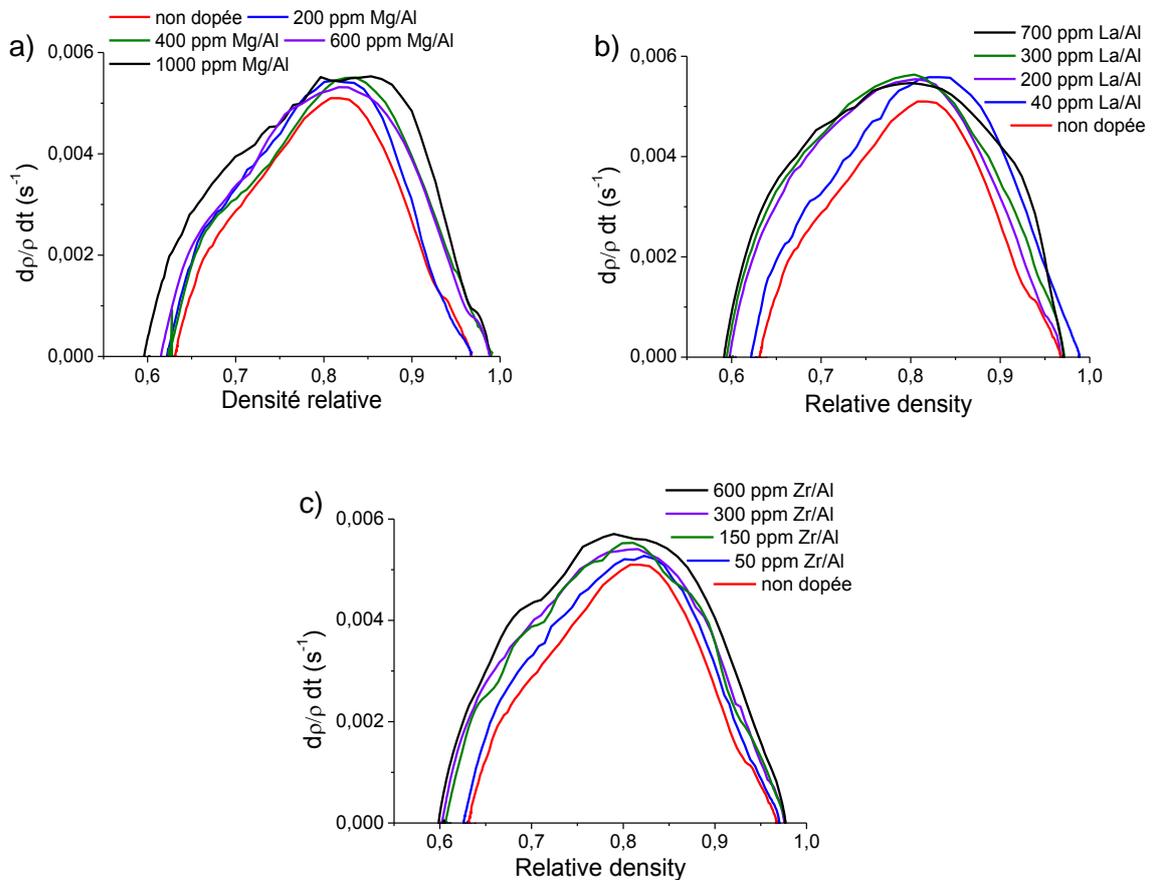


Figure III.15 : Influence du taux de dopage sur la vitesse de densification instantanée en fonction de la densité relative des aluminés dopés par (a) MgO (b) La_2O_3 (c) ZrO_2 .

Lorsque l'alumine est dopée par MgO, l'infléchissement dans la partie croissante de la courbe de $VDI = (f_p)$ se situe pour une même densité relative (66 %) pour des teneurs en dopant variant de 0 à 600 ppm Mg/Al. Lorsque la teneur est de 1000 ppm Mg/Al, l'inflexion est décalée à 63 %. Le frittage des pores inter-agglomérats commencent donc pour une densité relative plus basse. La valeur maximale de la VDI est atteinte pour une densité relative de 83 % pour des teneurs en dopant de 0 à 400 ppm Mg/Al. Elle est décalée pour des teneurs comprises entre 600 et 1000 ppm Mg/Al à respectivement 84 et 86 %. La fermeture totale des pores intra-agglomérats est atteinte plus rapidement lorsque la concentration en MgO est faible. Un petit palier est observable sur la partie décroissante de la courbe vers la fin de la densification pour des teneurs en MgO de 400 ppm à 1000 ppm Mg/Al ; il est sûrement dû à une homogénéisation de la distribution des pores.

En dopant Al_2O_3 avec une très faible teneur en La_2O_3 (< 200 ppm La/Al), les infléchissements de la partie croissante de la courbe de VDI d'une part et les VDI maximales d'autre part sont obtenus pour une même densité relative. Lorsque l'on augmente la concentration en La_2O_3 (200 ppm à 700 ppm La/Al), l'inflexion de la courbe est moins marquée et décalée vers de plus faibles densités relatives. Les VDI maximales sont elles aussi décalées vers de plus faibles densités. L'ajout de La_2O_3 permet une fermeture plus rapide des pores intra-agglomérats.

Le comportement au frittage lorsque l'on ajoute ZrO_2 est assez similaire à celui obtenu avec La_2O_3 . Avec une teneur comprise entre 150 ppm et 600 ppm Zr/Al, l'infléchissement de la partie croissante de la courbe de VDI et la VDI maximale sont décalées vers de plus faibles densités relatives. On peut noter la présence d'un palier dans la partie croissante de la courbe pour une teneur de 600 ppm Zr/Al.

Pour des teneurs inférieures à 1000 ppm Mg/Al, 150 ppm Zr/Al et 200 ppm La/Al, les dopants n'ont aucun effet sur la densification de l'alumine. Au-dessus de ces concentrations les courbes $\text{VDI}=f(\rho)$ montrent des comportements aux frittages différents.

III.4.3 Conclusion

L'étude dilatométrique a permis de mettre en évidence trois propriétés de frittage différentes pour les trois dopants. Ainsi :

- Les températures de frittage ne sont pas modifiées par la présence de MgO. Par contre, la fermeture des pores intra-agglomérats est atteinte pour des densités plus élevées lorsque la teneur en MgO est supérieure à 600 ppm Mg/Al.
- Le dopage avec ZrO_2 conduit à un déplacement du début de frittage vers les plus hautes températures. La fermeture des pores intra-agglomérats est atteinte pour de plus faibles densités lorsque la teneur en ZrO_2 est supérieure à 150 ppm Zr/Al.
- Avec La_2O_3 , les températures de début de frittage sont déplacées vers de plus hautes températures. Les pores intra-agglomérats sont fermés pour de plus faibles densités dès 200 ppm La/Al.

III.5 Application à l'obtention de céramiques transparentes

Les conditions pour obtenir une céramique d'alumine transparente sont une faible taille de grains (<0,5 μm) et une faible porosité (<0,05 %). Dans ce qui suit, nous chercherons à optimiser la température de frittage de façon à nous rapprocher de ces conditions.

III.5.1 Alumine non dopée

Afin de limiter le grossissement des grains, la température de frittage doit être maîtrisée. Une poudre (BA15PSH lyophilisée) sans dopant a ainsi été frittée par SPS, avec le cycle présenté Figure III.5, à des températures comprises entre 1180 °C et 1280 °C. Les RIT et les tailles de grains (mesurées sur fracture par la méthode des intersections) des différentes pastilles sont reportées dans le Tableau III.7.

Température de frittage (°C)	1180	1200	1230	1250	1280
RIT (%) ($\lambda= 640$ nm)	34	27	30	23	19
Taille de grain (μm)	0,52 +/-0,11	0,80 +/-0,19	1,17 +/-0,20	1,50 +/-0,23	1,93 +/-0,35

Tableau III.7 : Influence de la température de frittage SPS sur les valeurs de RIT d'alumine non dopée ($\lambda= 640$ nm, $e=0,88$ mm) et la taille de grain des céramiques.

La valeur maximale de RIT de 34 % est obtenue pour l'échantillon fritté à 1180 °C. Cependant, on observe un gradient de transparence sur cette pastille, probablement lié à l'existence d'un gradient de température pendant le frittage (Figure III.16). En effet, Vanmeensel et al.¹⁰⁶ et Anselmi-Tamburini et al.¹⁰⁷ ont démontré, par modélisation, qu'un gradient de température existe lors d'un frittage SPS d'une céramique non conductrice. Ainsi, le centre de l'échantillon fritté à 1180 °C est transparent mais ses contours sont translucides. Ce gradient n'est pas visible sur la pastille affichant une RIT de 30 %, qui a été frittée à 1230 °C.

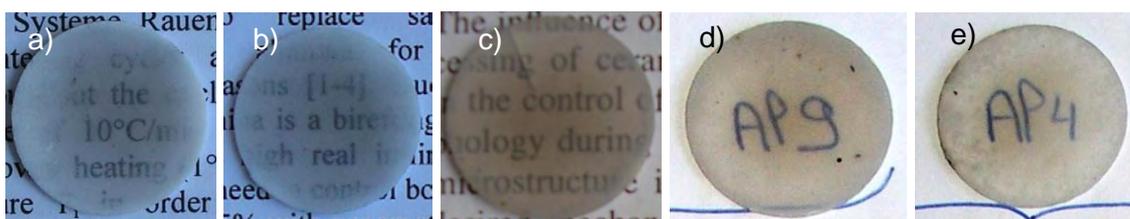


Figure III.16 : Influence de la température de frittage sur la transparence de pastilles d'alumine pure : a) 1180 °C b) 1200 °C, c) 1230 °C, d) 1250 °C e) 1280 °C. Les pastilles sont posées sur une feuille de papier.

La RIT de ces 2 pastilles a été mesurée sur tout le spectre de longueur d'onde (300-2500 nm) (Figure III.17). Pour une large gamme de longueurs d'onde ($780 \leq \lambda \leq 2500$ nm), les valeurs de RIT de l'échantillon fritté à 1230 °C sont supérieures à celles de l'échantillon fritté à 1180 °C. Ces observations corroborent les résultats de Kim et al.¹⁰⁸ qui ont mis en évidence qu'en abaissant la température de frittage à 1150 °C, la transparence dans le

visible est plus élevée. Elle est cependant moins élevée dans l'infrarouge, comparée à celle d'un échantillon fritté à 1250 °C.

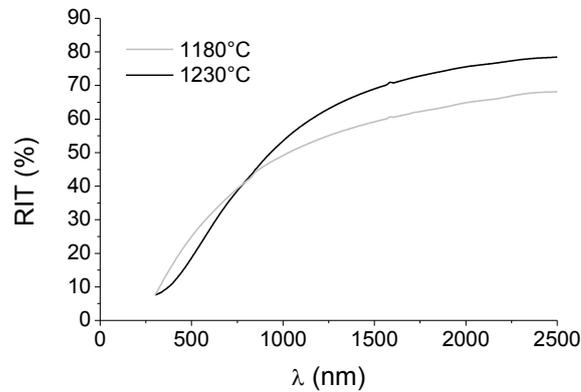


Figure III.17 : Variation de la RIT en fonction de la longueur d'onde de deux alumines non dopées frittées à 1180 °C et 1230 °C.

La taille moyenne de grains des céramiques augmente logiquement avec la température de frittage, de 0,52 μm à 1,93 μm . Cette augmentation peut en partie expliquer la diminution de RIT des échantillons frittés au-dessus de 1230 °C.

L'observation au MEB d'une fracture de l'échantillon fritté à 1230 °C révèle une microstructure hétérogène avec une taille de grains qui varie entre 0,2 μm et 1,5 μm (Figure III.18). La taille moyenne est de 1,17 μm .

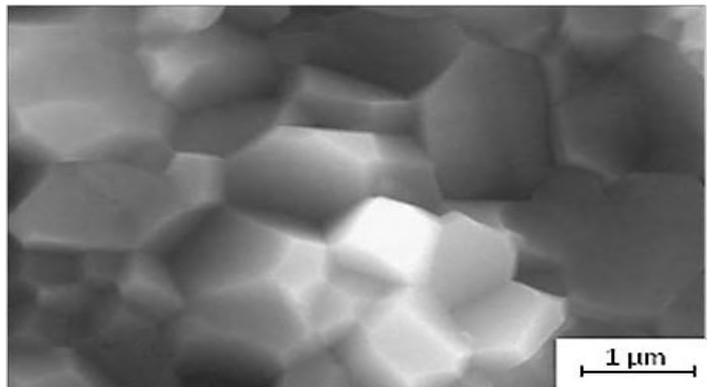


Figure III.18 : Micrographie MEB en fracture d'une alumine non dopée frittée à 1230 °C.

La variation de la RIT de l'alumine pure en fonction de la taille de grains pour différents taux de porosité est donnée sur la Figure III.19. Les courbes théoriques, calculées selon le modèle de Apetz.⁴⁶, sont également reportées sur la figure. Les pastilles frittées à une température égale ou supérieure à 1230 °C présentent une RIT proche de celle calculée théoriquement pour une alumine sans porosité et de même taille de grains. Ces

échantillons présentent une porosité avoisinant 0,01 %. L'échantillon fritté à 1280 °C serait même exempt de porosité. Ce n'est pas le cas pour les échantillons frittés à des températures inférieures ou égales à 1200 °C ; les valeurs de RIT indiquent une porosité supérieure à 0,01 %.

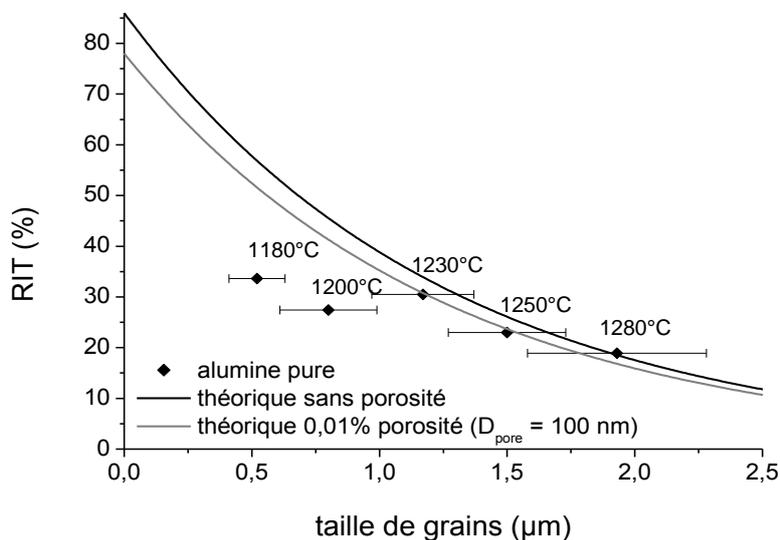


Figure III.19 : Comparaison des RIT ($\lambda=640$ nm $e=0.88$ mm) en fonction de la taille de grains pour différentes températures de frittage avec les courbes théoriques calculées selon le modèle de Apetz pour une porosité nulle et une porosité de 0,01 %.

La température de frittage est un paramètre clé qu'il convient de contrôler parfaitement pour obtenir une alumine transparente. Il s'agit de trouver un compromis entre porosité minimum et faible taille de grains.

III.5.2 Alumines dopées

Nous avons vu dans les précédents chapitres que l'insertion de dopants dans la matrice d' Al_2O_3 va changer ses propriétés de frittage. La_2O_3 et ZrO_2 vont ainsi retarder la densification de l'alumine. La température de frittage est donc un paramètre essentiel à maîtriser. Ce paramètre sera étudié sur les poudres dopées.

Les tailles de grains sont mesurées sur fracture par la méthode des intersections (sur 300 intersections) en utilisant le logiciel Lince (Linear Intercept 242, Sergio Luis).

III.5.2.1 Cas de ZrO₂

L'alumine dopée avec ZrO₂ (150, 300 et 600 ppm) a été frittée à différentes températures comprises entre 1230 °C et 1330 °C. Les valeurs de RIT des céramiques sont reportées sur la Figure III.20a. On constate que les courbes sont décalées vers les plus hautes températures lorsque le taux de dopage augmente. Le dopage avec ZrO₂ a permis d'améliorer la transparence des céramiques frittées quelle que soit la teneur en dopant. La valeur de RIT la plus élevée obtenue en utilisant ce dopant est de 48 %, avec une teneur de 150 ppm Zr/Al et une température de frittage de 1300 °C.

Les tailles de grains des céramiques dopées en fonction de la teneur en ZrO₂ sont reportées dans la Figure III.20b, pour deux températures de frittage (1280 et 1300 °C). L'ajout de ZrO₂ permet de diminuer considérablement la taille de grains des céramiques frittées à 1280 °C. A une température de 1300 °C, la taille de grains des céramiques augmente peu par rapport à une température de 1280 °C. L'augmentation de RIT lors de l'utilisation de ZrO₂ peut être expliquée par la diminution de la taille de grains.

Les observations microscopiques (Figure III.21) de l'échantillon dopé avec 150 ppm Zr/Al et fritté à 1300 °C montrent une dispersion de la taille de grains, qui varie de 0,2 µm à 1,2 µm, avec une taille de grains moyenne de 0,75 µm. L'ajout de ce dopant a permis de réduire la taille de grains mais pas d'améliorer la distribution en tailles de grains de la céramique. Des porosités intergranulaires sont observées mais aucune porosité intragranulaire n'est visible.

La RIT la plus élevée, 48,1%, a été mesurée pour l'échantillon dopé 150 ppm Zr/Al fritté à 1300°C. Il ne s'agit pourtant pas de l'échantillon présentant la plus faible taille de grain. La porosité et la présence éventuelle d'une seconde phase sont des paramètres à prendre en compte pour optimiser les propriétés optiques.

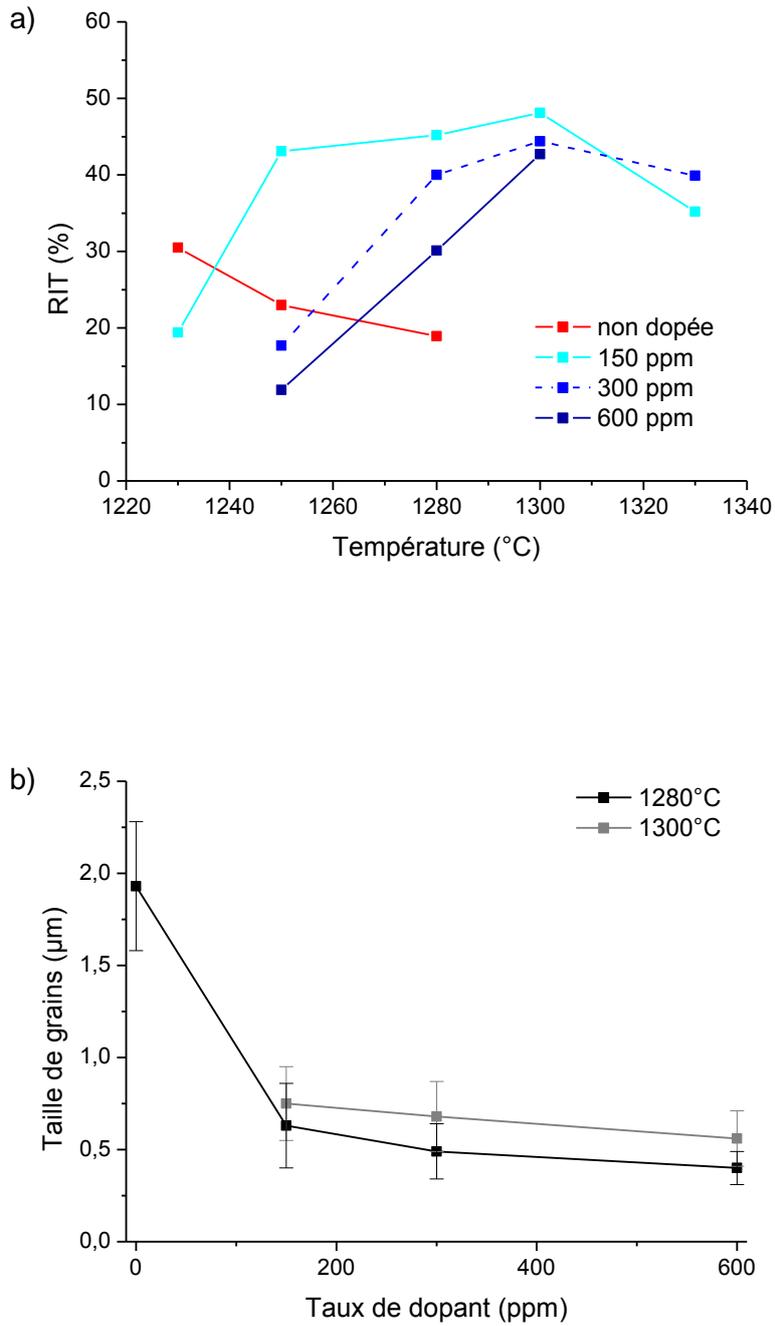


Figure III.20 : a) Evolution de la RIT ($\lambda=640\text{nm}$, épaisseur= 0,88mm) en fonction de la température de frittage pour différents teneurs en ZrO_2 et b) Evolution de la taille de grains en fonction du taux de ZrO_2 pour des pastilles frittées par SPS à 1280 °C et 1300 °C.

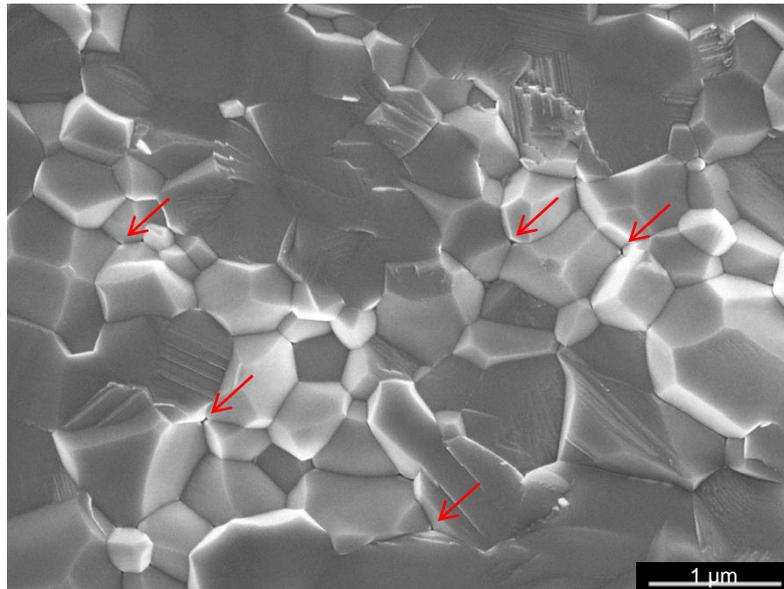


Figure III.21 : Observation par microscopie électronique à balayage d'une fracture de l'échantillon dopé par ZrO_2 (150 ppm Zr/Al) ayant la valeur de RIT la plus élevée, fritté à $1300^\circ C$. \checkmark Porosités intergranulaires.

III.5.2.2 Cas de La_2O_3

L'évolution des valeurs de RIT avec la température pour des pastilles dopées avec La_2O_3 est donnée sur la Figure III.22a. L'utilisation de La_2O_3 permet d'augmenter la RIT, quelle que soit la teneur utilisée (40 à 700 ppm La/Al). De façon surprenante et contrairement aux résultats de l'étude dilatométrique (température de frittage optimale décalée vers les hautes températures), la RIT maximale atteinte ne dépend pas de la température. Quelle que soit la teneur en dopant, les courbes débutent à la même température et le maximum est atteint entre $1250^\circ C$ et $1280^\circ C$. La valeur de RIT maximale (53%) est observée pour l'échantillon dopé à 200 ppm La/Al et fritté à $1250^\circ C$.

La taille des grains des différentes céramiques est reportée sur la Figure III.22b. La taille de grains des pastilles frittées décroît progressivement avec l'augmentation de la teneur en dopant, jusqu'à 200 ppm La/Al, puis se stabilise pour des teneurs supérieures. Au-delà de cette teneur, la taille de grains ne varie plus.

La microstructure de la céramique frittée ayant obtenu la valeur de RIT la plus élevée est donnée Figure III.23. On note une hétérogénéité de taille de grains qui varie de $0,1 \mu m$ à $1 \mu m$. La taille moyenne est de $0,43 \mu m$. Des porosités intergranulaires sont observées mais aucune porosité intragranulaire n'est visible.

La plus haute valeur de RIT obtenue (53%) en dopant l'alumine avec La_2O_3 est comparable à celle reportée par Stuers et al.⁸⁵ (RIT de 52 % pour un échantillon dopé à

225 ppm de La/Al), en revanche, la taille des grains était supérieure à celle de nos travaux (0,90 μm contre 0,41 μm).

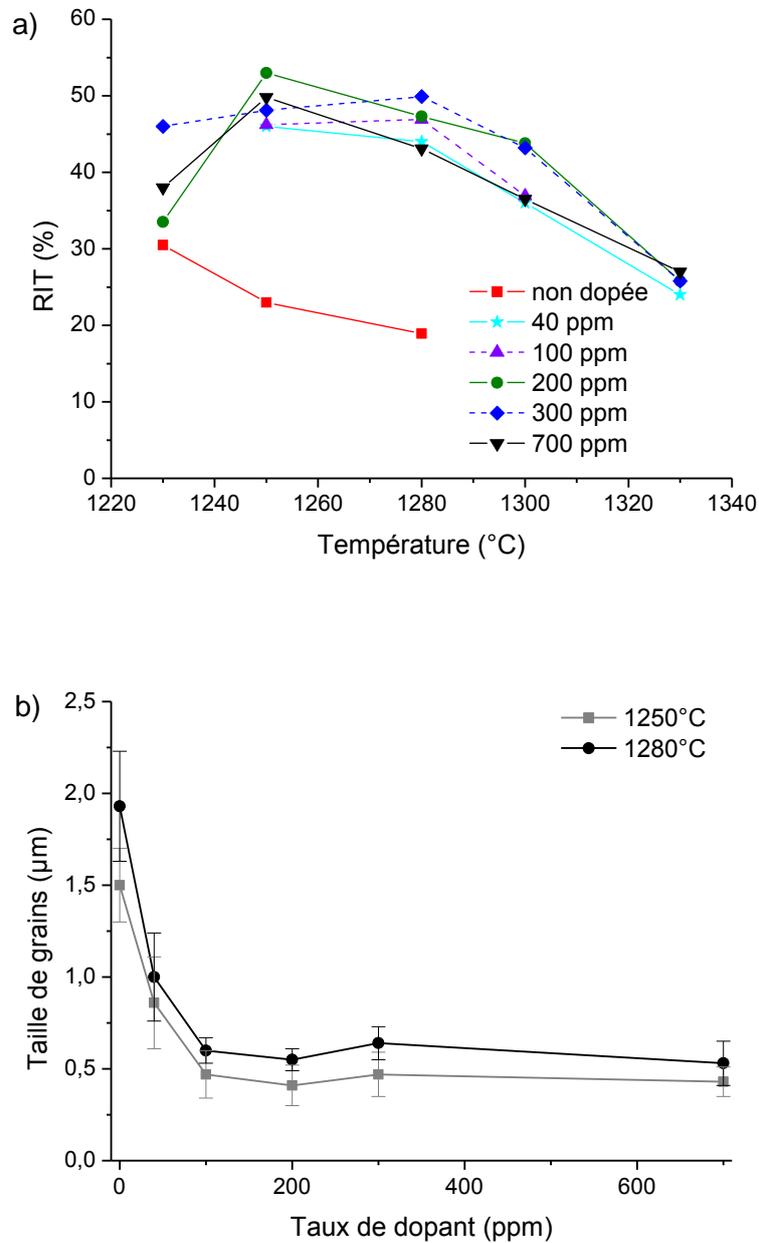


Figure III.22 : a) Evolution de la RIT ($\lambda=640\text{nm}$, épaisseur= 0,88mm) en fonction de la température de frittage pour différents teneurs en La_2O_3 et b) Evolution de la taille de grains en fonction du taux de La_2O_3 pour des pastilles frittées par SPS à 1250 °C et 1280 °C.

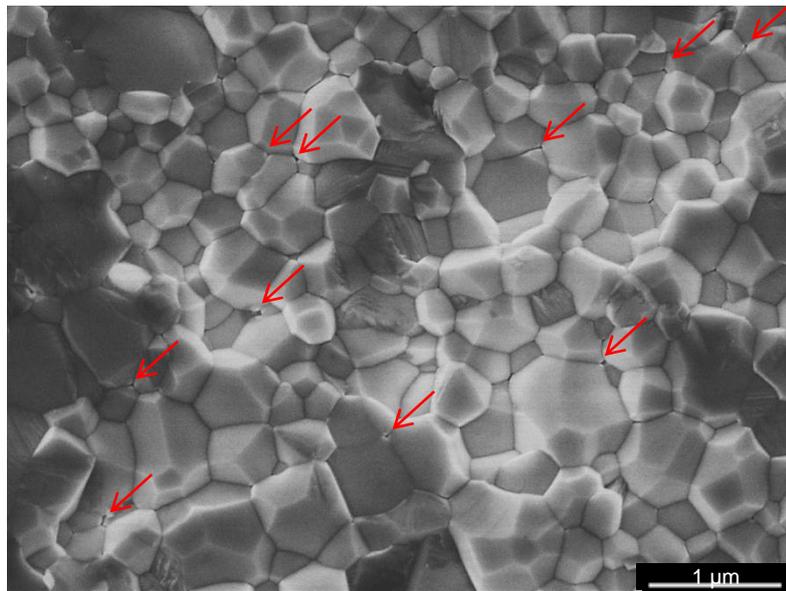


Figure III.23 : Observation par microscopie électronique à balayage d'une fracture de l'échantillon dopé par La_2O_3 (200 ppm La/Al) ayant la valeur de RIT la plus élevée, fritté à 1250°C . ↘ Porosités intergranulaires.

III.5.2.3 Cas de MgO

MgO n'influençant que très peu le comportement au frittage de l'alumine, peu d'essais ont été réalisés avec ce dopant. Les RIT et les tailles de grains des différentes pastilles sont reportées dans le Tableau III.8.

Température de frittage ($^\circ\text{C}$)	1240	1280
RIT (%) ($\lambda=640\text{ nm}$)	44	40
Taille de grains (μm)	0,63 +/- 0,15	0,97 +/- 0,24

Tableau III.8 : RIT à 640 nm (pastilles de 0,88 mm d'épaisseur) et taille de grains pour des céramiques dopées avec 400 ppm Mg/Al frittées par SPS à différentes températures.

La RIT maximale atteinte est de 44 % à 1240°C pour un échantillon dopé à 400 ppm Mg/Al avec une taille de grains de $0,63\ \mu\text{m}$. Stuers et al.⁸⁵ ont reporté une valeur de 52 % avec une teneur en dopant très similaire (450 ppm Mg/Al).

L'observation MEB montre une large répartition en taille de grains, qui varie de $0,1\ \mu\text{m}$ à $1\ \mu\text{m}$ (Figure III.24). Aucune porosité intragranulaire n'est observée mais des porosités intergranulaires sont visibles.

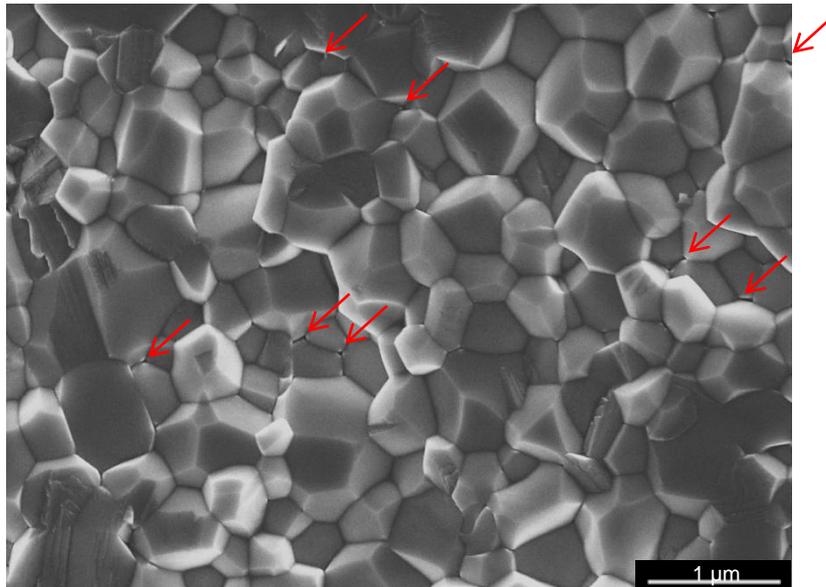


Figure III.24 : Observation par microscopie électronique à balayage d'une fracture de l'échantillon dopé par MgO (400 ppm Mg/Al) ayant la valeur de RIT la plus élevée, fritté à 1240°C. ↙ Porosités intergranulaires.

III.5.3 Conclusion

Le dopage avec ZrO_2 (150 ppm) a permis de préparer des céramiques présentant une porosité quasi-nulle (Figure III.25). Tout comme les échantillons non dopés, ceux dopés avec La_2O_3 et MgO présentent une porosité proche de 0,01 %. Soulignons que toutes les céramiques, quelle que soit la nature du dopant, présentent une hétérogénéité de taille de grains. Cette hétérogénéité, que nous n'avons pas réussi à diminuer, via le dopage ou en modifiant les conditions de frittage, est probablement liée à la qualité de la poudre ou à des défauts d'empilement, dûs au séchage de la suspension ou au pressage de la poudre.

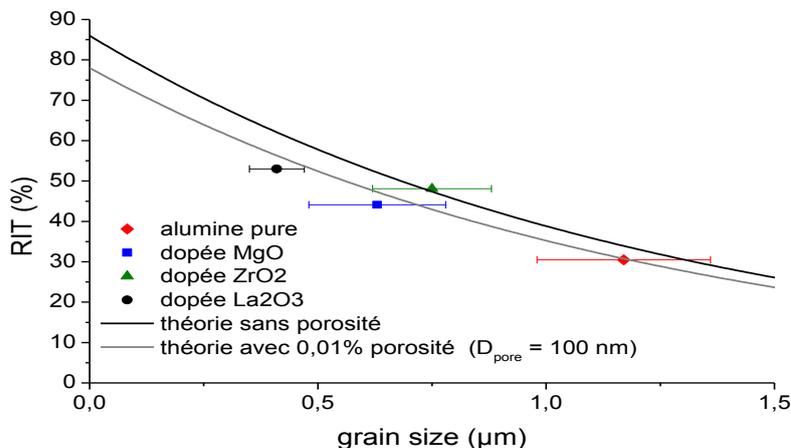


Figure III.25 : Comparaison avec les courbes théoriques des RIT les plus élevées ($\lambda=640$ nm, $e=0.88$ mm) de l'alumine pure et des aluminés dopées par MgO, ZrO_2 et La_2O_3 .

III.6 Localisation du dopant La_2O_3 par STEM-HAADF

L'observation au MET nécessite la préparation de lames minces à partir des céramiques d'alumine frittées par SPS. Les difficultés inhérentes à la préparation de ces lames minces (liées principalement à leur grande fragilité et une dureté élevée), nous ont conduit à restreindre l'étude de la localisation des dopants à un unique élément. Le dopant sélectionné est celui qui a conduit à la RIT la plus élevée pour la céramique préparée à partir de la poudre issue de la suspension BA15psh lyophilisée : le lanthane. Une étude microscopique par MET a été menée sur des céramiques dopées au lanthane (200, 300, 700 ppm La/Al). Les échantillons présentant le maximum de transparence ont été sélectionnés.

L'observation par STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy - High Angle Annular Dark-Field imaging) de l'alumine la moins dopée (200 ppm La/Al) (Figure III.26) ne met en évidence aucun contraste. Des analyses EDX ont été réalisées sur des lignes traversant les joints de grains et des points triples mais aucune trace de lanthane n'a pu être détectée dans les zones observées. Le lanthane est donc dissous de façon homogène dans la céramique et la technique de caractérisation ne permet pas de le détecter (la concentration est certainement en dessous du seuil de détection de l'appareil, même dans les joints de grains). Les pores détectés ont une taille moyenne de 50 nm.

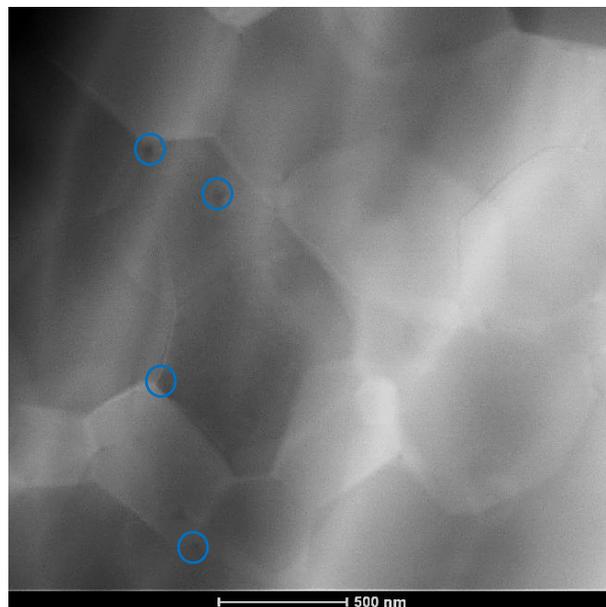


Figure III.26 : Observations TEM en mode STEM-HAADF de l'alumine dopée à 200 ppm La/Al. \bigcirc porosités.

L'observation de la céramique dopée à 300 ppm La/Al, a permis de détecter des zones plus claires, indiquant la présence de lanthane, localisées aux points triples (Figure III.27).

Les joints de grains sont exempts de toute trace de lanthane. Ces zones claires sont visibles sur toutes les zones observées. La taille moyenne des pores est de 50 nm.

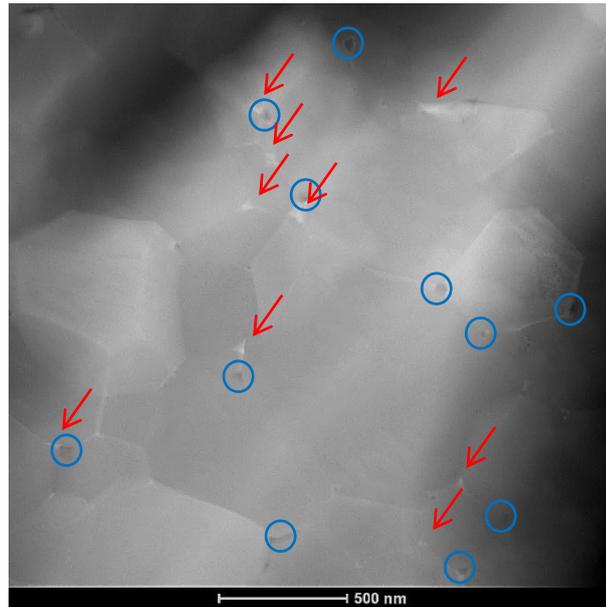
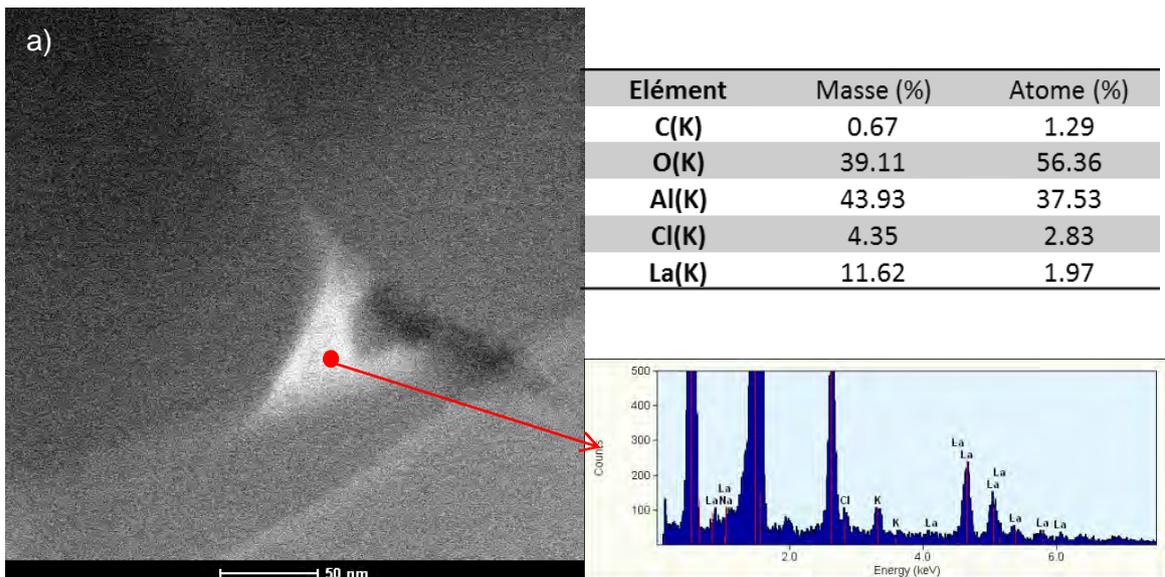


Figure III.27 : Observations TEM en mode STEM-HAADF de l'alumine dopée à 300 ppm La/Al, ↘ secondes phases et ○ porosités.

Les analyses EDX dans les zones claires confirment la présence de lanthane (0,8 à 2 % atomique) (Figure III.28). En plus de cet élément, du chlore a pu être détecté. La présence de cet élément indique qu'il ne se volatilise pas totalement, sous forme de dichlore, lors du frittage. Le lanthane est toujours accompagné de chlore. Le rapport chlore/lanthane n'est pas constant d'un point triple à l'autre, il varie entre 0,6 et 1,4.



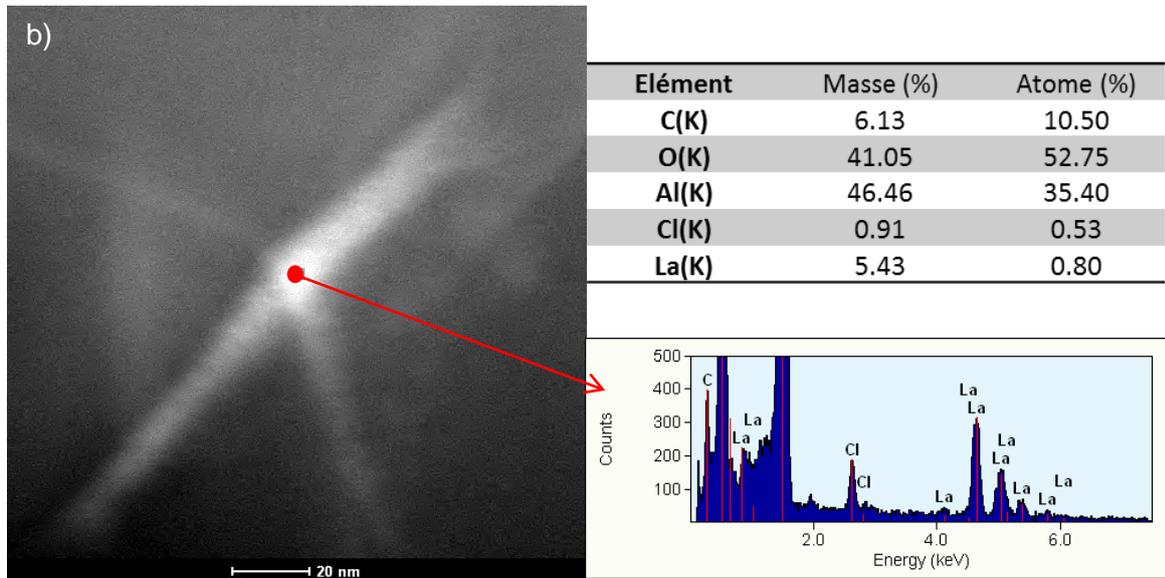


Figure III.28 : Analyse EDX d'une seconde phase sur la céramique dopée a) 300 ppm La/Al et b) 700 ppm La/Al.

La céramique dopée à 700 ppm La/Al présente logiquement des zones plus claires, indiquant la présence de lanthane, localisé aux points triples et aux joints de grains (Figure III.29). Ces zones claires sont visibles sur toutes les plages observées. La taille moyenne des pores est de 80 nm.

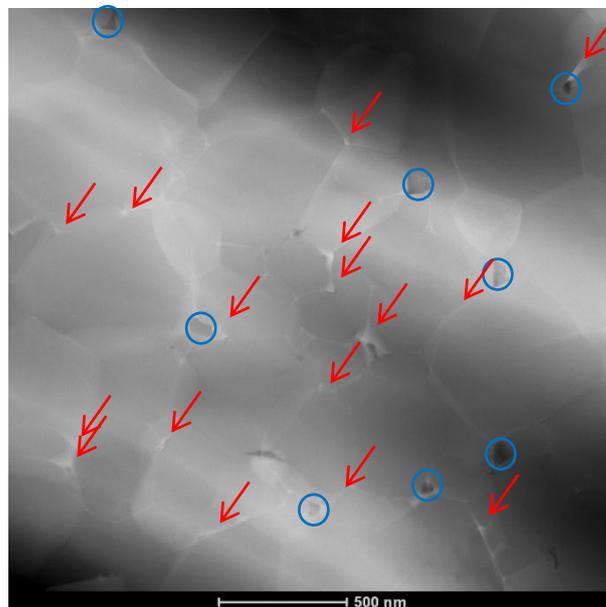


Figure III.29 : Observations TEM en mode STEM-HAADF de l'alumine dopée à 700 ppm La/Al. ↙ secondes phases et ○ porosités.

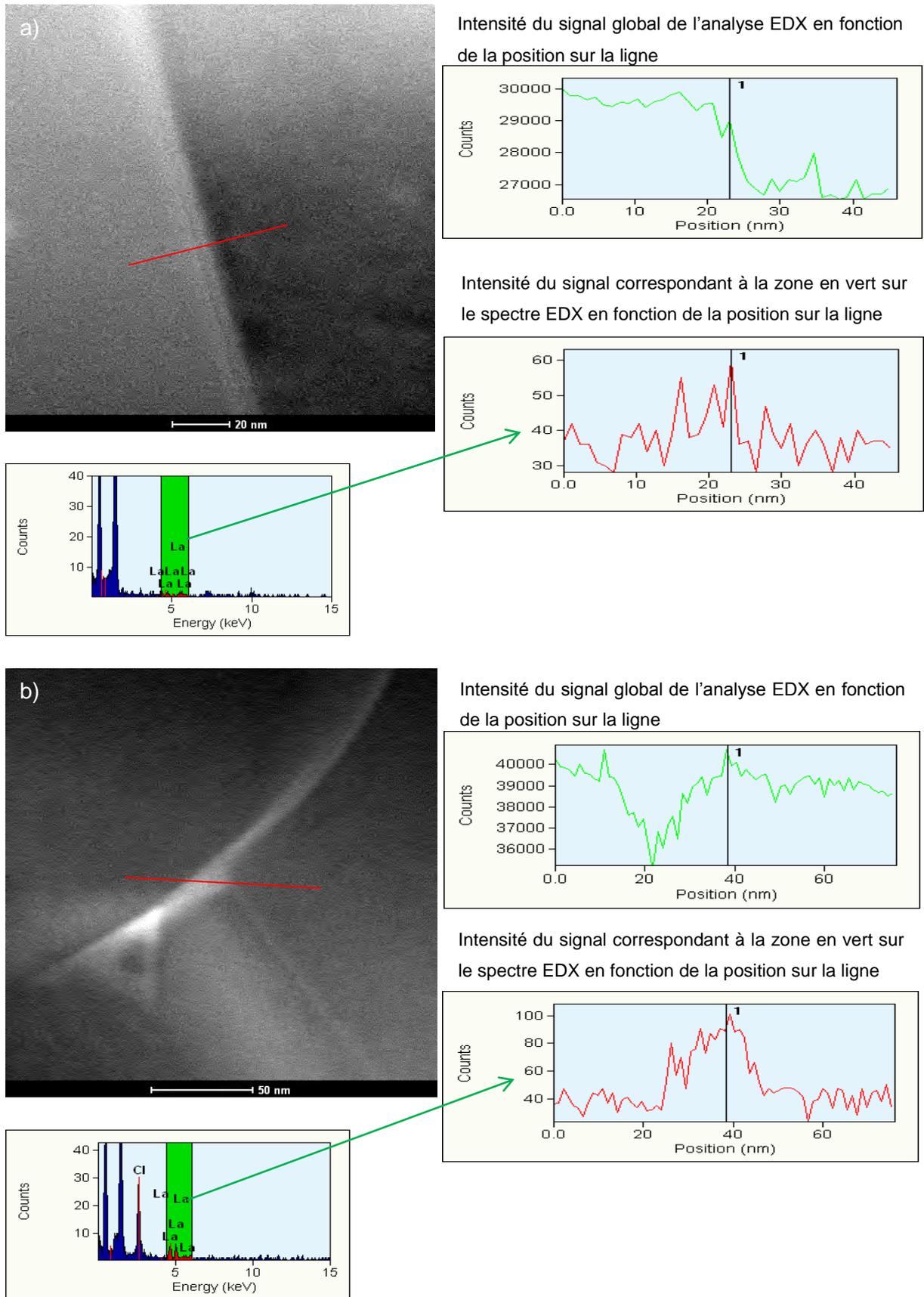


Figure III.30 : Analyses EDX sur une ligne passant par un joint de grains a) contenant peu de lanthane b) semblant saturé en lanthane.

Des analyses EDX effectuées sur des zones traversant les joints de grains ont été réalisées sur la céramique. Très peu de lanthane a été observé sur des joints de grains dont la couleur est très peu marquée (Figure III.30a). En revanche d'autres joints de grains ont une couleur beaucoup plus claire et possèdent une plus grande teneur en lanthane (Figure III.30b). Comme pour les secondes phases aux points triples, la présence de lanthane est accompagnée de chlore, et le rapport chlore/lanthane n'est pas constant.

Le lanthane n'a pas pu être observé, ni aux joints de grains ni aux points triples dans l'alumine dopée à 200 ppm La/Al. Deux hypothèses peuvent expliquer ces observations : soit le lanthane est dissous de façon homogène dans l'ensemble de la céramique et la concentration est en dessous du seuil de détection de la technique de localisation, soit il forme des précipités qui n'ont pas été détectés dans les zones observées.

Des secondes phases ont été détectées aux points triples sur l'échantillon dopé 300 ppm La/Al. Par contre les joints de grains sont exempts de seconde phase. Il semblerait donc que le lanthane se localise préférentiellement aux points triples.

Sur l'échantillon le plus dopé (700 ppm La/Al), la seconde phase a été détectée à la fois aux points triples et aux joints de grains.

La présence de lanthane est aussi accompagnée de chlore. Le chlorure ne se volatilise donc pas lors du frittage mais semble former une phase avec le lanthane. La répartition entre le chlore et le lanthane n'est pas homogène.

Lors du frittage par SPS, la valeur de RIT la plus élevée est atteinte en dopant l'alumine avec une teneur de 200 ppm La/Al. Cette céramique ne contient pas de seconde phase. Pour des teneurs supérieures en lanthane, il n'a pas été possible d'augmenter la RIT, probablement en raison de la présence de seconde phase.

L'étude de la vitesse de densification instantanée en fonction de la densité, nous a montré que pour une teneur supérieure à 200 ppm La/Al, la VDI max était décalée vers de plus faibles densités. Cela correspond à la teneur de début de formation de la seconde phase.

III.7 Conclusion de la partie III

Dans cette partie, nous avons cherché à optimiser la qualité de la poudre en vue d'obtenir des céramiques, après frittage SPS, présentant une microstructure homogène, une taille de grains la plus faible possible et une porosité quasiment nulle. Pour cela nous avons mis en évidence que la présence d'agglomérats devait être évitée. En effet, si la poudre présente des agglomérats, celle-ci est plus difficile à presser, la densité à cru est plus

faible et les porosités sont de plus grandes tailles. Ces porosités sont plus difficiles à fermer et entraînent une densité plus faible, après frittage, due à une porosité résiduelle plus élevée. Nous avons également utilisé 2 types de sels contenant les dopants. Le choix du sel du dopant permet de limiter la porosité résiduelle après frittage. Même si le mécanisme n'a pas été expliqué, il s'avère que l'utilisation de chlorures a permis d'améliorer la transmission en ligne sans modifier la taille de grains. Les différents dopants testés (La_2O_3 , ZrO_2 et MgO) ont permis de diminuer la taille de grains des céramiques et ainsi d'augmenter les valeurs de RIT quelle que soit la teneur en dopant. Les 3 dopants modifient le comportement au frittage de l'alumine. La_2O_3 et ZrO_2 conduisent à un déplacement vers les hautes températures du début de densification et de la vitesse maximale de densification. MgO n'a pas d'impact sur ces mêmes températures, tant que sa teneur ne dépasse pas 1000 ppm Mg/Al. Les céramiques dopées ou non dopées présentent des microstructures hétérogènes. L'ajout de dopants n'a pas permis de réduire la distribution en tailles de grains. Ce phénomène semble être lié à la qualité de la poudre initiale qui présente des particules de formes variables et une répartition granulométrique assez large. Les pastilles d'alumines frittées à 1250 °C avec La_2O_3 à une teneur égale à 200 ppm La/Al, ont montré les plus hautes valeurs de RIT, 53 %.

Chapitre IV :
Optimisation de la
transmission en ligne des
c eramiques

IV. Optimisation de la transmission en ligne des céramiques

Nous avons vu que le dopage par MgO, ZrO₂ et surtout La₂O₃, de la suspension BA15psh augmentait la transparence des alumines frittées par SPS. D'autres voies existent pour accroître la transparence des alumines polycristallines. L'optimisation de la mise en forme avant frittage, le coulage en particulier, est une possibilité. Ainsi, en préparant des crus par coulage, de la même suspension BA15psh, sur une alumine poreuse, Lallemand et al.⁸¹ sont parvenus avec le même profil thermique de frittage SPS à une RIT de 53 % avec une taille de grains de 0,44 µm pour une alumine non dopée. Ils atteignent une RIT égale à la plus élevée obtenue par frittage SPS d'une poudre lyophilisée dopée à 200 ppm La/Al (53 % pour une taille de grains de 0,41 µm). Pour l'alumine pure, la mise en forme par coulage permet d'augmenter la RIT d'environ 13 %. Une autre voie possible est l'optimisation de la morphologie des particules de la suspension. Elle a été explorée en utilisant une seconde suspension également fournie par la société Baikowski. Cette suspension, dénommée BA15ps, est caractérisée par une taille de grains plus petite (centrée autour de 80 nm au lieu de 140 nm pour BA15psh) et une forme de grains plus isotrope.

Dans ce chapitre, l'optimisation de la RIT sera abordée en considérant :

- la morphologie des particules des suspensions d'alumine,
- l'apport de la mise en forme des crus par coulage,
- le dopage par La₂O₃.

IV.1 Suspension d'alumine de taille de particules de 80 nm

IV.1.1 Stabilisation de la suspension BA15ps

La suspension commerciale BA15ps lot 19409 est instable ; une décantation est observée au bout de quelques heures. Cette suspension est peu concentrée, 51,5 % en masse d'Al₂O₃, comparée à la suspension BA15psh (75,2 %). Afin d'être utilisée en coulage celle-ci doit être parfaitement stabilisée. Une analyse RMN ²⁷Al (Figure IV.1) de cette suspension a révélé une concentration en ions Al³⁺ beaucoup plus élevée que dans la suspension BA15psh, utilisée dans le précédent chapitre. Son pH, 3,05 est plus acide que celui de la suspension BA15psh qui était de 3,70.

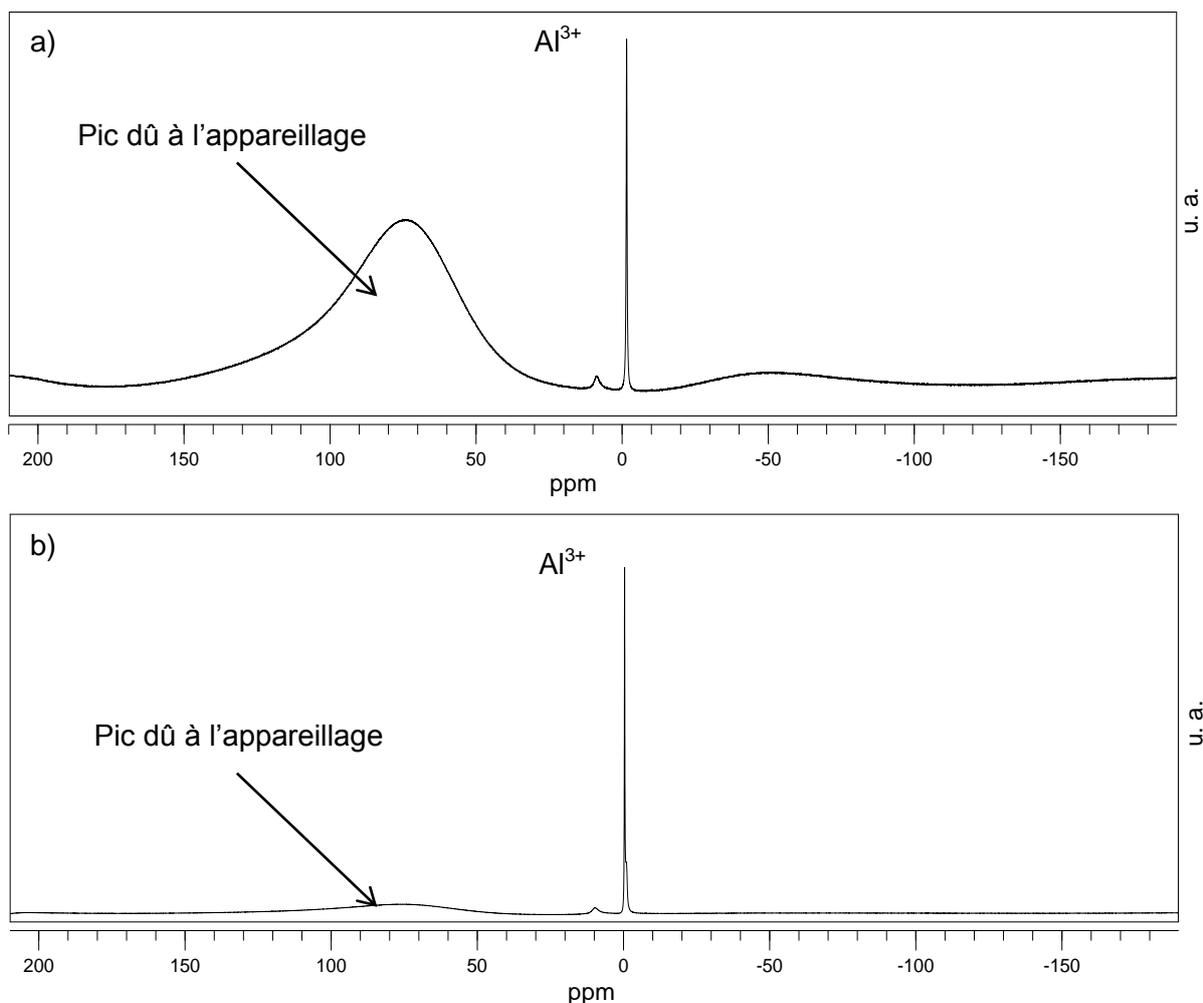


Figure IV.1 : Spectre RMN ^{27}Al des suspensions a) BA15psh et b) BA15ps.

Afin d'éliminer les ions Al^{3+} , la suspension BA15ps a été lavée par ultra-centrifugation et redispersion selon le protocole suivant :

Dans un récipient de centrifugation de 20 mL (centrifugeuse Sigma 3-18) :

- Introduire 15 mL de la suspension
- Réaliser une ultra-centrifugation à 16000 tr/min pendant 10 min
- Eliminer l'eau surnageante
- Redisperser le solide (qui est normalement toujours un peu humide), pour arriver au même niveau qu'avant centrifugation. Afin de faciliter la redispersion, décoller le solide à l'aide d'une spatule. Puis secouer et passer au vortex, jusqu'à redispersion totale.
- Réaliser une 2^e ultra-centrifugation à 16000 tr/min pendant 10 min et redisperser comme fait lors de la 1^{ère} ultra-centrifugation
- Réaliser une 3^e ultra-centrifugation à 16000 tr/min pendant 10 min et redisperser avec le minimum d'eau ultrapure possible pour obtenir la suspension la plus concentrée possible.

Après traitement, la RMN ^{27}Al de la suspension BA15ps montre une diminution considérable de l'intensité du pic d' Al^{3+} (Figure IV.2). Le pH est à présent de 3,70 et égal à celui de la suspension stable BA15psh. Les lavages ont permis de diminuer la force ionique et la suspension BA15ps est stable pendant plusieurs semaines. De plus, la concentration massique en Al_2O_3 a pu être augmentée à 68 % (+ 17,5 %).

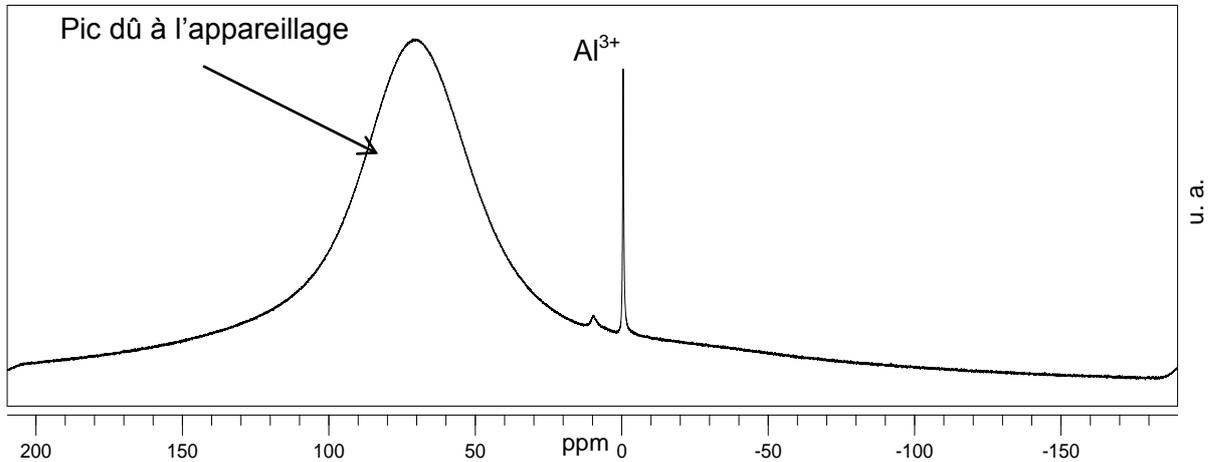


Figure IV.2 : Spectre RMN ^{27}Al de la suspension BA15ps après lavage.

Lallemant et al.⁸¹ ont montré que, pour que le coulage d'un cru soit optimal, la viscosité de la suspension doit être faible. En effet en ajustant la viscosité de la suspension BA15psh à deux valeurs différentes (contrainte seuil $\tau_h = 1,18$ Pa et $\tau_h = 3,48$ Pa), ils ont montré que le cru obtenu à partir de la suspension ayant la plus forte viscosité était hétérogène en densité. La viscosité de la suspension BA15ps qui a été stabilisée par ultracentrifugation et redispersée selon le protocole précédemment décrit, est de 0,11 Pa.s et sa contrainte seuil (τ_h) est de 0,30 Pa.

La suspension a donc une très faible viscosité, une teneur massique en alumine élevée et elle est stable. Elle remplit toutes les conditions pour être coulée.

IV.1.2 Caractérisation des particules de la suspension BA15ps

La répartition granulométrique des suspensions BA15ps et BA15psh est donnée sur la Figure IV.3. La suspension BA15ps présente une taille moyenne de particules de l'ordre de 80 nm, contre 140 nm pour la première suspension utilisée (BA15psh). La répartition granulométrique est différente. En effet, le pic est beaucoup moins large pour la suspension à 80 nm, traduisant une dispersion en taille de particules plus étroite. L'aire de surface spécifique de la poudre lyophilisée, issue de la suspension BA15ps est de 24 m^2/g . Elle était de 19 m^2/g pour la poudre lyophilisée obtenue avec la suspension BA15psh. En supposant que les particules soient parfaitement sphériques,

monodisperses et non poreuses, les aires de surface spécifiques de ces poudres devraient être plus faibles ; 20 m²/g et 11 m²/g respectivement pour les poudres à 80 nm et à 140 nm. Ces valeurs ont été calculées suivant l'équation 18 :

$$S=6/(d.\rho) \quad (18)$$

où :

- S = aire de surface spécifique (m²/g)
- d = diamètre des particules (m)
- ρ = masse volumique (g/m³)

Les poudres ne sont donc pas monodisperses.

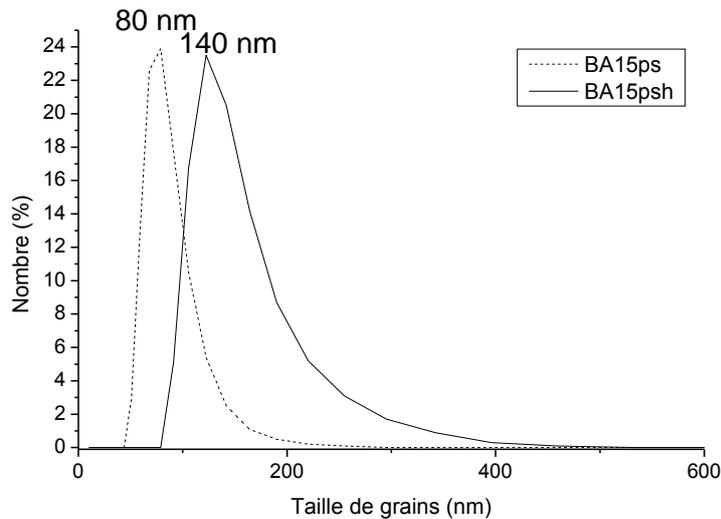


Figure IV.3 : Répartition granulométrique des particules des suspensions Ba15ps et BA15psh.

Une plus faible taille moyenne de grains devrait permettre d'obtenir des porosités de taille moyenne plus faible dans la poudre mise en forme. De plus, la dispersion en taille de grains plus resserrée devrait conduire à une distribution en tailles de pores plus faible.

Les micrographies MET et METHR sont données sur la figure Figure IV.4. On observe une différence de morphologie entre les 2 poudres. La poudre BA15ps est isotrope alors que la poudre BA15psh présente des grains plus longs et de forme ouverte. La surface de la poudre BA15ps est cristallisée et aucune phase amorphe n'a pu être observée (Figure IV.5). Pour rappel, la surface de la poudre BA15psh est également cristallisée et aucune phase amorphe n'a été observée (Figure III.3).

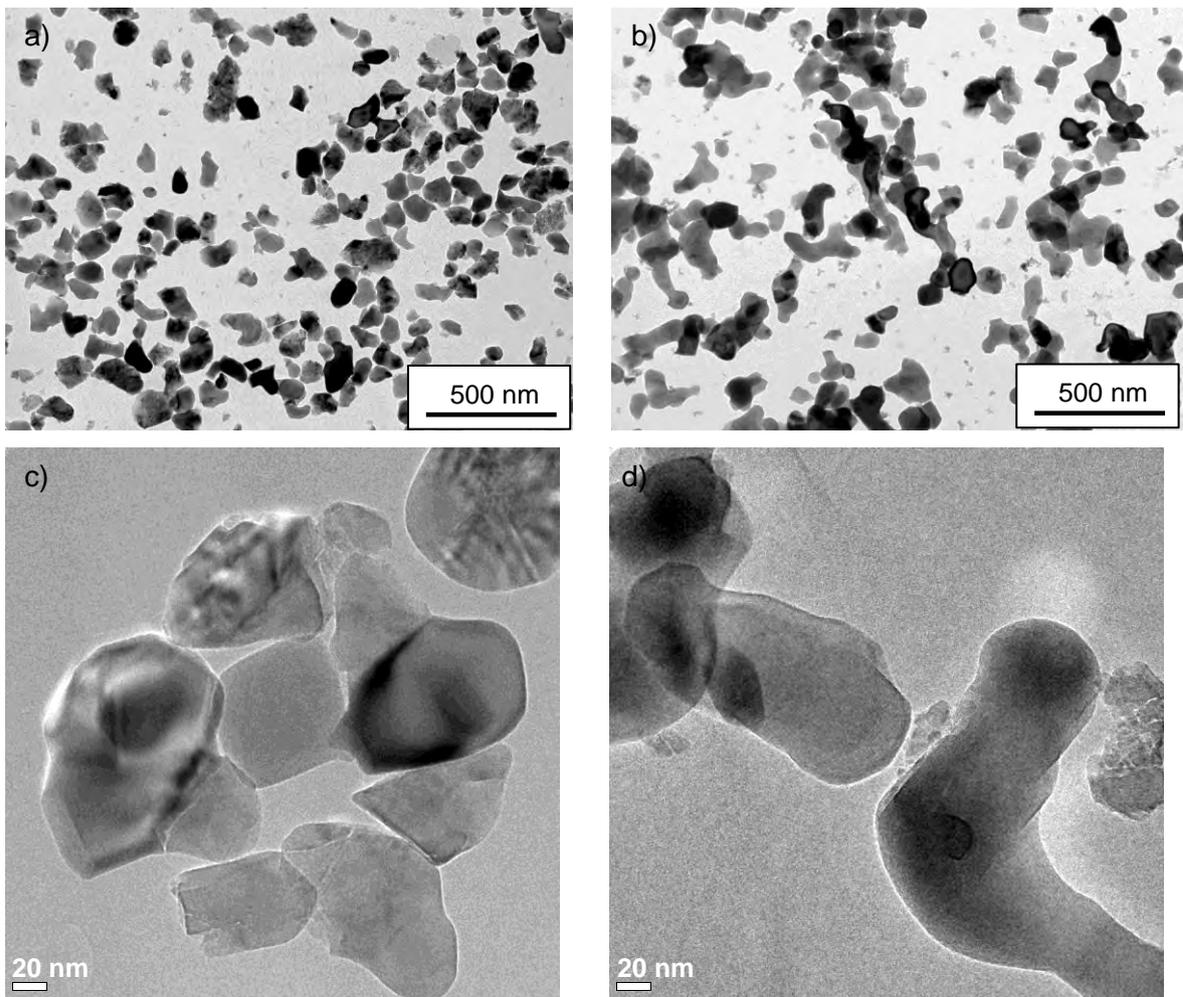


Figure IV.4 : Observation des suspensions en MET (a) BA15ps et (b) BA15psh et en MET HR (c) BA15ps (d) BA15psh.

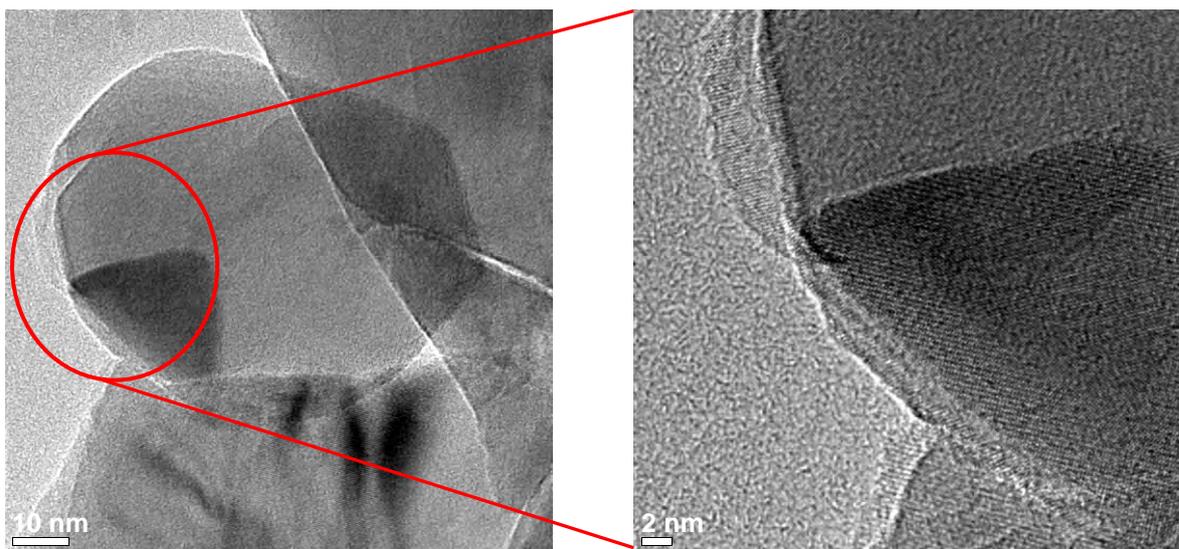


Figure IV.5 : Observation d'une surface cristallisée de particules de la suspension BA15ps par METHR.

La taille des cristallites de la poudre lyophilisée provenant de la suspension BA15ps, calculée par la méthode de Debye-Scherrer, est donnée Tableau IV.1 pour différents plans cristallographiques. La taille varie entre 52 et 66 nm, suivant le plan cristallographique étudié, avec une moyenne de 58 nm. Cette taille moyenne est plus élevée que celle trouvée pour la poudre lyophilisée provenant de la suspension Ba15psh (42 nm). La suspension BA15ps contient donc des particules de plus faibles tailles qui sont elles-mêmes composées de cristallites de tailles plus élevées que la précédente suspension. Les particules de la suspension BA15ps (80 nm) ont une taille supérieure à celle des cristallites (58 nm), cette suspension est donc un mélange de particules monocristallines et polycristallines. Le nombre de particules monocristallines est plus élevé que dans la suspension BA15psh.

d(Å)	(hkl)	Taille (nm)
3,46	012	52
2,56	104	57
2,36	110	66
2,08	113	57
1,74	024	58
1,40	214	60

Tableau IV.1 : Taille des cristallites de la poudre BA15ps issue de la suspension BA15ps pour différents plans cristallographiques, calculée par la méthode de Debye-Scherrer

IV.1.3 Caractérisation des crus réalisés à l'aide la suspension BA15ps optimisée

Des crus ont été réalisés par coulage selon le protocole explicité en partie II.1.2.2 avec la suspension BA15ps. Ils ont été traités et comparés aux crus obtenus avec la suspension BA15psh. La densité déterminée par mesure géométrique est de 58 % pour les crus obtenus avec la suspension optimisée. Cette valeur est légèrement supérieure à la densité mesurée sur un cru coulé avec la suspension BA15psh, qui était de 56 %. Cette augmentation de la densité est confirmée par la mesure du volume poreux cumulé en fonction du diamètre d'accès des pores (Figure IV.6a). Les mesures réalisées par porosimétrie à mercure conduisent à des valeurs systématiquement plus faibles pour les crus coulés à partir de la suspension BA15ps que pour les crus coulés dans les mêmes conditions, à partir de la suspension BA15psh. De plus, la variation du volume incrémental de pores en fonction du diamètre d'accès (Figure IV.6b) montre une taille de pores plus faible et une distribution en tailles plus étroite pour les crus ex BA15ps (18 nm

et 8-22 nm respectivement) que pour les crus ex BA15psh (32 nm et 14-40 nm respectivement).

Ainsi la qualité des crus a pu être améliorée en utilisant une suspension présentant une taille de grains plus faible ainsi qu'une distribution plus étroite de cette taille.

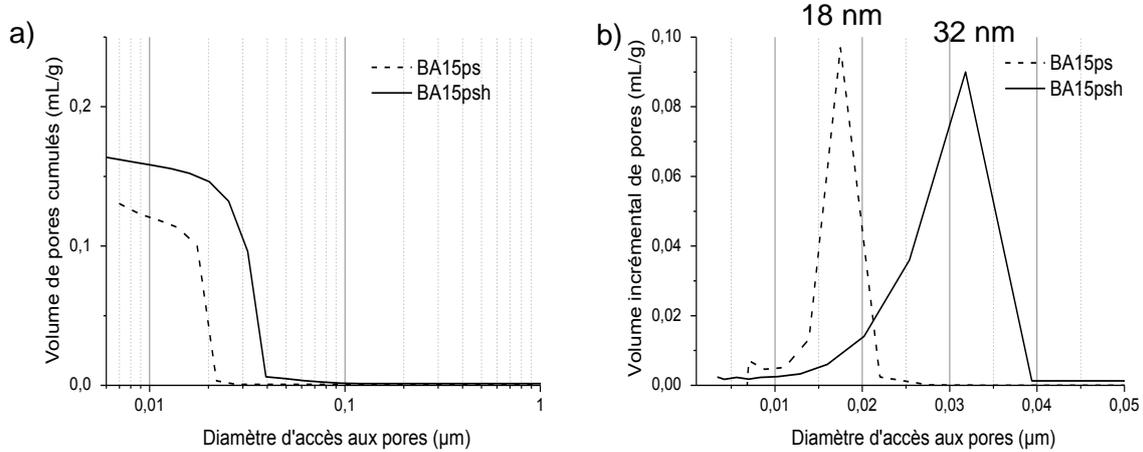


Figure IV.6 : Mesure de porosité par infiltration de mercure des crus obtenus à l'aide de la suspension BA15ps (80nm) et BA15psh (140 nm) a) volume de pores cumulé b) volume incrémental de pores.

L'étude du frittage par SPS des crus issus de la suspension BA15ps a été dans un premier temps réalisée avec le cycle thermique optimisé pour les crus obtenus avec la suspension BA15psh (Figure III.5). Une température finale de frittage de 1230 °C avait permis d'obtenir les propriétés optiques les plus intéressantes. Dans ces conditions, la céramique obtenue s'est révélée opaque, vraisemblablement en raison d'un grossissement des grains. Le cycle thermique a dû être modifié. Des courbes de vitesse de retrait en fonction de la température ont été tracées à partir d'un 'fit' polynomial d'ordre 6 pour les crus provenant des deux suspensions (Figure IV.7). Ces courbes permettent de déterminer la température de fin de densification, 1100 °C, pour l'échantillon provenant de la suspension des particules à 80 nm. Cette température correspond, dans le cycle de frittage, à la seconde partie du cycle de chauffage où la vitesse est réduite à 1 °C/min. Cette température avait été choisie précédemment car la vitesse maximale de retrait lors du frittage d'une céramique provenant de la suspension de particules à 140 nm était proche de 1100 °C. Dans le cas de la suspension BA15ps, la vitesse est maximale au voisinage de 950 °C.

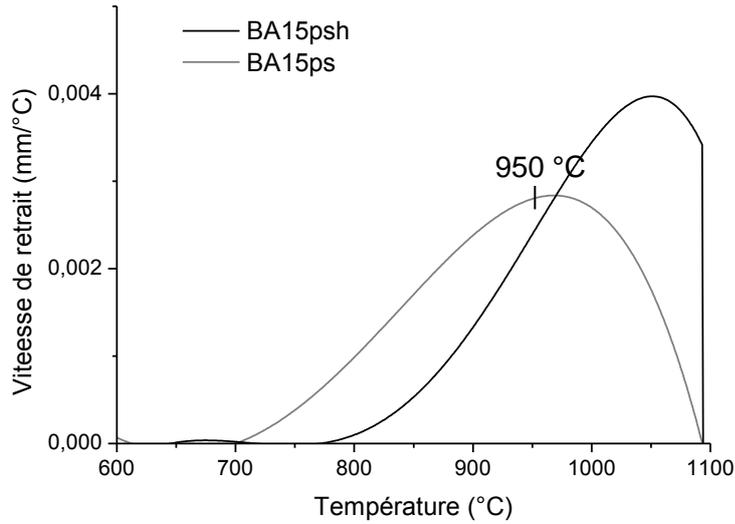


Figure IV.7 : Variation de la vitesse de retrait en fonction de la température lors du frittage des céramiques issues des suspensions BA15ps et BA15psh (montée en température de 10°C/min) jusqu'à 1100°C.

Le cycle de frittage a donc été modifié afin de mieux correspondre aux exigences de la poudre d'alumine plus fine et donc plus réactive (Figure IV.8). Ainsi le début de la rampe de montée en température à 1 °C/min a été décalée de 1100 °C à 950 °C.

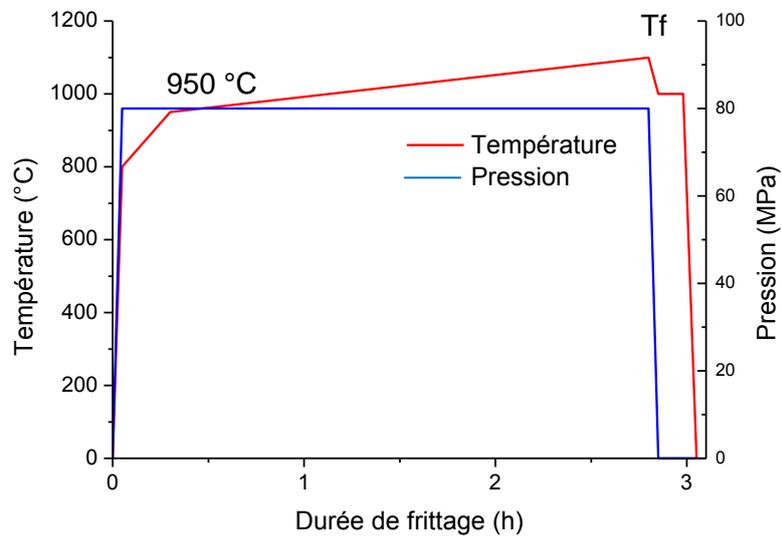


Figure IV.8 : Cycle de frittage SPS adapté aux crus issus de la suspension de particules de taille 80 nm.

IV.1.4 Caractérisation des céramiques transparentes obtenues à partir de la suspension BA15ps non dopée

Les crus préparés par coulage ont été densifiés par SPS avec le cycle optimisé (Figure IV.8) à des températures (T_f) comprises entre 1060 °C et 1120 °C (Figure IV.9a). La température optimale de frittage, 1100 °C, permet d'obtenir une RIT de 66 % (Figure IV.9b). A 1080 °C, une RIT de 62 % a été obtenue. A 1060 °C et 1120 °C, les pastilles obtenues ne sont pas homogènes. En effet, le centre de ces échantillons est opaque et leur contour transparent. Il n'a pas été possible d'atteindre plus de 30 % de transparence au centre des échantillons alors que le contour atteint 53 % et 60 % respectivement pour les températures de 1060 °C et 1120 °C. Par ailleurs, la zone opaque de la céramique frittée à 1060 °C est plus grande que celle de la pastille frittée à 1120 °C.

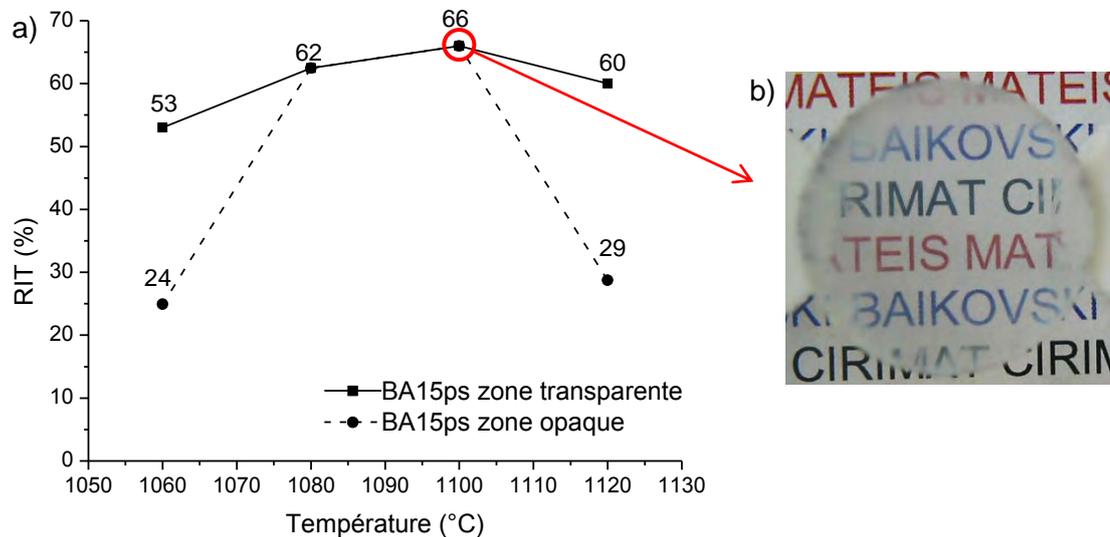


Figure IV.9 : a) Influence de la température de frittage sur la RIT ($\lambda=640\text{nm}$, épaisseur=0,88mm), des céramiques provenant des crus coulés à partir de la suspension BA15ps. b) alumine frittée à 1100 °C posée sur des plots de 28 mm.

Les tailles de grains des céramiques ont été mesurées par la méthode des intersections (II.3.1.3) et sont données Figure IV.10. La plus faible taille de grains, 250 nm, est obtenue pour une température de 1080 °C. A 1100 °C, la taille de grains (320 nm) est supérieure à celle des céramiques frittées à 1080 °C mais la transparence est supérieure. Les céramiques frittées à 1060 °C et 1120 °C sont inhomogènes en transparence et possèdent des zones opaques à leur centre. Dans la partie opaque de la pastille frittée à 1060 °C, une valeur de taille de grains de 680 nm a été mesurée. Cette taille de grains élevée explique la mauvaise transparence dans cette zone. De plus, l'observation de la microstructure de cette zone révèle des grains de taille proche de $1\mu\text{m}$ (Figure IV.11a) et

donc un grossissement anormal des grains. Dans la zone transparente de la céramique frittée à 1120 °C, la taille de grains est de 410 nm et on peut noter l'apparition de grains de tailles proches de 500 nm (Figure IV.11d). Ces gros grains peuvent être la cause de la baisse de RIT observée à 1120 °C. Pour les céramiques frittées à 1080 °C et 1100 °C, les microstructures sont homogènes (Figure IV.11b et c), avec des tailles de grains voisines de 300 nm.

Le problème d'hétérogénéité de la taille de grains dans les céramiques rencontré lors de l'utilisation de la suspension BA15psh (140 nm), semble avoir été réglé en utilisant la suspension BA15ps pour les températures de 1080 et 1100 °C. La répartition granulométrique plus resserrée des particules issues de cette suspension peut expliquer cette amélioration.

Pour les températures de frittage comprises entre 1080 °C et 1120 °C, la taille de grains évolue de manière linéaire avec la température selon l'équation 19 :

$$y = 4,1x - 4265 \quad (19)$$

où :

- x = température (°C)
- y = taille de grains (nm)

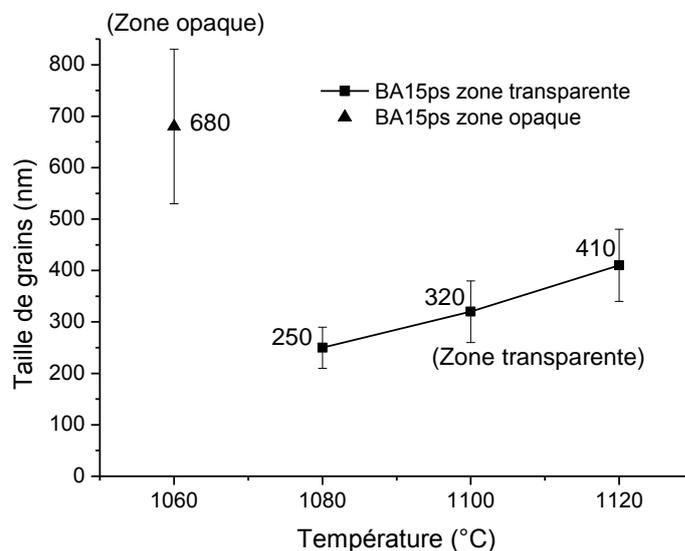


Figure IV.10 : Influence de la température de frittage sur la taille de grains des céramiques frittées provenant des crus coulés à partir de la suspension BA15ps.

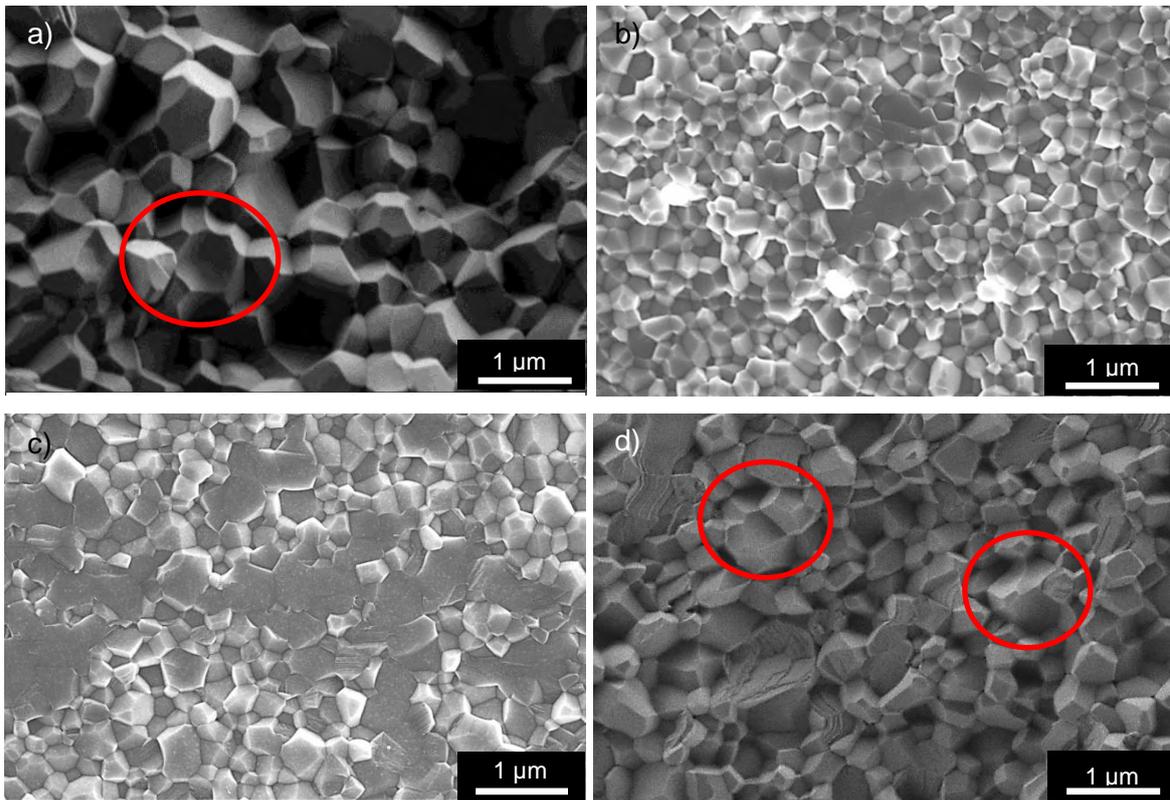


Figure IV.11 : Observation par microscopie à balayage de fractures des alumines non dopées frittées par SPS à la température de a) 1060 °C, b) 1080 °C, c) 1100 °C et d) 1120 °C. Entouré en rouge des grains de plus de 500 nm.

Les tailles de grains les plus faibles mesurées lors de l'utilisation de la suspension BA15psh (140 nm) étaient de 440 nm (RIT = 53 %) pour une céramique non dopée et 410 nm (RIT = 53 %) pour une céramique dopée avec 200 ppm La/Al. L'utilisation de la suspension BA15ps (80 nm) a donc permis de réduire la taille de grains à 250 nm. Pour les céramiques d'alumine pure ayant les propriétés optiques les plus élevées obtenues à partir des deux suspensions, on peut remarquer que le rapport taille de particules/taille de grains après frittage est plus grand lors de l'utilisation des particules de tailles de 80 nm. Ainsi ce rapport est de 4 pour cette taille de particules et de 3,1 pour les particules de 140 nm (Tableau IV.2). La réactivité des particules plus fines entraîne donc un grossissement de grains plus élevé, mais il n'est pas suffisant pour que la taille de grains après frittage soit plus élevée.

Echantillon	Taille de particules (nm)	Taille de grains (nm)	Rapport taille de particules/ taille de grains
BA15psh	140	430	3,1
BA15ps	80	320	4

Tableau IV.2 : Comparaison entre la taille de grains après frittage et la taille des particules issues des suspensions BA15ps et BA15psh pour les céramiques ayant les propriétés optiques les plus élevées dans les 2 cas.

La variation de la RIT de l'alumine pure en fonction de la taille de grains pour différents taux de porosité est donnée sur la Figure IV.12. Les courbes théoriques calculées selon le modèle de Apetz.⁴⁶ sont également reportées sur la figure. Seule la pastille frittée à 1100 °C a une porosité nulle. La céramique frittée à 1080 °C qui présente une taille de grains plus faible a une porosité proche de 0,1 %, ce qui explique sa faible transparence. Pour une température de frittage de 1060 °C et dans une zone opaque de l'échantillon, le taux de porosité est largement supérieur à 0,1 %.

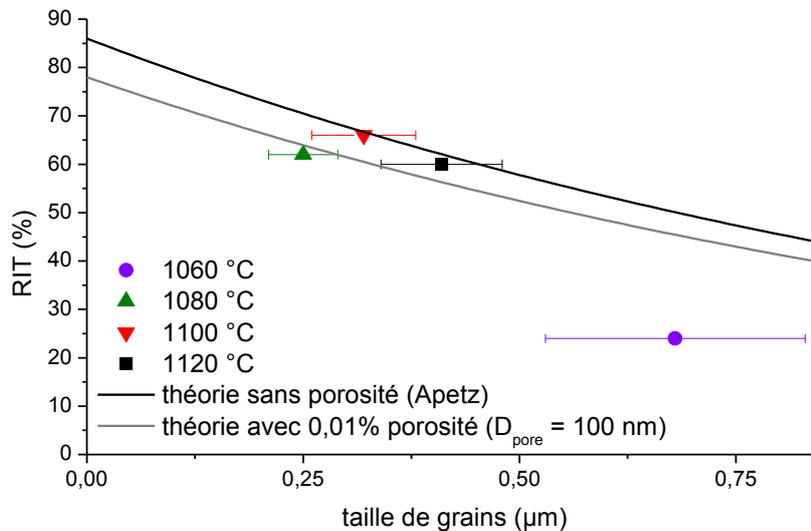


Figure IV.12 : Comparaison des RIT ($\lambda=640$ nm $e=0.88$ mm) en fonction de la taille de grains pour différentes températures de frittage avec les courbes théoriques calculées selon le modèle de Apetz pour une porosité nulle et une porosité de 0,01 %.

Le maximum de RIT, 66 %, a donc pu être obtenu dans le cas d'une céramique présentant une faible taille de grains (320 nm) et une porosité nulle. Avec la suspension BA15psh (taille de particules = 140 nm), Lallemand et al. n'avaient pu obtenir que 53 % de RIT à 1230 °C avec les mêmes conditions de mise en forme (coulage). L'utilisation d'une

poudre de taille de grains plus faible a donc permis de diminuer la température optimale de densification et d'augmenter ainsi la transparence de la céramique.

Dans le cas d'alumines non dopées, cette valeur de RIT de 66 % est supérieure à celle obtenue par Grasso et al.⁸⁹, (62 %), pour des céramiques frittées à 1000 °C sous une pression de 500 MPa. Pourtant, la taille de grains de leur céramique, 200 nm, était plus faible que celle de la nôtre, 250 nm. La différence de transparence entre ces céramiques est certainement due à une porosité plus élevée dans les céramiques de Grasso et al.⁸⁹, la température de 1000 °C ne leur permettant pas de fermer tous les pores. La valeur de 71 % de RIT obtenue par Krell et al.¹ par HIP n'est toujours pas atteinte ; pourtant la taille de grains est plus faible dans nos céramiques que dans celles frittées par HIP (250 nm contre 330 nm). La porosité de l'échantillon de Krell et al.¹ est plus faible que celle de nos céramiques.

Les résultats obtenus en utilisant la suspension BA15ps sont donc excellents, mais nous ne pouvons pas expliquer pourquoi à 1060 °C et 1120 °C, les pastilles ne sont pas homogènes en transparence. Dans les parties opaques, la taille de grains a grandement augmenté. Une hétérogénéité de la microstructure des crus lors du coulage pourrait expliquer une densification différentielle.

IV.2 Effet de l'ajout de 'motifs Al₁₃' dans la suspension BA15ps

IV.2.1 Préparation et caractérisation de la suspension avec ajout de motifs d'Al₁₃

Certaines suspensions fabriquées par Baïkowski peuvent contenir des motifs Al₁₃ ((Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂)⁷⁺) alors que la suspension BA15ps utilisée n'en contenait pas. Dans le cadre de ce travail, des motifs Al₁₃ ont été ajoutés à la suspension BA15ps afin d'en étudier l'impact sur le frittage. Dans un premier temps, une solution contenant des motifs Al₁₃ a été préparée selon le protocole suivant¹⁰⁹ :

- 500 mL d'une solution de nitrate d'aluminium 0,1 M sont introduits dans un réacteur et chauffés à 90 °C
- 408,3 mL d'ammoniaque 0,3 M sont ajoutés dans le réacteur en 90 minutes
- En fin d'addition, la solution est refroidie puis placée dans une étuve à 50°C jusqu'à atteindre un volume de 300 mL.

Les analyses par RMN ²⁷Al confirment que la solution préparée contient en grande majorité des motifs Al₁₃ mais aussi quelques ions Al³⁺ (Figure IV.13).

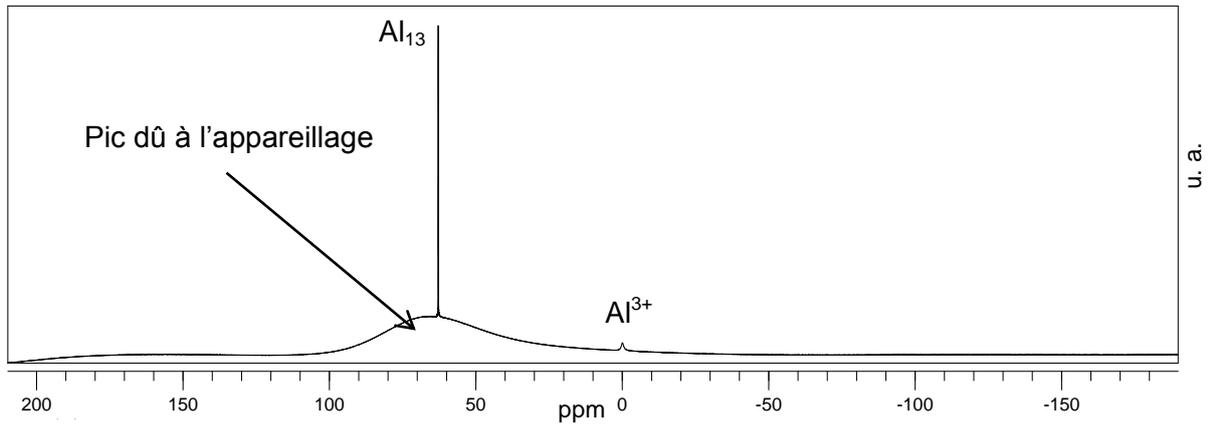


Figure IV.13 : Spectre RMN ^{27}Al de la solution d' Al_{13} élaborée.

La suspension BA15ps a subi le traitement suivant afin d'ajouter des motifs d' Al_{13} :

Dans un récipient de centrifugation de 20 mL (centrifugeuse Sigma 3-18) :

- Une première ultra-centrifugation à 16000 tr/min est réalisée comme décrit précédemment lors du lavage de la suspension sans ajout d' Al_{13} .
- La suspension est traitée par une 2^{ème} ultra-centrifugation à 16000 tr/min pendant 10 min puis redispersée dans la suspension d' Al_{13} préalablement préparée.
- Une 3^{ème} ultra-centrifugation et redispersion avec le minimum d'eau ultrapure possible est réalisée afin d'obtenir la suspension la plus concentrée possible.

Après la redispersion avec la suspension d' Al_{13} préfabriquée, la suspension d'alumine BA15ps peut être saturée en Al_{13} . Un autre lavage, par ultracentrifugation et redispersion à l'eau ultrapure, est réalisé après cette redispersion, afin d'éviter la saturation en Al_{13} . La RMN ^{27}Al montre que la suspension finale contient des ions Al^{3+} et des motifs Al_{13} (Figure IV.14). La concentration de la solution ainsi obtenue est de 63,2 %. Sa viscosité et sa contrainte seuil sont respectivement 0,075 Pa.s et 0,10 Pa. La suspension a ensuite été coulée selon le protocole II.1.2.2.

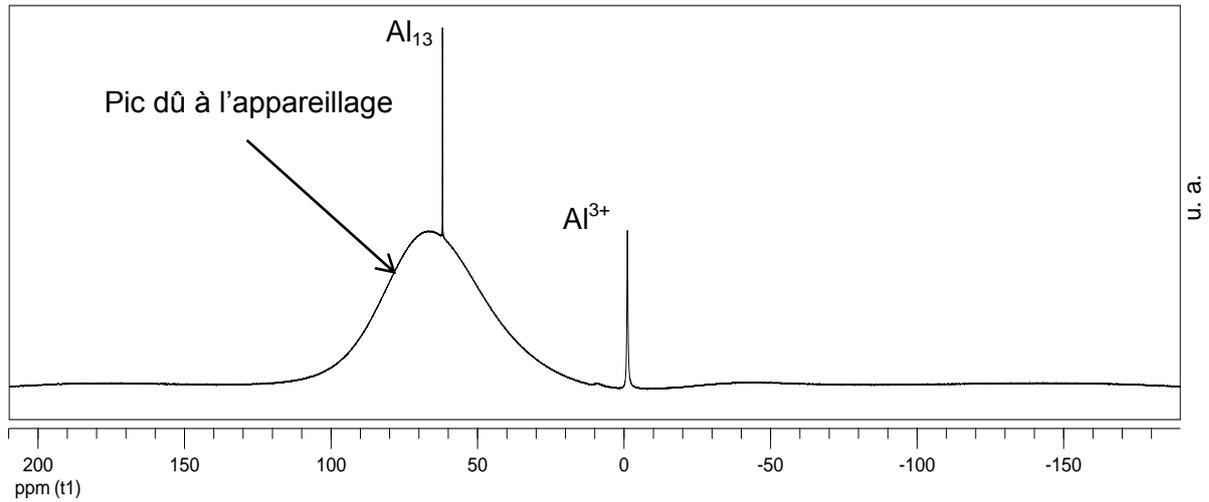


Figure IV.14 : Spectre RMN ^{27}Al de la suspension BA15ps après ajout d' Al_{13} .

IV.2.2 Frittage et propriétés optiques

Les crus issus de la suspension avec ajout d' Al_{13} ont été densifiés avec le même cycle de frittage (Figure IV.8) que la suspension sans Al_{13} , à des températures comprises entre 1060 °C et 1100 °C (Figure IV.15a). La RIT maximale atteinte, 25 % à 1080 °C, est très faible comparée à la valeur obtenue avec la suspension sans Al_{13} , 66 % à 1100°C. Les pastilles frittées à l'aide de cette suspension, quelle que soit la température, ne sont pas homogènes en transparence et le centre des céramiques est blanc alors que le contour est transparent (Figure IV.15b).

Une mesure de la taille de grains de l'alumine frittée à 1100 °C a été réalisée dans la zone blanche de l'échantillon. La taille de grains dans ces zones, qui est de 1,1 μm (Figure IV.16), est trois fois supérieure à la taille de grains des aluminés sans Al_{13} (320 nm) frittées à la même température.

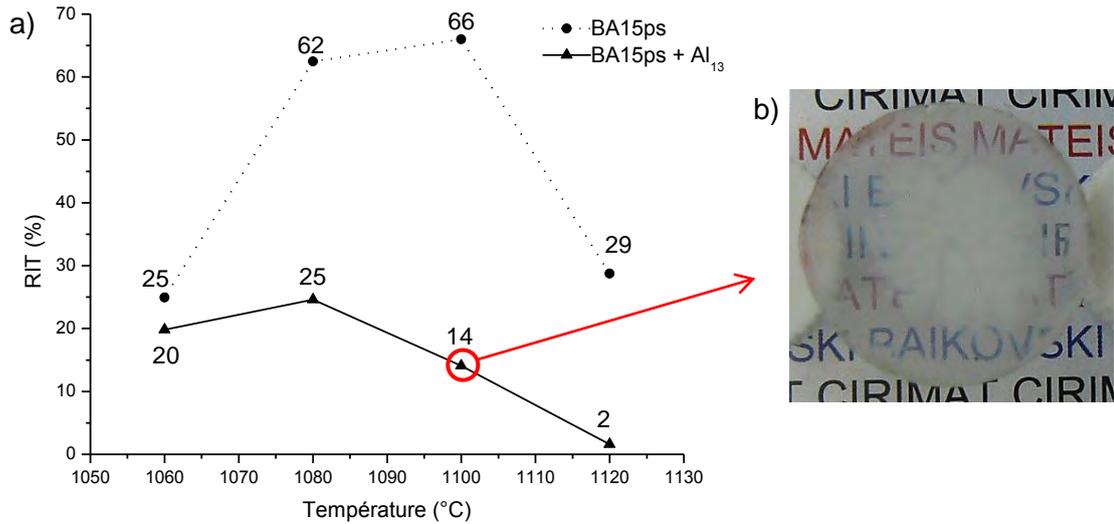


Figure IV.15 : a) Influence de la température de frittage sur la RIT ($\lambda=640\text{nm}$, épaisseur= $0,88\text{mm}$) des céramiques provenant des crus coulés à partir de la suspension BA15ps avec ou sans ajout d' Al_{13} b) Suspension renfermant des Al_{13} frittée à 1100 °C posée sur des plots de 28 mm .

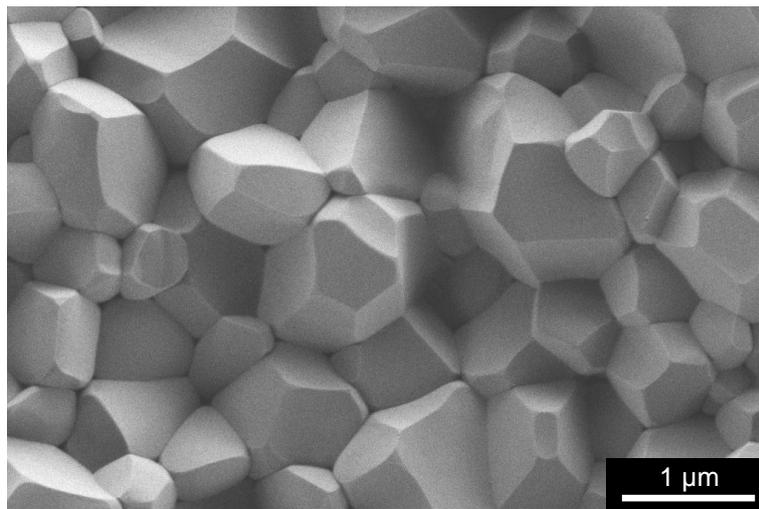


Figure IV.16 : Observation en fracture par microscopie à balayage d'une alumine avec ajout de motifs Al_{13} frittée à la température de 1100 °C .

L'ajout d' Al_{13} n'est donc pas bénéfique au frittage de l'alumine, car il entraîne une densification inhomogène de la pastille, qui se traduit par une taille de grains très élevée dans certaines zones. Cependant, les mécanismes mis en jeu au cours du frittage, en présence de motifs Al_{13} , n'ont pas été élucidés.

IV.3 Suspension BA15ps dopée La_2O_3

Nous avons mis en évidence, dans la première partie des travaux consacrés à la suspension BA15ps, que le dopage par La_2O_3 permettait une inhibition de la croissance de la taille des grains lors de la densification de l'alumine. Une RIT maximum de 53 % a été obtenue pour une céramique dopée 200 ppm La/Al présentant une taille de grains de 0,41 μm . Une céramique non dopée préparée dans les mêmes conditions présente une RIT maximale de 30,5 %, pour une taille de grains de 1,17 μm .

Le protocole de dopage a été modifié afin d'améliorer la localisation du dopant. En effet, lors des précédents dopages, le dopant a simplement été ajouté à la suspension sans prendre de précautions particulières. Ici, le dopant est introduit en excès. Ainsi, la teneur en dopant introduite correspond à un taux de recouvrement de 0,5 des particules d'alumine (Les hypothèses de calcul sont données dans l'annexe 1). Puis, un lavage est réalisé afin de ne garder que le dopant adsorbé à la surface des particules d' Al_2O_3 . Une étude préliminaire en partant de plusieurs taux de recouvrements (2, 1, 0,5 et 0,25) nous a permis d'obtenir une teneur en dopant la plus proche de celle recherchée (~200 ppm) après la dernière ultracentrifugation/redispersion, en utilisant un taux de recouvrement de 0,5. Une suspension BA15ps dopée La_2O_3 a été réalisée selon le protocole suivant :

- La suspension initiale est traitée deux fois par ultra-centrifugation à 16000 tr/min puis redispersée dans de l'eau ultra-pure afin d'éliminer les ions Al^{3+} en excès. La teneur massique en Al_2O_3 et la densité de la suspension obtenue sont déterminées.
- 1,555 g de nitrate de lanthane ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) pureté de 99,999%) sont ajoutés. Cette masse est calculée pour obtenir un taux de recouvrement des particules d'alumine de 0,5.
- Le contenu du ballon est maintenu sous agitation à 80 °C pendant 24 heures.
- A l'issue de ce traitement, une troisième ultracentrifugation et une redispersion aqueuse sont réalisées pour obtenir une suspension la plus concentrée possible.

La suspension obtenue est caractérisée par un rapport La/Al de 480 ppm, une teneur massique en Al_2O_3 de 66,2 %, une viscosité de 0,076 Pa.s et une contrainte seuil de 0,11 Pa. Le coulage a été réalisé dans les mêmes conditions (II.1.2.2) que précédemment. Les céramiques ont été frittées avec le profil donné Figure IV.8 à des températures comprises entre 1120 et 1200 °C (Figure IV.17). Le taux de dopant, de 480 ppm, a été mesuré par ICP dans la suspension ; celui mesuré dans le cru obtenu après coulage est de 120 ppm.

La transparence maximale atteinte est de 70 % à 1140 °C. Entre 1160 °C et 1200 °C, les valeurs de RIT sont égales ou supérieures à 64 %. A 1120°C, la céramique n'est pas

homogène en transparence et présente des bords opaques, dûs à un sous-frittage. La RIT a pu être augmentée de 66 % à 70 % grâce au dopage avec La_2O_3 .

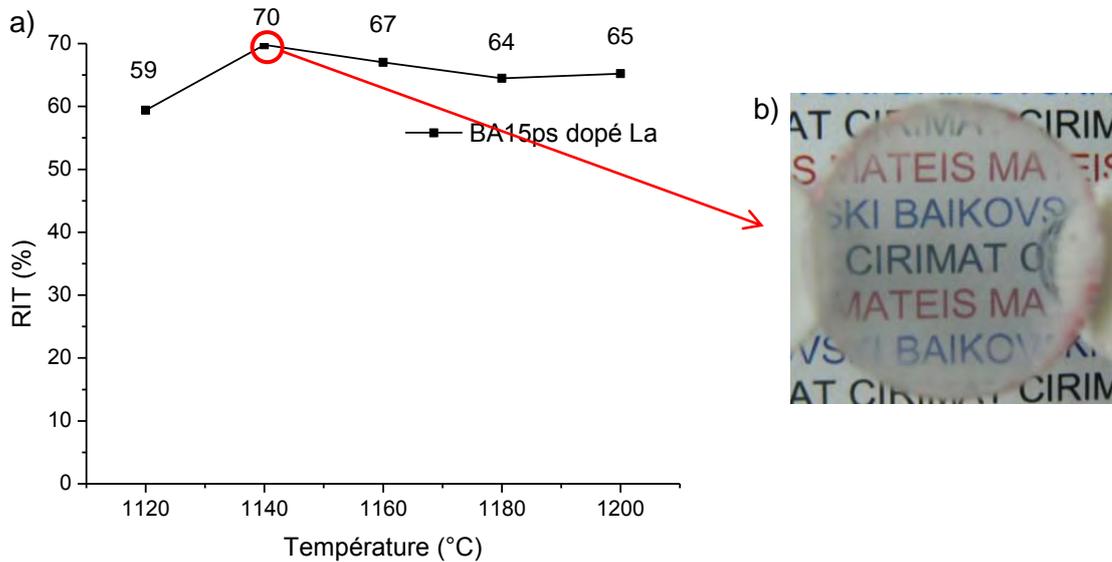


Figure IV.17 : a) Influence de la température de frittage sur la RIT ($\lambda=640\text{nm}$, épaisseur=0,88mm) des céramiques frittées provenant des crus coulés à partir de la suspension BA15ps dopée La_2O_3 b) Alumine frittée à 1140 °C posée sur des plots de 28 mm.

La plus faible taille de grains des céramiques est de 250 nm (Figure IV.18). Elle est obtenue à une température de frittage de 1080 °C pour une alumine pure, contre 1120 °C pour l'alumine dopée avec La_2O_3 . La présence de lanthane a permis de décaler la température de frittage de 40 °C. La taille de grains des céramiques dopées évolue de façon linéaire avec la température (Figure IV.18), et peut être décrite par l'équation 20 :

$$y = 1,96 x - 1942,6 \quad (20)$$

où :

- x = température (°C)
- y = taille de grains (nm)

Le coefficient directeur de cette droite (1,96) est environ deux fois plus faible que celui déterminé dans le cas des aluminés non dopés (4,1) (équation 17). La croissance de grains est donc moins rapide lorsque l'on augmente la température si on ajoute La.

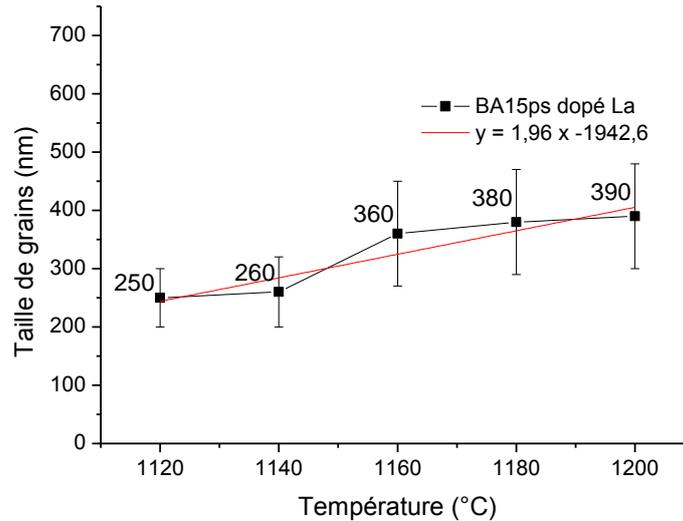


Figure IV.18 : Influence de la température sur la taille de grains des céramiques dopées La_2O_3 .

L'observation des microstructures des céramiques révèle une bonne homogénéité en taille de grains (Figure IV.20). En l'absence de dopant, des grains de plus de $1\ \mu\text{m}$ avaient été observés sur la pastille frittée à $1120\ \text{°C}$. A $1160\ \text{°C}$, les alumines dopées au lanthane ne présentent pas de grains de plus de $1\ \mu\text{m}$. L'utilisation du dopant permet, en plus de réduire la croissance de grains à température donnée, d'homogénéiser la taille de grains.

La variation de la RIT de l'alumine dopée 120 ppm La/Al en fonction de la taille de grains pour différents taux de porosité est donnée sur la Figure IV.19, comparativement aux courbes théoriques calculées selon le modèle de Apetz.⁴⁶ Les pastilles frittées à une température supérieure à $1120\ \text{°C}$ ont toutes une porosité nulle. Si on compare ces résultats aux céramiques non dopées, on note que le dopage au lanthane a permis de réduire la porosité des céramiques. En effet, avec une alumine non dopée, les céramiques étaient beaucoup plus sensibles à la température et il n'avait été possible d'obtenir une pastille non poreuse qu'à une seule température ($1100\ \text{°C}$).

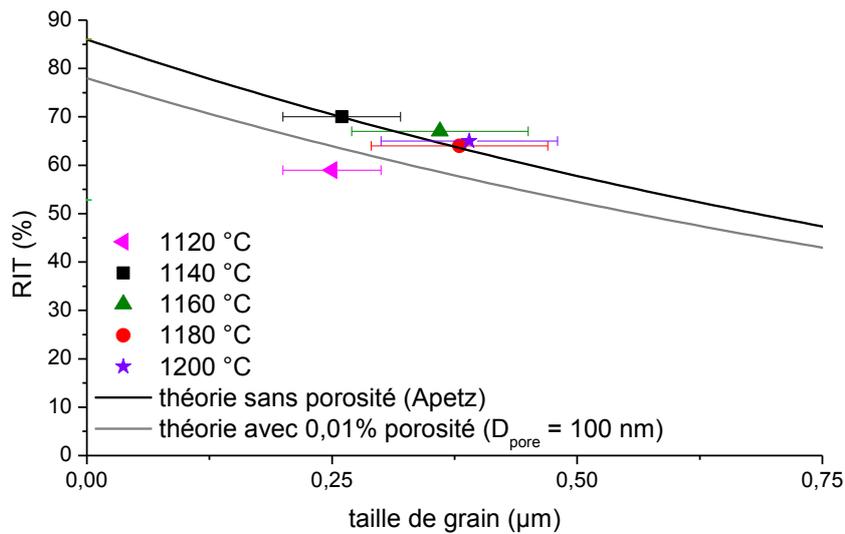


Figure IV.19 : Comparaison des RIT ($\lambda=640 \text{ nm}$ $e=0.88 \text{ mm}$) en fonction de la taille de grains pour différentes températures de frittage avec les courbes théoriques calculées selon le modèle de Apetz pour une porosité nulle et une porosité de 0,01 %.

La céramique dopée ayant la transparence la plus élevée (70 %), a une taille de grains de 265 nm, plus faible que celle trouvée (320 nm) pour la céramique non dopée et présentant la RIT la plus élevée (66 %). Le lanthane a donc permis d'augmenter la transparence de l'alumine frittée et de réduire sa taille de grains. Les résultats sont ainsi comparables à ceux trouvés par Krell et al.¹ qui ont obtenu par HIP une transparence de 71 % pour une taille grains de 330 nm. De plus, le cycle de frittage que nous avons utilisé est bien plus rapide (4h) que celui utilisé par Krell et al., (15h). Cette valeur de transparence obtenue sur des céramiques frittées par SPS est la plus élevée que l'on peut trouver dans la littérature. Kim et al.⁹⁰ ont obtenu 67,5 % en utilisant Mg comme dopant et en utilisant un équipement particulier (moule en carbure de tungstène) leur permettant d'atteindre une pression de 400 MPa. Ce résultat est surprenant dans la mesure où la taille de grains des céramiques présentant une RIT de 67,5 % est plus faible (140 nm) que celle des céramiques préparées dans cette étude (260 nm). La porosité est certainement plus faible dans nos céramiques.

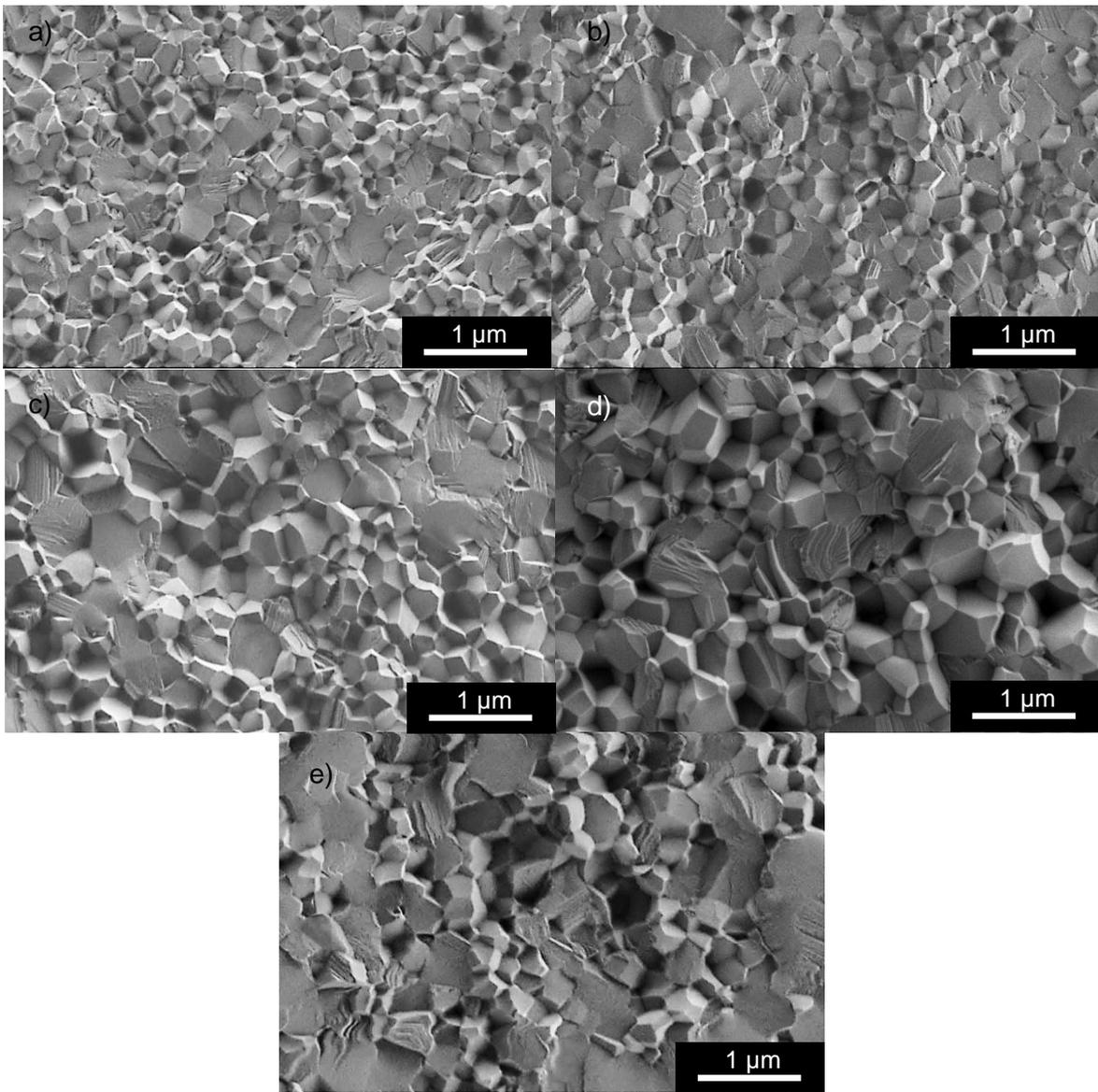


Figure IV.20 : Observation par microscopie à balayage de fractures d'alumines dopées La_2O_3 frittées par SPS à la température de a) 1120 °C, b) 1140 °C, c) 1160 °C, d) 1180 °C et e) 1200 °C.

Selon Muñoz et al.¹¹⁰, lors du frittage par SPS de poudres isolantes, un gradient de température peut être observé. Ce gradient est plus faible s'il s'agit de matériau conducteur. Ainsi Muñoz et al.¹¹⁰ évaluent à environ 2,6 % le gradient de la température entre le centre et le bord d'une pastille en alumine de 19 mm de diamètre ce qui équivaut à une différence d'environ 30 °C pour une température de frittage de 1100°C. Pour une suspension non dopée, il a été possible d'obtenir une transparence de plus de 60 %, seulement entre 1080 et 1100 °C, alors que le dopage avec La_2O_3 , permet d'obtenir des valeurs de RIT supérieures à 65 % pour une plage plus large de températures, qui varie de 1140 à 1200 °C. Lors de l'élaboration de pièces de plus grand diamètre, le gradient de température sera plus élevé que celui observé pour un diamètre de 19 mm. Le dopage par le lanthane permettra de contourner le problème d'hétérogénéité en température.

Avec une RIT élevée et constante sur une plage de température de 60 °C, la poudre dopée devrait permettre une utilisation plus aisée lors du frittage de céramiques ayant un diamètre supérieur à 20 mm.

Il est à noter que toutes les pastilles dopées La_2O_3 sont homogènes en transparence (si on ne tient pas compte de la pastille obtenue à 1120 °C qui est sous frittée) contrairement à celles qui ne sont pas dopées. En effet, les céramiques non dopées frittées à 1060 °C et 1120 °C étaient hétérogènes et contenaient des zones opaques au centre des échantillons. Ces zones correspondent à des grains de plus grande taille. La présence de La_2O_3 permet d'éviter ce type d'hétérogénéité, grâce à l'effet de réduction de la croissance de grains.

IV.4 Suspension BA15ps dopée La_2O_3 et renfermant des motifs Al_{13}

Nous avons vu précédemment que l'ajout de motif d' Al_{13} , engendre une hétérogénéité de la transparence des alumines frittées, alors qu'à l'inverse La_2O_3 , permet d'améliorer l'homogénéité en transparence. Nous avons donc essayé d'évaluer l'apport de La_2O_3 sur l'homogénéité en transparence des céramiques avec une suspension contenant des motifs Al_{13} . La suspension a été préparée dans les conditions suivantes :

Comme précédemment, 15 mL de la suspension BA15ps sont introduits dans un récipient de centrifugation de 20 mL et soumis à un traitement d'ultracentrifugation et redispersion afin d'éliminer l'excès d' Al^{3+} présent dans la suspension. Après une seconde ultracentrifugation le solide est redispersé dans la solution préfabriquée d' Al_{13} . Puis le nitrate de lanthane est introduit en proportion équivalente et de la même façon que dans la suspension ne contenant pas d' Al_{13} .

La suspension ainsi préparée a une teneur de 320 ppm en La_2O_3 , une concentration massique en Al_2O_3 de 53,5 %, une viscosité de 0,053 Pa.s et contrainte seuil de 0,17 Pa. Après coulage, dans les mêmes conditions que les précédentes suspensions (II.1.2.2), les céramiques ont été frittées à des températures comprises entre 1160 et 1200 °C (Figure IV.21a). On remarque que la transparence a baissé par rapport aux pastilles frittées qui ne contenait pas de motif d' Al_{13} . Mais la diminution en RIT est beaucoup moins importante que lors de l'utilisation d' Al_{13} sans dopant. De plus les pastilles sont homogènes en transparence et aucune zone opaque n'est visible.

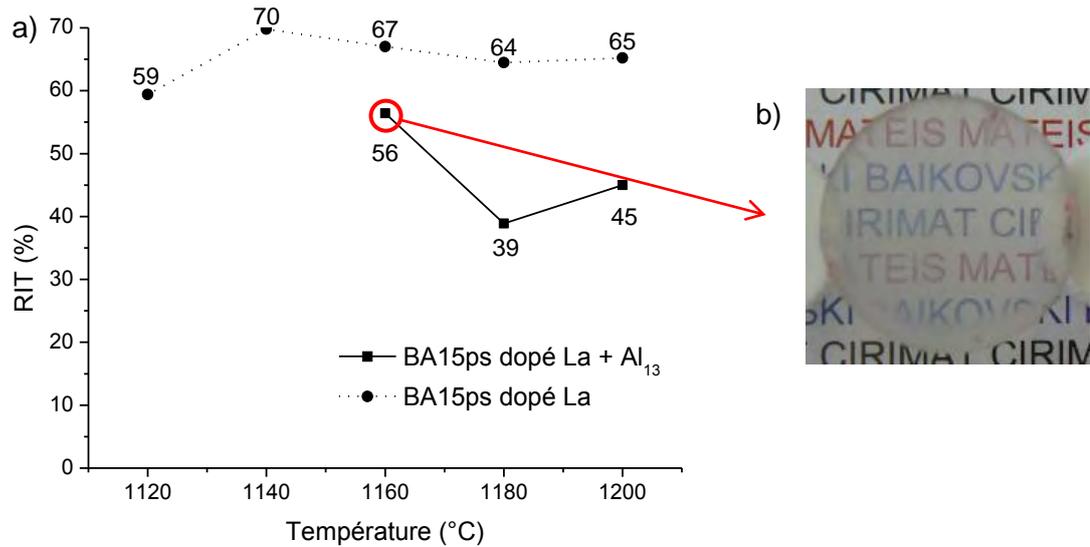


Figure IV.21 : a) Influence de la température de frittage sur la RIT ($\lambda=640\text{nm}$, épaisseur=0,88mm) des céramiques provenant des crus coulés à partir de la suspension BA15ps dopée La_2O_3 b) alumine frittée à 1140 °C posée sur des plots de 28 mm.

Ces résultats confirment l'intérêt de l'utilisation de La_2O_3 comme dopant pour homogénéiser la microstructure des céramiques frittées, et par conséquent la transparence.

IV.5 Suspension BA15ps dopée MgO

Dans notre première étude, le dopage avec MgO n'avait pas permis d'obtenir des transparences plus élevées que celles obtenues pour les céramiques dopées avec La_2O_3 . Cependant des valeurs élevées de RIT (67,5 %) sont reportées par Kim et al.⁹⁰ pour des céramiques dopées avec MgO. C'est pourquoi il nous a semblé opportun d'analyser l'influence de MgO sur le frittage de crus coulés à partir de la suspension BA15ps. Une suspension dopée MgO a été réalisée selon le protocole suivant :

Après élimination de l'excès d'ions Al^{3+} par deux traitements ultracentrifugation-redispersion aqueuse, le dopant est introduit sous forme d'une solution 1 M de nitrate de magnésium (3,59 mL pour 50 mL d'une suspension ayant une teneur massique en Al_2O_3 de 53 % et une densité de 1,6). La quantité de nitrate de magnésium a été calculée en considérant que le pouvoir couvrant des atomes de magnésium était le même que celui des atomes de lanthane). La suspension finale est obtenue par traitement au bain marie, puis ultracentrifugation et redispersion.

La suspension est caractérisée par un rapport Mg/Al de 270 ppm, une concentration massique en Al_2O_3 de 65,3 %, une viscosité de 0,098 Pa.s et une contrainte seuil de 0,17 Pa. Après coulage, dans les mêmes conditions que les précédentes suspensions (II.1.2.2), les crus ont été frittés à des températures comprises entre 1080 et 1180 °C (Figure IV.22).

La valeur de RIT maximale (56 %) a été obtenue à 1120 °C. Mais à cette température, la pastille n'est pas homogène et elle présente une large couronne opaque. Par contre, à 1160 °C, la pastille est parfaitement homogène, et sa transparence est de 51 %. Les températures de 1080 °C et 1180 °C ne sont pas optimisées puisque les valeurs de RIT sont inférieures à 45 % (respectivement 20 % et 43 %). L'ajout de 270 ppm Mg/Al n'a donc pas permis d'augmenter la transparence des céramiques par rapport à une suspension non dopée (RIT = 66 %).

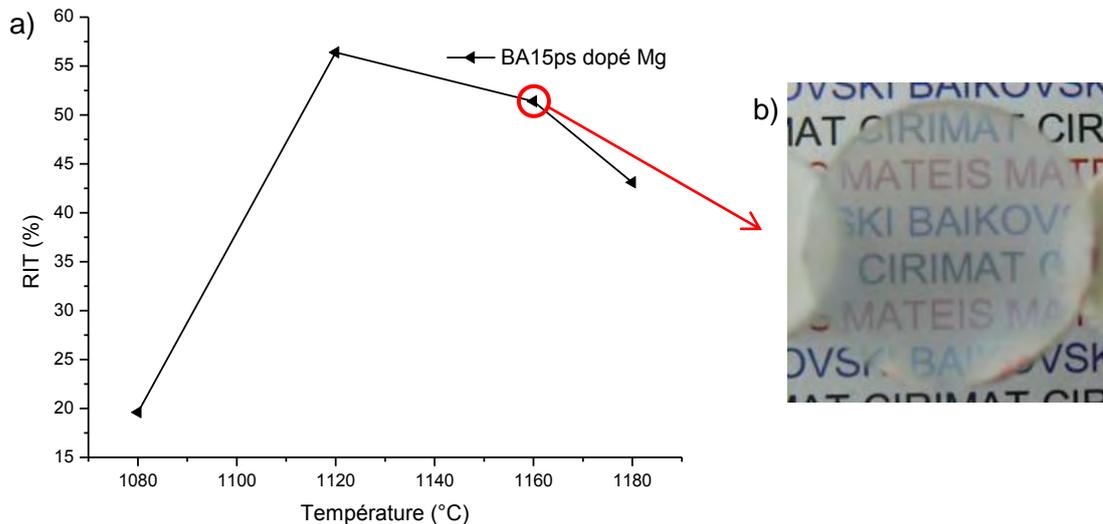


Figure IV.22 : a) Influence de la température sur la RIT ($\lambda=640\text{nm}$, épaisseur= 0,88mm) des céramiques frittées provenant des crus coulés à partir de la suspension BA15ps dopée MgO b) Alumine frittée à 1160 °C posée sur des plots de 28 mm.

Jiang et al.¹¹¹ ont réussi à améliorer la transparence d'alumines dopées MgO et frittées par SPS, en effectuant un recuit après frittage. En effet, un traitement thermique à 1250 °C pendant 24 heures sous air permet d'augmenter la transparence de 23 % à 85 % pour des longueurs d'ondes comprises entre 4 et 5 μm . La concentration en lacunes d'oxygène pourrait en être la cause. Des traitements thermiques successifs de l'alumine frittée à 1160 °C ont été réalisés afin d'en améliorer la transparence. La RIT de la pastille après différents recuits (700 °C à 1000 °C pendant 1 heure) a été tracée sur tout le spectre de longueur d'onde (300-2500 nm) (Figure IV.23). Les différents recuits n'ont pas permis d'augmenter la RIT de la pastille et ont même fait chuter celle-ci. On passe ainsi d'une

transparence de 51,4 % ($\lambda=640$ nm) à respectivement 46 %, 40 %, 31 % et 7 % après les recuits successifs à 700 °C, 800 °C, 900 °C puis 1000 °C. L'augmentation de la taille de grains et/ou de la porosité sont probablement les responsables de cette diminution, même si aucune observation microscopique n'a été réalisée.

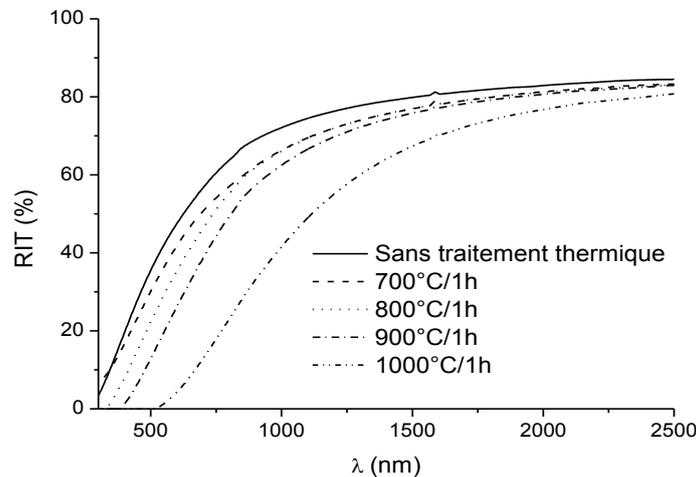


Figure IV.23 : RIT en fonction de la longueur d'onde de l'alumine dopée MgO, frittée par SPS à 1160 °C, après différents recuits.

IV.6 Conclusion du chapitre IV

La comparaison des résultats de transparence obtenus en utilisant la suspension BA15ps aux courbes théoriques sans porosité et avec une porosité de 0,01 % (tracées selon l'équation de Apetz⁴⁶) (Figure IV.24), permet d'affirmer que nos céramiques (dopées ou non) ayant les transmissions en ligne les plus élevées sont denses à 100 %. En revanche, les céramiques frittées par Kim et al.⁹⁰ sous haute pression (400 MPa ou 500 MPa), qu'elles soient dopées au magnésium ou non dopées, et dont la valeur de RIT maximale est de 67,5 %, sont encore poreuses. Cela explique que malgré une taille de grains plus faible, la transparence obtenue n'est pas plus élevée que dans nos travaux. L'échantillon fritté par HIP par Krell et al.¹ (Rit = 71 %) est lui complètement dense.

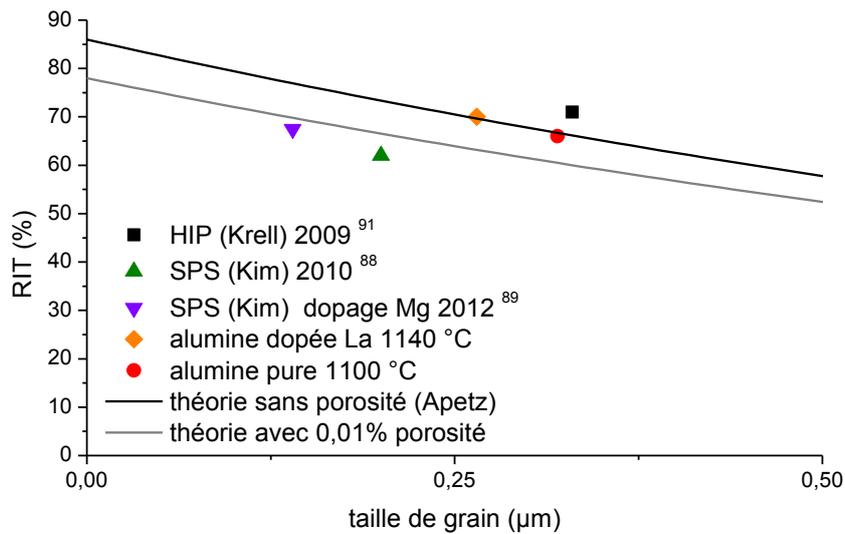


Figure IV.24 : Comparaison de la RIT de l'alumine pure et de celles d'alumine dopées frittées par SPS avec les courbes théoriques ($\lambda=640\text{nm}$ épaisseur=0.88mm).

Nous avons vu que l'utilisation d'une suspension avec une distribution en tailles plus étroite et une taille de particules plus faible permet d'obtenir des crus plus denses avec une distribution plus étroite et une taille de pores plus faible. Il a été possible de fritter ces crus à plus basse température et d'obtenir des céramiques ayant une taille de grains plus petite après frittage SPS, qui présentent ainsi une transparence améliorée.

Il a ainsi été possible d'atteindre une transparence de 66 % avec une alumine non dopée et 70 % pour une alumine dopée au lanthane. Cette valeur est proche de la RIT la plus élevée reportée dans la littérature par Krell et al. (71 %) pour une alumine frittée par HIP.

Le dopage au lanthane a une nouvelle fois permis d'améliorer les propriétés optiques des céramiques frittées et surtout d'obtenir des alumines transparentes à plus de 65 % sur une large plage de température. Cette caractéristique sera très utile pour l'obtention par SPS de pastilles de plus grand diamètre puisque le gradient de température lors du frittage sera plus élevé. Par ailleurs, la présence de lanthane a en outre permis d'homogénéiser la taille de grains des céramiques, ainsi que de contrôler le taux de porosité sur une large plage de température.

Le dopage au magnésium n'a pas permis d'améliorer les propriétés optiques des céramiques frittées et l'ajout de motif d' Al_{13} a eu un effet néfaste sur la taille de grains et la transparence des pastilles. De plus, ces dernières n'étaient pas homogènes.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail avait deux objectifs : étudier l'effet de différents dopants (MgO , La_2O_3 et ZrO_2) sur la densification de l'alumine ultrapure et réaliser une céramique polycristalline présentant une transmission en ligne (RIT) optimale.

Dans une première partie, nous avons cherché à optimiser la qualité de la poudre en vue d'obtenir, par frittage SPS, des céramiques présentant une microstructure homogène, une taille de grains la plus faible possible et une porosité quasiment nulle. Pour cela nous avons mis en évidence que la présence d'agglomérats devait être évitée. En effet, si la poudre présente des agglomérats, celle-ci est plus difficile à presser ; la densité à cru est plus faible et les porosités sont de plus grandes tailles. Ces porosités sont plus difficiles à fermer et entraînent, après frittage, une densité plus faible due à une porosité résiduelle plus élevée. Nous avons également utilisé deux types de sels contenant les éléments dopants. Un choix judicieux du sel du dopant permet de limiter la porosité résiduelle après frittage, même si le mécanisme n'a pas été expliqué. Il s'avère que l'utilisation de chlorures a permis d'améliorer la transmission en ligne sans modifier la taille de grains. Les différents dopants testés (La_2O_3 , ZrO_2 et MgO) ont permis de diminuer la taille de grains des céramiques et ainsi d'augmenter les valeurs de RIT quelle que soit leur teneur. Les trois dopants modifient le comportement au frittage de l'alumine. La_2O_3 et ZrO_2 conduisent à un déplacement vers les hautes températures du début de frittage et de la vitesse maximale de densification. MgO n'a pas d'impact sur ces mêmes paramètres, tant que sa teneur ne dépasse pas 1000 ppm Mg/Al. Les microstructures des céramiques dopées ou non dopées sont hétérogènes en taille de grains et l'ajout de dopants n'a pas permis d'obtenir une homogénéisation cette taille. Les pastilles d'alumine frittée à 1250 °C dopée avec La_2O_3 à une teneur égale à 200 ppm La/Al, ont montré les plus hautes valeurs de RIT, 53 % ($\lambda = 640 \text{ nm}$; $e = 0,88 \text{ mm}$).

L'observation par HRTEM-HAADF des céramiques dopées avec La_2O_3 , a permis de localiser le dopant dans l'alumine. Le lanthane n'a pas pu être observé, ni aux joints de grains, ni aux points triples, dans l'alumine dopée à 200 ppm La/Al. Une seconde phase a été détectée aux points triples dans l'échantillon dopé 300 ppm La/Al. Il semblerait donc que le lanthane se localise préférentiellement aux points triples. Cependant, dans le cas de l'échantillon le plus dopé (700 ppm La/Al), une grande quantité de seconde phase a été détectée aux points triples et dans certains joints de grains.

Ces premières études ont été réalisées en utilisant une poudre lyophilisée issue d'une suspension constituée de particules de taille moyenne 140 nm. Notons que Lallemand et al.⁸¹, en optimisant le cru réalisé par coulage avec cette même suspension a obtenu une RIT de 53 %, soit la valeur maximale que l'on ait atteinte avec une poudre lyophilisée dopée avec La_2O_3 . L'étude des microstructures a révélé une taille de grains hétérogène dans les céramiques frittées à partir de la suspension de particules à 140 nm. Les dopants et le coulage ont permis de réduire ce phénomène mais pas de s'en affranchir. Cette hétérogénéité est une conséquence de la morphologie de la poudre. Afin d'améliorer les propriétés optiques des céramiques, nous avons donc poursuivi nos travaux en utilisant une suspension de particules plus isotropes et ayant une taille plus faible (80 nm). Le coulage de cette suspension a permis une amélioration de la densité des crus et une diminution de la taille des porosités par rapport à la première suspension utilisée. De plus, il a été possible de fritter ces crus à plus basse température. L'utilisation de cette suspension a permis de diminuer la taille de grains et d'augmenter la transparence des céramiques frittées. La RIT maximale obtenue ($\lambda = 640 \text{ nm}$; $e = 0,88 \text{ mm}$) a été de 66 % pour une alumine non dopée. En utilisant La_2O_3 , une RIT de 70 % a été atteinte, ce qui est très proche de la valeur maximale (71 %) trouvée dans la littérature et atteinte par Krell et al.¹, par HIP.

En l'absence de dopant, les pastilles frittées sont homogènes en transparence seulement pour les températures de 1080 °C et 1100 °C. De part et d'autre de cette gamme de température (à 1060 °C et 1120 °C), une croissance exagérée des grains au centre des pastilles engendre une opacité. Grâce au dopage au lanthane, les céramiques obtenues sont toutes homogènes en transparence entre 1140 °C et 1200 °C et aucune hétérogénéité n'a été observée. La plage de températures pour densifier des aluminés transparentes est ainsi plus grande en utilisant La_2O_3 ; elle permettra de réaliser plus facilement de grandes pièces.

Le dopage par MgO de cette suspension à 80 nm n'a pas permis d'améliorer les propriétés optiques des aluminés. Il a aussi été montré que les motifs d' Al_{13} que l'on peut rencontrer dans les suspensions d'alumine, n'ont pas un effet bénéfique sur les propriétés optiques des céramiques. Ces espèces engendrent une hétérogénéité de la transparence et une croissance des grains. L'ajout de La_2O_3 a permis de réduire ce phénomène.

Perspectives

Les céramiques d'alumine obtenues dans le cadre de ces travaux présentent des transparences élevées, mais qui peuvent cependant encore être améliorées. En effet, dans notre étude, aucun multi-dopage n'a été réalisé. Stuers et al.⁸⁵ ont obtenu les transparences les plus élevées en utilisant un tri-dopage ($\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$). Une synergie

des 3 dopants a été montrée par ces auteurs. Dans des travaux ultérieurs, l'utilisation de plusieurs dopants serait une étude intéressante.

La suspension de particules de 80 nm présente une distribution de tailles plus faible et une morphologie de particules plus isotrope que la suspension de particules de 140 nm. Cependant, la suspension de 80 nm contient toujours une proportion de particules de forme allongée. En améliorant encore la suspension de particules en taille et morphologie, les crus réalisés par coulage seraient plus denses et la taille des pores plus fine, ce qui permettrait d'augmenter la densité et conduirait à une amélioration de la transparence des céramiques frittées.

Enfin, l'orientation des grains n'a pas été étudiée. En effet, Mao et al.⁵⁴ ont préparé des céramiques constituées de gros grains (~20-40 μm) orientés, grâce à l'utilisation d'un champ magnétique. Ces céramiques présentent une transparence de 53 %. En utilisant une méthode de frittage optimisée comme le SPS ou le HIP, il serait facilement possible d'améliorer ce résultat. L'utilisation d'un champ magnétique intense lors du coulage de la suspension d'alumine devrait conduire à une céramique aux propriétés optiques optimisées.

Annexe

Annexe 1

Conversion taux de recouvrement en ppm :

Calcul réalisé en prenant compte d'une sphère d'hydratation pour La^{3+} soit un rayon de $0,252 \text{ nm}^{112}$

Surface recouverte par une sphère de La^{3+} hydratée (pour que le recouvrement soit total, on assimile cette surface à un carré): $(2r)^2 = (2 \cdot 0,252)^2 = 0,254 \text{ nm}^2$

Nombre de sphère de La^{3+} autour d'1 g de particules d' Al_2O_3 dont l'aire de surface spécifique est de $24 \text{ m}^2/\text{g}$:

$$24 \cdot 10^{18} / 0,254 = 9,45 \cdot 10^{19} \text{ sphère/g}$$

$$\text{soit } 9,45 \cdot 10^{19} / 6,02 \cdot 10^{23} = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$$

Pour 1g d' Al_2O_3 on a $1,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de La^{3+} et $1/101,92 = 9,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d' Al_2O_3

Soit un rapport de $1,11 \cdot 10^{-4} / 9,81 \cdot 10^{-3} = 0,016$ soit 16000 ppm

→ Un recouvrement total pour des particules d' Al_2O_3 ayant une aire de surface spécifique de $24 \text{ m}^2/\text{g}$ correspond à une teneur de 16000 ppm en La^{3+}

Références

Références

- ¹ A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler, *Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour applications*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 275-281
- ² A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, *Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 207-221.
- ³ F.W. Dynys, J.W. Halloran, *Alpha alumina formation un alum-derived gamma alumina*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 [9] (1982) 442-448
- ⁴ H.C. Park, Y.J. Park, R. Stevens, *Synthesis of alumina from high purity alum derived from coal fly ash*, *Mater. Sci. Eng.*, A367 (2004) 166-170
- ⁵ M.L. Kronberg, *Plastic deformation of single crystals of sapphire : basal slip and twinning*, *Acta Metallurgica*, 5 (1957) 508-527
- ⁶ G. Molnar, *Etude du rôle des défauts ponctuels dans la thermoluminescence de monocristaux d'alumine-alpha. Effets des traitements thermiques. Thèse de l'Université Nice-Sophia Antipolis, France (2000)*
- ⁷ H. Abdizadeh, *Elaboration et caractérisation de composites duplex laminaires tri-couches à base d'alumine. Thèse de l'Institut national des sciences appliquées de Lyon, France (1997)*
- ⁸ D. Bernache-Assollant, J.P. Bonnet, *Frittage : aspect physico-chimiques – Partie 1 : frittage en phase solide*, *Techniques de l'ingénieur*, AF6620 (2005)
- ⁹ M.N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker, New York, 1995
- ¹⁰ J.M. Haussonne, *Conception d'un dilamètre et application à deux exemples d'étude théorique et phénoménologique du frittage. Thèse de l'Université de Caen, France (1984)*
- ¹¹ M. Harmer, R.J. Brook, *The effect of MgO additions on the kinetics of hot pressing in Al_2O_3* , *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 3017-3024
- ¹² C. Monty, A. Atkinson, *Grain-boundary mass transport in ceramic oxides*, *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, 18 (1989) 97-120
- ¹³ S.I. Bae, S. Baik, *Sintering and grain growth of ultrapure alumina*, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 4197-4204
- ¹⁴ S.I. Bae, S. Baik, *Determination of critical concentration of silica and/or calcia for abnormal grain growth in alumina*, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [4] (1993) 1065-1067
- ¹⁵ J.D. Cawley, J.W. Halloran, *Dopant distribution in nominally yttrium-doped sapphire*, *J. Am. Ceram. Soc.* (1984) C124-C127
- ¹⁶ R.C. McCune, W.T. Donlon, R.C. Ku, *Yttrium segregation and YAG precipitation at surfaces of yttrium-doped $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$* , *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [4] (2003) 650-659
- ¹⁷ C.M. Wang, G.S. Cargill, M.P. Harmer, H.M. Chan, J. Cho, *Atomic structural environment of grain boundary segregated Y and Zr in creep resistant alumina from EXAFS*, *Acta Mater.* 47 [12] (1999) 3411-3422
- ¹⁸ C. Greskovitch, J.A. Brewer, *Solubility of magnesia in polycrystalline alumina at high temperature*, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [2] (2001) 420-425
- ¹⁹ S.K. Roy, R.L. Coble, *Solubilities of magnesia, titania and magnesium titanate in aluminium oxide*, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 [1] (1968) 1-6

- ²⁰ S. Galmarini, U. Aschauer, A. Tewari, Y. Aman, C. Van Gestel, P. Bowen, Atomistic modeling of dopant segregation in α -alumina ceramics: Coverage dependent energy of segregation and nominal dopant solubility, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2839-2852
- ²¹ C. Legros, F. Herbst, C. Carry, P. Bowen, Effect of Ti-doping on the sintering behavior of transition alumina, *Key Eng. Mater., Proc. 7th Conf. Eur. Ceram. Soc., Trans. Tech. Publications, Switzerland*, 206-213 (2002) 357-360
- ²² S. Lartigue-Konrinek, C. Carry, L. Priester, Multiscale aspects of the influence of yttrium on microstructure, sintering and creep of alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1525-1541
- ²³ C. Carry, P. Bowen. Grain boundary segregation and precipitation map: application to doped alumina. To be submitted on *J. Eur. Ceram. Soc.*
- ²⁴ K.K. Soni, A.M. Thompson, M.P. Harmer, D.B. Williams, J.M. Chabala, R. Levi-Setti. Solute segregation to grain boundaries in MgO-doped alumina, *Appl. Phys. Lett.* 66 [21] (1995) 2795-2797
- ²⁵ A.M. Thompson, K.K. Soni, H.M. Chan, M.P. Harmer, D.B. Williams, J.M. Chabala, R. Levi-Setti. Dopant distributions in rare-earth-doped alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [2] (1997) 373-376
- ²⁶ H. Yoshida, Y. Ikuhara, T. Sakuma, Grain boundary electronic structure related to the high-temperature creep resistance in polycrystalline Al_2O_3 , *Acta Mater.* 50 (2002) 2955-2966
- ²⁷ H. Yoshida, Y. Ikuhara, T. Sakuma, Grain boundary analysis of Lu-doped Al_2O_3 by EDS and EELS, *Journal of the japan institute of metals.* 65 [5] (2001) 356-360
- ²⁸ H. Yoshida, Y. Ikuhara, T. Sakuma, Vacancy effect of dopant cation on the high temperature creep resistance in polycrystalline Al_2O_3 , *Mater. Sci. Eng. A* 319-321 (2001) 843-848
- ²⁹ H. Yoshida, S. Hashimoto, T. Yamamoto, Dopant effect on grain boundary diffusivity in polycrystalline alumina, *Acta Mater.* 53 [2] (2005) 433-440
- ³⁰ F. Wakai, T. Nagano, T. Iga, Hardening in creep of alumina, by zirconium segregation at the grain boundary, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [9] (1997) 2361-2366
- ³¹ J. Cho, C.M. Wang, H.M. Chan, J.M. Rickman, M.P. Harmer, Role of segregating dopants on the improved creep resistance of aluminium oxide, *Acta Mater.* 47 [15] (1999) 4197-4207
- ³² M.K. Loudjani, R. Cortès, Study of local structure around zirconium ions in grain boundaries of polycrystalline α -alumina by X-ray absorption spectroscopy and chemical analysis of thin foils, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2659-2666
- ³³ M.K. Loudjani, R. Cortès, Study of the local environment around zirconium ions in polycrystalline α -alumina in relation with kinetics of grain growth and solute drag, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 1483-1491
- ³⁴ J.T. Lin, H.Y Lu, Grain growth inhibition and mechanical property enhancement by adding ZrO_2 to Al_2O_3 matrix, *Ceramics International* 14 (1988) 251-258
- ³⁵ A. Dakskobler, M. Ceh, T. Kosmac, Anisotropic grain growth in <<ultra-pure>> α -alumina caused by lanthanum doping. *Key Engineering Materials*, 206-213 (2002) 441-444
- ³⁶ J. Fang, A.M. Thompson, M.P. Harmer, H.M. Chan, Effect of Yttrium and Lanthanum on the final-stage sintering behavior of ultrahigh-purity alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [8] (1997) 2005-2012

- ³⁷ D.A. Rani, Y. Yoshizawa, K. Hirao, Y. Yamauchi, Effect of rare-earth dopants on mechanical properties of alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 [2] (2004) 289-292
- ³⁸ M. Harmer, E.W. Roberts, R.J. Brook, Rapid sintering of pure and doped α -Al₂O₃, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 18 [1] (1979) 22-25
- ³⁹ K.A. Berry, M.P. Harmer, Effect of MgO solute on microstructure development in Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 [2] (1986) 143-149
- ⁴⁰ J. Zaho, M.P. Harmer, Sintering of ultra-purity alumina doped simultaneously with MgO and FeO, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 [12] (1987) 860-866
- ⁴¹ D. Monceau, C. Petot, G. Petot-Ervas, J.W. Fraser, M.J. Fraser, M.J. Graham, G.I. Sproule, Surface segregation and morphology of Mg-doped α -alumina powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 851-858
- ⁴² J. Rodel, A. Glaeser, Pore drag and pore-boundary separation in alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [11] (1990) 3302-3312
- ⁴³ S.I. Bae, S. Baik, Critical concentration of MgO for the prevention of abnormal grain growth in alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 [10] (1994) 2499-2504
- ⁴⁴ C.W. Park, D.Y. Yoon, Effects of SiO₂, CaO₂, and MgO additions on the grain growth of alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [10] (2000) 2605-2609
- ⁴⁵ S.J. Bennison, M.P. Harmer, Effect of MgO solute on the kinetics of grain growth in Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 [5] (1983) C90-92
- ⁴⁶ R. Apetz, M. P. B. Van Bruggen, Transparent Alumina: A Light-Scattering Model, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [3] (2003) 480-486
- ⁴⁷ M. E. Thomas, S. K. Andersson, R. M. Sova, R. I. Joseph, Frequency and temperature dependence of the refractive index of sapphire, *Infrared Phys. Technol.* 39 [4] (1998) 235-249
- ⁴⁸ C. Pecharroman, G. Mata-Osoro, L.A. Diaz, R. Torrecillas, J.S. Moya, On the transparency of nanostructured alumina: Rayleigh-Gans model for anisotropic spheres, *Opt Express* 17 (2009) 6899-6912
- ⁴⁹ J. Petit, P. Dethare, A. Sergent, R. Marino, M.H. Ritti, S. Landais, J.L. Lunel, S. Trombert, Sintering of α -alumina for highly transparent ceramic applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 1957-1963
- ⁵⁰ G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Trombert, L. Bonneau, Fine-grained transparent MgAl₂O₄ spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders, *Ceramics International* 38 (2012) 131-140
- ⁵¹ M. Bernhard, <http://www.lightscattering.de/MieCalc/index.html>
- ⁵² J.Q. Stewart. Generalizations of the Rayleigh formula for molecular scattering, *JOSA & RSI* (1925) 581-597
- ⁵³ M. Stuer, P. Bowen, M. Cantoni, C. Pecharroman, Z. Zhao, Nanopore Characterization and optical Modeling of Transparent Polycrystalline Alumina, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2303-2309
- ⁵⁴ X. Mao, S. Wang, S. Shimai, J. Guo, Transparent polycrystalline alumina ceramics with orientated optical axes, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3431-3433.
- ⁵⁵ K. Hamano, S. Kanzaki, Fabrication of transparent spinel ceramics by reactive hot-pressing, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 85 (1997), 225-230

- ⁵⁶ G. Gilde, P. Patel, P. Patterson, D. Blodgett, D. Duncan, D. Hahn, Evaluation of hot pressing and hot isostatic pressing parameters on the optical properties of spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 2747–275
- ⁵⁷ A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, A. Potthoff, Fine-grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2656–2666.
- ⁵⁸ A. Goldstein, A. Goldenberg, M. Hefetz, Transparent polycrystalline $MgAl_2O_4$ spinel with submicron grains, by low temperature sintering, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 117 (2009) 1281–1283.
- ⁵⁹ K. Tsukuma, Transparent $MgAl_2O_4$ spinel ceramics produced by HIP post-sintering, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 114 (2006) 802–806.
- ⁶⁰ A. Goldstein, A. Goldenberg, Y. Yeshurun, M. Hefetz, Transparent $MgAl_2O_4$ spinel from a powder prepared by flame spray pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 4141–4144.
- ⁶¹ A. Goldstein, A. Goldenberg, M. Vulfson, Development of a technology for the obtained of fine grain size, transparent $MgAl_2O_4$ spinel parts, *J. Ceram. Sci. Technol.* 2 (2011) 1–8.
- ⁶² N. Frage, S. Cohen, S. Meir, S. Kalabukhov, M.P. Dariel, Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3273–3275.
- ⁶³ K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, H. Yoshida, Fabrication of transparent $MgAl_2O_4$ spinel polycrystal by spark plasma sintering processing, *Scripta Mater.* 58 (2008) 1114–1117.
- ⁶⁴ K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, H. Yoshida, Spark-plasma-sintering condition optimization for producing transparent $MgAl_2O_4$ spinel polycrystal, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1208–1216.
- ⁶⁵ S. Meir, S. Kalabukhov, N. Froumin, M.P. Dariel, N. Frage, Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by SPS processing, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 358–364.
- ⁶⁶ G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard, M. Nygren, Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering, *Scripta Mater.* 60 (2009) 164–167.
- ⁶⁷ C. Wang, Z. Zhao, Transparent $MgAl_2O_4$ ceramic produced by spark plasma sintering, *Scripta Mater.* 61 (2009) 193–196.
- ⁶⁸ B.-N. Kim, K. Morita, J.-H. Lim, K. Hiraga, H. Yoshida, Effects of preheating of powder before spark plasma sintering of transparent $MgAl_2O_4$ spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2158–2160.
- ⁶⁹ G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Trombert, L. Bonneau, Fine-grained transparent $MgAl_2O_4$ spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders, *Ceramics International* 38 [1] (2012) 131–140
- ⁷⁰ R.L. Coble, Transparent alumina and method of preparation, US Pat. N°3026210, 1962
- ⁷¹ G.C. Wei, A. Hecker, D.A. Goodman, Translucent polycrystalline alumina with improved resistance to sodium attack, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [12] (2001) 2853–2862
- ⁷² Y. QiuHong, Z. Zhijiang, X. Jun, Z. Hongwei, Effect of La_2O_3 on Microstructure and Transmittance of Transparent Alumina Ceramics, *Journal of rare earths* 24 (2006) 72 – 75
- ⁷³ M. Nagashima, K. Motoike, M. Hayakawa, Fabrication and optical characterization of high-density Al_2O_3 doped with slight MnO dopant, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 116 [5] (2008) 645–648

- ⁷⁴ J. Cheng, D. Agrawal, Y. Zhang, B. Drawl, R. Roy, *Fabricating transparent ceramics by microwave sintering*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 79 [9] (2000) 71-74
- ⁷⁵ J. Cheng, D. Agrawal, Y. Zhang, B. Drawl, R. Roy, *Microwave sintering of transparent alumina*, *Mater. Lett.*, 56 (2002) 587-592
- ⁷⁶ N. Louet, *Influence du dopage à la silice ou à l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'évolution microstructurale d'une alumine-alpha ultra pure*. Thèse de l'INSA de Lyon, France (2003).
- ⁷⁷ A. Krell, H.W. Ma, *Sintering transparent and other sub-micron alumina : the right powder*. *CFI-Ceramic Forum International* 80 [4] (2003) E41-E45
- ⁷⁸ X. Jin, L. Gao, J. Sun, *Highly transparent alumina spark plasma sintered from common-grade commercial powder: the effect of powder treatment*, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 [5] (2010) 1232-1236
- ⁷⁹ A. Krell, J. Klimke, *Effects of the homogeneity of particle coordination on solid-state sintering of transparent alumina*, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 [6] (2006) 1985-1992
- ⁸⁰ Y. Aman, V. Garnier, E. Djurado, *Influence of green state processes on the sintering behavior and the subsequent optical properties of spark plasma sintered alumina*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3363-3370
- ⁸¹ L. Lallemand, G. Fantozzi, V. Garnier, G. Bonnefont, *Transparent polycrystalline alumina obtained by SPS: green bodies processing effect*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 [11] (2012) 2909-2915
- ⁸² G. Bernard-Granger, C. Guizard, *Influence of MgO or TiO₂ doping on the sintering path and on the optical properties of a submicronic alumina material*, *Scripta Mater.* 56 (2007) 983-986
- ⁸³ M. Suarez, A. Fernandez, J.L. Menendez, R. Torrecillas, *Grain growth control and transparency in spark plasma sintered self-doped alumina materials*, *Scripta Mater.* 61 (2009) 931-934
- ⁸⁴ B.N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Y. Kagawa, *Light scattering in MgO-doped alumina fabricated by spark plasma sintering*, *Acta Mater.* 58 (2010) 4527-4535
- ⁸⁵ M. Stuer, Z. Zhao, U. Aschauer, P. Bowen, *Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 [6] (2010) 1335-1343
- ⁸⁶ B.N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, *Spark plasma sintering of transparent alumina*, *Scripta Mater.* 57 (2007) 607-610
- ⁸⁷ B.N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, *Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 323-327
- ⁸⁸ B.N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, T. Miyazaki, Y. Kagawa, *Microstructure and optical properties of transparent alumina*, *Acta Mater.* 57 [5] (2009) 1319-1326
- ⁸⁹ S. Grasso, B.N. Kim, C. Hu, G. Maizza, Y. Sakka, *Highly transparent pure alumina fabricated by High-Pressure Spark Plasma Sintering*, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 [9] (2010) 2460-2462
- ⁹⁰ B.N. Kim, K. Hiraga, S. Grasso, K. Morita, H. Yoshida, H. Zhang, Y. Sakka, *High-pressure spark plasma sintering of MgO-doped transparent alumina*, *J. Ceram. Soc. Jap.* 120 [3] (2012) 116-118

- ⁹¹ K. Q. Dang, S. Takei, M. Kawahara, M. Nanko, Pulsed electric current sintering of transparent Cr-doped Al₂O₃, *Ceramics International* 37 (2011) 957–963
- ⁹² Y.T. O, J.B. Koo, K.J. Hong, J.S. Park, D.C. Shin, Effect of grain size on transmittance and mechanical strength of sintered alumina, *Materials Science and Engineering A374* (2004) 191-195
- ⁹³ M. Marin, F. René, *Technique de l'ingénieur*, f3240 Lyophilisation
- ⁹⁴ G. Furrer, C. Ludwig, P.W. Schindler, *Journal of colloid and interface science*, 149 [1] (1992)
- ⁹⁵ M.I. Mendelson, Average grain size in polycrystalline ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 [8] (1969) 443-446
- ⁹⁶ S. Yuvaraj, L. Fan-Yuan, C. Tsong-Huei, Y. Chuin-Tih, Thermal decomposition of metal nitrates in air and hydrogen environments, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 1044-1047
- ⁹⁷ M. Azar, P. Palmero, M. Lombardi, V. Garnier, L. Montanaro, G. Fantozzi, J. Chevalier, Effect of initial particle packing on the sintering of nanostructured transition alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1121–1128.
- ⁹⁸ H. Viguiet, *Etude vibrationnelle de surfaces d'alumines de transition gamma, brutes et traitées par des ions Cl⁻*, thèse Limoges, 1999
- ⁹⁹ H. Yoshida, S. Hashimoto, T. Yamamoto, Dopant effect on grain boundary diffusivity in polycrystalline alumina, *Acta Mater.* 53 (2005) 433-440
- ¹⁰⁰ T. Ikegami, K. Eguchi, Two kind of roles of MgO in the densification and grain growth of alumina under various atmospheres: Sensitive and insensitive roles to the experimental procedures, *Journal of Materials Research* 14 (2) (1999) 509-517
- ¹⁰¹ B. Djuricic, S. Pickering, P. Glaude, D. McGarry, P. Tambuyser, Thermal stability of transition phases in zirconia-doped alumina, *J. Mater. Science* 32 [3] (1997) 589-601
- ¹⁰² J. G. Santanach, A. Weibel, C. Estournes, Q. Yang, C. Laurent, A. Peigney, Spark plasma sintering of alumina : Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth, *Acta Mater.* 59 [4] (2011) 1400-1408
- ¹⁰³ M. Demuyneck, J.-P. Erauw, O. V. Der Biest, F. Delannay, F. Cambier, Densification of alumina by SPS and HP : A comparative study, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 [9] (2012) 1957-1964
- ¹⁰⁴ Y. Aman, V. Garnier, E. Djurado, Spark plasma sintering kinetics of pure α -alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 [9] (2011) 2825-2833
- ¹⁰⁵ D. Lance, *Frittage de l'alumine α -submicronique nouvelle relation dilatométrie/évolution microstructurale*, thèse Saint-Etienne, 2004
- ¹⁰⁶ K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van der Biest, Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering, *Acta Materialia* 53 (2005) 4379-4388
- ¹⁰⁷ U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modelling of current and temperature distributions, *Mater. Science and Engineering A* 394 (2005) 139-148
- ¹⁰⁸ B.N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, T. Miyazaki, Y. Kagawa, Microstructure and optical properties of transparent alumina, *Acta Mater.* 57 (2009) 1319-1326
- ¹⁰⁹ Y. Xu, D. Wang, H. Liu, L. Yiqiang, H. Tang, Optimization of the separation and purification of Al13, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 231 (2003)1-9

-
- ¹¹⁰ S. Muñoz, U. Anselmi-Tamburini, *Temperature and stress fields evolution during spark plasma sintering processes*, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 6528-6539
- ¹¹¹ D. Jiang, D.M. Hulbert, U. Anselmi-Tamburini, T. Ng, D. Land, A. Mukherjee, *Optically transparent polycrystalline Al₂O₃ produced by spark plasma sintering*, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 [1] (2008) 151-154
- ¹¹² M. Duvail, M. Souaille, R. Spezia, *Pair interaction potentials with explicit polarization for molecular dynamics simulations of La³⁺ in bulk water*, *J. Chem. Phys.* 127 [3] (2007)

Résumé : L'objectif de ce travail est d'évaluer l'effet de faibles quantités de divers dopants (La_2O_3 , ZrO_2 et MgO) sur le frittage d'une alumine alpha ultra-pure afin d'optimiser la microstructure de la céramique après frittage SPS pour obtenir des aluminés transparentes. Nous avons ainsi montré que les dopants La_2O_3 et ZrO_2 retardaient la densification alors que ce n'est pas le cas de MgO . Lors de l'observation MET de céramiques dopées La_2O_3 , des secondes phases sont détectées aux points triples à partir de 300 ppm La/Al et aux joints de grains à partir de 600 ppm La/Al. L'apparition de seconde phase n'est pas voulue puisqu'elle entraîne un gradient d'indice de réfraction et augmente la diffusion de la lumière. Ainsi lors de notre première étude avec de la poudre lyophilisée de 140 nm provenant d'une suspension Baikowski, nous avons pu constater que tous les dopants permettaient une réduction de la taille de grains et une amélioration des propriétés optiques, le plus prometteur étant La_2O_3 . Cette poudre ne nous a pas permis d'obtenir une transparence de plus de 53 % ($\lambda = 640 \text{ nm}$, $e = 0,88 \text{ mm}$). Dans une deuxième étude, nous avons donc choisi une poudre optimisée plus fine (80 nm) et ayant une morphologie plus isotrope. L'utilisation de celle-ci, grâce à l'amélioration des pièces en cru et à sa plus faible température de frittage a permis d'obtenir des céramiques avec des tailles de grains plus faibles (250 nm) et une transparence maximale de 66 %. En dopant cette poudre à l'aide de La_2O_3 , des transparences de l'ordre de 70 % ont pu être atteintes, très proche de la valeur la plus élevée reportée dans la littérature par HIP (71 %).

Mots-clés : Alumine, transparence, polycristallin, SPS

Abstract: The objective of this study was to evaluate the effect of small amounts of various dopants (La_2O_3 , ZrO_2 and MgO) on the sintering of ultra-pure alpha alumina to optimize the microstructure of ceramics after SPS sintering SPS to obtain transparent alumina. We showed that La_2O_3 and ZrO_2 doping delayed the densification while this was not the case of MgO . When observing by MET ceramics doped with La_2O_3 , second phases were detected from 300 ppm La/Al at triple points and from 600 ppm La/Al at grain boundaries. The appearance of a second phase was not desired as it led to a gradient of refractive index and increased the light scattering. So in our first study with lyophilized powder of 150 nm from a suspension Baikowski, we found that all the dopants allowed a reduction in grain size and improved optical properties, the most promising being La_2O_3 . Due to the morphology of the powder, a maximum transparency of 53 % was obtained with this powder. In a second study, we have chosen a finer optimized powder (80 nm) and with a more isotropic morphology. The use of this one improved green bodies and lower sintering temperature yielded ceramics with smaller grain sizes (250 nm) and improved optical properties (66 %). Doping the powder

with La_2O_3 , a transparency of about 70% could be achieved, very close to the best reported in literature by HIP (71%).