

THÈSE DE DOCTORAT

Obtention d'alumines α dopées polycristallines transparentes par Spark Plasma Sintering

Présentée devant
l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir
le grade de Docteur

École doctorale :
Matériaux de Lyon

Spécialité :
Science des Matériaux

par
Lucile LALLEMANT
Ingénieur INSA

Thèse soutenue le 28 septembre 2012 devant la Commission d'examen

Jury

Guillaume BERNARD-GRANGER	Chercheur expert (CEA Grenoble)	
Lionel BONNEAU	Docteur (Baïkowski)	
Francis CAMBIER	Professeur (BCRC Mons)	(Rapporteur)
Bernard DURAND	Professeur (Université Paul Sabatier de Toulouse)	
Gilbert FANTOZZI	Professeur (INSA de Lyon)	
Vincent GARNIER	Maître de conférences (INSA de Lyon)	
Olivier GUILLON	Professeur (Friedrich Schiller Universität Jena)	(Rapporteur)
Mohamed R'MILI	Maître de conférences (INSA de Lyon)	
Johan PETIT	Ingénieur de recherche (ONERA)	(Membre invité)

Université de Lyon
MATEIS - UMR CNRS 5510 - INSA de Lyon
20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://ww2.ibcp.fr/ediss Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Mohamed R'MILI qui a dirigé cette thèse, pourtant si éloignée de ses thématiques habituelles. Tu as toujours été là lorsque j'en avais besoin et je t'en suis reconnaissante.

Outre mon directeur officiel, je tiens à remercier plus particulièrement mon directeur officieux, Gilbert Fantozzi, pour son dynamisme à toutes épreuves qui a permis à ce projet de voir le jour et d'avancer dans de bonnes conditions. Gilbert, je n'oublierai jamais votre rigueur professionnelle et vos qualités humaines irremplaçables.

Je remercie également mon encadrant « au jour le jour », Vincent Garnier, pour son exigence scientifique et ses conseils. Merci pour toutes ces heures de discussion, passées dans ton bureau, qui m'ont permis de progresser et de m'épanouir toujours un peu plus scientifiquement.

Il est toujours difficile de soumettre son travail à des regards extérieurs. Néanmoins, j'ai eu la chance de pouvoir discuter de mes travaux avec des scientifiques expérimentés, qui m'ont permis de prendre du recul. Tout d'abord, Francis Cambier et Olivier Guillon, qui ont relu attentivement mon manuscrit et qui ont ouvert des pistes de réflexion intéressantes pour la suite. Ensuite, Guillaume Bernard-Granger qui m'a fait l'honneur d'assister à ma soutenance et enfin Koji Morita, avec qui j'ai pu entretenir une correspondance sur les céramiques transparentes tout au long de ces trois ans et qui n'a malheureusement pas pu être là lors de ma présentation.

Cette thèse a été effectuée dans le cadre d'un projet ANR. Je tiens à remercier tous les membres qui ont participé, de près ou de loin, à l'avancée de ce projet, et qui m'ont permis de travailler dans un environnement agréable. Plus particulièrement, je remercie Lionel Bonneau de Baïkowski, Bernard Durand du CIRIMAT et Johan Petit de l'ONERA qui ont accepté d'être membres de mon jury et avec qui j'ai toujours pu discuter librement de mes problématiques scientifiques. Merci également à Sandrine Trombert pour sa disponibilité et sa réactivité quant à la préparation des poudres et suspensions d'alumines ainsi que pour toutes les analyses ICP que je lui ai demandées. Enfin, *the last but not the least*, merci à Nicolas Roussel, mon « co-thésard » du CIRIMAT pour notre correspondance accrue pendant ces trois années, pour la mise au point du protocole de dopage et les observations TEM.

Cette thèse n'aurait pu avoir lieu sans les étudiants qui ont également contribué à son avancement. Un grand merci donc à Emilie et Quentin, qui ont du me supporter en tant qu'encadrante, et qui ont apporté des compléments essentiels à mes travaux. Merci également à Helen, Jérôme, Laurent, Yves et tous les membres de MATEIS qui ont pris sur leur temps pour me donner des conseils, et toujours avec le sourire... Merci à tous ceux qui m'ont aidé dans mes manipulations, Sandrine à la DRX ; Thierry pour sa patience et sa rigueur de microscopiste même lorsque qu'une lame mince *transparente* échappait à notre regard ; Nicolas, pour m'avoir formé en PFE et pendant ma thèse ; Florian, qui a toujours été là même le week-end et même pendant les vacances pour apporter son soutien et ses histoires (qui vont me manquer...) et bien sûr Guillaume, pour sa disponibilité, ses conseils sur le SPS, ses séances de nettoyage, pour les essais de sablage, pour les pauses cafés et les barbecues improvisés.

Un grand merci également à nos secrétaires Erika, Liliane et Sandrine pour leur disponibilité et leur patience. Une mention très spéciale pour Antonia, Concetta et Corinne pour l'accueil de leurs conseils extra-professionnels.

Et puis merci à ceux qui m'ont supporté au quotidien, principalement mes co-bureaux Florian, Giulia, Oumaya, Nicolas et Trung ; mais également tous ceux qui m'ont soutenus pendant ces trois ans, dans les bons et les mauvais moments, Geneviève, Ines, Katia, Laura, Mirella, Mira, Zélie, André, Aurélien, Elie, Emmanuel, Loïc, Simon et bien sûr Philippe et nos pauses « cigarettes ». Et puis merci aussi à tous ceux que j'ai oubliés dans ces lignes mais qui resteront dans ma mémoire...

Pour finir, merci à Pierre d'avoir été là, merci pour tout ce que tu sais déjà et bien plus encore...

Résumé

L'élaboration de céramiques polycristallines transparentes constitue un défi technologique important. En effet, les matériaux transparents actuellement utilisés (verres ou monocristaux) possèdent des propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure) et physico-chimiques (résistance à la corrosion) moins intéressantes que celles des céramiques polycristallines. Par ailleurs, le coût de production de ces dernières est inférieur à celui des monocristaux.

Les deux principaux paramètres à contrôler afin d'augmenter les propriétés optiques de l'alumine α polycristalline sont sa porosité, comme pour tout matériau transparent, et sa taille de grains, du fait de sa biréfringence. Aussi on cherchera à obtenir après frittage un matériau possédant une très faible porosité (inférieure à 0,05%) avec une distribution fine en taille de pores centrée sur des porosités nanométriques et une taille de grains très fine ($< 0,5 \mu\text{m}$). Actuellement, cette microstructure particulière est obtenue en ≈ 15 heures en combinant un frittage naturel suivi d'un traitement par Hot Isostatic Pressing (HIP). Aussi, nous avons décidé d'utiliser une technique de Spark Plasma Sintering (SPS), car elle permet d'obtenir des céramiques denses possédant une microstructure fine en des temps plus courts. Les différentes étapes de préparation d'un échantillon d'alumine α transparent par SPS ont donc été étudiées afin d'améliorer les propriétés optiques de la céramique.

Premièrement, un protocole d'élaboration d'une alumine pure transparente a été mis au point. Il repose sur la préparation de crus à microstructure contrôlée avant l'étape de frittage. Principalement, ils doivent présenter une distribution fine en taille de pores avec un empilement particulière macroscopique homogène dépourvu d'agglomérats. Le cycle de frittage SPS a également été optimisé afin d'obtenir les meilleures transmissions optiques possibles. Le temps de frittage est alors de 4 heures, ce qui est relativement long pour un frittage SPS mais néanmoins inférieur au cycle nécessaire lors d'un frittage naturel suivi d'un traitement HIP.

Dans un second temps, le dopage de l'alumine α par des inhibiteurs de croissance de grains a été étudié. Un protocole de dopage a été optimisé dans le but d'obtenir de bonnes propriétés optiques. La nature du sel dopant influe au second ordre sur les propriétés optiques des échantillons par rapport à une calcination préalable au frittage. La nature et/ou la quantité de dopant induisent un décalage plus ou moins important de la densification vers les hautes températures. Le cycle de frittage SPS doit donc être adapté en conséquence. Le taux de dopant doit être optimisé afin d'obtenir une microstructure fine après frittage sans présence de particules de seconde phase. Différents dopants ont été comparés (magnésium Mg, lanthane La et zirconium Zr) et l'échantillon possédant les meilleures propriétés optiques a été obtenu grâce à un dopage à 200 cat ppm de lanthane.

Finalement, des optimisations au niveau de la morphologie des poudres et de la préparation des suspensions d'alumine α dopées au lanthane (lavage par centrifugation) ont permis d'obtenir l'un des meilleurs échantillons d'alumine transparente reporté dans la littérature. Il possède une transmission optique de 68% et une taille de grains de l'ordre de 300 nm. Ses propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'abrasion) sont supérieures à celles d'un monocristal de saphir.

MOTS CLÉS: céramique, alumine, magnésium, lanthane, zirconium, mise en forme, dopage, frittage SPS, microstructure, propriétés optiques

Table des matières

Table des matières	v
Table des figures	ix
Liste des tableaux	xv
Introduction et contexte	1
1 Etude bibliographique et théorique	3
1.1 Les céramiques transparentes	4
1.1.1 Aspects fondamentaux	4
1.1.1.1 Le phénomène de réflexion	4
1.1.1.2 Le phénomène d'absorption	5
1.1.1.3 Les phénomènes de diffusion	6
1.1.2 Aspects expérimentaux	11
1.1.2.1 Préparation des échantillons	11
1.1.2.2 Frittage des échantillons	14
1.1.3 Les principales céramiques transparentes	18
1.1.3.1 Les verres	18
1.1.3.2 Les monocristaux	18
1.1.3.3 Les polycristaux	19
1.1.4 Quelques applications des céramiques transparentes	20
1.1.4.1 Les applications lasers	20
1.1.4.2 Les enveloppes de lampes à décharge	21
1.1.4.3 Le blindage céramique	21
1.1.4.4 Autres applications	21
1.2 L'alumine α	22
1.2.1 Structure cristallographique de l'alumine α	22
1.2.2 Elaboration des alumines α commerciales	23
1.2.3 Propriétés optiques de l'alumine α	24
1.2.4 Pourquoi travailler avec des alumines polycristallines ?	26
1.3 Le dopage de l'alumine α	27
1.3.1 Les grands principes du dopage	27
1.3.1.1 Mise en œuvre du dopage	27
1.3.1.2 Localisation et rôle du dopant sur le frittage de l'alumine α	28
1.3.1.3 Outils d'investigation	32
1.3.2 Quelques exemples de dopants, leurs effets sur l'alumine α	33
1.3.2.1 Dopant avec un degré d'oxydation 2 : Cas du magnésium Mg	33
1.3.2.2 Dopant avec un degré d'oxydation 3 : Cas du lanthane La	35

1.3.2.3	Dopant avec un degré d'oxydation 4 : Cas du zirconium Zr	37
1.3.2.4	Quelques exemples de codopage	38
1.4	Le frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS)	39
1.4.1	Généralités	39
1.4.2	Le frittage flash de l'alumine α	42
1.4.2.1	Effets des paramètres liés à l'appareillage SPS	42
1.4.2.2	Mécanismes régissant le frittage flash d'alumines α	49
1.5	Conclusion	50
2	Matériaux et méthodes expérimentales	51
2.1	Les matières premières	52
2.1.1	L'alumine α	52
2.1.1.1	La suspension BA15psh	52
2.1.1.2	Les poudres BMA15 et BA15W	52
2.1.1.3	Intérêt du choix de ces matériaux	56
2.1.2	Les dopants	57
2.2	Elaboration des céramiques transparentes	57
2.2.1	Dopage	57
2.2.2	Mise en forme des crus	57
2.2.2.1	Lyophilisation des suspensions	58
2.2.2.2	Coulage des barbotines	58
2.2.2.3	Pressage isostatique à froid	58
2.2.2.4	Coulage sous pression	58
2.2.3	Caractérisation des crus	59
2.2.3.1	Mesure de densité apparente à cru	59
2.2.3.2	Porosimétrie mercure	59
2.2.4	Frittage des échantillons	60
2.2.4.1	Frittage flash	60
2.2.4.2	Pressage isostatique à chaud	62
2.2.5	Polissage des échantillons	62
2.3	Caractérisation des céramiques transparentes	64
2.3.1	Mesure de densité	64
2.3.2	Mesure de transmission optique	64
2.3.3	Mesure des tailles de grains	66
2.3.4	Evaluation des tailles et distribution de porosités sur les échantillons frittés	66
2.4	Caractérisation du dopant au sein de l'alumine α	67
2.4.1	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle	67
2.4.2	Diffraction des rayons X	67
2.4.3	Observation au microscope électronique à transmission (MET)	67
2.5	Conclusion	68
3	Alumine pure : Optimisation des conditions de frittage SPS et de la mise en forme	69
3.1	Optimisation des conditions de frittage SPS	70
3.1.1	Effet de la température finale de frittage SPS	70
3.1.2	Effet du moment d'application de la pression	73
3.2	Optimisation de la mise en forme	75
3.2.1	Mise en forme par voie humide	75
3.2.1.1	Caractérisation des crus	76
3.2.1.2	Frittage SPS et propriétés optiques	79

3.2.1.3	Caractérisation de la porosité	84
3.2.1.4	Effet d'un traitement HIP « post-SPS »	87
3.2.2	Mise en forme par voie sèche : atomisation	89
3.2.2.1	Caractérisation des poudres	90
3.2.2.2	Frittage SPS et propriétés optiques	91
3.3	Conclusion	93
4	Effet de l'ajout de dopants sur le frittage de l'alumine α	95
4.1	Optimisation de la méthode d'élaboration des poudres dopées	96
4.1.1	Effet de la nature du dopant	96
4.1.2	Effet d'une calcination de la poudre préalablement au frittage	98
4.1.3	Effet de la nature du sel dopant	103
4.2	Optimisation du taux de dopant	108
4.2.1	Rappels sur les notions utilisées	108
4.2.2	Mesures des quantités de dopants au sein des crus	109
4.2.3	Effet du taux de dopant sur la température de frittage	110
4.2.4	Effet du taux de dopant sur la taille de grain	116
4.2.5	Effet du taux de dopant sur les propriétés optiques	118
4.3	Conclusion	123
5	Optimisation d'un échantillon dopé au lanthane	125
5.1	Comportement du lanthane lors de l'élaboration d'un échantillon transparent	126
5.1.1	Comportement du lanthane au sein de la suspension	126
5.1.2	Comportement du lanthane au sein du cru	127
5.1.3	Comportement du lanthane lors du frittage de l'alumine α	132
5.1.3.1	Frittage naturel	132
5.1.3.2	Frittage SPS	135
5.2	Préparation optimisée d'un échantillon dopé lanthane	143
5.2.1	Optimisation de la suspension	143
5.2.2	Optimisation d'un nouveau cycle de frittage SPS	146
5.2.3	Caractérisation du matériau	147
5.2.3.1	Propriétés optiques	147
5.2.3.2	Propriétés mécaniques	150
5.3	Conclusion	154
	Conclusion générale et perspectives	155
	A Fiches techniques des poudres et suspensions fournies par la société Baikowski	159
	Bibliographie	163

Table des figures

1.1	Phénomène d'absorption d'un photon par la matière [CAL 97]	5
1.2	Phénomène de diffusion de la lumière : (a) illustration pour des échantillons translucides (haut) et transparents (bas) et (b) échantillons correspondants translucides (gauche) et transparents (droite) [APE 03]	7
1.3	Illustration d'une mesure de RIT avec un faible angle d'ouverture [KRE 09c]	7
1.4	Illustration des phénomènes de diffusion au sein d'un matériau biréfringent [APE 03]	7
1.5	RIT d'un échantillon de spinelle $MgAl_2O_4$ d'épaisseur 1,8 mm en fonction de la taille et du pourcentage de porosité [BON 12]	8
1.6	Illustration de la diminution de transmission de la lumière en fonction du nombre de joint de grains rencontrés par le rayon incident [YOS 09]	9
1.7	RIT à 645 nm (ép. = 0,8 mm) en fonction de la taille moyenne de grains d'alumine α [APE 03]	10
1.8	RIT en fonction de la longueur d'onde d'échantillons provenant de poudres désagglomérées par ultrasons (US) ou broyage au tourne jarre (BM) [SPI 12]	12
1.9	Représentation schématique de différents empilements de particules [GOL 12]	13
1.10	Frittage d'alumines préparées par différentes méthodes de mise en forme [KRE 09c]	14
1.11	Illustration des phénomènes de diffusion de matière entre deux grains - modèle à deux sphères	15
1.12	Modèle géométrique de Coble pour le stade final du frittage [KAN 05]	15
1.13	Représentation schématique de la fermeture des porosités au cours du frittage : (a) pendant le stade intermédiaire, (b) pendant le stade final, (c) à l'arrêt du frittage [KAN 05]	16
1.14	Echantillons de YAG frittés par SPS avant (gauche) et après (droite) traitement de réoxydation sous air [SPI 12]	17
1.15	Effet d'un traitement de réoxydation sur la transmission optique d'une alumine frittée par SPS [JIA 08]	17
1.16	Principe de fonctionnement d'un laser [CAL 97]	20
1.17	Principe de fonctionnement d'une lampe à décharge [SAK 06]	21
1.18	Représentation de la structure de l'alumine α [LOU 03]	22
1.19	Filiation des alumines de transition en fonction de l'hydroxyde de départ et de la température [SOU 00]	23
1.20	Structure atomique d'alumine (a) pure (b) dopée M^{2+} (c) dopée M^{3+} (d) dopée M^{4+} [YOS 05]	29
1.21	Illustration schématique du transfert de charges dans une alumine dopée Sr^{2+} , Lu^{3+} ou Zr^{4+} [YOS 05]	30
1.22	Modification de la diffusion aux joints de grains due à une modification de la densité de charge autour des atomes d'oxygène [YOS 05]	30
1.23	Influence de la concentration en dopant et de la vitesse de mobilité du joint de grain sur la force qui s'oppose à cette mobilité [KAN 05]	31

1.24	Illustration de l'effet Zener [KAN 05]	32
1.25	Observations HAADF d'un joint de grain d'alumine pure (à gauche) dopée Y (à droite) [BUB 06]	33
1.26	Diagramme de phase du système MgO-Al ₂ O ₃ [BEN 92]	33
1.27	Calcul de la limite de formation d'une seconde phase dans l'alumine dopée Mg en fonction du taux de dopant et de la taille de grains à 1600°C [GAL 11]	34
1.28	Diagramme de phase du système La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ [FAB 06]	35
1.29	Calcul de la limite de formation d'une seconde phase dans l'alumine dopée La en fonction du taux de dopant et de la taille de grains à 1600°C [GAL 11]	36
1.30	Trajectoire de frittage d'alumines non dopées (cercle plein), dopées 1000 cat ppm Y (triangle plein), dopées 500 cat ppm La (carré vide) frittées à 1350°C sous air [FAN 97]	37
1.31	Particules de zircon tétragonale (en noir) aux joints de grains d'alumine α lors d'un dopage avec 1% molaire de zircon [DJU 97]	38
1.32	Schéma de principe d'un appareil de frittage flash [MUN 11]	40
1.33	Evolution du nombre de publications scientifiques sur le frittage flash entre 1993 et 2008 [MUN 11]	41
1.34	Nombre de brevets sur le frittage flash entre 1993 et 2008 en fonction des propriétés recherchées [MUN 11]	41
1.35	Influence de la séquence de pulses utilisée sur (a) la densité et (b) la taille de grains d'une alumine α frittée par SPS à différentes températures [DAN 09]	42
1.36	Distribution de courant lors du frittage SPS d'un échantillon (a) isolant d'alumine (b) conducteur de cuivre [ANS 05b]	43
1.37	Influence de différents paramètres sur (a) la densité finale (b) la taille de grains d'échantillons d'alumine α frittés par SPS [AMA 10b]	44
1.38	Densité relative et taille de grains d'échantillons d'alumines frittés par SPS à différentes températures [SHE 02]	44
1.39	Illustration des gradients de température au sein d'un échantillon d'alumine fritté par SPS à 1300°C [MUN 10]	45
1.40	Evolution de (a) la densité finale (b) la taille de grains d'échantillons d'alumine α frittés par SPS à des vitesses de chauffe de 8°C.min ⁻¹ (Low heating rate) et 600°C.min ⁻¹ (High heating rate [AMA 11]	46
1.41	Schéma de la matrice en WC utilisée pour atteindre des pressions de 500 MPa lors d'un frittage flash [GRA 10]	47
1.42	Photographies d'alumines α frittées par SPS en appliquant la pression en une seule (Sample A) ou deux étapes (Sample B et C) [GRA 11]	48
1.43	Comparaison des courbes de densification du frittage d'une alumine α par SPS et HP à 1100 et 1200°C pendant 1h (vitesse de chauffe = 10°C.min ⁻¹ - pression = 50 MPa) [LAN 09]	49
2.1	Répartition granulométrique des particules d'alumine α contenues dans la suspension BA15psh	52
2.2	Observation par microscopie électronique en transmission de particules d'alumine α contenues dans la suspension BA15psh	53
2.3	Répartition granulométrique (a) des particules de poudre BMA15 et dans la suspension BA15psh avant atomisation (b) des granules après atomisation de la poudre BA15W	53
2.4	Image par microscopie électronique en transmission de particules d'alumine α contenues dans la poudre BMA15	54
2.5	Observations par microscopie électronique à balayage des poudres (a) commerciale BMA15 (b) atomisée BA15W	54

2.6	Illustration d'un essai de (a) coulabilité et mesure de d_{vrac} (b) mesure de $d_{\text{tassée}}$	55
2.7	$d_{\text{tassée}}$ en fonction du nombre de vibrations des poudres commerciale BMA15 et atomisée BA15W	56
2.8	Intrusion du mercure à l'intérieur d'une porosité ouverte	60
2.9	Illustration du montage SPS	61
2.10	Cycle de température et de pression utilisé lors du frittage SPS	61
2.11	RIT _{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction de la taille des particules abrasives de diamant	63
2.12	Image par électrons rétrodiffusés d'une alumine transparente	65
2.13	Espace d'analyse d'un échantillon préparé pour une observation FIB	66
3.1	Comparaison avec les courbes théoriques des RITs _{640nm} (ép. = 0,88 mm) d'alumines frittées à différentes T_f	70
3.2	Mesure de RIT (ép. = 0,88 mm) sur un large spectre de longueur d'ondes (300 - 2500 nm) d'alumines frittées à différentes T_f	71
3.3	RIT d'une alumine α en fonction de la taille et du pourcentage de porosité ($\phi_G \approx 500$ nm - ép. = 0,88 mm)	71
3.4	Echantillons d'alumine frittés par SPS à (a) 1180°C (b) 1230°C	72
3.5	Cycle de température de de pression utilisé lors du frittage SPS	73
3.6	Echantillons d'alumine pure frittés par SPS pour différentes T_P	73
3.7	Distribution cumulée absolue en taille de pores d'échantillons préparés par différentes méthodes de mise en forme	76
3.8	Distribution cumulée relative en taille de pores d'échantillons préparés par différentes méthodes de mise en forme	77
3.9	Distribution incrémentale en taille de pores d'échantillons préparés par différentes méthodes de mise en forme : (a) pour des diamètres allant de 0 à 0,5 μm , (b) pour des diamètres allant de 0 à 80 nm sans les échantillons L	78
3.10	Comparaison des distributions incrémentales en taille de pores entre le centre et les bords des échantillons C1 et C2	78
3.11	Comparaison des RITs (ép. = 0,88 mm) d'échantillons d'alumines pures provenant de différentes méthodes de mise en forme et frittés par SPS à une température optimisée T_f	80
3.12	Caractérisations microstructurales d'alumines pures frittées par SPS à des températures optimisées T_f et provenant des crus (a) FP (b) C1 et (c) C2	81
3.13	Echantillon FP fritté par SPS à $T_f = 1130^\circ\text{C}$ (épaisseur réelle = 1,4 mm, RIT _{640nm} = 52% pour une épaisseur de 0,88 mm, $\phi_G = 0,48 \pm 0,15 \mu\text{m}$	83
3.14	(a) Observation des pores lors d'une acquisition au FIB (b) Image binarisée	84
3.15	Visualisation en 3 dimensions des pores dans un échantillon C1	85
3.16	Zoom sur les pores	85
3.17	Distribution volumique cumulée en taille de pores à l'intérieur d'un échantillon C1 possédant une RIT _{640nm} de 53% pour une épaisseur de 0,88 mm	86
3.18	Courbe théorique de la RIT _{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction de la taille de pores correspondant à un échantillon C1	87
3.19	Effet d'une augmentation de la pression extérieure P_{ext} sur le diamètre des pores ϕ_P obtenu après frittage sous pression	88
3.20	Effet d'une diminution de la taille de pores sur la RIT _{640nm} d'un échantillon d'alumine α ($\phi_G = 450$ nm - ép. = 0,88 mm)	88
3.21	Comparaison des RITs (ép. = 0,88 mm) d'échantillons d'alumines pures de type C1 avant et après un traitement HIP	89
3.22	Distribution incrémentale en taille de pores des poudres commerciale BMA15 et atomisée BA15W avant pressage à 80 MPa	90

3.23	Distribution incrémentale en taille de pores des poudres commerciale BMA15 et atomisée BA15W après pressage à 80 MPa	91
3.24	RIT _{640nm} (ép. = 0,88 mm) à différentes T _f des poudres commerciale BMA15 et atomisée BA15W	92
3.25	Caractérisations microstructurales d'échantillons frittés par SPS à T _f = 1200°C provenant des poudres (a) commerciale BMA15 (b) atomisée BA15W	92
4.1	Essais dilatométriques sous air (2,5°C.min ⁻¹ jusqu'à 1600°C) sur des poudres d'alumines lyophilisées, dopées ou non	97
4.2	Vitesse de densification en fonction de la température de poudres d'alumines lyophilisées, dopées ou non, frittées par SPS à 1500°C (50°C.min ⁻¹)	97
4.3	Distribution incrémentale en taille de pores de poudres d'alumine α dopées avec 80 cat ppm de Zr ayant subi ou non une calcination à 500°C	99
4.4	Observations par microscopie électronique à balayage d'une poudre d'alumine α dopée avec 630 cat ppm de Mg (a) non calcinée (b) calcinée à 700°C pendant une heure	99
4.5	Distribution cumulée absolue en taille de pores d'échantillons pressés à 50 MPa provenant de poudres d'alumine α dopées avec 80 cat ppm de Zr ayant subi ou non une calcination à 500°C	100
4.6	Essais dilatométriques sous air (2,5°C.min ⁻¹ jusqu'à 1600°C) sur des poudres lyophilisées d'alumine pure calcinées ou non à 650°C	101
4.7	Mesures de RIT _{640nm} (ép. = 0,88 mm) d'échantillons calcinés ou non frittés par SPS à une T _f optimisée : (a) dopage Mg (b) dopage Zr (c) dopage La	102
4.8	Mesures ATG sur des échantillons d'alumine dopés en base nitrate ou chlorure avec 3000 cat ppm Mg	104
4.9	Distribution cumulée absolue en taille de pores d'échantillons pressés à 50 MPa provenant de poudres d'alumine α dopées en base nitrate ou chlorure avec 80 cat ppm de Zr	104
4.10	Essais dilatométriques sous air (2,5°C.min ⁻¹ jusqu'à 1600°C) sur une poudre lyophilisée d'alumine dopée en base nitrate ou chlorure avec 380 cat ppm Mg	105
4.11	Mesures de RIT _{640nm} (ép. = 0,88 mm) d'échantillons dopés en voie nitrate ou chlorure et frittés par SPS à une T _f optimisée : (a) dopage Mg (b) dopage Zr (c) dopage La	106
4.12	RIT _{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction de la taille de grains des échantillons d'alumine pure et dopée frittés par SPS à différentes T _f optimisées	107
4.13	Illustration des phénomènes de (a) solution solide (b) ségrégation aux joints de grains (c) formation de particules de seconde phase	109
4.14	Vitesse de densification en fonction de la température de poudres d'alumines lyophilisées puis frittées par SPS à 1500°C (a) dopage Mg (b) dopage Zr (c) dopage La	111
4.15	Analyse DRX réalisée à partir de la raie K _α du cuivre (λ = 1,5418 Å) d'un échantillon d'alumine dopé avec 570 cat ppm de Zr et fritté par SPS à T _f = 1280°C	112
4.16	Caractérisations microstructurales d'un échantillon dopé à 570 cat ppm Zr et fritté par SPS à T _f = 1300°C (a) x 10000 (b) x 20000	113
4.17	Observations TEM d'échantillons d'alumine frittés par SPS et dopés La à (a) 200 cat ppm (b) 310 cat ppm (c) 670 cat ppm	115
4.18	Tailles moyennes des grains en fonction du taux de dopant d'échantillons dopés (a) Zr (b) La	116
4.19	RIT _{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction du taux de dopant d'échantillons dopés (a) Zr (b) La	118
4.20	RIT _{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction de la taille de grains d'échantillons dopés Zr et frittés par SPS à T _f = 1280°C et 1300°C	119

4.21	Simulation théorique de la RIT _{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction de la taille des particules de zircon pour différents taux de porosité	120
4.22	RIT _{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction de la taille de grains d'échantillons dopés avec 40, 100 et 200 cat ppm de La et frittés par SPS à T _F = (a) 1250°C (b) 1280°C	121
4.23	Simulation théorique de la RIT _{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction de la taille des particules de β-alumine pour un taux et une taille de porosité constants	122
5.1	Analyse DRX réalisée à partir de la raie K _α du cuivre (λ = 1,5418 Å) d'une suspension d'alumine α dopée avec 10000 cat ppm de lanthane	126
5.2	Analyse DRX réalisée à partir de la raie K _α du cuivre (λ = 1,5418 Å) d'un cru coulé à partir d'une suspension d'alumine α dopée avec 50000 cat ppm de lanthane	128
5.3	Analyse DRX réalisée à partir de la raie K _α du cuivre (λ = 1,5418 Å) d'une poudre de chlorure de lanthane LaCl ₃ , 7H ₂ O solubilisée dans l'eau puis séchée à 50°C pendant 24 heures	128
5.4	Observations TEM d'une suspension d'alumine α dopée à 10000 cat ppm de lanthane puis séchée	129
5.5	Analyse EDX globale d'une suspension d'alumine α dopée à 10000 cat ppm de lanthane puis séchée	130
5.6	Observation TEM de la surface d'une particule d'alumine α	130
5.7	Comparaison des analyses EDX en surface et au centre d'une particule d'alumine α	131
5.8	Observation TEM en mode HAADF de particules d'alumine α	131
5.9	Analyses ATD/ATG à 1400°C sous air (a) d'un cru dopé à 3000 cat ppm de lanthane (b) comparaison des courbes ATD avec un échantillon pur	133
5.10	Analyses DRX réalisées à partir de la raie K _α du cuivre (λ = 1,5418 Å) d'échantillons d'alumine dopée avec 3000 cat ppm de lanthane et traités thermiquement à 900, 1300 et 1400°C	134
5.11	Comparaison des cartes de frittage d'échantillons purs et dopés à 120 cat ppm de La pour des densités comprises entre (a) 60 et 100% TD (b) 97 et 100 %TD	136
5.12	Comparaison des tailles de grains en fonction de la température d'échantillons purs et dopés à 120 cat ppm de La	137
5.13	(a) Observations CTEM d'un échantillon d'alumine dopé avec 120 cat ppm de lanthane (b) Zoom sur une porosité en mode HAADF	137
5.14	Comparaison des échantillons purs (C1 et C2) et dopés avec 120 cat ppm de lanthane avec les courbes théoriques pour une taille de pores de 100 nm	138
5.15	Analyses EDX réalisée par le CIRIMAT sur un joint de grain d'alumine dopée à 670 cat ppm de lanthane	139
5.16	Analyses EDX d'une particule de seconde phase observée au laboratoire CIRIMAT sur un échantillon dopé à 670 cat ppm de lanthane	140
5.17	Images obtenues au FIB sur un échantillon d'alumine dopé avec 120 cat ppm de La grâce aux électrons (a) rétrodiffusés (b) secondaires	141
5.18	Visualisation en 3 dimensions des zones blanches dans un échantillon d'alumine dopé avec 120 cat ppm de lanthane	142
5.19	Visualisation en 3 dimensions des zones allongées dans un échantillon d'alumine dopé avec 120 cat ppm de lanthane	143
5.20	Répartition granulométrique au sein des deux suspensions S1 et S2	144
5.21	Observations MET des suspensions d'alumines α (a) S1 (b) S2	144
5.22	Distribution incrémentale en taille de pores des échantillons CLa1 et CLa2	146
5.23	Vitesse de densification en fonction de la température des échantillons CLa1 et CLa2 pendant la montée à 10°C.min ⁻¹ jusque 1100°C	146

5.24	Cycle de température et de pression adapté aux échantillons CLa2	147
5.25	Mesure de RIT (ép. = 0,88 mm) sur un large spectre de longueur d'ondes (300 - 2500 nm) des meilleurs échantillons CLa1 ($T_f = 1230^\circ\text{C}$) et CLa2 ($T_f = 1160^\circ\text{C}$)	148
5.26	Caractérisation microstructurale d'un échantillon CLa2 fritté à $T_f = 1160^\circ\text{C}$ et possédant une $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ de 68% (ép. = 0,88 mm)	148
5.27	Comparaison des $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ et $\text{RIT}_{2000\text{nm}}$ (ép. = 0,88 mm) des échantillons optimisés CLa1 et CLa2 avec le modèle théorique d'Apetz d'échantillons ne possédant aucune porosité résiduelle	149
5.28	Echantillons de verre sodo-calcique après abrasion avec différentes quantités de particules abrasives	151
5.29	Différence de Ra en fonction de la dureté des matériaux	152
A.1	Fiche technique de la suspension BA15psh	160
A.2	Fiche technique de la poudre BMA15	161
A.3	Fiche technique de la poudre atomisée BA15W	162

Liste des tableaux

1.1	Quelques propriétés physico-chimiques de l'alumine α [MUN 97], [LOU 03], [AMA 10a]	22
1.2	Les alumines transparentes dans la littérature	25
1.3	Effet d'une diminution de la taille de grains sur la dureté Vickers de céramiques frittées [KRE 95]	26
1.4	Comparaison entre les propriétés mécaniques du saphir et de différents matériaux polycristallins transparents [KRE 09a],[BER 11]	26
1.5	RIT _{640nm} (ép. = 0,8 mm) et taille de grains ϕ_G d'alumines α dopées frittées par SPS à 1400°C [STU 10]	39
2.1	Mesures de coulabilité et de d_{vrac} des poudres commerciale BMA15 et atomisée BA15W	55
2.2	Les différents sels utilisés pour le dopage des échantillons	57
2.3	Protocole de polissage des échantillons d'alumine transparents	62
3.1	RIT _{640nm} (ép. = 0,88 mm) et tailles de grains mesurées au centre d'échantillons d'alumine pure frittés à différentes T_f	70
3.2	RIT _{640nm} (ép. = 0,88 mm) et taille de grains mesurées au centre d'échantillons d'alumine pure frittés par SPS pour différentes T_p	74
3.3	Echantillons préparés par différentes méthodes de mise en forme à partir de la suspension BA15psh	75
3.4	Caractéristiques des échantillons provenant des différents types de crus après un frittage SPS à une température optimisée T_f (RITs calculées pour une épaisseur de 0,88 mm)	79
4.1	Densité relative (%TD) d'échantillons dopés après un frittage naturel à 1350°C pendant 2 heures	96
4.2	BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) d'échantillons, dopés ou non, ayant subi des calcinations à différentes températures	98
4.3	Densité relative (%TD) d'échantillons calcinés ou non à 650°C après un frittage naturel à 1350°C pendant 2 heures	100
4.4	Densité relative (%TD) d'échantillons dopés en base nitrate ou chlorure après un frittage naturel à 1350°C	105
4.5	RIT _{640nm} (ép. = 0,88 mm) et tailles de grains mesurées au centre d'échantillons d'alumine pure et dopée en base nitrate et chlorure frittées à différentes T_f optimisées . . .	107
4.6	Analyses ICP des échantillons d'alumine α dopés	109
5.1	Analyses ICP des échantillons d'alumine α dopés au lanthane	127
5.2	Proportion atomique des différents éléments présents au sein d'une particule de seconde phase	139
5.3	Principales caractéristiques des crus issus de S1 et S2	145

5.4	Mesures de RIT_{640nm} et RIT_{2000nm} (ép. = 0,88 mm) sur les échantillons dopés avec 170 cat ppm de lanthane et frittés à différentes T_f	147
5.5	Comparaison des tailles de grains ϕ_G après frittage par rapport à la taille des particules de poudre ϕ_P pour les échantillons CLa1 et CLa2	149
5.6	Propriétés optiques et mécaniques des échantillons avant et après sablage	152

Glossaire

- ANR : Agence Nationale de la Recherche, agence de financement de projets de recherche
- ATD : Analyse Thermique Différentielle
- ATG : Analyse ThermoGravimétrique
- BET : Théorie de Brunauer Emmett et Teller concernant l'adsorption des gaz à la surface des matériaux
- CIP : Cold Isostatic Pressing, compression isostatique à froid
- CIRIMAT : Centre Interuniversitaire de Recherche Ingénierie MATÉriaux, laboratoire basé à Toulouse
- CLYM : Centre Lyonnais de Microscopie
- DRX : Diffraction des Rayons X
- DSC : Differential Scanning Calorimetry, calorimétrie différentielle à balayage
- EBSD : Electron Back-Scatter Diffraction, diffraction des électrons rétrodiffusés
- EDX : Energy-Dispersive X-ray spectroscopy, analyse dispersive en énergie
- EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy, spectroscopie de perte d'énergie des électrons secondaires
- EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure, spectrométrie d'absorption des rayons X
- FIB : Focus Ion Beam, technique de microscopie permettant d'obtenir des reconstructions 3D
- HAADF : High Angle Annular Dark Field, collection des électrons diffusés à grand angle en microscopie électronique en transmission
- HF : Acide FluorHydrique
- HIP : Hot Isostatic Pressing, compression isostatique à chaud
- HP : Hot Pressing, pressage à chaud
- HV : Vicherx Hardness, dureté Vickers
- ICDD : International Centre for Diffraction Data, comité visant à collecter et diffuser les fiches de diffraction des poudres
- ICP : Inductively Coupled Plasma, spectrométrie par torche plasma pour l'analyse chimique d'échantillons
- MATEIS : MATÉriaux : Ingénierie et Sciences, laboratoire basé à Lyon
- MEB : Microscopie Electronique à Balayage
- MET : Microscopie Electronique en Transmission
- PIPS : Precision Ion Polishing System, technique d'abrasion ionique
- RIT : Real In-line Transmittance, mesure de transparence
- RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
- SIMS : Secondary-Ion Mass Spectrometry, spectrométrie de masse à ionisation secondaire
- SPS : Spark Plasma Sintering, technique de frittage flash
- YAG : Yttrium Aluminium Garnet, composé de formule $Y_3Al_5O_{12}$

Introduction et contexte

Les céramiques transparentes sont utilisées dans l'industrie pour un large choix d'applications (éclairage, blindage, systèmes optiques, bijouterie, ...). Les matériaux actuellement utilisés (verre ou monocristaux) possèdent des niveaux élevés de transparence mais des propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure) et physico-chimiques (résistance à la corrosion) plutôt faibles. L'élaboration de céramiques polycristallines transparentes constitue donc un défi technologique majeur car elles peuvent présenter de meilleures propriétés mécaniques avec un coût de production inférieur à celui des monocristaux. L'ANR Ceratrans, dans laquelle s'inscrit cette thèse, vise à fabriquer des hublots extérieurs de caméras de vision pour les avions Airbus. Outre de bonnes propriétés optiques, les propriétés de résistance à l'abrasion seront essentielles car les hublots sont soumis à des projections de débris lors des vols. Parmi les céramiques polycristallines pouvant être utilisées pour des applications optiques, notre choix s'est porté sur l'alumine α . D'une part, son monocristal, le saphir, possède une transmission optique très élevée dans le domaine du visible (86%). D'autre part, ses propriétés mécaniques et physico-chimiques sont parmi les meilleures recensées pour des céramiques polycristallines.

L'obtention d'alumine α polycristalline transparente nécessite un contrôle minutieux de sa microstructure. En effet, les défauts présents à l'intérieur du matériau peuvent entraîner des phénomènes de diffusion de la lumière, diminuant ainsi les propriétés optiques. Les principales sources de diffusion sont les pores ou les particules de seconde phase (d'indice de réfraction différent de celui de l'alumine) et les joints de grains car l'alumine est biréfringente. C'est pourquoi on cherche à obtenir après frittage un matériau possédant un taux de porosité inférieur à 0,05% ainsi qu'une taille de grains la plus faible possible. Cette microstructure est actuellement obtenue par frittage naturel suivi d'un traitement très long (≈ 12 heures) par Hot Isostatic Pressing (HIP).

Le travail de cette thèse repose sur la nécessité industrielle de diminuer ce temps de frittage. C'est pourquoi nous avons décidé d'élaborer des alumines α polycristallines transparentes par Spark Plasma Sintering (SPS). Cette technique a été largement développée depuis le début des années 2000 car elle permet d'obtenir des céramiques très denses à des températures plus basses et des temps de frittage plus courts (quelques minutes) que par des techniques de frittage conventionnelles. Une étude de la préparation des échantillons depuis la poudre jusqu'au frittage de l'alumine α par SPS est néanmoins nécessaire afin d'obtenir de bonnes propriétés optiques. Une synthèse bibliographique, présentée au chapitre 1, a permis de dégager les principaux axes d'amélioration de la préparation des échantillons d'alumine α . Cette amélioration repose principalement sur une connaissance des mécanismes de frittage de l'alumine α par SPS ainsi que sur l'utilisation de méthodes de mise en forme des crus avant frittage et sur l'ajout d'inhibiteurs de croissance de grains. Nous nous intéresserons donc également dans le chapitre 1 aux phénomènes physiques liés au dopage d'échantillons d'alumine α . Le chapitre 2 présente les techniques employées pour élaborer et caractériser les matériaux. Le chapitre 3 détaille l'optimisation du protocole d'élaboration et de frittage SPS d'une alumine α polycristalline pure possédant de bonnes propriétés optiques. Plusieurs méthodes de mise en forme sont mises en concurrence afin de choisir la plus appropriée à l'obtention de céramiques transparentes par SPS. Le chapitre 4 est consacré à l'élaboration d'un protocole de dopage des échantillons d'alumine α avec des inhibiteurs de croissance de grains. Plusieurs dopants sont testés, à savoir le magnésium, le lanthane et le zirconium, afin, d'une part de déterminer les effets de la nature et du taux de dopant sur les mécanismes de frittage de l'alumine α et d'autre part de choisir le dopant qui permettra d'obtenir les meilleures propriétés optiques. Enfin, le chapitre 5 a pour but de combiner les effets de la meilleure méthode d'élaboration des crus avec ceux du dopant précédemment sélectionné et de comprendre plus en détail la localisation et le rôle de ce dopant lors du frittage SPS de l'alumine α afin d'obtenir les meilleures propriétés optiques possibles. Les propriétés mécaniques des échantillons sont également discutées.

Chapitre 1

Etude bibliographique et théorique

L'objectif de cette thèse est l'obtention d'une alumine dopée polycristalline transparente par frittage SPS. Les applications visées (hublots extérieurs de caméras) impliquent également des propriétés mécaniques élevées. Nous nous emploierons donc tout d'abord à comprendre les relations entre les phénomènes physiques liés à l'obtention d'un matériau transparent, ses propriétés mécaniques et sa microstructure. Nous détaillerons également les principales méthodes de mise en forme utilisées pour l'obtention de céramiques transparentes. Nous discuterons ensuite du choix de l'alumine et de ses dopants au regard de notre application. Enfin, nous détaillerons les avantages d'un frittage flash pour l'obtention de céramiques à fortes propriétés mécaniques et optiques.

Sommaire du chapitre

1.1	Les céramiques transparentes	4
1.1.1	Aspects fondamentaux	4
1.1.2	Aspects expérimentaux	11
1.1.3	Les principales céramiques transparentes	18
1.1.4	Quelques applications des céramiques transparentes	20
1.2	L'alumine α	22
1.2.1	Structure cristallographique de l'alumine α	22
1.2.2	Elaboration des aluminés α commerciales	23
1.2.3	Propriétés optiques de l'alumine α	24
1.2.4	Pourquoi travailler avec des aluminés polycristallines?	26
1.3	Le dopage de l'alumine α	27
1.3.1	Les grands principes du dopage	27
1.3.2	Quelques exemples de dopants, leurs effets sur l'alumine α	33
1.4	Le frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS)	39
1.4.1	Généralités	39
1.4.2	Le frittage flash de l'alumine α	42
1.5	Conclusion	50

1.1 Les céramiques transparentes

Si l'on regarde dans un dictionnaire, on obtient de *transparent* la définition suivante : *[matériau] qui se laisse traverser par la lumière et permet de distinguer nettement les objets à travers son épaisseur*. En physique, la notion de transparence est un peu plus large. Elle décrit le caractère d'un corps à se laisser traverser par un rayonnement électromagnétique et dépend de la longueur d'onde de ce rayonnement. Ainsi, si le corps humain est transparent aux rayons X (principe de la radiographie en milieu médical), il absorbe la lumière visible. Dans notre étude, nous nous intéressons à la partie visible du spectre électromagnétique (avec une longueur d'onde λ comprise entre 400 et 800 nm). Ainsi, une céramique sera dite *transparente* lorsque l'on pourra voir clairement à travers elle les objets situés à « l'infini ». Elle sera par ailleurs dite *translucide* lorsqu'elle laissera passer une lumière diffuse sans permettre de distinguer les objets à travers.

1.1.1 Aspects fondamentaux

La lumière visible constitue une petite partie du spectre électromagnétique. Comme toutes les ondes électromagnétiques, lorsqu'un faisceau lumineux atteint un objet, il va subir des phénomènes de réflexion, d'absorption et de diffusion induisant une diminution de l'intensité lumineuse après la traversée de l'objet. Aussi, la somme des intensités transmise (I_T), absorbée (I_A), réfléchi (I_R) et diffusée (I_D) est égale à l'intensité des rayons arrivant sur le matériau (I_0) :

$$I_0 = I_T + I_A + I_R + I_D \quad (1.1)$$

Augmenter la transparence d'un échantillon revient donc à diminuer les phénomènes de réflexion, d'absorption et de diffusion sur cet échantillon.

1.1.1.1 Le phénomène de réflexion

En optique, chaque matériau est caractérisé par son indice de réfraction n qui traduit la diminution de la vitesse de l'onde incidente à l'intérieur du matériau.

$$n = c/V \quad (1.2)$$

avec $c = 3.10^8$ m.s⁻¹, la vitesse de la lumière dans le vide et V , la vitesse de la lumière dans le milieu considéré. Lorsque qu'un rayon lumineux passe d'un milieu à un autre possédant chacun deux indices de réfraction différents, il se produit à l'interface un phénomène de réflexion et une partie de la lumière incidente est renvoyée vers le milieu 1. Le coefficient de réflexion $R = I_R/I_0$ représente la fraction de l'onde incidente qui est réfléchi à la surface du matériau. En considérant une onde lumineuse se propageant dans l'air ($n = 1$) et arrivant perpendiculairement à la surface du matériau, le coefficient de réflexion est donné par :

$$R = \left(\frac{(n_s - 1)}{(n_s + 1)} \right)^2 \quad (1.3)$$

n_s étant l'indice de réfraction du solide. En tenant compte des réflexions multiples à l'intérieur du matériau ([APE 03], [KRE 09c], [KRE 09b]), on obtient le coefficient de réflexion total R_S tel que

$$R_S = \frac{2.R}{(1 + R)} \quad (1.4)$$

Ce coefficient de réflexion total est caractéristique de chaque matériau et va induire une transmission limite T_{lim} de la lumière :

$$T_{lim} = 1 - R_S = \frac{2.n_s}{(n_s^2 + 1)} \quad (1.5)$$

Cette transmission limite caractérise l'intensité lumineuse transmise à travers un matériau pour lequel il n'y aurait aucun phénomène d'absorption ou de diffusion. Elle correspond donc à l'intensité maximale que l'on obtiendrait pour un matériau sans défaut, ce qui n'est, en pratique, jamais le cas. Il est à noter que l'indice de réfraction d'un matériau est fonction de la longueur d'onde. T_{lim} va donc varier en fonction de cette longueur d'onde. Une des conséquences de cette dispersion est le phénomène d'aberration chromatique que l'on peut observer après le passage d'une lumière blanche à travers une lentille. Les différentes couleurs composant la radiation incidente vont être plus ou moins réfractées et on observera une décomposition du spectre. C'est pourquoi pour des applications optiques on choisira des matériaux possédant un indice de réfraction variant très peu dans le domaine du visible.

1.1.1.2 Le phénomène d'absorption

Lors de la traversée d'un matériau, l'onde électromagnétique incidente peut interagir de différentes manières avec les constituants élémentaires de la matière (les électrons ou le noyau atomique) qui vont absorber une partie de l'énergie incidente ([CAL 97], [AND 03], [KRE 09b]). Ainsi, des vibrations incidentes de faible énergie (partie infrarouge du spectre électromagnétique) peuvent induire des changements dans l'état vibrationnel de certaines molécules en excitant plus ou moins leurs noyaux atomiques. Ce principe est utilisé en spectroscopie infrarouge afin de détecter les liaisons entre les atomes constituant un matériau. Cependant, les énergies atteintes dans la partie visible du spectre électromagnétique sont trop élevées pour induire ce genre de phénomène (inertie trop grande du noyau atomique). En revanche, les photons incidents vont pouvoir exciter les électrons de la bande de valence (*Valence band*) du matériau vers la bande de conduction (*Conduction band*) dès lors que leur énergie va correspondre à l'énergie E_g du gap (*Band gap*) entre la bande de valence et celle de conduction, et que la transition électronique sera permise par la mécanique quantique (FIG.1.1).

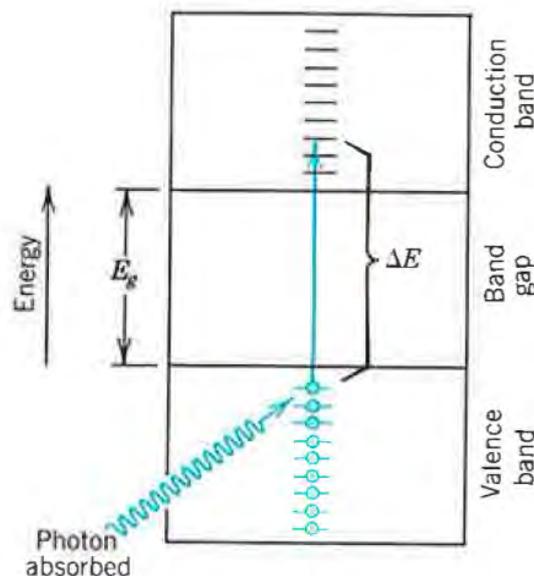


Figure 1.1: Phénomène d'absorption d'un photon par la matière [CAL 97]

L'énergie d'un photon est donnée par la formule suivante :

$$E_g = h.\nu = hc/\lambda \quad (1.6)$$

avec h , la constante de Planck ($= 4,13.10^{-15} \text{eV.s}$) ; ν , la fréquence de l'onde incidente ; c , la vitesse de la lumière dans le vide et λ , la longueur d'onde de l'onde incidente. Les longueurs d'ondes de la lumière visible étant comprises entre 400 et 800 nm, les gaps d'énergie correspondant valent donc 1,5 et 3,1 eV. Ainsi, si aucune source de diffusion n'est présente dans le matériau (SEC.1.1.1.3), celui-ci apparaîtra opaque dès lors que son E_g sera inférieur à 1,5 eV (absorption totale de la lumière), coloré si E_g est compris entre 1,5 et 3,1 eV (absorption de quelques longueurs d'ondes du visible) et transparent si E_g est supérieur à 3,1 eV. Enfin, la présence de défauts dans le réseau cristallin (lacunes par exemple) peut introduire des niveaux d'énergie à l'intérieur du gap et ainsi autoriser d'autres transitions électroniques. Par exemple, le frittage sous atmosphère réductrice d'une zircone cériée va entraîner un changement de valence du cérium tétravalent vers un cérium trivalent. Les lacunes d'oxygènes ainsi créées vont permettre de nouvelles transitions électroniques et le matériau apparaîtra brunâtre au lieu de blanc après frittage ([COU 11]). Il est à noter que l'intensité absorbée par le matériau va dépendre de l'épaisseur de celui-ci. En tenant compte des phénomènes d'absorption, la transmission limite peut alors s'écrire

$$T_{lim} = (1 - R_S).e^{-\beta.x} \quad (1.7)$$

avec R_S , le coefficient de réflexion total ; β , un coefficient d'absorption et x , l'épaisseur du matériau. Afin d'augmenter la transmission optique, nous préférons donc les matériaux à faibles coefficients de réflexion et d'absorption. Il est néanmoins à noter que le phénomène de réflexion à la surface d'un matériau peut être atténué grâce à des traitements antireflet. De plus, l'épaisseur de l'échantillon joue un rôle important dans la transmission de la lumière. Il sera en effet plus difficile d'obtenir une bonne transmission optique au travers d'échantillons épais. Ces phénomènes ne suffisent pas à eux seuls à caractériser la transparence d'un échantillon et des mécanismes de diffusion peuvent également apparaître.

1.1.1.3 Les phénomènes de diffusion

Les phénomènes de diffusion entraînent des déviations de la lumière incidente à la sortie de l'échantillon. Un matériau, choisi pour ses faibles coefficients de réflexion/absorption peut donc devenir translucide plutôt que transparent dès lors que ces phénomènes deviennent trop importants (FIG.1.2).

Aussi, la transparence d'un échantillon va se caractériser par une mesure de transmission en ligne (Real In-line Transmission ou RIT) pour laquelle on prendra en compte uniquement les rayons transmis dans un très faible angle d'ouverture ($\approx 0,5^\circ$) (FIG.1.3). La valeur de la RIT vaut alors

$$RIT = (1 - R_S).e^{(-(\beta + \gamma).x)} \quad (1.8)$$

avec γ , le coefficient de diffusion du matériau équivalent à la somme des coefficients provenant de toutes les sources de diffusion de la lumière ([KIM 10a]). Ces sources de diffusion sont généralement multiples. On notera particulièrement la rugosité de surface ; la présence de pores ou de secondes phases, possédant des indices de réfraction différents de celui du matériau ; et les joints de grains dans le cas de matériaux biréfringents, c'est à dire avec un indice de réfraction anisotrope (FIG.1.4). Le phénomène de diffusion en surface peut en outre être négligé après un polissage minutieux et nous détaillerons ici uniquement les phénomènes de diffusion provenant des autres sources.

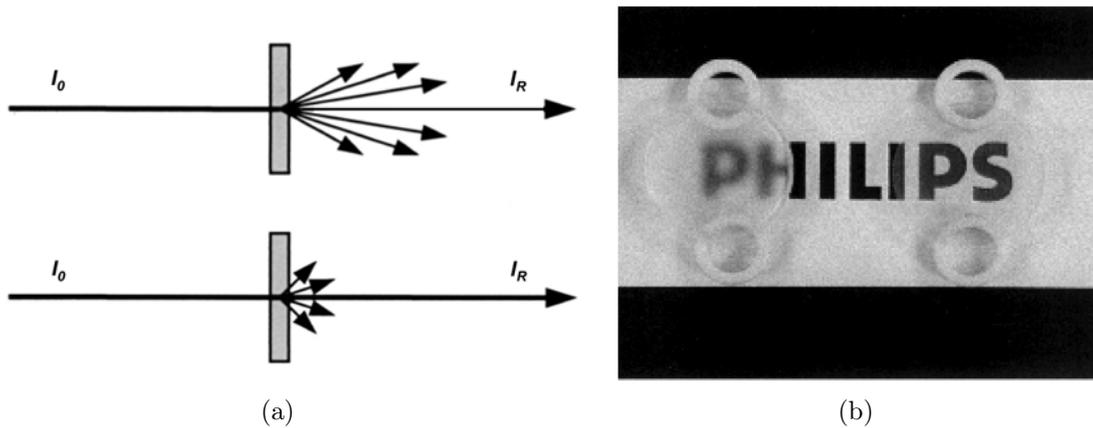


Figure 1.2: Phénomène de diffusion de la lumière : (a) illustration pour des échantillons translucides (haut) et transparents (bas) et (b) échantillons correspondants translucides (gauche) et transparents (droite) [APE 03]

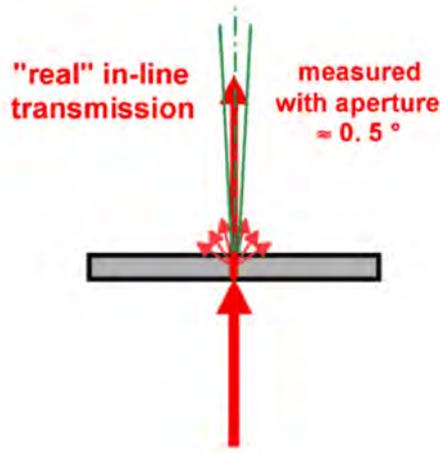


Figure 1.3: Illustration d'une mesure de RIT avec un faible angle d'ouverture [KRE 09c]

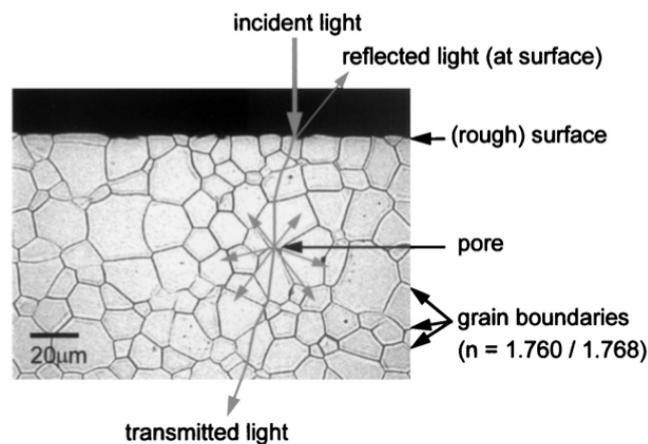


Figure 1.4: Illustration des phénomènes de diffusion au sein d'un matériau biréfringent [APE 03]

Diffusion par les pores

L'indice de réfraction du gaz emprisonné dans les pores d'un matériau ($n \approx 1$ en considérant les pores remplis d'air) est en principe très différent de celui du matériau lui-même. Aussi, le phénomène de diffusion par les pores est responsable d'une grande partie de la perte de transmission optique. En considérant des pores de forme sphérique, il est possible de calculer le coefficient de diffusion par les pores (γ_p) en fonction de la porosité totale du matériau p , du rayon moyen des pores r_p et de la section efficace de diffusion d'un pore seul $C_{sca,p}$ ([APE 03], [BER 09]) :

$$\gamma_p = \frac{p}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3} \cdot C_{sca,p} \quad (1.9)$$

La section efficace pourra être calculée numériquement en appliquant la théorie de diffusion de Mie. Elle dépend notamment du rayon des pores et il existe ainsi une RIT minimale lorsque la taille des pores est proche de la longueur d'onde incidente (FIG.1.5). Pour une taille de pore donnée, en revanche, la RIT diminue lorsque le pourcentage de porosité augmente. Aussi, pour augmenter la transparence dans le visible, nous devons réaliser des matériaux avec une très faible porosité et une très faible taille de pore. En effet, une porosité de 0,01% peut faire perdre 10% de RIT à des matériaux possédant des pores de 100 nm.

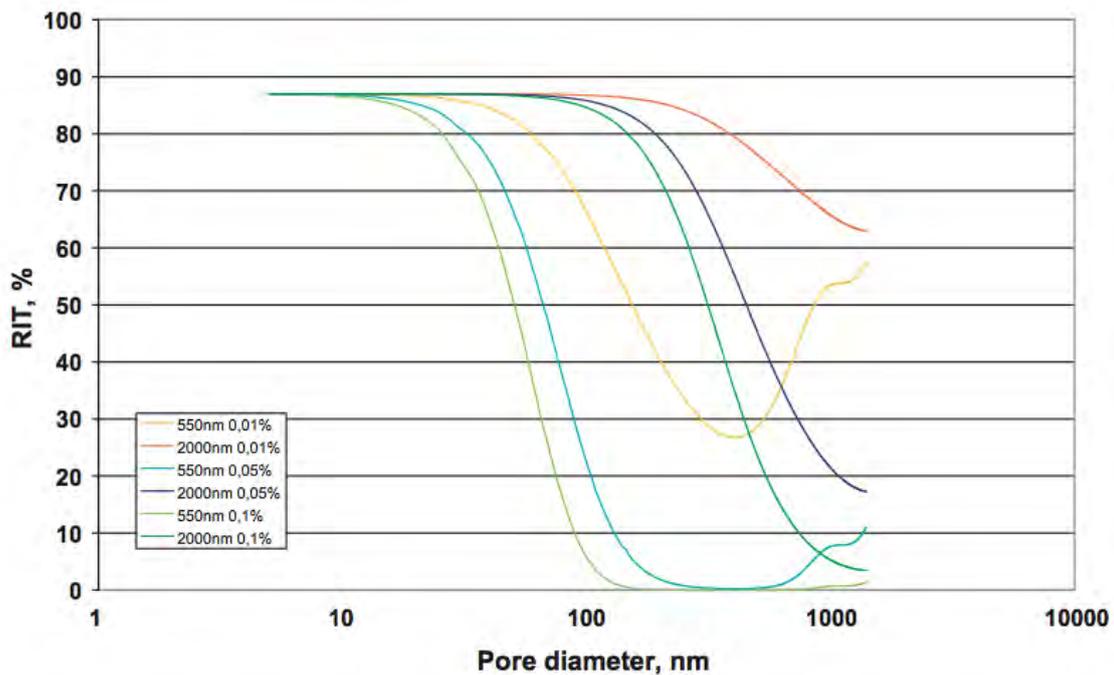


Figure 1.5: RIT d'un échantillon de spinelle MgAl₂O₄ d'épaisseur 1,8 mm en fonction de la taille et du pourcentage de porosité [BON 12]

Néanmoins, ce modèle ne prend pas en compte la distribution en tailles de pore au sein du matériau. Peelen et Metselaar ([PEE 74]) ont par ailleurs montré, en utilisant une distribution log-normale, qu'une distribution fine de porosité permettait d'obtenir des valeurs de transmission optique plus élevées. Une distribution plus large, en revanche aurait tendance à aplatir la courbe de RIT en fonction de la taille de pores vers de faibles valeurs de RIT. Il apparaît donc que pour minimiser la contribution des pores sur la diffusion, nous devons aussi privilégier une distribution fine en taille de pores.

Diffusion par une seconde phase

Tout comme la diffusion par les pores, la diffusion par une seconde phase provient de la différence d'indice entre la matrice et la seconde phase présente au sein de celle-ci. Aussi, en considérant que le dopant ajouté ségrège pour former des particules de seconde phase sphériques, il est possible de calculer le coefficient de diffusion de la seconde phase (γ_{dopant}) sur le même principe que γ_p . On obtient :

$$\gamma_{dopant} = \frac{\langle ppmw \rangle_{dopant} \cdot \rho_{matrice}}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{dopant}^3 \cdot \rho_{dopant}} \cdot C_{sca,dopant} \quad (1.10)$$

avec $\langle ppmw \rangle_{dopant}$, la concentration de dopant introduite en ppm massique ; $\rho_{matrice}$, la masse volumique théorique du matériau étudié ; r_{dopant} , le rayon moyen des particules de seconde phase, supposées sphériques ; ρ_{dopant} , la masse volumique théorique de la seconde phase et $C_{sca,dopant}$, la section efficace de diffusion d'une particule seule ([BER 07]). Aussi, afin de limiter la diffusion par une seconde phase, il conviendra donc de travailler avec des matériaux très purs. La présence de dopants pourra néanmoins être acceptée si leur concentration reste inférieure à la limite de formation d'une seconde phase dans la matrice. Si cela s'avère impossible, la seconde phase devra donc, tout comme les pores, être présente en très petite quantité avec des tailles de particules fines. La distribution en taille de particules devra elle aussi être fine. Par ailleurs, les particules présentant un indice de réfraction proche de celui du matériau considéré seront également à privilégier.

Diffusion par les joints de grains

Si les phénomènes de diffusion par les pores et secondes phases peuvent intervenir dans tous types de matériaux, il existe une autre source de diffusion inhérente aux matériaux biréfringents : les joints de grains. Ce phénomène est dû à l'anisotropie de l'indice de réfraction du matériau. En effet, il existe une différence d'indice entre deux grains orientés différemment. Aussi, la RIT d'un matériau biréfringent devrait augmenter avec la taille de grains puisque le nombre de joints de grains rencontrés par un rayon incident serait alors réduit. Ce phénomène a par ailleurs été observé par Yoshimura ([YOS 09]) sur des alumines à gros grains ($> 50 \mu\text{m}$) comme présenté sur la FIG.1.6.

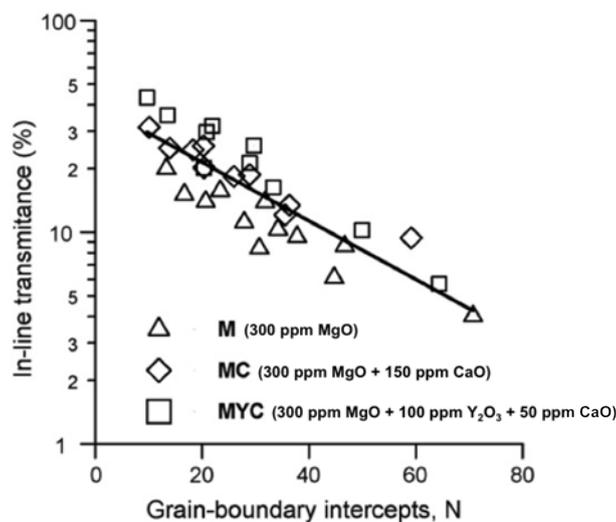


Figure 1.6: Illustration de la diminution de transmission de la lumière en fonction du nombre de joint de grains rencontrés par le rayon incident [YOS 09]

Cependant, une translucidité a aussi été observée sur des échantillons d'alumines possédant des tailles de grains submicroniques, et ce malgré l'augmentation du nombre de joints de grains rencontrés. Un modèle développé par Apetz et Van Bruggen permet de modéliser ce phénomène ([APE 03]). Il est basé sur la théorie de diffusion de Mie et l'approximation de Rayleigh - Gans - Debye, valable lorsque les tailles de particules et la longueur d'onde incidente sont du même ordre de grandeur. La microstructure de l'échantillon est assimilée à une matrice homogène d'indice de réfraction n_1 dans laquelle sont réparties des sphères ayant un rayon r (équivalent au rayon moyen des grains du matériau) et un indice de réfraction n_2 . En considérant une microstructure non orientée préférentiellement, la différence d'indice de réfraction moyenne Δn sera égale à $\frac{2}{3} \cdot \Delta n_{\max}$ avec Δn_{\max} , la différence entre les indices de réfraction ordinaire (selon l'axe a) et extraordinaire (selon l'axe c). Le coefficient de diffusion aux joints de grains (γ_{jdg}) peut alors s'écrire :

$$\gamma_{jdg} = \frac{3 \cdot \pi^2 \cdot r \cdot \Delta n^2}{\lambda_0^2} \quad (1.11)$$

avec λ_0 , la valeur de la longueur d'onde incidente dans le vide. Dans ce modèle, la diffusion par les joints de grains augmente avec la taille de grains, faisant ainsi diminuer la RIT (FIG. 1.7).

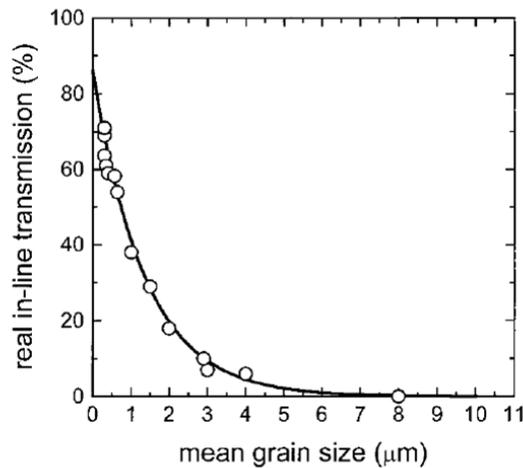


Figure 1.7: RIT à 645 nm (ép. = 0,8 mm) en fonction de la taille moyenne de grains d'alumine α [APE 03]

Apetz et Van Bruggen ont trouvé une bonne corrélation entre théorie et expérimentations pour des tailles de grains d'alumine comprises entre 0,3 et 8 μm et une longueur d'onde de 645 nm. Cependant, ce modèle comprend quelques restrictions plus ou moins discutées dans la littérature. Tout d'abord, il n'est valable que dans les cas où l'approximation de Rayleigh - Gans - Debye est applicable, soit pour $2 \cdot \pi \cdot n \cdot \Delta n \ll \frac{\lambda}{2 \cdot r} \ll n \cdot \pi$. Dans le cas de l'alumine ($n = 1,76$ et $\Delta n = 0,005$) et pour une longueur d'onde de 640 nm, cela correspond à des tailles de grains comprises entre 0,1 et 10 μm . Une autre étude menée par Kim ([KIM 10a]) a restreint le domaine d'application de ce modèle à des coefficients $\frac{\lambda}{2 \cdot r}$ compris entre 0,2 et 2 pour une alumine polycristalline (contre 0,059 et 5,53 dans le modèle d'Apetz), soit des tailles de grains comprises entre 0,3 et 3 μm à 640 nm. Selon eux, le domaine d'application dépend également de la forme des grains et de leur distribution en taille, paramètres n'intervenant pas dans le modèle précédent (EQ.1.11) qui considère uniquement une taille moyenne de grains supposés sphériques.

Une deuxième restriction concerne la non orientation préférentielle de la microstructure. En effet, Pecharroman ([PEC 09]) a montré que la différence d'indice de réfraction moyenne était fortement dépendante de la texturation du matériau induisant un coefficient de diffusion ($\gamma_{jdgpecha}$) dépendant de cette même texturation :

$$\gamma_{jdgpecha} = \frac{6 \cdot \pi^2 \cdot r_{max} \cdot \Delta n_{max}^2}{\lambda_0^2} \cdot \alpha(\epsilon) \quad (1.12)$$

avec r_{max} , le rayon maximal des grains dans le cas d'une distribution hétérogène et $\alpha(\epsilon)$, une fonction de texturation dépendant de l'angle de texturation ϵ ($\alpha(\epsilon) = 0,28$ et $\epsilon = 45^\circ$ lorsque la microstructure ne présente pas d'orientation préférentielle). Par exemple, Yi ([YI 12]) a réussi à obtenir une alumine α possédant une RIT de 70% à 600 nm en orientant les particules au sein de la suspension à l'aide d'un champ magnétique de 12 Tesla. Cependant, il obtenait après frittage à 1850°C sous vide, une taille de grains de 40 μm . L'étude de Pecharroman a par ailleurs montré une corrélation entre la texturation qui augmenterait avec la taille de grain et la température (forte texturation à partir de 1600°C). Il est néanmoins à noter que les modèles d'Apetz (EQ.1.11) et de Pecharroman (EQ.1.12) se rejoignent pour un angle de texturation $\epsilon = 41^\circ$, indiquant une microstructure peu orientée. Pour des échantillons de microstructure submicronique faiblement texturée, l'un ou l'autre des deux modèles pourra donc être appliqué.

Aussi, il est possible de jouer sur plusieurs facteurs afin de limiter la diffusion de la lumière aux joints de grains. Premièrement, la taille de grains devra être soit élevée pour limiter le nombre de joints de grains ; soit la plus fine possible pour des tailles de grains inférieures à $\approx 3 \mu\text{m}$. Deuxièmement, une faible orientation cristalline permet de diminuer la différence d'indice de réfraction moyenne. Enfin, un phénomène de réflexion peut également se produire aux joints de grains, d'autant plus important que la taille de grains sera fine ([BER 07]). Si ce phénomène a pu être négligé dans les études précédemment citées, il sera important d'en tenir compte le cas échéant.

1.1.2 Aspects expérimentaux

Comme expliqué dans la SEC.1.1.1, l'obtention de céramiques transparentes nécessite l'utilisation de matériaux particuliers (avec un très faible coefficient d'absorption dans le visible), possédant une microstructure particulière (état de surface, pourcentage, taille et distribution des porosités, taille de grains, présence ou non de seconde phase). Le contrôle de cette microstructure apparaît donc comme un point clef dans l'obtention de telles céramiques. Nous détaillerons ici les principales techniques mises en œuvre dans la littérature, depuis la poudre de départ jusqu'à la densification de celle-ci, afin d'obtenir des céramiques transparentes dans le domaine du visible.

1.1.2.1 Préparation des échantillons

La matière première pour obtenir une céramique dense se présente sous forme de poudre. Cette poudre va ensuite être mise en forme avant d'être densifiée par frittage. Aussi, chaque étape de préparation devra être particulièrement soignée car elle pourra engendrer des conséquences néfastes pour les propriétés optiques de la céramique considérée.

La première étape consiste à choisir la poudre de départ. Afin d'éviter la présence de secondes phases ou d'impuretés, on prendra soin de choisir une poudre de très haute pureté chimique. Le choix de la méthode de synthèse de la poudre s'avère alors critique. En effet, selon la voie de synthèse choisie, des impuretés peuvent être présentes au sein de la poudre et devenir des centres d'absorption de certaines longueurs d'onde. C'est ainsi que Goldstein ([GOL 12]) a observé une coloration jaunâtre sur des échantillons transparents de spinelle de magnésium MgAl_2O_4 dont la

poudre de départ dérivait de composés sulfates. Par ailleurs, Kim ([KIM 10b]) a réussi à réduire le phénomène d'absorption causé par une impureté chlorure dans un spinelle de magnésium en effectuant un traitement de calcination de la poudre avant frittage.

Les caractéristiques extrinsèques de la poudre peuvent également être modifiées par la voie de synthèse choisie. Krell, par exemple, a comparé les RITs dans le visible d'échantillons de spinelle $MgAl_2O_4$ préparés par différentes voies de synthèse ([KRE 10]). Les meilleurs résultats (84% à 640 nm) sont obtenus pour les échantillons préparés par « flame-spray pyrolysis », pour lesquels la poudre de départ était composée de particules sphériques et peu agglomérées. La morphologie de la poudre est donc également un paramètre important à prendre en compte ainsi que l'état d'agglomération de celle-ci. Par ailleurs, la plupart des techniques de synthèse nécessite une calcination à des températures parfois élevées ($> 1000^\circ C$), favorisant la formation de ces agglomérats. De plus, lors du conditionnement de la poudre, les espèces adsorbées en surface peuvent également créer des ponts entre les particules. Aussi, un traitement de désagglomération pourra être envisagé ([AN 11], [SPI 12]). Là encore, le choix de la technique de désagglomération s'avérera critique comme le montre la FIG.1.8 qui compare la RIT d'échantillons provenant de poudres de YAG (Yttrium Aluminum Garnet) désagglomérées par ultrasons (*US*) ou broyage au tourne jarre (*BM*). Les échantillons désagglomérés par broyage présentent une RIT plus faible sur tout le spectre de longueur d'onde à cause d'une pollution provenant de l'étape de broyage.

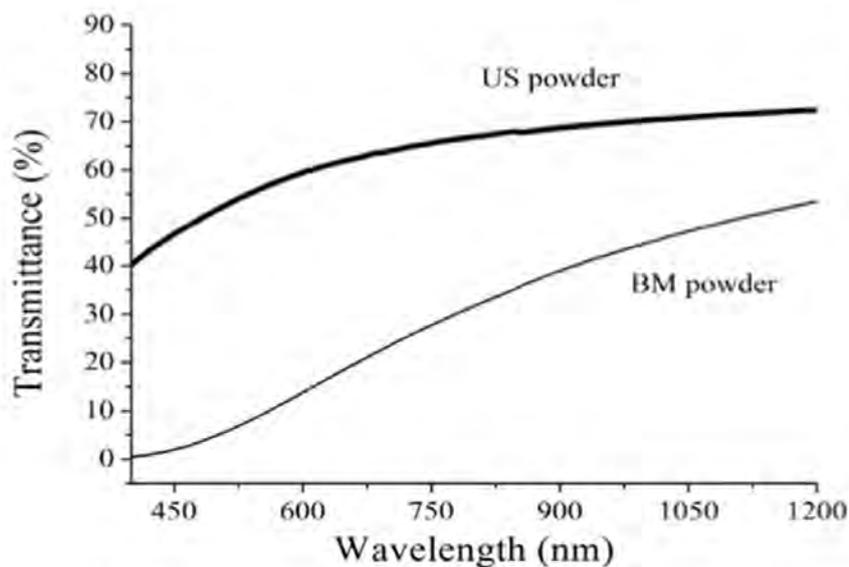


Figure 1.8: RIT en fonction de la longueur d'onde d'échantillons provenant de poudres désagglomérées par ultrasons (*US*) ou broyage au tourne jarre (*BM*) [SPI 12]

Une attaque chimique (par exemple à l'acide fluorhydrique HF) peut également être envisagée sur les particules de poudre ([JIN 10]). Outre la dissolution des agglomérats, cette technique présente l'avantage de supprimer les espèces adsorbées en surface des particules et d'augmenter ainsi la réactivité des surfaces, favorisant l'étape de frittage.

Un autre point clef dans la fabrication de poudres pour des applications optiques est la taille des particules qui pourra être plus ou moins fine. Cette caractéristique sera d'autant plus importante dans le cas des matériaux biréfringents où de fines tailles de grains sont généralement recherchées après frittage. La tendance sera donc à la diminution des tailles de particules de la poudre, d'autant plus que la frittabilité de cette poudre sera alors augmentée en accord avec l'augmentation des courbures de surface. Cependant, ce phénomène peut, lui aussi, être responsable d'une forte agglomération des particules de poudres. Or, l'agglomération de particules favorise un frittage différentiel commençant au sein des agglomérats et induisant un élargissement des porosités inter agglomérats. Celles-ci deviendront alors très difficiles à éliminer ([LAN 84]) et seront néfastes pour les propriétés optiques. C'est pourquoi une étape de mise en forme des poudres sera nécessaire afin d'améliorer l'homogénéité de l'arrangement particulaire tout en gardant une taille de particules la plus fine possible ([KRE 06], [KRE 09c], [GOL 12]). La FIG.1.9 présente différents états d'empilements particulaires : A gauche, un empilement idéal de particules sphériques avec une distribution monomodale en terme de taille de particules et de porosités - au centre, un empilement réel, que l'on peut espérer atteindre en optimisant la mise en forme - à droite, un empilement détérioré par la présence d'agglomérats.

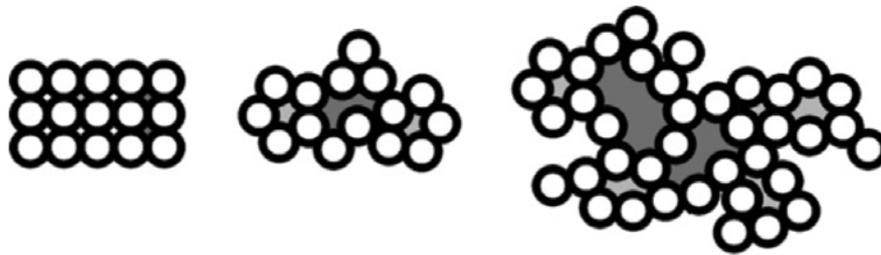


Figure 1.9: Représentation schématique de différents empilements de particules [GOL 12]

L'effet de la mise en forme sur les propriétés optiques des échantillons a particulièrement été étudié par Krell ([KRE 03a], [KRE 06], [KRE 09a], [KRE 09c]). Selon lui, un empilement idéal peut se caractériser de la façon suivante : tout d'abord, une absence de larges pores ($> 0,5$ fois la taille de particules moyennes), ceux-ci indiquant la présence d'agglomérats au sein de l'empilement particulaire ; ensuite, une distribution étroite en termes de tailles de pore, indiquant un empilement homogène des particules ; enfin, une taille moyenne de pore équivalente à $1/5$ de la taille moyenne des particules, indiquant une densité à cru élevée pouvant favoriser le frittage. Les techniques de mise en forme par voie humide (coulage, coulage sous pression, « gelcasting », ...) sont les plus propices à ce genre d'arrangement particulaire. En effet, elles permettent une plus grande mobilité de chaque particule qui pourra alors se placer à une position optimale en accord avec les interactions électrochimiques au sein du cru. La FIG.1.10 illustre bien ce phénomène. De meilleures densités sont atteintes après frittage pour les échantillons préparés en voie humide (gelcasting [GC] ou coulage sous pression [PF]) par rapport aux échantillons préparés en voie sèche (pressage uniaxial [I-P] ou pressage uniaxial suivi d'un pressage isostatique à froid [CIP]), présageant de meilleures propriétés optiques.

Les méthodes de mise en forme par voie humide nécessitent une préparation minutieuse de barbotines qui devront présenter une viscosité minimale (favorisant l'empilement particulaire) avec un taux de matière sèche important (afin d'augmenter la densité à cru). A des fins industrielles, cette barbotine devra également être stable dans le temps afin d'éviter toute réagglomération. Ces conditions étant difficiles à réaliser, les méthodes de mise en forme par voie sèche seront alors privilégiées. Aussi, des techniques d'atomisation de poudres sont actuellement développées. L'idée est de créer volontairement des agglomérats sphériques contenant des particules élémentaires de petites tailles.

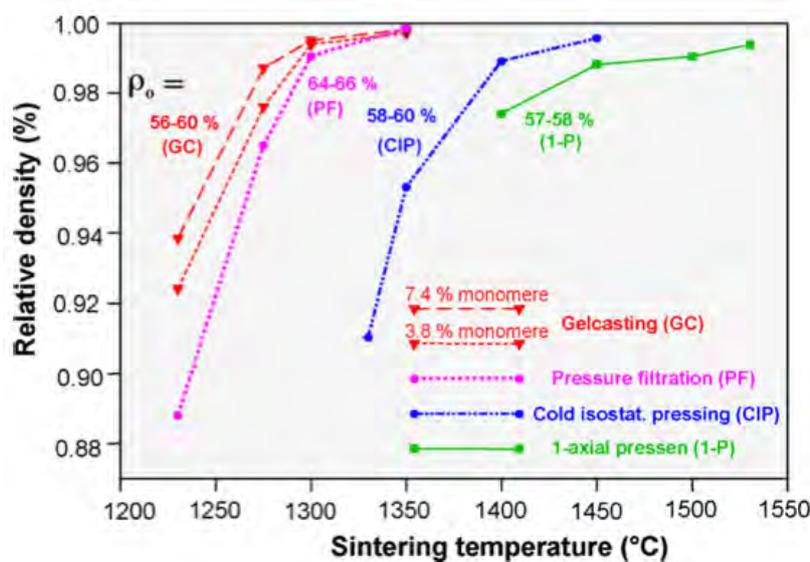


Figure 1.10: Frittage d'alumines préparées par différentes méthodes de mise en forme [KRE 09c]

La sphéricité des agglomérats va entraîner une meilleure coulabilité de la poudre ainsi qu'un meilleur arrangement des particules dans le moule. Par ailleurs, ces agglomérats devront être « mous » afin de pouvoir être éliminés lors de l'étape de pressage à froid initiale, évitant ainsi la formation de défauts. Les premières études sur le sujet présentent déjà des résultats intéressants puisque des RITs > 50% à 640 nm ont pu être obtenues sur des alumines atomisées ([STU 12]). Ces résultats sont parmi les meilleurs obtenus jusqu'à présent sur l'alumine.

1.1.2.2 Frittage des échantillons

Si la préparation des échantillons nécessite un soin particulier, elle n'en reste pas moins une aide pour améliorer le frittage, étape essentielle dans l'obtention de toute céramique. Dans le cas des céramiques transparentes, l'intérêt sera principalement porté sur la réduction des porosités. Nous allons donc faire un bref rappel sur les mécanismes de fermeture de ces porosités.

La force motrice du frittage consiste en une réduction de l'énergie totale d'interface entre le solide constituant le matériau et le gaz présent autour de celui-ci. Elle est guidée principalement par la pression de Laplace $P_L = \frac{2 \cdot \gamma_{SV}}{r}$ due aux courbures des surfaces des particules (γ_{SV} représente l'énergie d'interface solide-vapeur et r le rayon de courbure des surfaces). Aussi, on assiste à une diffusion d'atomes depuis les zones convexes et/ou en compression d'un grain (possédant une concentration en lacunes faible) vers les zones concaves et/ou en tension proches (possédant une concentration en lacunes élevée) (FIG.1.11). Cette diffusion diminue progressivement le pourcentage de gaz (et donc de pores) présent dans le matériau. Plusieurs mécanismes de diffusion d'atomes peuvent intervenir (diffusion de surface (1), diffusion en volume (2), diffusion aux joints de grains (3)) mais nous ne détaillerons pas ces mécanismes ici, le but n'étant pas de décrire le frittage dans son ensemble mais plutôt de déterminer comment éliminer les dernières porosités présentes au sein du matériau. C'est pourquoi nous nous intéresserons principalement à la dernière étape du frittage, lorsque la porosité au sein de celui-ci est fermée (plus d'interconnexions entre les pores et avec l'extérieur). Selon le modèle de frittage décrit par Coble ([COB 61]), on considérera des pores de forme sphérique localisés aux points triples (points de jonction entre plusieurs grains) (FIG.1.12).

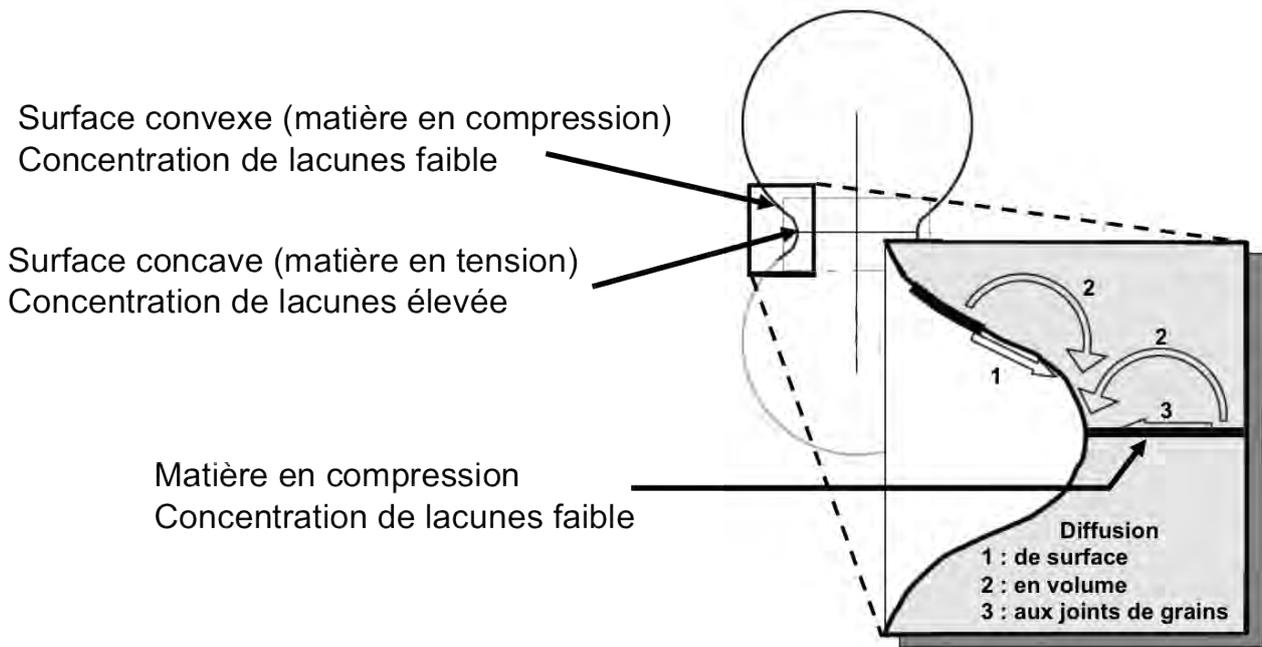


Figure 1.11: Illustration des phénomènes de diffusion de matière entre deux grains - modèle à deux sphères

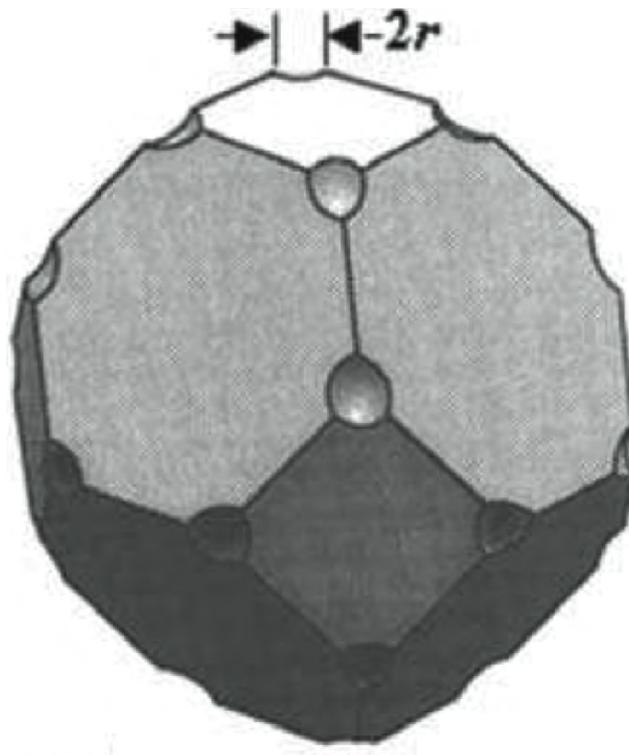


Figure 1.12: Modèle géométrique de Coble pour le stade final du frittage [KAN 05]

Lors d'un frittage naturel, juste avant la fermeture des porosités (étape intermédiaire du frittage), la pression motrice est constituée uniquement de la pression de Laplace (FIG.1.13 (a)). Lorsque la porosité devient fermée (étape finale du frittage), la pression extérieure P_i vient s'ajouter à la pression de Laplace et elles agissent ensemble à une fermeture des porosités. Cependant, le gaz alors emprisonné dans les pores exerce une pression P sur les parois de ceux-ci qui s'oppose à cette fermeture (FIG.1.13 (b)). Lorsque celle-ci devient égale à la somme des pressions de « fermeture des pores » (pression de Laplace et pression extérieure), le frittage s'arrête (FIG.1.13 (c)).

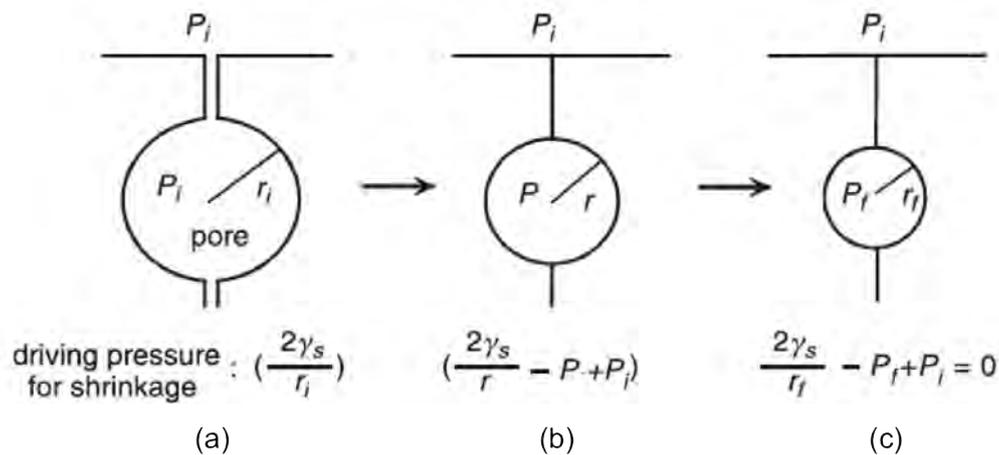


Figure 1.13: Représentation schématique de la fermeture des porosités au cours du frittage : (a) pendant le stade intermédiaire, (b) pendant le stade final, (c) à l'arrêt du frittage [KAN 05]

Aussi, afin de réduire la porosité finale de nos échantillons, deux méthodes s'imposent : contrôler l'atmosphère de frittage en utilisant des gaz à diffusion rapide dans le matériau, voire un frittage sous vide ; ou appliquer une pression mécanique supplémentaire qui viendra s'ajouter à la force de Laplace pendant tout le frittage. Ces deux méthodes peuvent également être combinées. C'est Coble, qui, le premier, met en évidence l'intérêt de frittages sous hydrogène ou sous vide (et dans son cas, sans ajout de pression extérieure) pour l'obtention d'alumines translucides (13% de transmission optique pour une longueur d'onde de 500 nm) ([COB 62]). Peelen par la suite, montrera l'intérêt de l'utilisation d'une pression extérieure (150 MPa) et obtiendra des alumines aux propriétés optiques équivalentes à celles de Coble par pressage à chaud (Hot Pressing ou HP) ([PEE 79a], [PEE 79b]). De nos jours, de nombreuses techniques sont ainsi utilisées afin d'obtenir des échantillons transparents. On notera principalement le frittage par pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing ou HIP) ([BER 07], [KLI 11], [PET 11], [GOL 12]) et le frittage flash (Spark Plasma Sintering ou SPS) ([CHA 07b], [KIM 07], [FRA 10], [SPI 12]) qui ont l'avantage de combiner l'application d'une pression mécanique extérieure à un contrôle de l'atmosphère de frittage.

Si le frittage sous vide semble bénéfique pour la réduction de la porosité au sein du matériau, il conviendra cependant d'être prudent lors du frittage d'oxydes. En effet, l'atmosphère fortement réductrice peut conduire à l'apparition de lacunes d'oxygène au sein du matériau, celui-ci se teintant alors d'une couleur grisâtre (FIG.1.14).



Figure 1.14: Echantillons de YAG frittés par SPS avant (gauche) et après (droite) traitement de réoxydation sous air [SPI 12]

Un traitement de réoxydation sous air à basse température (pour éviter la coalescence des pores) suffit généralement à rétablir la stœchiométrie des éléments au sein du matériau et à améliorer la transparence de celui-ci comme le suggère la FIG.1.15 ([JIA 08], [JIA 11], [SPI 12], [GOL 12]).

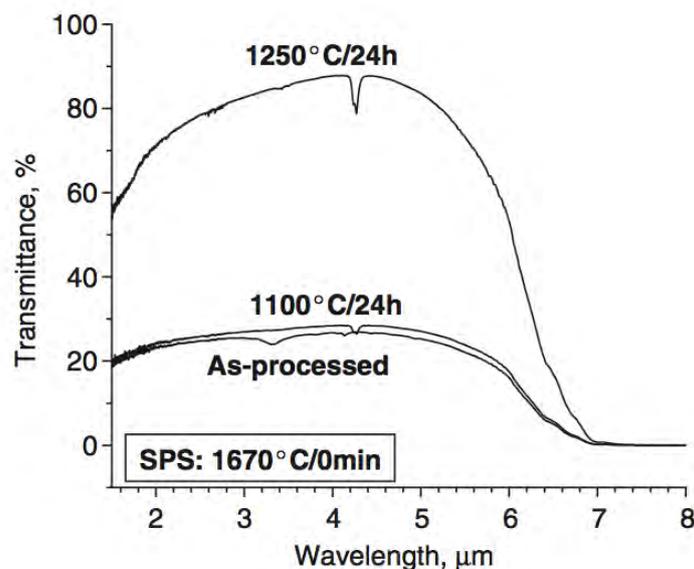


Figure 1.15: Effet d'un traitement de réoxydation sur la transmission optique d'une alumine frittée par SPS [JIA 08]

Lors du frittage SPS, un autre phénomène a été observé, conduisant à une coloration des matériaux. Il s'agit d'une contamination par l'élément carbone, provenant des moules en graphite ([BER 09], [FRA 10]). Tous ces exemples prouvent bien l'importance que peut avoir chaque étape de fabrication sur les propriétés optiques de céramiques. Une pollution par des éléments extérieurs peut intervenir à tout moment et il conviendra donc d'être particulièrement vigilant.

Un dernier point sur le frittage de céramiques transparentes concerne l'ajout de dopants (en quantité contrôlée pour éviter la formation de secondes phases) qui peuvent améliorer la densification du matériau, quelquefois au détriment de la taille de grains. C'est le cas du LiF dans les céramiques de type YAG ou spinelle de magnésium ([FRA 10], [FRA 07]). Dans le cas de céramiques biréfringentes, on ajoutera des inhibiteurs de croissance de grains tel MgO ou Y₂O₃ ([BER 07], [STU 10]). Le rôle de ces dopants sera expliqué plus en détails dans la SEC.1.3.

1.1.3 Les principales céramiques transparentes

Le but de cette partie n'est pas de dresser une liste exhaustive de toutes les céramiques transparentes mais de décrire les principales familles de matériaux rencontrés ainsi que certains de leurs atouts et inconvénients respectifs.

1.1.3.1 Les verres

Les verres sont des solides amorphes qui présentent le phénomène de transition vitreuse, c'est à dire une transformation d'un état liquide en verre sans que l'on constate une discontinuité marquée de la viscosité. Si cette propriété constitue la caractéristique principale d'un verre, sa transparence n'en reste pas moins sa propriété la plus utilisée. Elle a tout d'abord été exploitée pendant la pré-histoire pour l'élaboration de pierres colorées et les produits incolores que nous connaissons bien ne sont apparus que des millénaires plus tard ([HAU 05]). Les verres sont divisés en plusieurs grandes familles en fonction de leur composition, des prix de revient et des performances obtenues. On notera par exemple la silice SiO₂, utilisée dans les fibres optiques, les aluminosilicates (composés de SiO₂, Al₂O₃, CaO, B₂O₃) utilisés dans les fibres de renforcement, et les verres au plomb (composés de SiO₂, K₂O, PbO) utilisés comme écrans de protection aux rayonnements X ou γ et pour la verrerie d'art. La famille la plus répandue reste néanmoins celle des verres sodocalciques (composés de SiO₂, Na₂O, CaO). Grâce au faible coût de ses matières premières et à sa température modérée d'élaboration, elle représente plus de 90% des verres produits. Si les propriétés de transparence des verres sont excellentes grâce à leur structure amorphe (pas de diffusion aux joints de grains) et à des procédés de fabrication permettant une absence de porosité, les propriétés mécaniques des verres restent néanmoins leur point faible par rapport aux céramiques cristallines. On note par exemple dans la littérature des ténacités de l'ordre de 0,6 - 0,8 MPa. \sqrt{m} (contre 2 - 6 pour l'alumine et 5 - 15 pour la zircone) et une dureté Vickers de l'ordre de 5 - 6 GPa (contre 20 - 25 pour l'alumine et 12 - 15 pour la zircone). Enfin, leur stabilité chimique et thermique est relativement faible par rapport aux céramiques cristallines ([BAR 05]).

1.1.3.2 Les monocristaux

Les monocristaux constituent une bonne alternative par rapport aux verres. L'absence de joints de grains leur confère de bonnes propriétés optiques et leurs propriétés mécaniques sont meilleures du fait de leur structure cristalline. On notera par exemple des duretés Vickers de 15 - 16 GPa et des ténacités de l'ordre de 2 - 3 MPa. \sqrt{m} pour le monocristal d'alumine de structure rhomboédrique : le saphir. Leur procédé de fabrication grâce à des techniques de croissances cristallines (procédé Verneuil dans le cas du saphir) et l'usinage des pièces à partir de blocs monocristallins en font néanmoins des matériaux coûteux ([BER 11]).

1.1.3.3 Les polycristaux

Afin de diminuer le coût de fabrication des céramiques transparentes tout en augmentant les propriétés mécaniques de celles-ci, la recherche s'est focalisée sur l'obtention de céramiques polycristallines. Les céramiques cubiques sont alors préférées car le phénomène de diffusion de la lumière aux joints de grains y est absent. Certaines céramiques non cubiques sont également fabriquées. C'est le cas de l'alumine polycristalline.

L'oxynitride d'aluminium AlON

L'oxynitride d'aluminium est un des matériaux incontournables de l'industrie optique aujourd'hui. C'est d'ailleurs la première céramique polycristalline à avoir vu le jour au début des années 1980. Son développement provient de la découverte d'une phase spinelle dans le diagramme de phase Al_2O_3 - AlN et d'un besoin d'obtenir des blindages transparents et résistants thermiquement. Sa structure cubique de spinelle d'alumine γ comportant 5% en masse d'azote lui permet d'atteindre des transmissions optiques proches de la limite théorique tout en ayant une microstructure grossière (200 - 300 μm) [KRE 09c]. Ce matériau est utilisé pour de nombreuses applications ([MCC 09]) : dômes de missiles, blindage céramique, fenêtre infrarouge et lasers, etc... et ceci en grande partie grâce à sa dureté de ≈ 15 GPa, la meilleure trouvée actuellement sur le marché.

Le spinelle de magnésium MgAl_2O_4

Le spinelle de magnésium possède une structure cubique, ce qui exclut le phénomène de diffusion de la lumière aux joints de grains. De plus, il possède des propriétés mécaniques pouvant concurrencer l'AlON. On notera principalement une dureté de l'ordre de 15 GPa et une ténacité de l'ordre de 2 $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ([KRE 09a]). C'est pourquoi il est de plus en plus étudié pour des applications nécessitant de bonnes propriétés optiques et mécaniques de type blindage ou dômes de missiles.

Le grenat d'yttrium $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Le grenat d'Yttrium, ou YAG, est principalement utilisé comme composant dans les équipements lasers. Il a été développé pour remplacer les monocristaux dopés au lanthane car sa structure lui permet d'incorporer de larges cations (Ce, Pr, Nd) à de fortes concentrations.

La zircone cubique ZrO_2

La zircone cubique polycristalline a été très peu étudiée dans la littérature. Son indice de réfraction élevé (proche de 2,2) n'en fait pas un candidat idéal pour des applications optiques. Elle pourrait néanmoins servir à la réalisation de lentilles ([PEU 09]). Son monocristal, en revanche, est généralement utilisé comme pierre artificielle pour les bijoux. En effet, grâce à son indice de réfraction élevé, la brillance de ce matériau devient proche de celui d'un diamant. On pourrait donc envisager d'optimiser les conditions d'obtention d'une zircone polycristalline cubique afin d'obtenir des produits "décoratifs" ([KRE 09a]).

L'alumine α polycristalline

Ce matériau est de plus en plus étudié dans le domaine de l'optique du fait de ses excellentes propriétés mécaniques, sa stabilité chimique et son faible coût de production. Il sera détaillé dans la SEC.1.2.

1.1.4 Quelques applications des céramiques transparentes

Dans cette section, nous rappellerons quelques applications principales des céramiques transparentes trouvées dans la littérature, ainsi que les matériaux généralement utilisés pour ces applications.

1.1.4.1 Les applications lasers

Le LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) permet de générer une lumière cohérente grâce à l'initiation de transitions électroniques par un stimulus extérieur. Il existe différents types de lasers : les lasers à solide, les lasers à gaz, les lasers chimiques ou encore à semi-conducteur ([ESN 05]). Les céramiques sont utilisées dans les lasers à solide. Ces céramiques sont dopées et le stimulus (par exemple, une lampe à décharge émettant des flashes lumineux intenses) va venir exciter les ions dopants qui vont alors atteindre un niveau d'énergie supérieur (*Excited state*). Une majorité de ces ions vont ensuite revenir à leur niveau d'équilibre (*Ground state*) en émettant des photons. Certains des ions, responsables du rayonnement laser, vont se désexciter sur un niveau d'énergie intermédiaire métastable (*Metastable state*) avant de revenir de manière spontanée à leur niveau d'équilibre (FIG.1.16). Cette émission spontanée de photons va entraîner des émissions stimulées en phase. L'onde cohérente ainsi créée va ensuite être amplifiée par effet miroir à l'intérieur d'une cavité ([CAL 97]).

Les principales céramiques utilisées dans ce domaine sont le rubis (monocristal de saphir dopé avec des ions chrome Cr^{3+}) et le Grenat d'Yttrium et d'Aluminium (YAG) dopé au néodyme (Nd). De nombreuses études se développent actuellement autour des structures de type grenat car elles permettent d'incorporer de larges cations (Ce, Pr, Nd) à de fortes concentrations ([KRE 09a]).

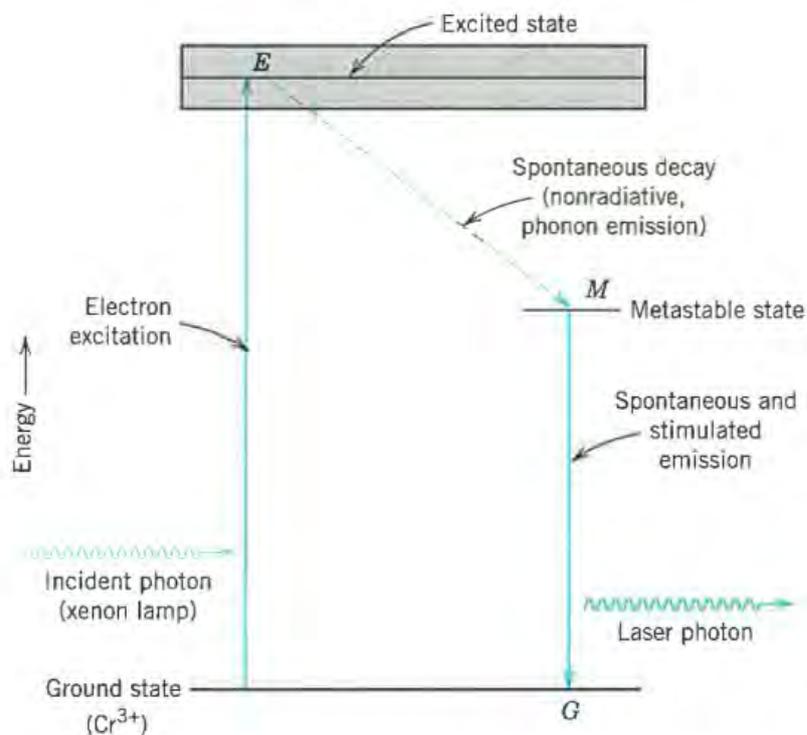


Figure 1.16: Principe de fonctionnement d'un laser [CAL 97]

1.1.4.2 Les enveloppes de lampes à décharge

Les lampes à décharge sont des lampes électriques constituées d'un tube (*Alumina arc tube*) rempli de gaz dans lequel on va créer un arc électrique entre deux électrodes (FIG.1.17). Les molécules de gaz vont alors s'ioniser et un flux d'électrons va se créer entre la cathode et l'anode. Ce flux d'électrons va entrer en collision avec les molécules de gaz dont certains électrons vont s'exciter à des niveaux d'énergies supérieurs. Le retour à l'état d'équilibre va entraîner la libération de photons. Aussi, les matériaux utilisés comme enveloppe (le tube) doivent d'une part posséder une bonne transparence, mais également posséder de bonnes propriétés thermomécaniques afin de supporter les changements de températures rapides (jusqu'à 1200°C) au sein de la lampe. Ils doivent également posséder une bonne stabilité chimique afin d'éviter toute ionisation due aux chocs avec les électrons générés à l'intérieur du tube ou tout phénomène de corrosion du aux espèces ioniques présentes dans la lampe. C'est pourquoi l'alumine polycristalline reste un matériau de choix pour la fabrication de ces tubes. D'autres candidats sont actuellement à l'étude : l'AION ou le YAG par exemple. La principale difficulté rencontrée avec ces nouveaux matériaux est leur stabilité chimique plus faible que celle de l'alumine ([WEI 09]).

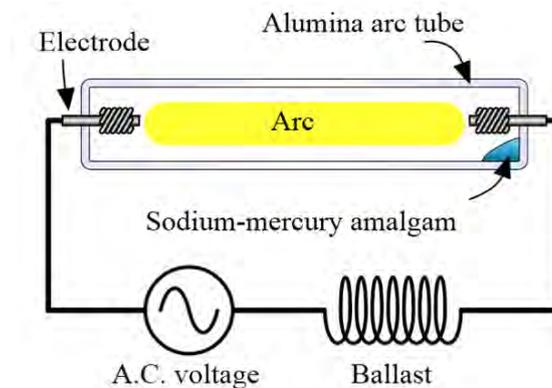


Figure 1.17: Principe de fonctionnement d'une lampe à décharge [SAK 06]

1.1.4.3 Le blindage céramique

Le blindage céramique pour applications civiles ou militaires est une des principales applications en voie de développement aujourd'hui ([KRE 09a], [KRE 09c]). Outre une bonne transparence (dans le visible, ou l'infrarouge), les matériaux doivent être très résistants mécaniquement afin de supporter des impacts importants. L'AION fut le premier matériau utilisé pour ce type d'applications. Il est aujourd'hui concurrencé par le spinelle de magnésium mais la recherche se porte également sur l'alumine polycristalline qui possède des propriétés mécaniques supérieures aux deux autres matériaux (SEC.1.2.4).

1.1.4.4 Autres applications

D'autres applications des céramiques transparentes sont également envisagées : la fabrication de lentilles, les prothèses dentaires (où la translucidité est recherchée avec des propriétés mécaniques importantes), les verres de montres, les applications décoratives, ... Elles constituent donc un investissement d'avenir comme en témoigne le nombre croissant de laboratoires travaillant sur ce type de céramiques.

1.2 L'alumine α

Avec un gap optique évalué à 8,8 eV ([FRE 90]), l'alumine α est un bon candidat pour des applications optiques (peu d'absorption dans le domaine du visible). De plus, son coût de fabrication relativement peu élevé, l'abondance des matières premières nécessaires à sa préparation et ses remarquables propriétés physico-chimiques l'ont élevée au rang de matériau modèle dans le domaine des céramiques.

1.2.1 Structure cristallographique de l'alumine α

L'alumine α est caractérisée par un groupe spatial $R\bar{3}c$ dont la maille élémentaire est un rhomboèdre de paramètres $a = 0,5126$ nm et $\beta = 55^{\circ}17'$. Elle est définie pour le motif Al_4O_6 . Cette représentation peut néanmoins être simplifiée en considérant le réseau de l'oxygène qui forme une structure hexagonale compacte dans laquelle l'aluminium n'occupe que 2/3 des sites octaédriques afin de préserver la neutralité des charges (FIG.1.18). Il en résulte une légère distorsion de la maille dont les paramètres sont alors $a = 0,4759$ nm et $b = 1,2291$ nm ([MUN 97]).

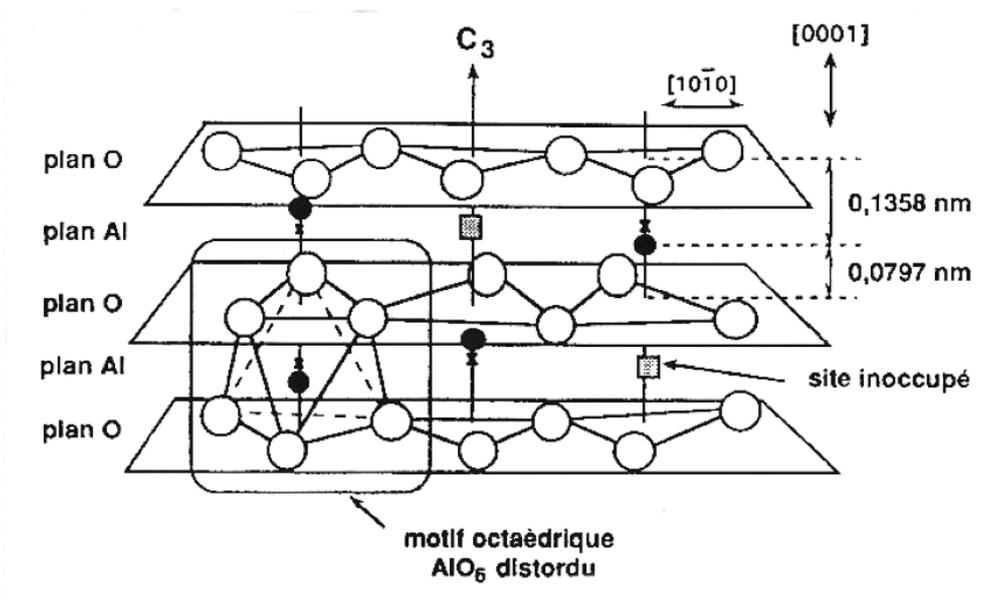


Figure 1.18: Représentation de la structure de l'alumine α [LOU 03]

Cette structure, appelée corindon, possède de fortes liaisons (ioniques à 63% et covalentes à 37%) lui permettant de rester stable jusqu'à sa température de fusion. Quelques-unes de ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le TAB.1.1.

Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Densité à 20°C (g.cm ⁻³)	Température de fusion (°C)	Coefficient de dilatation à 25°C (°C ⁻¹)
101,96	3,984 +/- 0,002	2054	5.10 ⁻⁶

Tableau 1.1: Quelques propriétés physico-chimiques de l'alumine α [MUN 97], [LOU 03], [AMA 10a]

1.2.2 Elaboration des alumines α commerciales

De nombreux procédés sont envisageables pour obtenir l'alumine α . On notera entre autres l'oxydation de feuilles d'aluminium, la calcination de gels, la précipitation de sels en solution et le procédé Bayer ([LOU 03]). Par exemple, l'entreprise japonaise Taimei Chemicals Co. produit de l'alumine α à partir de la précipitation d'un sel d'aluminium dans du bicarbonate d'ammonium. Le précipité de dawsonite d'ammonium $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_3$ obtenu est alors décomposé thermiquement afin d'obtenir de l'alumine ([TAI]).

Le procédé le plus utilisé reste néanmoins le procédé Bayer ([HAU 05]). Ce procédé consiste en un processus de séparation et de purification de la bauxite, minéral composé essentiellement d'oxydes et d'hydroxydes de fer et d'aluminium. La bauxite est dissoute dans la soude sous pression et à chaud (125 à 275°C). Les impuretés de fer, silicium et titane étant insolubles, elles sont séparées, puis la gibbsite (trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$) est reprécipitée par ensemencement et refroidissement. Le filtrat est ensuite lavé et filtré afin d'éliminer le plus de sodium possible. Après calcination de ce filtrat à des températures inférieures à 1200°C, on assiste à la transformation du trihydroxyde en oxydes d'aluminium (FIG.1.19). Les phases métastables obtenues à basse température (phases de transition) sont progressivement transformées lorsque la température de calcination augmente. On obtient ainsi l'unique phase stable de l'alumine : l'alumine α .

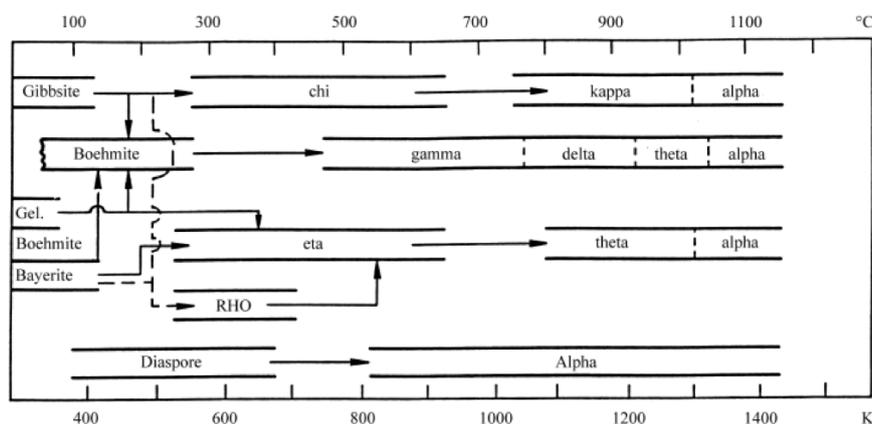


Figure 1.19: Filiation des alumines de transition en fonction de l'hydroxyde de départ et de la température [SOU 00]

Cependant, ce procédé ne permet d'obtenir que des alumines de pureté conventionnelle. Afin d'augmenter la pureté de l'alumine, un autre procédé appelé Ex-Alun, a été mis au point et est notamment utilisé par l'entreprise Baikowski. Dans ce cas, du sulfate d'aluminium $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ et du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sont dissous à chaud dans de l'eau. Une diminution de la température permet la cristallisation de l'alun d'ammonium $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Les impuretés sont éliminées par lavage des cristaux. L'alun est ensuite calciné autour de 1000 - 1200°C pour obtenir de l'alumine γ . Une deuxième calcination autour de 1200 - 1400°C permet l'obtention de l'alumine α . Ce procédé sera à privilégier pour obtenir des alumines à fortes propriétés optiques, la pureté chimique étant un des facteurs clés pour l'obtention de telles céramiques. Il est à noter que toutes les poudres d'alumine α proposées sur le marché ont une taille de grain supérieure à 100 nm et qu'il sera très difficile de diminuer cette taille limite. Ceci est dû à la nécessité d'une calcination à haute température afin d'atteindre l'énergie d'activation nécessaire à la formation de la phase stable de l'alumine. Seul un broyage très énergétique permettrait alors de diminuer la taille des particules d'alumine α .

1.2.3 Propriétés optiques de l'alumine α

L'alumine α possède un gap optique évalué à 8,8 eV. Elle fait donc partie des céramiques possédant des aptitudes à devenir transparentes. En effet, le phénomène d'absorption va devenir négligeable dans le domaine du visible et on ne tiendra donc plus compte que des phénomènes de réflexion en surface et de diffusion pour évaluer la transparence d'un échantillon d'alumine. Le réseau cristallin anisotrope de l'alumine lui confère néanmoins un caractère biréfringent : son indice de réfraction n vaut 1,768 selon l'axe ordinaire et 1,760 selon l'axe extraordinaire. La diffusion de la lumière pourra donc provenir des porosités présentes dans le matériau, mais également des joints de grains. Aussi, la microstructure d'une alumine transparente pourra être de deux types (SEC.1.1.1.3) :

- Une taille de grains élevée afin de limiter le nombre de joints de grains rencontrés.
- Une taille de grains la plus faible possible selon le modèle d'Apetz (valable pour des tailles de grains inférieures à $\approx 3 \mu\text{m}$).

Dans les deux cas, la porosité devra être inférieure à 0,05% avec une taille de pore nanométrique et une distribution la plus fine possible. Le monocristal de saphir correspond à la structure limite du cas où une taille de grains élevée est privilégiée. Il permet d'atteindre des RITs de l'ordre de 86% dans le visible (TAB.1.2). Cette valeur correspond à la transmission limite atteinte si les pertes n'ont lieu que par réflexion en surface (EQ.1.5). Le TAB.1.2 recense les principales aluminés transparentes dans le domaine du visible trouvées dans la littérature. Afin de pouvoir comparer les RITs à 640 nm ($\text{RIT}_{640\text{nm}}$) données dans les publications pour différentes épaisseurs, elles ont été ramenées à une épaisseur de 0,88 mm grâce à la formule suivante :

$$\text{RIT}(x_2) = (1 - R_S) \left(\frac{\text{RIT}(x_1)}{(1 - R_S)} \right)^{\frac{x_2}{x_1}} \quad (1.13)$$

avec $\text{RIT}(x_i)$, la RIT à une épaisseur x_i .

Une recrudescence des travaux portant sur le sujet est à noter à partir du début des années 2000. C'est à cette époque qu'Apetz a publié ses travaux sur le modèle de diffusion de la lumière dans une alumine α polycristalline ([APE 03]). Les avancées en termes de fabrication de poudres submicroniques, de techniques de frittage et de compréhension des méthodes de mise en forme ont également permis cette recrudescence. Si le HIP permet d'obtenir les échantillons polycristallins possédant les meilleures propriétés optiques (71% de RIT à 640 nm pour une épaisseur de 0,8 mm [APE 03], [KRE 09a]), il est de plus en plus concurrencé par le SPS. Depuis les travaux de Kim en 2007 ([KIM 07]), le nombre de laboratoires cherchant à obtenir la transparence d'échantillons d'alumine α par cette technique a augmenté. La meilleure $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ (64% pour une épaisseur de 0,8 mm) a par ailleurs été obtenue par l'équipe de Kim ([GRA 10]) grâce à un dispositif permettant un frittage à haute pression (500 MPa) et montre l'intérêt de l'utilisation du SPS qui pourrait permettre d'obtenir des aluminés avec un niveau de transparence équivalent à celui du HIP mais avec un temps de frittage plus court (30 minutes par SPS pour l'étude précédemment citée contre 15 heures en combinant un frittage naturel suivi d'un traitement HIP pour l'étude de Krell). L'autre intérêt est que cette RIT a été obtenue sur une poudre commerciale directement frittée par SPS alors que tous les échantillons obtenus par HIP ont subi une mise en forme avant frittage (coulage, coulage sous pression, « gel casting », ...). Néanmoins, le principal inconvénient du frittage SPS par rapport au frittage naturel suivi d'un traitement HIP reste la taille des pièces obtenues (< 300 mm) et leur géométrie cylindrique simple.

Ref	An-née	ϕ_{poudre} (μm)	Mise en forme	Frittage	Dopants	RIT _{640nm} (ép. mm) (%)	RIT _{640nm} (0,88 mm) (%)	ϕ_G (μm)
[COB 62]	1962	0,05 - 0,2	-	Sous hydrogène	Mg	13 (0,94)	14	-
[PEE 79b]	1979	0,3	-	HP	-	18 (0,5) à 546 nm	5 à 546 nm	1
[KRE 03b]	2003	0,2	« Gel casting »	HIP	Mg / Zr	64 (0,8)	62	0,5
[APE 03]	2003	0,15	Coulage	HIP	-	71 (0,8)	70	0,3
[KIM 07]	2007	0,15	-	SPS	-	47 (0,88)	47	0,3
[BER 08b]	2008	0,15	Coulage	HIP	Ca / Ti	52 (1)	55	0,5
[MA 09]	2009	0,42	« Powder injection molding »	Sous vide	-	translucide	translucide	> 10
[YOS 09]	2009	0,6	Atomisation	Sous vide	Mg / Ca / Y	43 (0,5)	25	> 50
[AMA 09]	2009	0,17	Coulage	SPS	-	38 (0,8)	35	1
[PEC 09]	2009	0,2	Coulage	Sous vide puis HIP	-	35 (1)	39	0,5
[KRE 09a]	2009	0,15	Coulage	HIP	-	72 (0,8)	71	0,3
[KRE 09c]	2009	-	-	-	-	86 (3)	86	mono-cristal
[JIN 10]	2010	0,3	Traitement au HF	SPS	-	53 (0,5)	37	2
[STU 10]	2010	0,51	-	SPS	Mg / Y / La	57 (0,8)	55	0,7
[GRA 10]	2010	0,2	-	SPS	-	64 (0,8)	62	0,2
[PET 11]	2011	0,15	Coulage sous pression et sous vide	HIP	-	50 (1)	53	0,6
[ALV 12]	2012	0,17	-	SPS	Ce	42 (0,8)	39	0,4

Tableau 1.2: Les aluminés transparentes dans la littérature

En outre, ce tableau montre bien les solutions principalement envisagées pour obtenir des aluminés polycristallins transparentes : une taille moyenne fine des particules de poudre ϕ_{poudre} , l'utilisation d'une méthode de mise en forme avant frittage, l'utilisation d'un frittage sous atmosphère contrôlée et/ou sous pression, l'utilisation du dopage avec un ou plusieurs éléments. La plupart des auteurs a privilégié l'obtention d'une taille de grains moyenne ϕ_G inférieure à 1 μm . Cependant, aucune des aluminés polycristallins n'a pu atteindre un niveau de transmission optique équivalent à celui du monocristal de saphir. Pourquoi donc privilégier une telle microstructure ? La SEC.1.2.4 a pour but de donner quelques éléments de réponses.

1.2.4 Pourquoi travailler avec des aluminés polycristallins ?

Nous l'avons vu précédemment, le monocristal de saphir possède une transmission optique équivalente à la transmission limite pouvant être atteinte avec une céramique de type alumine. Cependant, les récents travaux se concentrent sur l'obtention de céramiques polycristallines, qui, du fait de la présence des joints de grains, ne pourront jamais égaler les performances optiques du monocristal. Néanmoins, de nombreuses équipes ont montré l'effet bénéfique d'une diminution de la taille de grains pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux. Krell, par exemple, a montré qu'une diminution de la taille de grains ϕ_G de matériaux frittés pouvait améliorer la dureté Vickers (Vickers Hardness ou HV) d'aluminés ou de zircons (TAB.1.3).

Al ₂ O ₃		ZrO ₂	
ϕ_G (μm)	HV10 (GPa)	ϕ_G (μm)	HV10 (GPa)
0,45	19,72	0,28	13,83
3	17,00 - 18,50	0,46	12,95
10	13,00 - 15,00		

Tableau 1.3: Effet d'une diminution de la taille de grains sur la dureté Vickers de céramiques frittées [KRE 95]

L'utilisation de matériaux polycristallins par rapport à un monocristal est donc généralement privilégiée pour des applications nécessitant des propriétés mécaniques élevées. On notera par exemple le spinelle de magnésium MgAl₂O₄ ou le fluorure de magnésium MgF₂ possédant des transmissions optiques équivalentes, voire supérieures à celle des aluminés polycristallins (TAB.1.4). Cependant, ces matériaux possèdent des propriétés mécaniques plus faibles. C'est pourquoi l'optimisation des conditions d'obtention d'aluminés transparentes est un des challenges technologiques d'aujourd'hui.

	monocristal de saphir	Al ₂ O ₃ polycristalline	MgAl ₂ O ₄ polycristallin	MgF ₂ polycristallin
Module d'Young (GPa)	≈ 400	≈ 400	≈ 275	≈ 150
Dureté Vickers HV10 (GPa)	15 - 16	20,5 - 21,5	14,5 - 15,0	6,0 - 7,0
σ_E (MPa)	400 - 600	600 - 700	200 - 250	100 - 200
K_{IC} (MPa. $\sqrt{\text{m}}$)	2,0 - 2,8	≈ 3,5	≈ 1,8 - 2,2	≈ 1
RIT _{visible} (%)	≈ 86	≈ 50 - 60	≈ 85	≈ 60

Tableau 1.4: Comparaison entre les propriétés mécaniques du saphir et de différents matériaux polycristallins transparents [KRE 09a],[BER 11]

En outre, obtenir des pièces de forme complexe avec un monocristal s'avère difficile. En effet, sa faible ténacité induit des défauts de surface lors de l'étape d'usinage, qui vont diminuer encore la résistance mécanique du matériau ([BER 11]). Néanmoins, d'autres problèmes apparaîtront pour les polycristaux, dont la dureté très élevée rendra leur usinage difficile (usure importante et rapide des outils). Enfin, le coût de production d'une alumine polycristalline peut être inférieur à celui d'un monocristal de saphir. Aussi, la nécessité de trouver un bon compromis entre propriétés optiques, mécaniques et faible coût de production, ainsi que la grande stabilité chimique et thermique de l'alumine α polycristalline en font un matériau de choix pour l'industrie optique.

1.3 Le dopage de l'alumine α

Nous l'avons dit précédemment, l'emploi de dopants est parfois utilisé pour obtenir des céramiques transparentes, afin de favoriser la densification ou encore jouer le rôle d'inhibiteur de croissance de grains. Aussi, un des axes de cette thèse est de regarder l'influence de certains de ces dopants, de leur quantité et localisation sur les propriétés optiques des échantillons. Avant de détailler les caractéristiques des dopants choisis dans le cadre de nos travaux et d'expliquer les raisons de ce choix, nous nous intéresserons aux grands principes du dopage de l'alumine α , à savoir les méthodes de dopage, les différentes fonctions des dopants sur le frittage et la microstructure de l'alumine α et les outils d'investigations utilisés afin de localiser ces dopants, souvent introduits en quantité infime (de l'ordre du ppm).

1.3.1 Les grands principes du dopage

1.3.1.1 Mise en œuvre du dopage

Le dopage de l'alumine α peut être réalisé de différentes manières. On notera principalement le dopage en voie sèche (mélange des poudres d'oxyde Al_2O_3 et d'oxyde métallique dopant M_xO_y) ou les méthodes de dopage en voie humide ([LOU 03]). Ces dernières sont généralement préférées car elles permettent une répartition plus homogène du dopant au sein de la matrice d'alumine. Dans ce cas, la poudre d'alumine de départ est dispersée dans une solution alcoolique (ethanol [YOS 01], isopropanol [VOY 02]) ou aqueuse ([FAN 05]) dans laquelle on ajoute les éléments dopants sous forme de sels nitrate ([VOY 02], [FAN 05]), acetate ([YOS 01]) ou encore directement sous forme d'oxydes ([YOS 01]). Cette solution est ensuite mélangée au tourne-jarre afin d'homogénéiser la répartition du dopant. Cependant, certaines études ont montré des limites à cette méthode de dopage qui pourrait entraîner une légère agglomération au sein de la matrice ([LIU 11]) ainsi qu'une pollution provenant des billes introduites dans la suspension avant l'étape du tourne-jarre. C'est pourquoi de nouvelles méthodes de dopage en voie humide sont actuellement développées. On notera par exemple la méthode d'infiltration qui consiste à fabriquer une préforme poreuse en alumine qui sera ensuite immergée dans une solution contenant les sels dopants. On a alors infiltration du dopant et précipitation in situ ([LIU 12]). Une deuxième méthode serait une méthode de précipitation. Les sels dopants sont introduits dans une suspension contenant des particules d'alumine. Un ajout d'ammoniaque permet d'atteindre le pH de précipitation des ions dopants dans la matrice d'alumine ([LIU 11]). Ces deux méthodes ont montré un effet bénéfique sur l'homogénéité de la répartition du dopant au sein de la matrice d'alumine par rapport à la méthode de mélange des poudres au tourne-jarre classiquement utilisée.

1.3.1.2 Localisation et rôle du dopant sur le frittage de l'alumine α

Lorsque l'on introduit des éléments étrangers dans un matériau, ceux-ci peuvent s'introduire dans le réseau cristallin au cours du frittage. Dans le cas de l'alumine, ces cations dopants vont généralement former une solution solide de substitution en remplaçant un atome d'aluminium dans le réseau. Cependant, en fonction de leur taille et de leur charge, on peut également trouver des cations occupant un site interstitiel. Ces solutions solides peuvent exister jusqu'à une limite de solubilité à l'intérieur des grains (*bulk solubility*). Ensuite, on aura ségrégation des cations dopants au niveau des joints de grains jusqu'à une limite de solubilité aux joints de grains qui dépend de la taille de grains. Si la limite de solubilité aux joints de grains est dépassée, on aura formation d'une seconde phase aux joints de grains et points triples du matériau. En outre, substituer un atome d'aluminium par un autre cation nécessite une modification de la longueur des liaisons atomiques entre les atomes d'oxygène du réseau et les cations dopants, possédant des rayons atomiques différents de celui de l'ion aluminium. De plus, si la substitution est aliovalente, des modifications au sein du réseau sont également nécessaires afin que le nombre de coordination (c'est à dire le nombre de plus proches voisins) des cations dopants se rapproche du nombre de coordination qu'ils auraient dans un oxyde stable. C'est pourquoi la ségrégation (c'est à dire un enrichissement superficiel) sera souvent le phénomène prépondérant avec une localisation aux joints de grains et sur les surfaces des pores. En effet, au niveau de ces surfaces, le réseau de l'alumine est désorganisé : certains sites cationiques sont en compression, d'autres en extension. De plus, le nombre de coordination N_C de l'aluminium se trouve modifié par endroit par rapport à l'intérieur d'un grain ($N_C = 6$). Il sera donc énergétiquement plus favorable pour les cations dopants de venir substituer un atome d'aluminium dans ces régions où un minimum d'accommodation du réseau sera nécessaire à leur installation ([THO 97], [WAN 00]). Aussi, la solubilité des dopants au sein d'un grain (*bulk solubility*) est généralement très faible (≈ 10 ppm pour l'yttrium Y).

La ségrégation au niveau des joints de grains n'est pas le seul phénomène que l'on peut observer lorsque l'on parle de dopage. En effet, en accord avec le diagramme de phase Al_2O_3 - oxyde dopant, on peut avoir formation d'une seconde phase si la concentration de dopant augmente. Par exemple, dans le cas d'un dopage à l'yttrium, celui-ci va ségréger en structure ordonnée sur certaines interfaces privilégiées (pores ou joints de grains de forte énergie) [GAL 08]. Ces structures vont alors agir comme site de nucléation de particules de YAG si le dopage devient trop important ([SAT 96], [WAN 00]). De même, lors du grossissement de grains, le volume des surfaces diminue. Aussi, on peut assister à la formation d'une seconde phase, le taux de dopants par unité de surface étant alors augmenté ([GRU 93]). Dans le cas d'une application de transparence, la présence de ce type de seconde phase devra être prohibée puisqu'elle pourrait conduire à une diffusion de la lumière par les particules d'indice de réfraction différent de celui de l'alumine.

On sait depuis la fin des années 1990 ([THO 97], [CHO 99]) que la présence de ségrégation aux joints de grains d'alumine peut améliorer ou diminuer sa résistance au fluage. Les mécanismes de diffusion d'espèces mis en jeu lors du fluage d'échantillons sont les mêmes que ceux responsables de la densification lors du frittage (diffusion aux joints de grains principalement). La présence d'impuretés ségréguées aux joints de grains va donc entraîner également des modifications lors du frittage des échantillons. Par exemple, Yoshida a montré que l'ajout de Pt^{4+} ou Mn^{2+} entraîne une amélioration de la densification d'échantillons d'alumine alors que l'ajout de Sr^{2+} ou Zr^{4+} retarde celle-ci ([YOS 05]). Si l'idée d'un blocage des chemins de diffusion par les cations dopants a été rapidement évoquée, il a fallu attendre les travaux de Yoshida au début des années 2000 afin de comprendre un peu mieux les mécanismes entrant en jeu ([YOS 01], [YOS 02], [YOS 05]). On a d'abord pensé que l'effet de blocage augmentait avec la taille des cations dopants. Cependant, malgré

des rayons atomiques r_a similaires ($r_a \approx 0,72 \text{ \AA}$ en coordination VI [SHA 76]), Zr^{4+} favorise la résistance au fluage contrairement à Mg^{2+} . La taille des cations dopants ne peut donc expliquer les comportements différents à la résistance au fluage. C'est pourquoi la valence des cations a ensuite été étudiée (FIG.1.20). Le cation d'aluminium étant trivalent, doper avec d'autres cations de même valence (lanthane La^{3+} ou yttrium Y^{3+}) ne favorisera pas la présence de lacunes. En revanche, doper avec un cation bivalent (magnésium Mg^{2+}) ou avec un cation tétravalent (zirconium Zr^{4+}) entraînera la formation de lacunes d'oxygène dans le premier cas et celle de lacunes d'aluminium dans le second. Ces lacunes favoriseront les mécanismes de diffusion par la suite. Cependant, il a été démontré que des cations de même valence (Mn^{2+} et Sr^{2+} par exemple) avaient des effets opposés sur l'amélioration de la densification. La valence et la taille des cations dopants ne peuvent donc pas expliquer à eux seuls les modifications constatées sur la densification des échantillons d'alumine dopée.

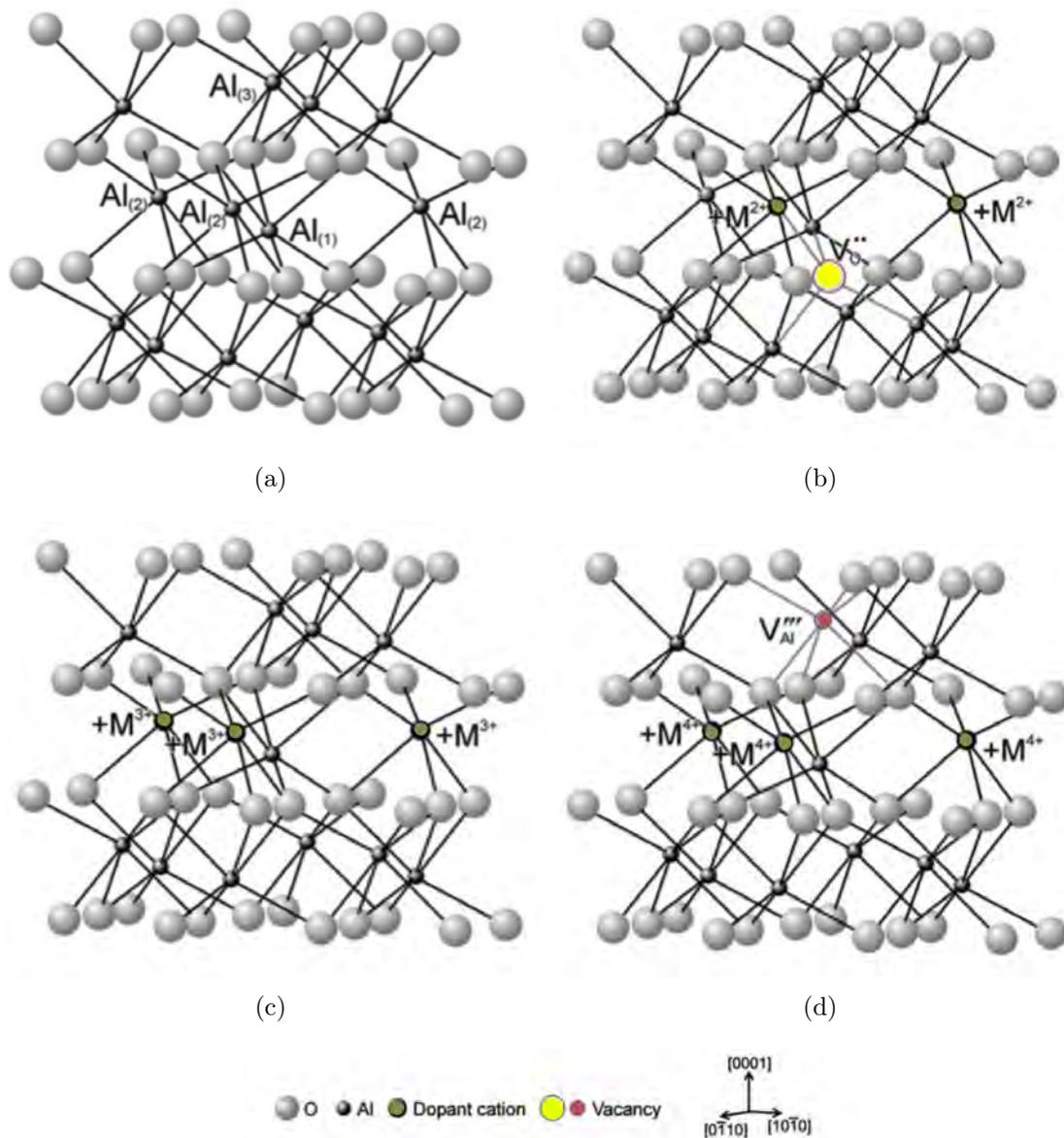


Figure 1.20: Structure atomique d'alumine (a) pure (b) dopée M^{2+} (c) dopée M^{3+} (d) dopée M^{4+} [YOS 05]

En réalité, selon l'équipe de Yoshida, l'introduction de dopants modifie le caractère ionique des liaisons entre les atomes. Les densités de charge autour des atomes du réseau (principalement de l'oxygène) sont modifiées, entraînant une modification des interactions de Coulomb (FIG.1.21). Si cette force attractive est renforcée, la diffusion sera plus difficile (FIG.1.22).

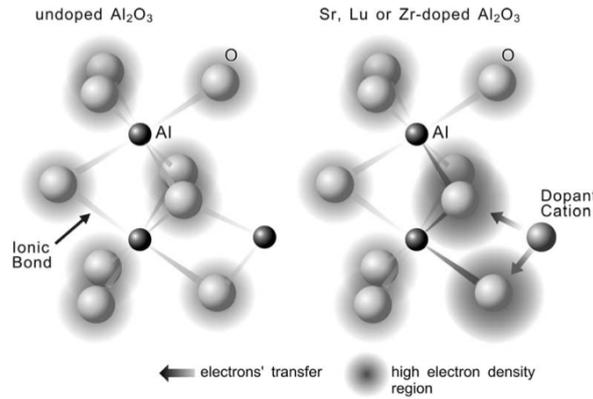


Figure 1.21: Illustration schématique du transfert de charges dans une alumine dopée Sr²⁺, Lu³⁺ ou Zr⁴⁺ [YOS 05]

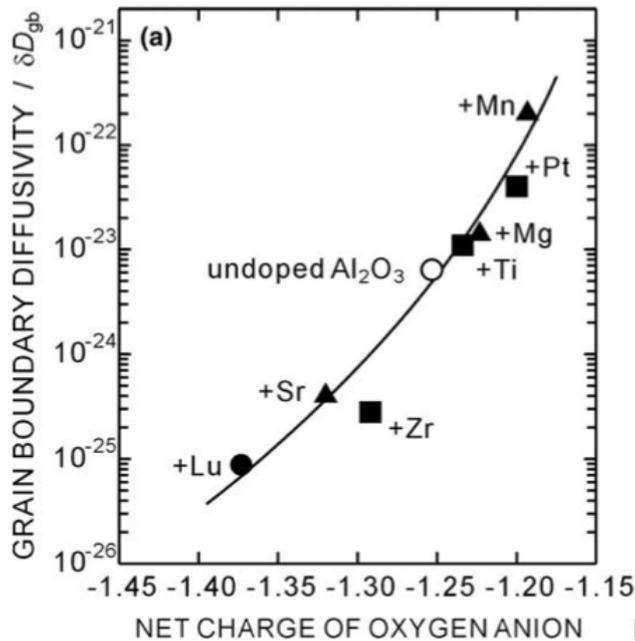


Figure 1.22: Modification de la diffusion aux joints de grains due à une modification de la densité de charge autour des atomes d'oxygène [YOS 05]

Selon Buban ([BUB 06]), c'est le caractère covalent de la liaison qui va être renforcé par l'ajout d'yttrium en augmentant le nombre de coordination de certains sites. Par ailleurs, il a été récemment démontré qu'un dopage à l'yttrium permettait de diminuer l'énergie des interfaces, les rendant plus stables ([BUB 06], [GAL 08]). Le mécanisme exact de la modification du comportement en fluage est donc encore discuté dans la littérature. Néanmoins, les auteurs s'accordent sur une modification des énergies de liaisons entre les atomes. Aussi, la diffusion aux joints de grains sera bloquée par l'ajout de certains dopants. La densification se fera donc par des mécanismes de diffusion en volume par exemple, nécessitant des énergies d'activation plus élevées et donc des températures de frittage plus importantes ([CHO 99], [FAN 05]).

Si le dopage joue un rôle lors de la densification des échantillons, il a également des conséquences sur la taille de grains de ceux-ci. Certaines impuretés comme le calcium Ca ou le silicium Si sont connues pour entraîner un grossissement anormal des grains d'alumine après frittage ([JUN 03]). Ce phénomène est expliqué par la formation de films liquides qui provoquent une migration très rapide des joints de grains ([LOU 03]). Dans la plupart des cas, le dopage a plutôt tendance à diminuer la taille de grains après frittage, dès lors que l'alumine de départ est ultra-pure (absence de Si ou Ca) ([YOS 05], [VOY 02], [STU 10]). Si le dopant a ségrégué aux joints de grains, il va limiter les phénomènes de diffusion à travers les joints de grains, responsables de la migration de ceux-ci. Lorsqu'un joint de grain se déplace, les atomes ségrégués à son niveau vont avoir tendance à se déplacer en même temps que lui. Ce phénomène de diffusion va limiter la mobilité du joint de grain induisant une réduction de la taille de grains après frittage : c'est le phénomène de « solute drag » ou « traînage de solutés ». Il est d'autant plus important que la concentration C_∞ en dopant est importante. Le phénomène de traînage de solutés va néanmoins diminuer si la vitesse de mobilité du joint de grain (*Boundary velocity* V_b) augmente (c'est à dire avec la température par exemple) car le joint de grain va se déplacer plus vite que les cations dopants, annulant par là même leurs effets (FIG.1.23 où F_b^d représente la force d'opposition à la mobilité du joint de grain). La diminution de la mobilité des joints de grains par un cation dépend donc de la concentration de ce cation mais aussi de sa mobilité au sein du réseau d'alumine ([KAN 05]).

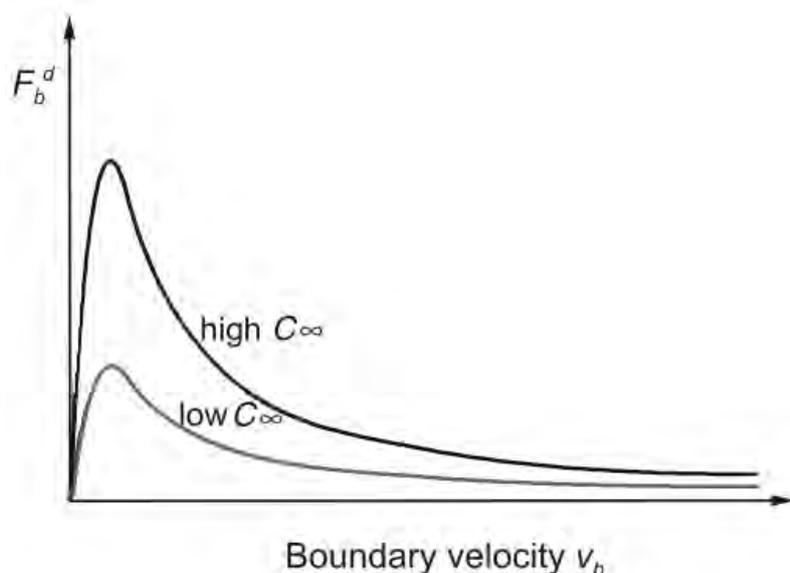


Figure 1.23: Influence de la concentration en dopant et de la vitesse de mobilité du joint de grain sur la force qui s'oppose à cette mobilité [KAN 05]

Les particules de seconde phase présentes aux joints de grains permettent également une diminution de la taille de grains après frittage, par un effet de « pinning », ou ancrage du joint de grain. D'un point de vue thermodynamique, les phénomènes de densification et grossissement de grains résultent d'une diminution des énergies d'interfaces (joints de grains, surface des pores). Or, la présence d'une particule de seconde phase sur un joint de grain ou une porosité va, à elle seule, entraîner une diminution de cette énergie, diminuant ainsi la force motrice du frittage. Les particules présentes aux joints de grains vont donc limiter la mobilité de ceux-ci : c'est l'effet Zener (FIG.1.24).

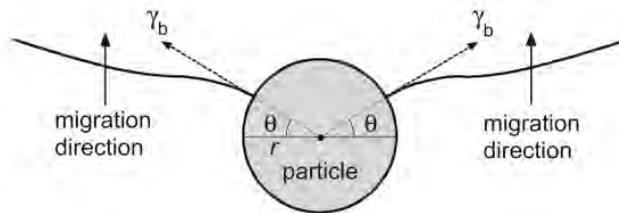


Figure 1.24: Illustration de l'effet Zener [KAN 05]

Afin de réaliser une alumine transparente, on choisira donc des dopants pouvant favoriser la densification des échantillons mais également réduire la taille de grains après frittage. Trois dopants ont été retenus pour notre étude : le magnésium Mg, le lanthane La et le zirconium Zr. Leurs effets sur le frittage et la microstructure de l'alumine α seront détaillés dans la SEC.1.3.2, justifiant ainsi le choix de ces dopants.

1.3.1.3 Outils d'investigation

Nous l'avons vu, une quantité infime de dopant (en dessous de la limite de formation d'une seconde phase) suffit à engendrer des modifications sur le comportement au frittage et la microstructure des échantillons d'alumine. Une si faible quantité ne peut être détectée par des techniques classiques de diffraction des rayons X. De même, les possibles cristallisations de seconde phase lors du frittage ne pourront pas être mises en évidence par des techniques d'analyse thermogravimétrique ou différentielle. Seules des techniques poussées de microscopie permettent de telles observations. Principalement, des observations TEM Haute Résolution (HRTEM) couplées à des techniques d'analyses dispersives en énergie EDX ([YOS 01]), de spectroscopie de perte d'énergie des électrons secondaires EELS ([BRU 99]), de spectrométrie d'absorption des rayons X EXAFS ([WAN 00]) ou encore de spectrométrie de masse à ionisation secondaire SIMS ([THO 97]) sont généralement utilisées. Ces techniques peuvent permettre de localiser les dopants (SIMS, EDX) ou encore de déterminer leur environnement atomique (EELS, EXAFS).

Avec l'amélioration de la résolution des appareils, on peut arriver aujourd'hui à détecter les dopants au sein de colonnes atomiques (HRTEM couplé avec une technique de collection des électrons à grands angles HAADF). Ainsi, Buban ([BUB 06]), en couplant ses expériences avec des simulations de potentiel atomique a mis en évidence la présence de sites privilégiés dans le réseau d'alumine pour recevoir un atome d'yttrium (FIG.1.25). Enfin, Galmarini a mis au point une méthode de simulation atomique basée sur la minimisation des énergies d'interfaces qui, en complément des études microscopiques, permet de prévoir la localisation d'un dopant au sein d'un grain d'alumine ([GAL 08], [GAL 11]).

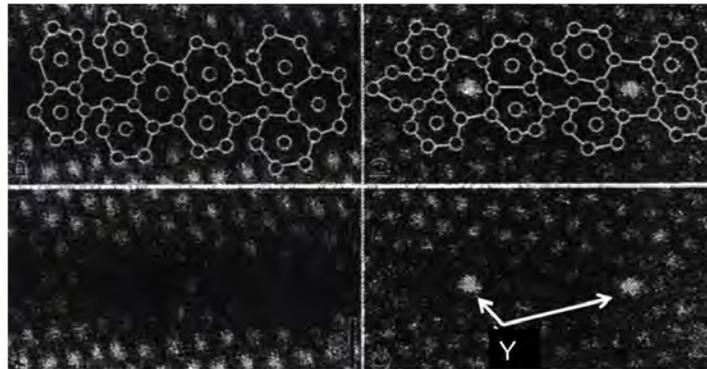


Figure 1.25: Observations HAADF d'un joint de grain d'alumine pure (à gauche) dopée Y (à droite) [BUB 06]

1.3.2 Quelques exemples de dopants, leurs effets sur l'alumine α

1.3.2.1 Dopant avec un degré d'oxydation 2 : Cas du magnésium Mg

Le magnésium Mg est un métal alcalino-terreux de numéro atomique 12. Sa masse atomique de $24,3 \text{ g.mol}^{-1}$ est équivalente à celle de l'aluminium Al (27 g.mol^{-1}). Son cation Mg^{2+} est bivalent. Aussi, un dopage Mg va entraîner la formation de lacunes d'oxygène au sein du réseau d'alumine afin de maintenir la neutralité des charges. Son rayon ionique d'environ $0,72 \text{ \AA}$ en coordination VI est supérieur à celui de l'aluminium ($\approx 0,53 \text{ \AA}$ en coordination VI [SHA 76]). C'est pourquoi il aura tendance à ségréger aux joints de grains. Sa limite de solubilité à l'intérieur des grains (*bulk solubility*) est néanmoins plus importante que celles des terres rares citées ci-dessus. D'après les simulations de Galmarini ([GAL 11]), elle serait de 300 cat ppm. Le diagramme de phase $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (FIG.1.26) indique la formation d'une phase de spinelle MgAl_2O_4 dès lors que MgO est présent.

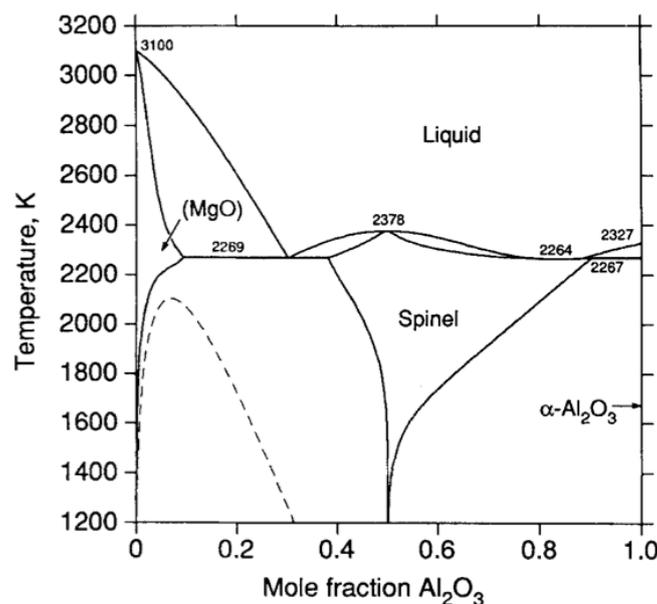


Figure 1.26: Diagramme de phase du système $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [BEN 92]

$MgAl_2O_4$ possède un indice de réfraction de 1,72 peu différent de celui de l'alumine (1,76 en moyenne), ce qui pourrait limiter les effets de diffusion de la lumière si elle venait à se former. On préférera néanmoins rester sous la limite de formation d'une seconde phase aux joints de grains. Cette limite a été calculée pour différentes tailles de grains à une température de 1600°C par Galmarini (FIG.1.27, x_n représente le rapport cationique Mg^{2+}/Al^{3+}). Pour des tailles de grains supérieures à environ 5 μm , l'apparition de particules de seconde phase semble inévitable dès lors que le taux de dopant est équivalent à 300 cat ppm. En dessous de la limite de formation d'une seconde phase, Galmarini nous indique que Mg se trouve dans une configuration intermédiaire entre celle du spinelle et celle de son oxyde MgO. En effet, l'environnement des liaisons Mg - O serait proche de celui de l'oxyde alors que l'environnement des liaisons Mg - Mg serait proche de celui du spinelle.

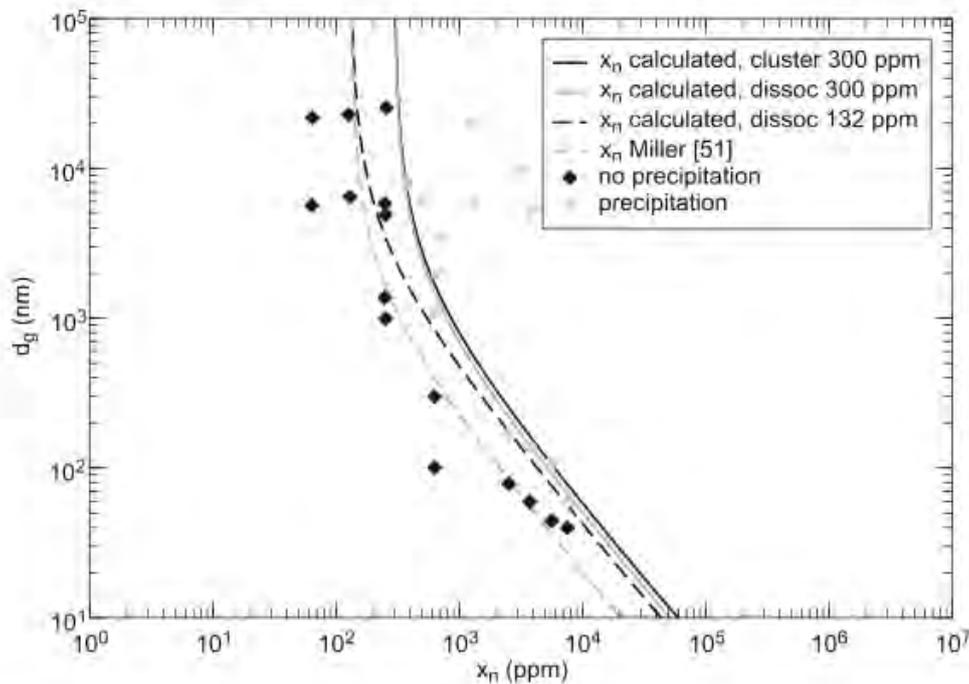


Figure 1.27: Calcul de la limite de formation d'une seconde phase dans l'alumine dopée Mg en fonction du taux de dopant et de la taille de grains à 1600°C [GAL 11]

La présence de lacunes d'oxygène lors d'un dopage Mg va augmenter la proportion d'atomes mobiles pouvant participer aux phénomènes de diffusion. De plus, Yoshida ([YOS 01]) a montré qu'un dopage Mg entraînait une diminution des interactions de Coulomb entre les liaisons cation-oxygène. Ces deux phénomènes vont favoriser la diffusion aux joints de grains et ainsi la densification des échantillons d'alumine. En outre, Mg est connu pour éviter le grossissement anormal des grains d'alumine ([STU 10]). Ceci pourrait être dû à sa ségrégation préférentielle sur les joints de grains de plus forte énergie. En effet, la stabilisation des joints de grains par diminution de leur énergie permet d'éviter un grossissement de grains ([GAL 11]). Une autre explication pourrait être le phénomène de trainage de solutés détaillé dans la SEC.1.3.1.2.

En ce qui concerne les propriétés optiques, certains auteurs ont déjà montré l'effet bénéfique d'un dopage Mg. Stuer ([STU 10]) et Kim ([KIM 10a]), par exemple, ont obtenu des $RIT_{S_{640nm}}$ de 49% et 43% respectivement (ép. = 0,88 mm) par frittage SPS. Tous deux ont noté une diminution de la taille de grains des échantillons dopés par rapport aux échantillons purs. Cependant, il faudra prendre soin de garder une concentration en Mg faible, d'une part pour éviter la formation de spinelle et d'autre part pour minimiser la concentration en lacunes d'oxygène. Ces lacunes pourraient devenir des centres de diffusion de la lumière entraînant une coloration des échantillons après frittage. Néanmoins, sous réserve de contrôler la concentration en dopant, le dopage Mg a montré son intérêt pour l'obtention d'alumines transparentes puisqu'il favorise la densification de l'alumine tout en limitant le grossissement de grains.

1.3.2.2 Dopant avec un degré d'oxydation 3 : Cas du lanthane La

Le lanthane La appartient à la famille des terres rares et possède le numéro atomique 57. Sa masse atomique de $138,9 \text{ g.mol}^{-1}$ est environ cinq fois supérieure à celle de l'aluminium Al (27 g.mol^{-1}). Son cation La^{3+} est trivalent et un dopage La ne va donc pas induire de modification de la neutralité de l'alumine. En revanche, son rayon ionique de $\approx 1,03 \text{ \AA}$ en coordination VI ([SHA 76]) est environ deux fois supérieur à celui de Al^{3+} en coordination similaire. Il en résulterait une solubilité à l'intérieur des grains très faibles ($\approx 80 \text{ cat ppm}$ [THO 97]). Selon les simulations de Galmarini [GAL 11], cette solubilité serait nulle. Aussi, le lanthane va avoir fortement tendance à ségréger aux joints de grains d'alumine. Le diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (FIG.1.28) indique qu'une phase β -alumine $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ ou une phase perovskite LaAlO_3 pourraient se former lors d'un dopage La.

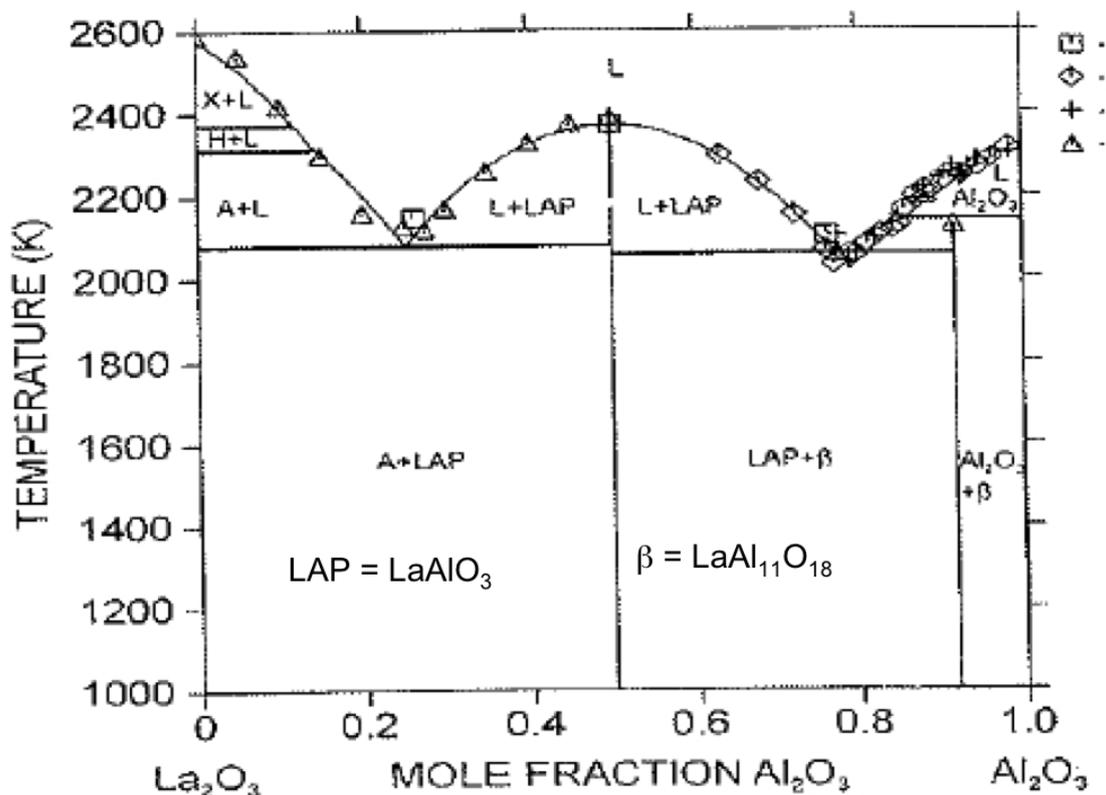


Figure 1.28: Diagramme de phase du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [FAB 06]

La phase β -alumine possède un indice de réfraction de 1,78 ([YAM 09]), très proche de celui de l'alumine (1,76 en moyenne) contrairement à la phase LaAlO_3 (2,09 ([LIU 95])). Aussi, il est possible d'obtenir des échantillons translucides ($\text{RIT}_{600\text{nm}} = 15\%$ pour une épaisseur de 0,88 mm) en dopant l'alumine avec 1% volumique de $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ ([YAM 09]). L'intérêt dans ce travail était l'augmentation des propriétés mécaniques par rapport à l'alumine pure. Dans notre étude, on envisage néanmoins de rester sous la limite de formation d'une seconde phase aux joints de grains puisque la transparence constitue le paramètre à améliorer. Cette limite a été calculée pour différentes tailles de grains à une température de 1600°C par Galmarini (FIG.1.29, x_n représente le rapport cationique $\text{La}^{3+}/\text{Al}^{3+}$). Le taux de dopant limite avant la formation d'une seconde phase diminue lorsque la taille de grain augmente (diminution de la surface spécifique). En dessous de ce taux de dopant limite, Galmarini et Bruley ([BRU 99]) nous indiquent que La se trouve ségrégué aux joints de grains dans une configuration intermédiaire entre celles des oxydes La_2O_3 , LaAlO_3 et $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$. Il pourrait d'ailleurs se substituer aux ions Al^{3+} sur une couche atomique complète aux joints de grains de faible énergie, dès lors que sa concentration est assez importante.

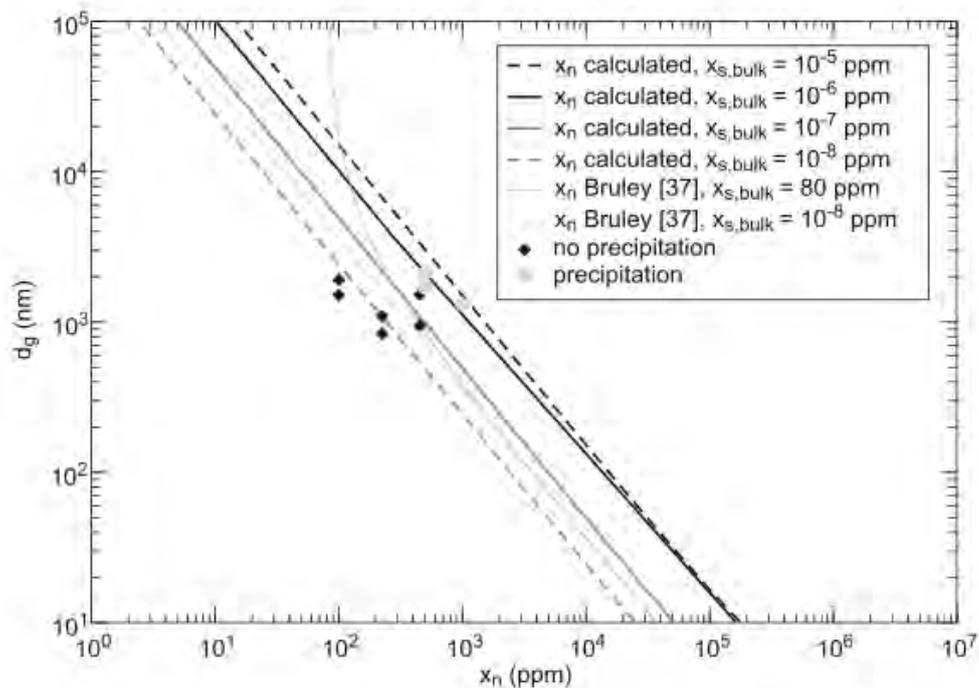


Figure 1.29: Calcul de la limite de formation d'une seconde phase dans l'alumine dopée La en fonction du taux de dopant et de la taille de grains à 1600°C [GAL 11]

Par ailleurs, le dopage La est connu pour altérer les mécanismes de diffusion aux joints de grains, responsables de la densification de l'alumine. Il en résulte une densification à plus haute température car les mécanismes mis en jeu nécessitent alors une énergie d'activation plus importante ([CHO 97], [FAN 97]). Cependant, il permet également de retarder le grossissement de grains, et ce de manière plus efficace que le retard de densification. Autrement dit, pour une densité donnée, la taille de grains d'échantillons dopés La sera plus fine que celle d'échantillons non dopés (FIG.1.30).

Enfin, l'équipe de Cho ([CHO 02]) a montré par EBSD (Electron Back-Scatter Diffraction) qu'un dopage La (500 cat ppm) n'entraînait pas de texturation particulière des échantillons d'alumine.

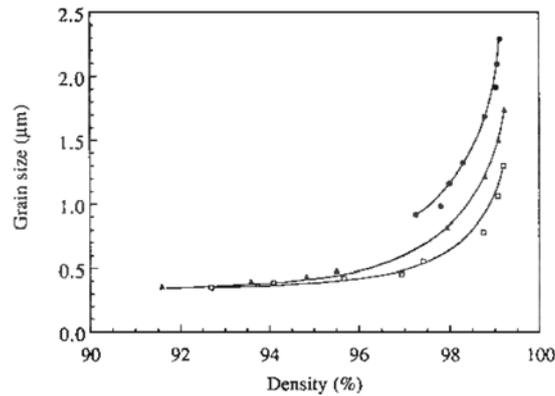


Figure 1.30: Trajectoire de frittage d'alumines non dopées (cercle plein), dopées 1000 cat ppm Y (triangle plein), dopées 500 cat ppm La (carré vide) frittées à 1350°C sous air [FAN 97]

Nous rappelons qu'une texturation pourrait modifier les comportements optiques des échantillons (SEC.1.1.1.3). Aussi, le lanthane semble un bon candidat pour obtenir des alumines polycristallines transparentes grâce à son rôle d'inhibiteur de croissance de grains. De plus, sa valence égale à celle de l'atome d'aluminium n'engendre pas de créations de défauts qui pourraient devenir des centres d'absorption de la lumière. On prendra néanmoins soin de limiter sa concentration afin de ne pas former de particules de seconde phase qui ne permettraient pas d'obtenir les propriétés optiques attendues. Ce type de dopage a déjà été réalisé sur des alumines polycristallines transparentes frittées par SPS. Stuer ([STU 10]) a obtenu une RIT_{640nm} de 50% pour une épaisseur de 0,88 mm. La taille de grains de ses échantillons était environ 6 fois inférieure à celle d'un échantillon d'alumine pure frittée dans les mêmes conditions.

1.3.2.3 Dopant avec un degré d'oxydation 4 : Cas du zirconium Zr

Le zirconium Zr est un métal de transition de numéro atomique 40. Sa masse atomique de $91,2 \text{ g.mol}^{-1}$ est environ trois fois supérieure à celle de l'aluminium Al (27 g.mol^{-1}). Son cation Zr^{4+} est tétravalent et un dopage au zirconium pourrait donc favoriser la présence de lacunes d'aluminium dans le réseau d'alumine. Son rayon atomique de $\approx 0,72 \text{ \AA}$ en coordination VI ([SHA 76]), équivalent à celui du magnésium, est supérieur à celui de l'aluminium. Pourtant, les effets de Mg et Zr sur la densification de l'alumine sont opposés, Mg favorisant la diffusion aux joints de grains, contrairement à Zr ([YOS 05]). Le zirconium est connu pour être quasiment insoluble à l'intérieur des grains d'alumine α ([DJU 97]). Wang ([WAN 00]) a démontré, en utilisant une technique de spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS) que pour un dopage de 100 cat ppm de Zr, l'environnement des cations Zr^{4+} aux joints de grains ne correspondait pas à celui qu'ils auraient sous sa forme oxyde. En effet, le nombre de coordination $N_C = 5$ reporté par Wang pour les cations Zr^{4+} était inférieur à celui qu'ils possèdent dans une zircone monoclinique ($N_C = 7$), stable à température ambiante. La distance interatomique Zr - O était néanmoins très proche de celle de la phase monoclinique. Les cations vont donc ségréger aux joints de grains pour des quantités de Zr très faibles, puis former une phase de zircone (oxyde de zirconium) aux joints de grains ou sur les pores dès lors que la concentration sera assez importante (FIG.1.31). La formation de zircone a par ailleurs été reportée dans la littérature pour un dopage à 500 cat ppm ([FER 01]). Aussi, le retard de densification observé sur des échantillons dopés Zr pourrait provenir d'un effet de blocage des chemins de diffusion aux joints de grains par les cations ségrévés, puis par les particules de seconde phase.

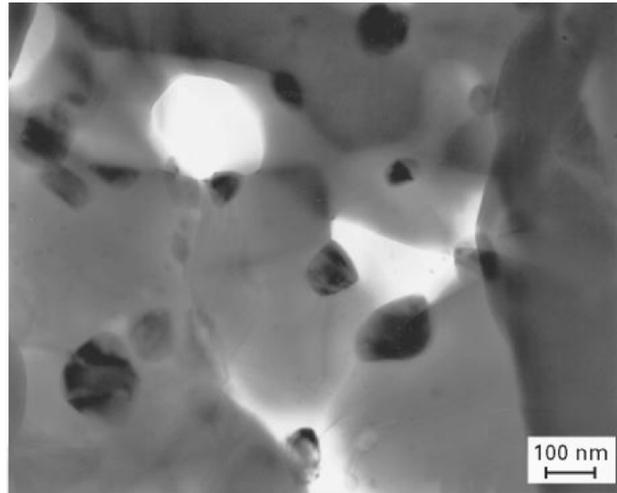


Figure 1.31: Particules de zircone tétragonale (en noir) aux joints de grains d'alumine α lors d'un dopage avec 1% molaire de zircone [DJU 97]

L'indice de réfraction de la zircone est autour de 2,19 ([KLI 11]). Il est très différent de celui de l'alumine et un phénomène de diffusion de la lumière par les particules de zircone est à prévoir lors d'un dopage Zr. Néanmoins, Krell ([KRE 03b]) a démontré qu'un ajout de 2000 ppm massique de zircone permettait d'obtenir une taille de grain plus faible après densification par HIP et ainsi d'augmenter la RIT d'échantillon d'alumines. Il a pu obtenir une RIT de 64% dans le visible (ép. = 0,8 mm) avec une taille de grains de 500 nm (sans ajout de zircone on avait une RIT de 51% avec une taille de grains de 620 nm). Les tailles de particules de zircone observées étaient de 30 - 100 nm. On rappelle que selon le modèle de diffusion par une seconde phase (EQ.1.10), des particules fines, et distribuées homogènement dans la matrice n'ont que très peu d'effet sur les propriétés optiques des échantillons. A notre connaissance, aucune alumine transparente n'a été réalisée avec un dopage pour lequel le zirconium serait ségrégué sous forme de cations Zr^{4+} aux joints de grains. Néanmoins, Cho ([CHO 02]) a montré une diminution de la taille de grains après pressage à chaud d'une alumine dopée avec 100 cat ppm de zirconium ségrégué aux joints de grains par rapport à un échantillon pur fritté dans les mêmes conditions. C'est pourquoi un dopage Zr est envisagé dans notre étude. De plus, comme dans le cas d'un dopage La, Cho ([CHO 02]) a montré par EBSD qu'un dopage Zr (100 cat ppm) n'entraînait pas de texturation particulière des échantillons d'alumine.

1.3.2.4 Quelques exemples de codopage

Nous l'avons vu, le dopage par un seul élément permet d'augmenter les propriétés optiques d'échantillons d'alumine. Cet effet peut être exacerbé en dopant avec plusieurs éléments adaptés. Par exemple, Stuer ([STU 10]) a montré que l'ajout de magnésium permettait encore d'augmenter la RIT_{640nm} d'échantillons déjà dopés à l'yttrium ou au lanthane grâce à une diminution de la taille de grains. L'effet est d'autant plus marqué lors d'un dopage avec les trois éléments (TAB.1.5). L'explication serait une augmentation des sites favorables à l'incorporation de Y ou La due aux lacunes d'oxygène créées par Mg. L'équipe de Bernard-Granger ([BER 08b]) a, quant à elle, démontré l'efficacité du couple de dopant Ca/Ti pour lequel la RIT_{640nm} d'échantillons d'alumine était augmentée d'environ 10% par rapport à un échantillon pur (frittage naturel suivi d'un HIP). L'ajout de dopant a permis à la fois une réduction de la taille de grains et de la porosité.

Dopant (Taux en cat ppm)	Mg (450)	Y (450)	Mg - Y (225 - 225)	Mg - Y - La (150 - 150 - 150)
RIT _{640nm} (%)	37	40	45	50
ϕ_G (μm)	1,09	1,11	0,95	0,88

Tableau 1.5: RIT_{640nm} (ép. = 0,8 mm) et taille de grains ϕ_G d'alumines α dopées frittées par SPS à 1400°C [STU 10]

Néanmoins, les cations utilisés devront être soigneusement choisis. En effet, Li ([LI 99]) a démontré que le « blocage » des chemins de diffusion aux joints de grains par deux cations était effectif si leurs rayons étaient différents, ce qui est le cas dans les études précédemment citées. Enfin, une autre stratégie serait d'utiliser un dopant en solution solide avec un dopant sous forme de particules d'oxyde. La diminution de la taille de grains due au phénomène d'ancrage et l'augmentation consécutive de RIT a été démontrée par Krell ([KRE 03b]) avec un dopage Mg/Zr. Cependant, il faudra prendre bien soin de répartir homogènement dans la matrice des particules de seconde phase de très petite taille.

1.4 Le frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS)

Obtenir un échantillon d'alumine α possédant de bonnes propriétés optiques et mécaniques nécessite un contrôle minutieux de sa microstructure. Il doit posséder après densification une taille de grains la plus faible possible avec un taux de porosité inférieur à 0,05% et une distribution étroite en taille de pore, centrée sur des porosités de taille nanométrique. Le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) permet d'obtenir des échantillons très denses à grains fins, à des températures plus faibles et des temps de cycle plus courts qu'avec des techniques de frittage plus conventionnelles (frittage sous air, Hot Pressing (HP)). C'est pourquoi cette technique a été retenue pour densifier nos échantillons.

1.4.1 Généralités

Des raisons économiques nous poussent aujourd'hui à utiliser des techniques de frittage permettant l'obtention de matériaux très denses à des températures plus faibles ou des temps de frittage plus courts qu'en frittage conventionnel. C'est pourquoi une technique de frittage assisté par un courant électrique, le frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS) a été développée. Le procédé est similaire à celui du pressage à chaud (Hot Pressing HP). Les poudres, ou crus préformés, sont placés dans une matrice (*Graphite die*) (FIG.1.32). Cette matrice est elle-même positionnée dans une enceinte portée sous vide ou contenant un gaz neutre (Ar, N₂, H₂). Une pression uniaxiale est appliquée à travers des pistons (*Upper punch* et *Lower punch*) pour favoriser la densification. Dans le cas du HP, la température est augmentée grâce à des résistances situées à l'intérieur de l'enceinte et le chauffage de l'échantillon s'effectue de manière indirecte par radiation et convection. Dans le cas du SPS, les pistons et la matrice, électriquement conducteurs, permettent le passage d'un courant électrique pulsé (*Pulsed DC*) qui traversera également l'échantillon si celui-ci est conducteur électrique. Le chauffage de l'échantillon s'effectue donc de manière directe par effet Joule. L'utilisation de ce courant pulsé permet également des vitesses de chauffe et de refroidissement très rapides (jusqu'à 600°C.min⁻¹ en chauffage et 400°C.min⁻¹ en refroidissement).

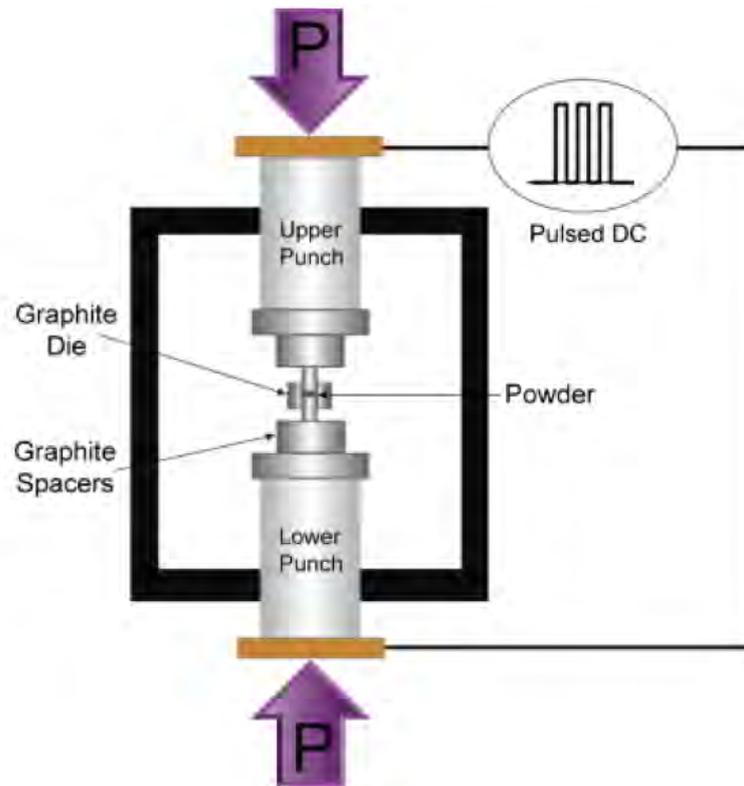


Figure 1.32: Schéma de principe d'un appareil de frittage flash [MUN 11]

L'appellation « Spark Plasma Sintering » (SPS) vient de l'hypothèse que le courant pulsé va induire momentanément la présence de décharges électriques, voire de plasma, entre les particules de poudres. Cette hypothèse est de plus en plus controversée de nos jours ([HUL 08]) et si la présence de telles décharges est envisageable dans certains cas particuliers ([AMA 12]), elle ne constitue pas le mécanisme principal responsable de la densification rapide lors d'un frittage flash. L'appellation SPS reste néanmoins la plus courante pour des raisons de visibilité, mais a tendance à être remplacée par d'autres dénominations comme « Pulsed Electric Current Sintering » (PECS), ou encore « Field Assisted Sintering Technique » (FAST). Si l'idée d'utiliser un courant électrique pour densifier des matériaux a émergé au début des années 1900 (le premier brevet a été déposé par Bloxam en 1906 sur du frittage résistif de Tungstène), il a fallu attendre le début des années 2000 pour que la recherche sur ce sujet prenne son essor (FIG.1.33). Initiée tout d'abord en Asie, en partie grâce à la société japonaise Sumitomo, première fabricante d'équipements SPS (depuis 1991), la recherche s'étend maintenant aux Etats-Unis et en Europe. D'autres équipementiers sont également venus concurrencer Sumitomo, à savoir principalement la société allemande FCT Systeme (depuis 2003) et la société américaine Thermal Technology (depuis 2008) ([GUI 11]). En 2007, 3 machines étaient disponibles sur le territoire français (l'une au laboratoire CIRIMAT de Toulouse, la seconde au laboratoire MATEIS de Lyon et la troisième à l'ICMPE de Thiais). Aujourd'hui, on compte plus de 15 équipements.

Le frittage flash peut être utilisé sur un grand nombre de matériaux (métaux, céramiques, composites, polymères) et pour de nombreuses applications (FIG.1.34). La recherche sur le frittage SPS de matériaux possédant de bonnes propriétés optiques ne représente qu'une petite partie des applications visées. Elle n'a d'ailleurs commencé qu'au milieu des années 2000 avec les travaux de Kim ([KIM 07]).

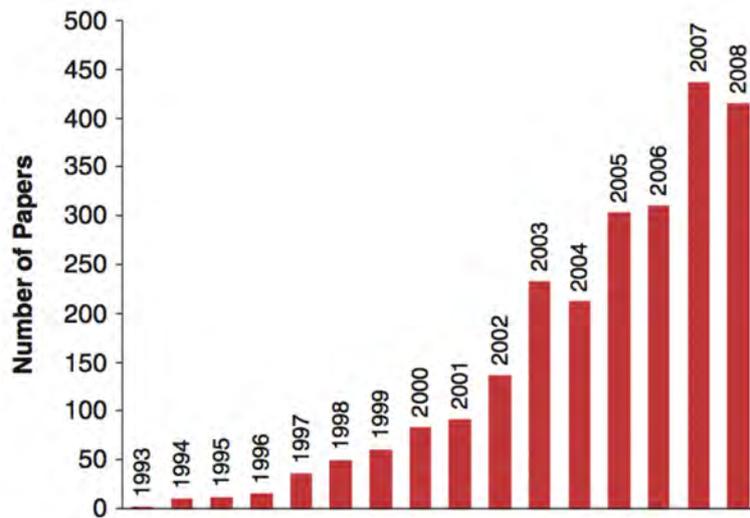


Figure 1.33: Evolution du nombre de publications scientifiques sur le frittage flash entre 1993 et 2008 [MUN 11]

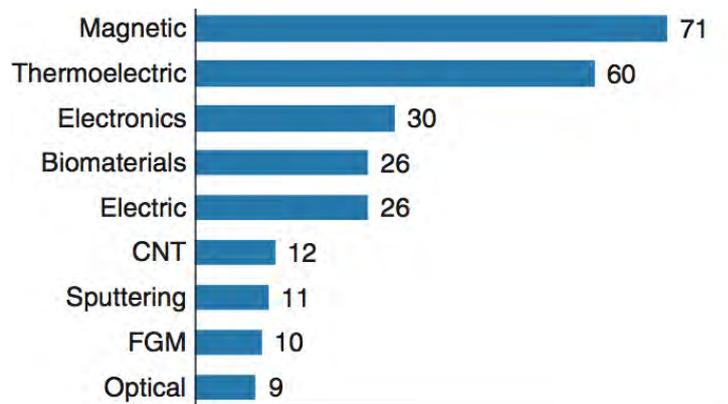


Figure 1.34: Nombre de brevets sur le frittage flash entre 1993 et 2008 en fonction des propriétés recherchées [MUN 11]

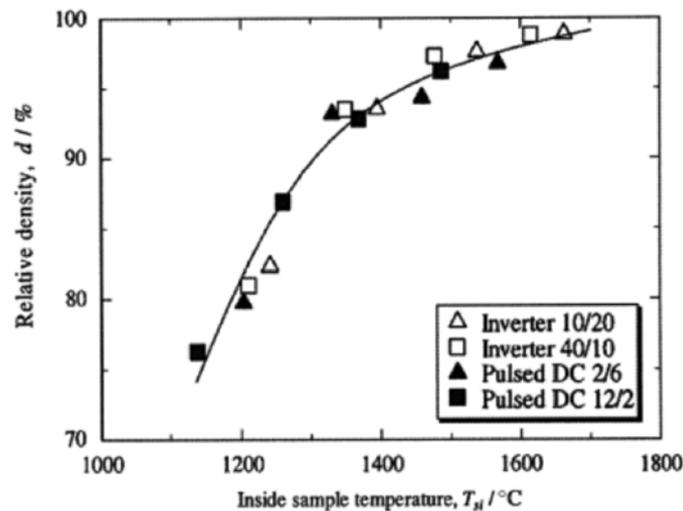
Aussi, si de nombreuses publications vantent les mérites d'un frittage flash pour des applications particulières, peu d'entre elles sont consacrées aux mécanismes régissant ce type de frittage. Les effets de la nature et la fréquence des pulses, de l'application d'un courant électrique, de la pression ou encore de la vitesse de chauffe ont été étudiés sur des matériaux modèles ([SHE 02], [ANS 05a], [CHE 05], [MUN 06], [MUN 11]). Ces effets pouvant être différents selon le type de matériau étudié (conducteur ou non), nous nous intéresserons ici uniquement au cas du frittage flash de l'alumine α .

1.4.2 Le frittage flash de l'alumine α

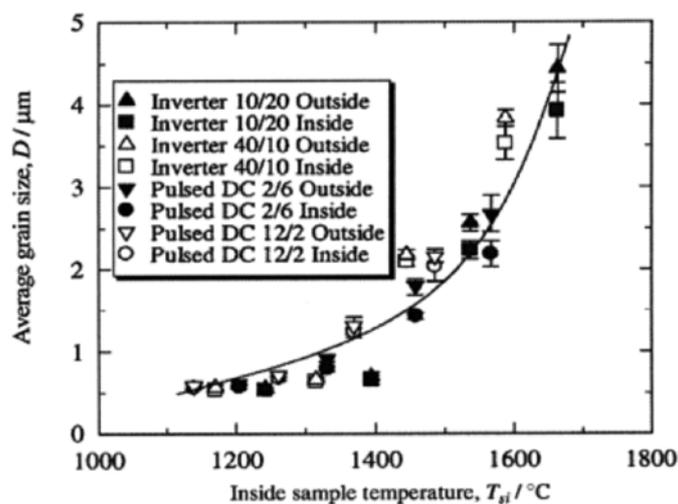
1.4.2.1 Effets des paramètres liés à l'appareillage SPS

Effet de la nature et de la fréquence des pulses

Les équipes de Dang ([DAN 09]), Shen ([SHE 02]) et Santanach ([SAN 11]) ont étudié l'influence de la nature et de la fréquence des pulses sur le frittage flash d'alumine α . Toutes ces études ont conclu que la séquence de pulses utilisée n'avait pas d'influence sur la densification et le grossissement de grains de l'alumine (FIG.1.35).



(a)



(b)

Figure 1.35: Influence de la séquence de pulses utilisée sur (a) la densité et (b) la taille de grains d'une alumine α frittée par SPS à différentes températures [DAN 09]

Effet du courant

Nous l'avons dit, le courant permet un chauffage direct de la matrice par effet Joule. Dans le cas d'un échantillon conducteur, il peut également traverser l'échantillon et favoriser ainsi les diffusions de matière par électromigration, génération de lacunes et augmentation de leur mobilité ([MUN 11]). En revanche, dans un échantillon isolant comme l'alumine, la densité de courant peut être négligeable à l'intérieur de l'échantillon (FIG.1.36). Aussi, aucun phénomène de transport de matière directement lié au passage d'un courant électrique n'est attendu.

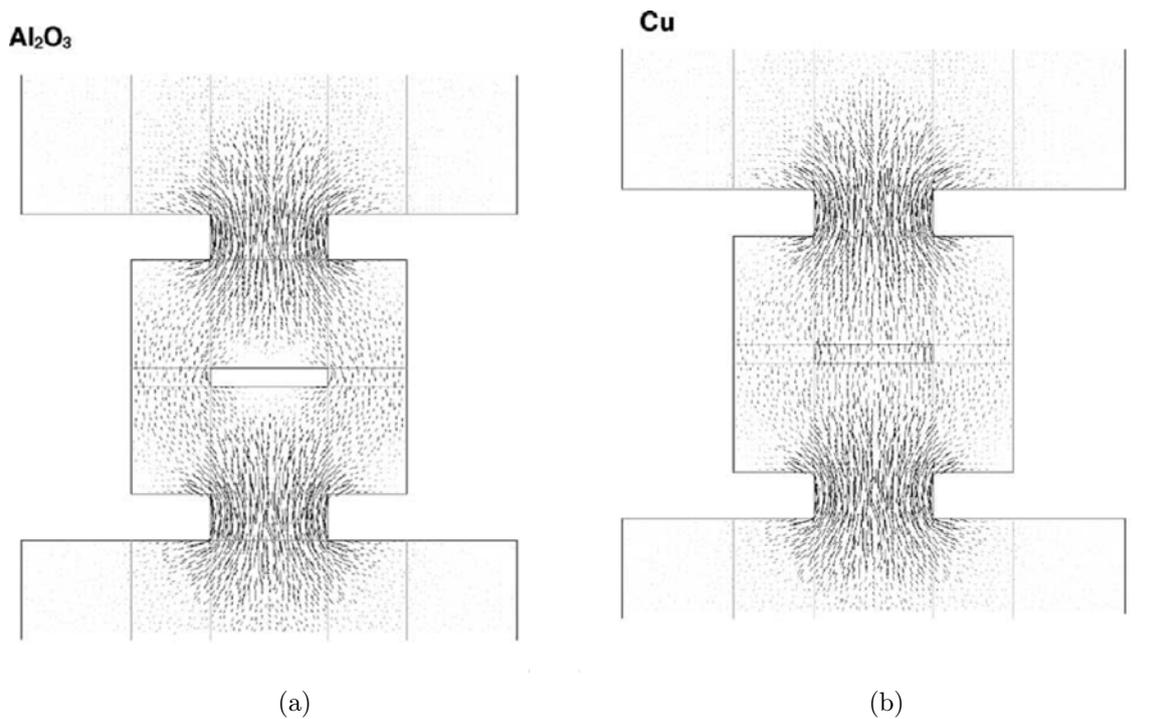


Figure 1.36: Distribution de courant lors du frittage SPS d'un échantillon (a) isolant d'alumine (b) conducteur de cuivre [ANS 05b]

Selon Chaim ([CHA 07a]), l'application d'un courant électrique lors du frittage de matériaux isolants entraîne une accumulation de charges en surface des particules, d'autant plus importante que la particule est fine. Les tensions appliquées lors du frittage SPS (jusqu'à 10V) pourraient permettre un phénomène de claquage au niveau des particules les plus fines, entraînant une densification à plus basse température. Les décharges électriques ainsi créées pourraient ioniser les particules de gaz, et ainsi augmenter la température en surface des particules. La fusion locale qui en résulterait permettrait de favoriser la densification en présence d'une phase liquide. Cette hypothèse n'est pas satisfaisante selon Langer ([LAN 09]) puisque la tension appliquée est divisée entre toutes les particules de poudres. De plus, la présence d'une phase liquide n'a pas été mise en évidence lors du frittage SPS d'alumine α ([AMA 11]).

Effet de la température

Aman ([AMA 10b]) a montré, par un plan d'expérience, que le principal paramètre contrôlant la densité finale et la taille de grains d'échantillons d'alumines α frittés par SPS était la température (FIG.1.37). Dans son étude, la pression était maintenue constante à 80 MPa. Néanmoins, quelle que soit la vitesse de montée en température, on observe toujours une augmentation de la densité finale des échantillons avec la température. De même, la taille de grains commence à augmenter significativement lorsque la température atteint une certaine valeur (FIG.1.38). Selon Aman, cette valeur correspond à la température pour laquelle la vitesse de densification est maximale.

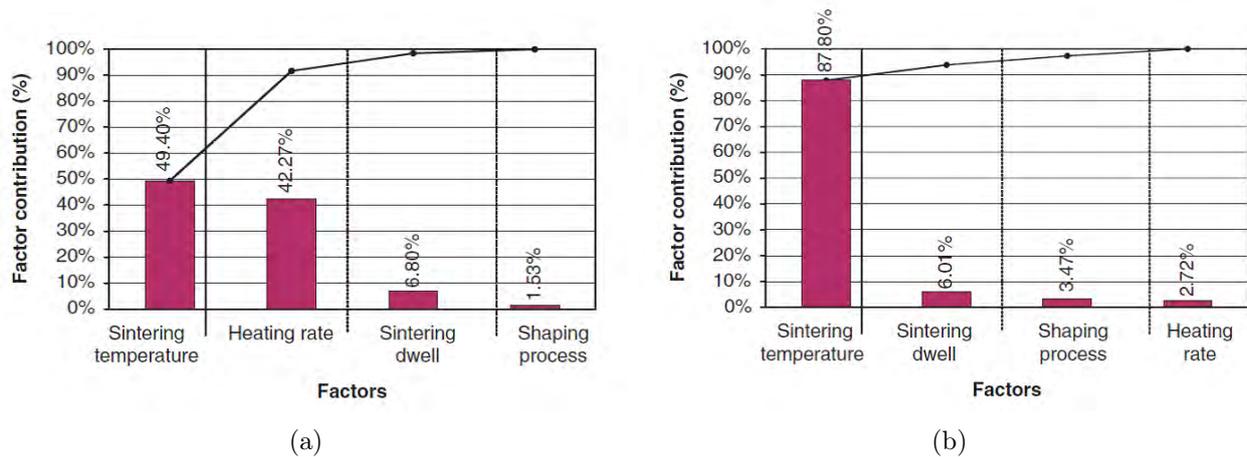


Figure 1.37: Influence de différents paramètres sur (a) la densité finale (b) la taille de grains d'échantillons d'alumine α frittés par SPS [AMA 10b]

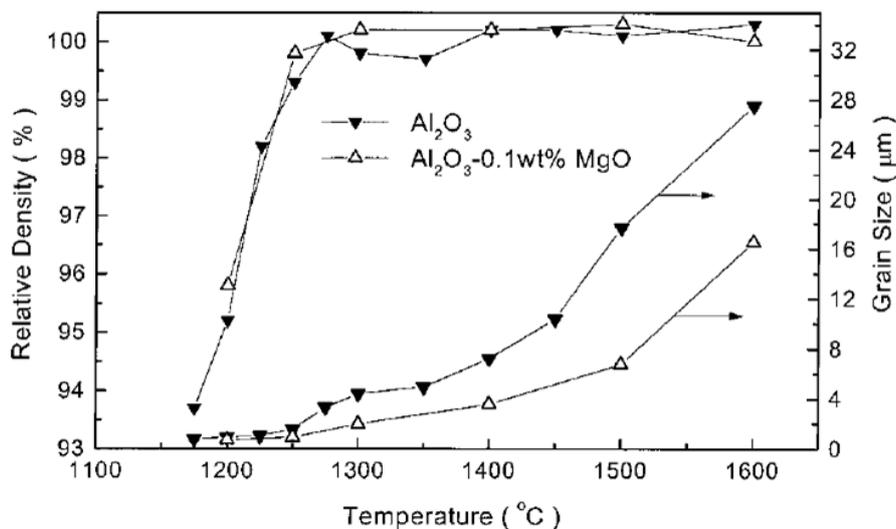


Figure 1.38: Densité relative et taille de grains d'échantillons d'alumines frittés par SPS à différentes températures [SHE 02]

Outre son effet sur la densification et la taille de grains, la température joue aussi un rôle sur l'homogénéité microstructurale de l'échantillon. En effet, grâce à des méthodes de simulation, certains auteurs ([ANS 05b], [MUN 10]) ont montré l'existence de gradients de température à l'intérieur d'échantillons d'alumines lors du frittage SPS de ceux-ci (FIG.1.39). Ces gradients peuvent donc entraîner une hétérogénéité de densité et de taille de grains au sein de l'échantillon.

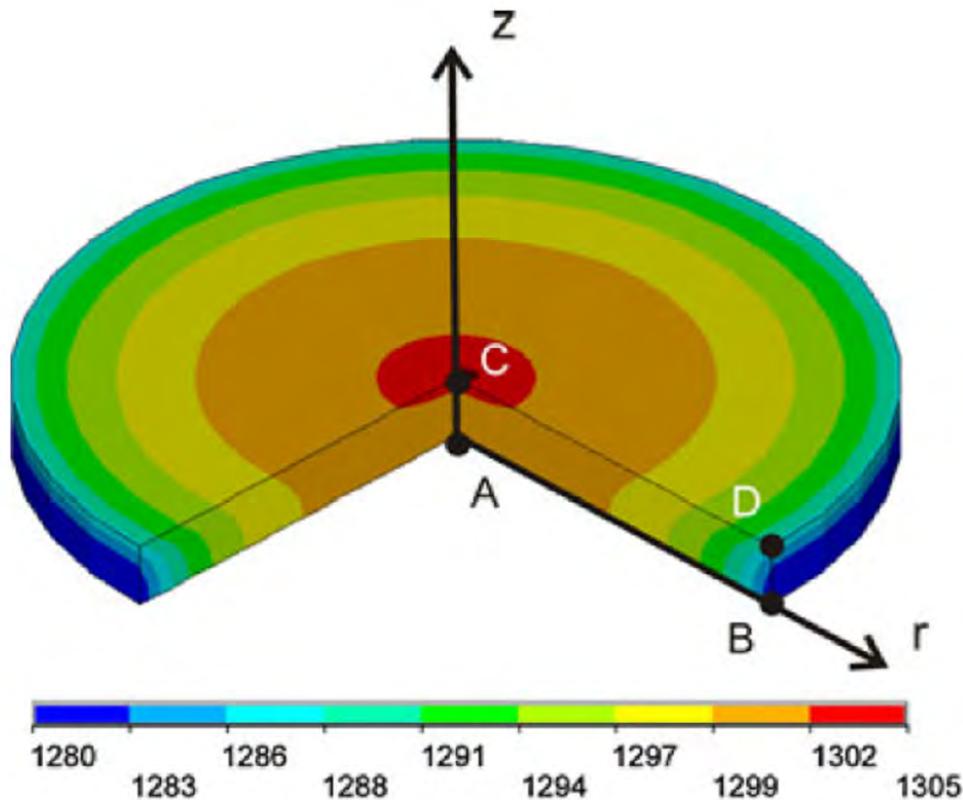


Figure 1.39: Illustration des gradients de température au sein d'un échantillon d'alumine fritté par SPS à 1300°C [MUN 10]

Selon les études d'Anselmi-Tamburini ([ANS 05b]) et Munoz ([MUN 10]), les gradients sont plus importants radialement que dans la direction de pressage. De plus, la température serait supérieure au centre de l'échantillon. Selon Vanmeensel ([VAN 05]), les gradients de température seraient plus importants dans le cas d'un échantillon conducteur ce qui contredit les deux études précédemment citées. Néanmoins, l'étude de Vanmeensel a été réalisée avec un « design » de matrice différent, ce qui peut modifier les distributions de courant et de température. De même, toutes ces simulations ont été réalisées avec des vitesses de chauffe rapides ($200^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Il est donc possible que de tels gradients ne soient pas visibles lorsque la vitesse de chauffe est plus lente et permet une homogénéisation de la température au sein du matériau.

Effet de la vitesse de chauffe

Toujours selon l'étude d'Aman ([AMA 10b]), le deuxième paramètre influençant de manière significative la densité finale d'échantillons d'alumine α frittés par SPS est la vitesse de chauffe (FIG.1.37 (a)). De nombreuses études ([SHE 02], [KIM 09b], [GUI 10], [AMA 11]) ont montré qu'une augmentation de la vitesse de chauffe entraînait une diminution de la densité finale du matériau, et ce quelle que soit la température de frittage choisie (FIG.1.40 (a)).

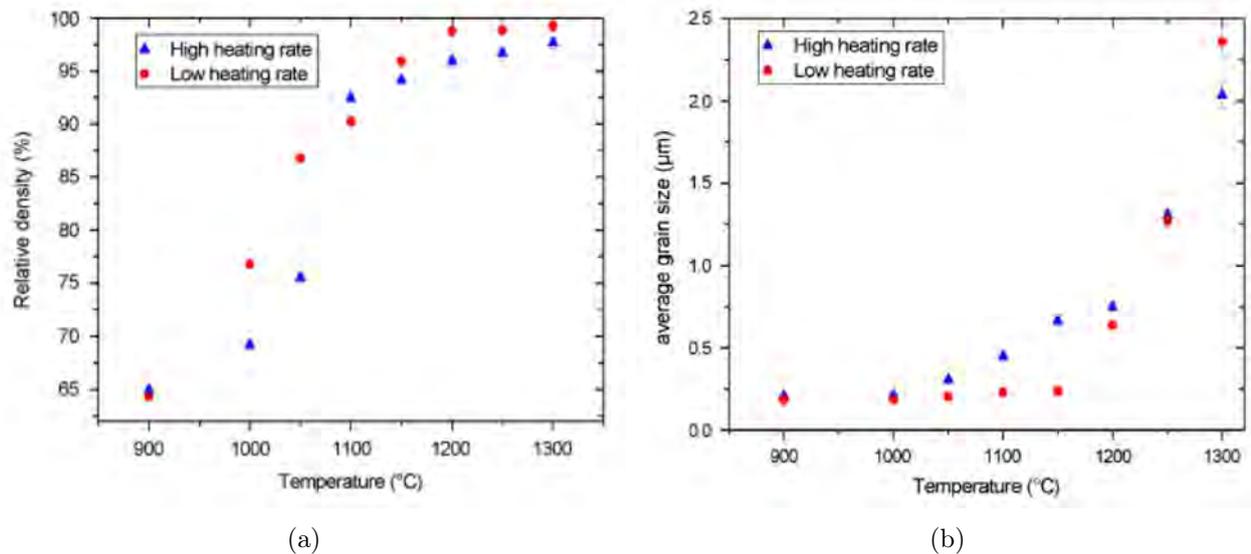


Figure 1.40: Evolution de (a) la densité finale (b) la taille de grains d'échantillons d'alumine α frittés par SPS à des vitesses de chauffe de $8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Low heating rate) et $600^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (High heating rate) [AMA 11]

Concernant la taille de grains, Aman ([AMA 11]) a montré l'existence de deux régimes. Pour des températures inférieures à 1200°C , le grossissement de grain est négligeable pour les échantillons frittés par SPS avec une vitesse de chauffe lente ($8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) par rapport aux échantillons frittés avec une vitesse de chauffe rapide ($600^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Pour des températures supérieures, la taille de grains des échantillons frittés lentement devient plus importante que celle des échantillons frittés rapidement (FIG.1.40 (b)). Ces phénomènes sont confirmés par les études de Shen ([SHE 02]) et Kim ([KIM 09b]). En effet, Shen note une *diminution* de la taille de grains avec l'augmentation de la vitesse de chauffe pour des températures supérieures à 1300°C . Kim observe une *augmentation* de la taille de grains avec l'augmentation de la vitesse de chauffe pour une température de 1150°C . Selon lui, une large proportion de défauts serait créée lors d'un frittage rapide, entraînant un grossissement de grains plus important. Une augmentation de la température permettrait de limiter les effets des défauts. Les lois cinétiques classiques du grossissement de grains seraient alors prépondérantes expliquant la diminution de la taille de grains avec l'augmentation de la vitesse de chauffe à haute température.

Afin d'obtenir des alumines α polycristallines transparentes, il conviendra donc de choisir une vitesse de chauffe lente. D'une part, la densité des échantillons sera améliorée. D'autre part, on pourra obtenir une taille de grains faible après frittage, sous réserve de fritter à des températures inférieures à $\approx 1200^{\circ}\text{C}$. C'est ainsi que l'équipe de Kim ([KIM 07]) a pu obtenir une alumine possédant une $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ de 47% (ép. = 0,88 mm) après frittage SPS. Le cycle utilisé comprenait une vitesse de

chauffe de $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 1000°C et une vitesse de chauffe de $8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 1150°C . Cependant, la poudre de départ utilisée possédait un diamètre moyen de particules de 150 nm. Or, la densification de poudres a tendance à être décalée vers les hautes températures lorsque la taille des particules de poudre augmente. Aman ([AMA 11]) a montré que pour des températures supérieures à $\approx 1200^{\circ}\text{C}$, la taille de grains d'échantillons frittés lentement excède celle d'échantillons frittés avec un cycle rapide. Aussi, pour des poudres grossières, il sera plus intéressant de fritter les échantillons à l'aide d'un cycle rapide. La densité plus faible des échantillons (comparée à celle d'un frittage en cycle lent) sera compensée par une faible taille de grains, améliorant ainsi les propriétés optiques. C'est ainsi que Stuer ([STU 10]) a pu obtenir des échantillons d'alumines dopées possédant une $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ de 55% (ép. = 0,88 mm) après frittage SPS avec une vitesse de chauffe de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La taille moyenne des particules d'alumine utilisées dans son étude était de 510 nm, soit 3 fois supérieure à celle utilisée par Kim. La vitesse de chauffe est donc un paramètre clef dans l'obtention d'alumines transparentes par frittage flash et devra être adaptée à la poudre de départ utilisée.

Effet de la pression

Un des principaux avantages d'un frittage naturel suivi d'un traitement HIP pour l'obtention d'alumines α polycristallines transparentes est la possibilité d'atteindre des pressions de l'ordre de 200 MPa. En effet, l'application d'une pression extérieure lors du frittage d'une poudre permet d'une part le réarrangement des particules de poudre et la destruction des agglomérats et d'autre part l'augmentation de la force motrice de frittage. Il en résulte une densification à plus basse température et une taille de grains modérée après frittage. Les matrices en graphite utilisées généralement lors d'un essai SPS ne permettent d'atteindre que des pressions beaucoup plus faibles de l'ordre de 100 MPa. C'est pourquoi l'équipe de Grasso ([GRA 10]) a mis au point une nouvelle matrice en carbure de tungstène WC (FIG.1.41) permettant d'atteindre des pressions allant jusqu'à 500 MPa. Ainsi, ils ont pu obtenir le meilleur échantillon d'alumine transparente fritté par SPS. Il possède une $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ de 62% (ép. = 0,88 mm) pour une taille de grains de 200 nm et un taux de porosité inférieur à 0,05%. Optimiser les paramètres de frittage n'est donc pas la seule solution afin d'améliorer les propriétés optiques d'alumines α et les outils utilisés peuvent également être améliorés, comme le témoigne la fabrication de cette nouvelle matrice.

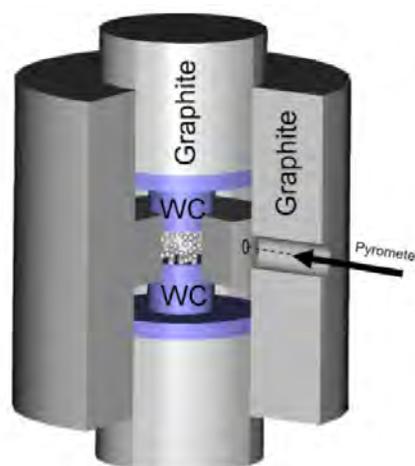


Figure 1.41: Schéma de la matrice en WC utilisée pour atteindre des pressions de 500 MPa lors d'un frittage flash [GRA 10]

Par ailleurs, le moment d'application de la pression peut également jouer un rôle sur la taille de grains et la densité finale des matériaux. Shen ([SHE 02]) a montré que l'application tardive de la pression sur un cycle de frittage SPS donné permettait une diminution de la taille de grains après frittage. En effet, l'échantillon subit une pression faible au départ et atteint donc plus tardivement la densité pour laquelle le grossissement de grains a lieu. Cet effet n'est pas le seul avantage d'un décalage du moment d'application de la pression. Wang ([WAN 11]) et Grasso ([GRA 11]) ont montré que l'application de la pression en deux étapes permettait d'homogénéiser la microstructure de l'alumine α . En effet, les gradients de température issus de l'appareillage SPS entraînent des gradients de microstructure au sein de l'échantillon et donc des gradients de propriétés optiques. Dans l'étude de Grasso, le gradient thermique initial entre le centre et le bord d'un échantillon d'alumine fritté par SPS a été estimé à 42°C (les bords étant plus chauds). En appliquant la pression dès le début du frittage, la densification est favorisée dans les régions où la température est supérieure. Ainsi, on observe un gradient de densité après frittage entraînant un gradient de propriétés optiques (FIG.1.42 (Sample A)). Dans le cas d'une application plus tardive de la pression, la densité au sein de l'échantillon reste faible au départ. Lors de l'application de la pression, le gradient thermique a pu diminuer jusqu'à atteindre une valeur de 5°C entraînant une densité beaucoup plus homogène au sein de l'échantillon. C'est pourquoi aucun gradient de propriétés optiques n'est observé dans ce cas (FIG.1.42 (Sample B et C)). Aussi, appliquer la pression en deux étapes lors du frittage SPS d'une alumine α permettrait d'une part de diminuer la taille de grains (et donc d'augmenter les propriétés optiques) après frittage et d'autre part d'éviter les gradients de transparence au sein du matériau.

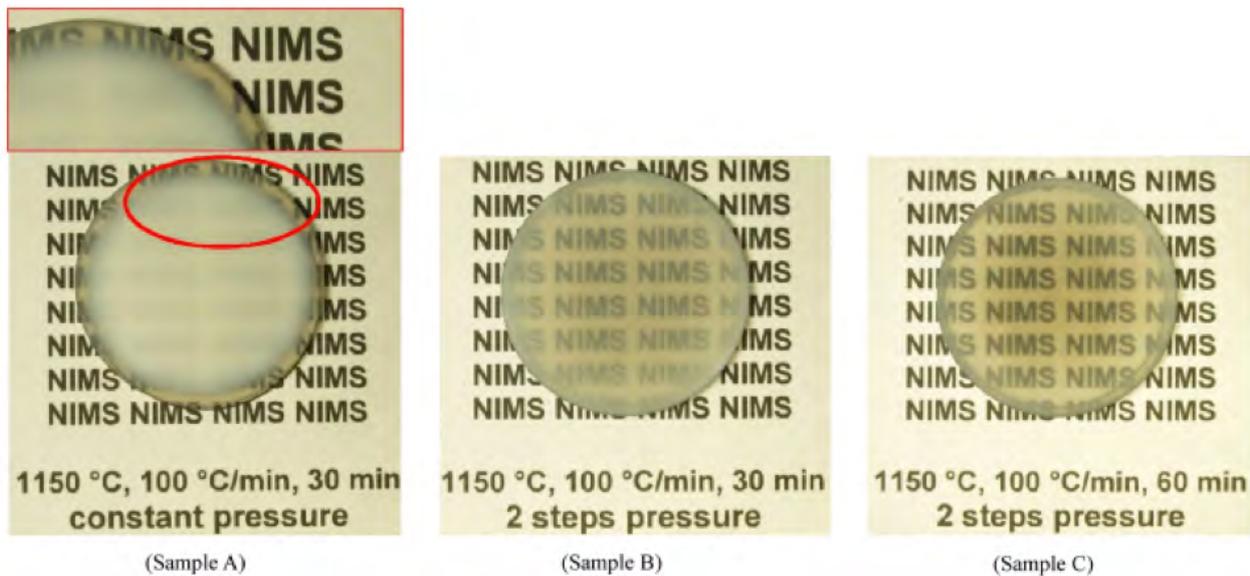


Figure 1.42: Photographies d'alumine α frittées par SPS en appliquant la pression en une seule (Sample A) ou deux étapes (Sample B et C) [GRA 11]

1.4.2.2 Mécanismes régissant le frittage flash d'alumine α

Nous l'avons dit, le procédé SPS est très similaire au procédé HP. C'est pourquoi certains auteurs ont décidé de comparer le frittage d'alumine α par ces deux techniques ([LAN 09], [DEM 12]). Le frittage SPS permet d'une part une densification à plus basse température (FIG.1.43) et d'autre part d'obtenir des densités plus importantes après frittage. Aussi, les mécanismes responsables du frittage SPS sembleraient différents de ceux régissant le frittage HP.

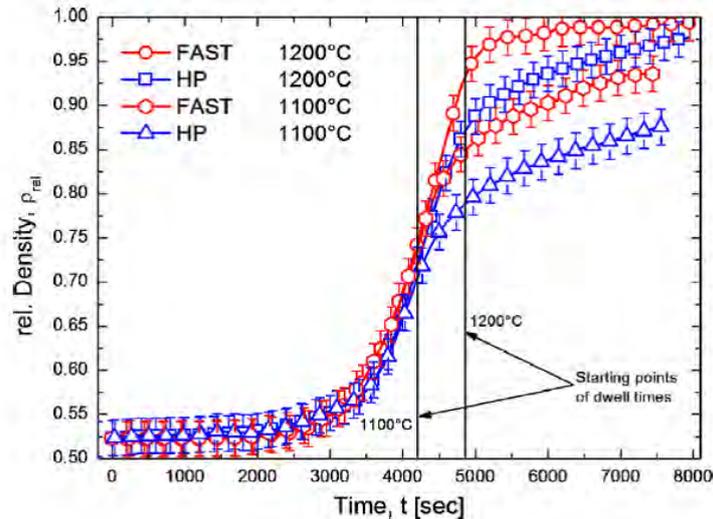


Figure 1.43: Comparaison des courbes de densification du frittage d'une alumine α par SPS et HP à 1100 et 1200°C pendant 1h (vitesse de chauffe = $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ - pression = 50 MPa) [LAN 09]

Au tout début du frittage (pour des températures inférieures à 600°C), les auteurs s'accordent sur un réarrangement des particules dû à la pression appliquée. De plus, les mécanismes de diffusion de surface sont favorisés dès le début du frittage, entraînant une formation rapide des ponts interparticulaires. Ensuite, la densification de l'alumine α semble être contrôlée par des mécanismes de diffusion aux joints de grains ([LAN 09], [SAN 11], [AMA 11], [DEM 12]). Néanmoins, il convient d'être prudent avec cette affirmation. En effet, elle a été vérifiée pour des températures, vitesses de chauffe et pressions appliquées modérées. Par exemple, à 1200°C et pour une pression de 50 MPa, le contrôle de la densification de l'alumine α par des mécanismes de diffusion aux joints de grains a été vérifié jusqu'à des vitesses de chauffe de $150^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ([LAN 09]). A 1300°C et pour une pression de 16 MPa, ce contrôle ne serait possible que pour des vitesses de chauffe inférieures à $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Au-delà des ces valeurs de températures et de pression, Demuynck ([DEM 12]) a déterminé des énergies d'activation inférieures à celles connues pour un mécanisme de diffusion aux joints de grains ($\approx 440 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Selon elle, des mécanismes additionnels liés à la présence d'un champ électrique ou à l'augmentation de la conductivité électrique de l'alumine α à hautes températures seraient également présents. Bernard-Granger ([BER 08a]) a par ailleurs démontré, dans le cas du frittage SPS d'une zircone tétragonale, que la densification était contrôlée par des mécanismes de glissement aux joints de grains (*grain boundary sliding*) accommodés par une diffusion des cations pour des températures inférieures à 1050°C , alors qu'elle était contrôlée par des mécanismes de montée de dislocations lors d'une augmentation de température à 1125°C . Les mécanismes contrôlant la densification peuvent donc varier selon les plages de température et pression utilisées.

Les mécanismes régissant le frittage flash d'alumine α pour des vitesses de chauffe très rapides sont encore beaucoup discutés de nos jours. La possibilité d'un gradient thermique au contact entre deux particules de poudre a été évoquée. Ce gradient entraînerait des diffusions de matière entre les particules, permettant notamment le grossissement des ponts inter particulaires au début du frittage ([OLE 09]). Selon les calculs d'Aman ([AMA 11]), ce gradient ne serait pas assez élevé pour permettre ces phénomènes. Il propose que dans le cas d'un frittage rapide ($600^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), la densification de l'alumine α par SPS soit contrôlée par des phénomènes de diffusion de surface et un grossissement de grains nécessaire au maintien d'un équilibre thermique. Concernant les mécanismes de grossissement de grains en fin de frittage, ils sont contrôlés par la migration des joints de grains.

Néanmoins, l'étude de Langer ([LAN 09]) a prouvé que pour des cycles équivalents, les mécanismes contrôlant les frittages SPS et HP de l'alumine α étaient équivalents, à savoir une diffusion aux joints de grains. La différence de comportement des échantillons (densification à plus basse température et meilleure densité finale pour les échantillons frittés par SPS) s'expliquerait selon lui par une surchauffe d'environ 100°C au début du frittage SPS. En effet, le pyromètre ne permet un contrôle de la température qu'à partir de 450°C et la température mesurée lors de sa prise de contrôle peut alors atteindre rapidement 600°C avant d'être correctement réglée. Ce phénomène permettrait l'augmentation du nombre de ponts inter particulaires, permettant une densification à plus basses températures et expliquerait les différences observées lors de la densification d'alumine α par SPS ou HP.

1.5 Conclusion

L'étude bibliographique nous a permis de comprendre les phénomènes physiques liés à l'obtention de céramiques transparentes. Les phénomènes d'absorption et de diffusion de la lumière devront être évités. Pour l'alumine α , cela passe par une méthode de synthèse entraînant une grande pureté chimique afin d'éviter les phénomènes d'absorption de la lumière par des impuretés. Les méthodes d'élaboration choisies devront permettre l'obtention d'un échantillon avec un taux de porosité et une taille de pores les plus faibles possibles. De plus, l'alumine α étant biréfringente et l'objectif de cette thèse étant d'obtenir les meilleures propriétés optiques et mécaniques possibles, on s'emploiera à élaborer une alumine à grains fins. Des méthodes d'élaboration de crus en voies sèche ou humide seront alors à envisager. L'utilisation d'une technique de frittage flash devrait nous permettre également de minimiser la taille de grains des échantillons. Principalement, on prendra soin de maîtriser les paramètres tels que la température, la vitesse de chauffe, le moment d'application de la pression ainsi que sa valeur. Enfin, l'utilisation de dopants, inhibiteurs de croissance de grains, nous permettra d'améliorer les propriétés optiques des échantillons d'alumine α , à condition de rester sous la limite de formation d'une seconde phase. Trois dopants ont été retenus pour notre étude : le magnésium, connu pour favoriser la densification tout en limitant le grossissement de grains ; le lanthane et le zirconium pour leurs rôles d'inhibiteurs de croissance des grains.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différents matériaux et techniques expérimentales utilisés au cours de cette thèse. Après avoir présenté les différentes matières premières fournies par l'entreprise Baikowski, partenaire du projet Ceratrans, nous détaillerons le protocole expérimental utilisé afin d'obtenir des échantillons transparents. Une deuxième partie sera consacrée aux méthodes de caractérisation de ces échantillons. Finalement, ayant travaillé avec certaines poudres d'alumines dopées, nous rappellerons les principales techniques pouvant permettre la caractérisation du dopant au sein de l'échantillon.

Sommaire du chapitre

2.1	Les matières premières	52
2.1.1	L'alumine α	52
2.1.2	Les dopants	57
2.2	Elaboration des céramiques transparentes	57
2.2.1	Dopage	57
2.2.2	Mise en forme des crus	57
2.2.3	Caractérisation des crus	59
2.2.4	Frittage des échantillons	60
2.2.5	Polissage des échantillons	62
2.3	Caractérisation des céramiques transparentes	64
2.3.1	Mesure de densité	64
2.3.2	Mesure de transmission optique	64
2.3.3	Mesure des tailles de grains	66
2.3.4	Evaluation des tailles et distribution de porosités sur les échantillons frittés	66
2.4	Caractérisation du dopant au sein de l'alumine α	67
2.4.1	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle	67
2.4.2	Diffraction des rayons X	67
2.4.3	Observation au microscope électronique à transmission (MET)	67
2.5	Conclusion	68

2.1 Les matières premières

2.1.1 L'alumine α

L'alumine α utilisée au cours de cette étude a été fournie par l'entreprise Baikowski, partenaire du projet Ceratrans. Cette alumine se présente sous la forme de trois produits différents : une suspension et deux poudres.

2.1.1.1 La suspension BA15psh

La suspension BA15psh contient des particules d'alumines α de taille médiane D_v^{50} de 160 nm (FIG.2.1). La distribution granulométrique a été obtenue au laboratoire MATEIS sur un granulomètre laser MALVERN MASTERSIZER 2000 en voie humide.

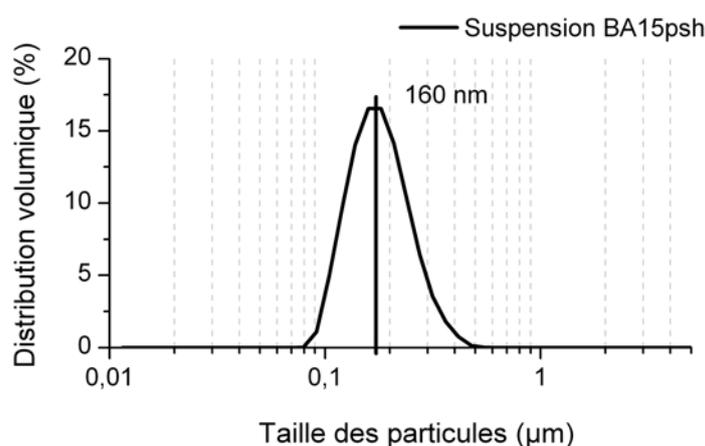


Figure 2.1: Répartition granulométrique des particules d'alumine α contenues dans la suspension BA15psh

Au sein de la suspension, les particules ont été dispersées dans une solution d'acide nitrique ne contenant pas d'autres ajouts (pH = 3,6). Le taux de matière sèche est relativement élevé (75,5% massique selon nos propres mesures). Le taux d'impuretés chimiques est très faible ($\approx 0,01\%$ massique). Sur l'image réalisée en microscopie électronique à transmission (MET) au CIRIMAT de Toulouse, on remarque deux populations de particules (FIG.2.2) : des particules de taille importante (≈ 150 nm) et de forme vermiculaire, identifiées comme étant les particules d'alumine α ; et des débris beaucoup plus petits, identifiés comme étant des résidus de broyage. La morphologie particulière des particules est inhérente au procédé de synthèse de la poudre : le procédé Ex-Alun (SEC.1.2.2). Elle provient de la transformation de phase des alumines de transition vers l'alumine α ([AZA 09]).

2.1.1.2 Les poudres BMA15 et BA15W

Au cours de cette thèse, nous avons étudié deux types de poudres. La première est une poudre commerciale d'alumine α de haute pureté chimique (taux d'impureté inférieur à 0,01% massique) issue du procédé Ex-Alun : la BMA15. La seconde est une poudre atomisée à partir d'une suspension de BA15psh : la BA15W. Cette poudre a spécialement été optimisée par Baikowski dans le cadre du projet.

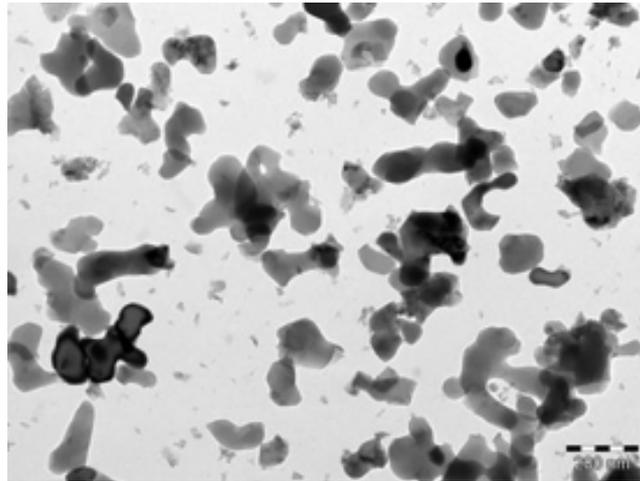


Figure 2.2: Observation par microscopie électronique en transmission de particules d'alumine α contenues dans la suspension BA15psh

La poudre BMA15 et la suspension BA15psh, utilisée par la suite pour atomiser la poudre BA15W, ont été caractérisées par l'entreprise Baïkowski par granulométrie laser en voie humide (Horiba La 920) (FIG.2.3 (a)) : la taille des particules élémentaires de la suspension est équivalente à la taille des particules élémentaires de la poudre BMA15. La distribution en taille de particules est fine dans les deux cas (100 - 300 nm). Les particules élémentaires de la poudre BMA15 (FIG.2.4) sont, comme dans le cas de la suspension BA15psh utilisée pour atomiser la poudre BA15W, de forme vermiculaire. Cette fois, aucun résidu de broyage n'est présent.

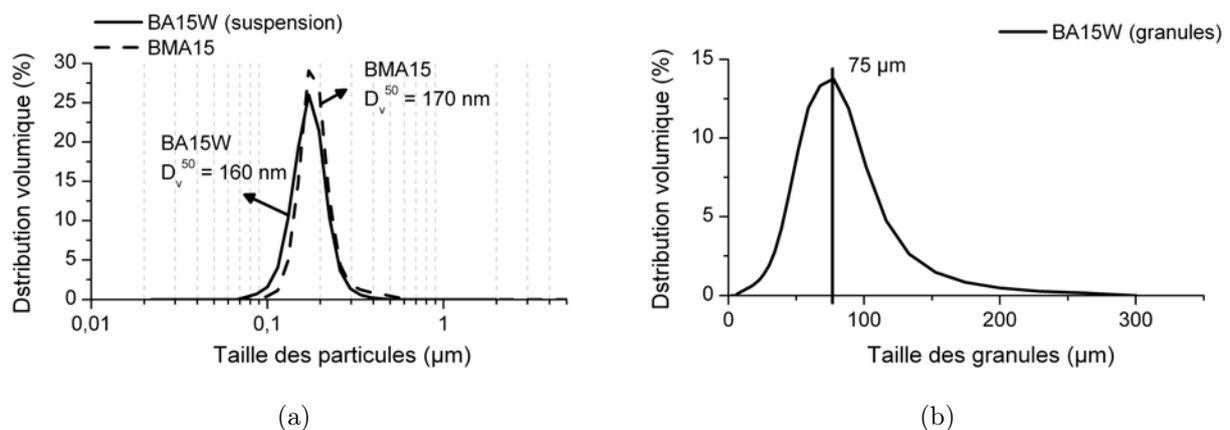


Figure 2.3: Répartition granulométrique (a) des particules de poudre BMA15 et dans la suspension BA15psh avant atomisation (b) des granules après atomisation de la poudre BA15W

La distribution granulométrique de la poudre BA15W (granules après atomisation) est assez large (10 - 200 μm) (FIG.2.3 (b)). Elle a été effectuée par Baïkowski en voie sèche sur un granulomètre laser Horiba La 950. Sur les observations microscopiques (FIG.2.5), on remarque que la poudre atomisée possède des agglomérats sphériques, contrairement à la poudre BMA15. Elle devrait donc être plus facile à mettre en forme.

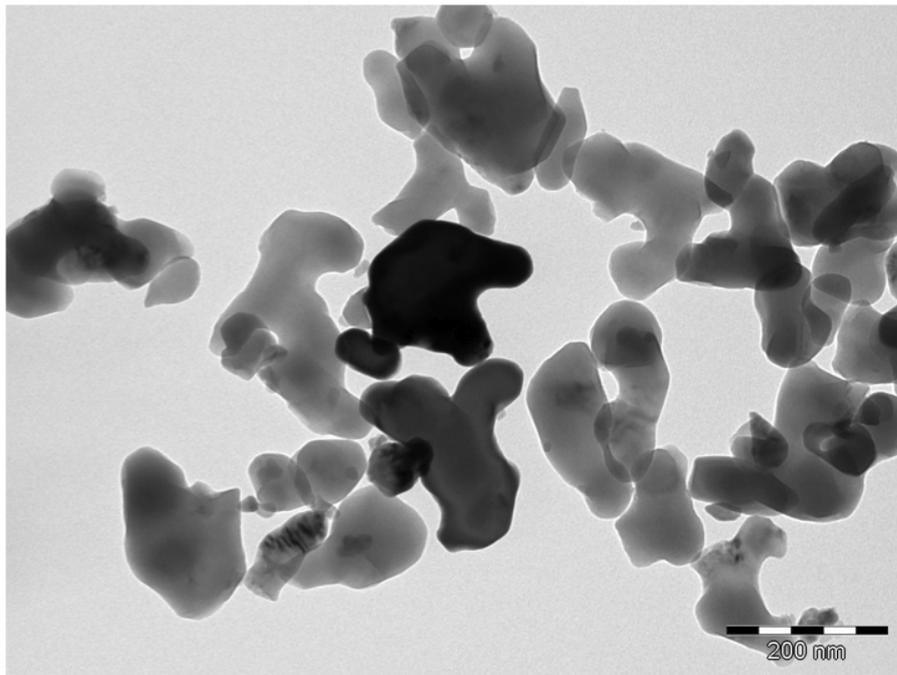


Figure 2.4: Image par microscopie électronique en transmission de particules d'alumine α contenues dans la poudre BMA15

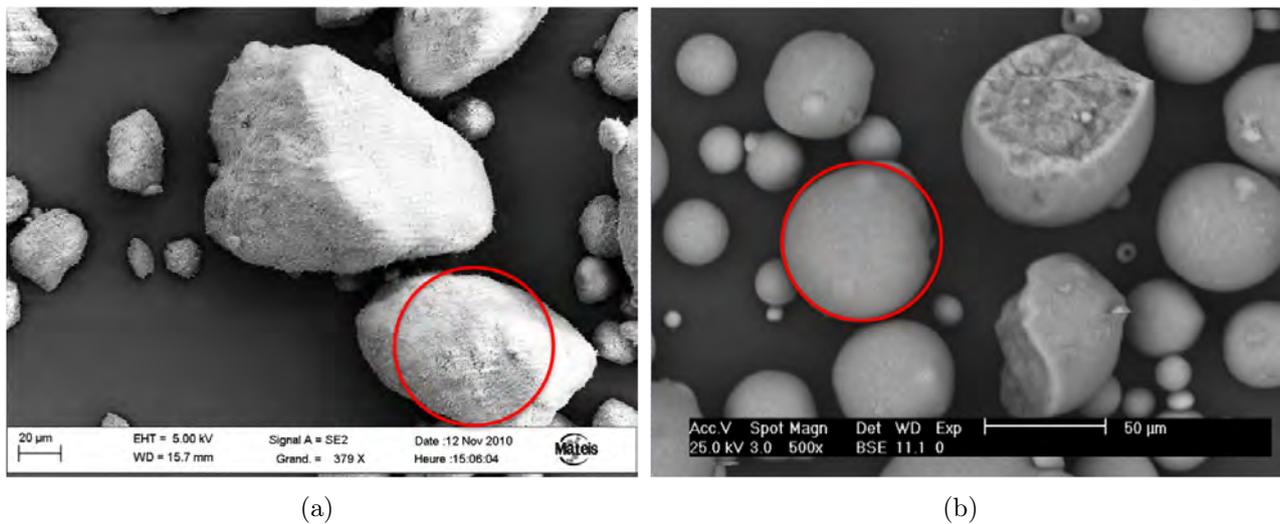


Figure 2.5: Observations par microscopie électronique à balayage des poudres (a) commerciale BMA15 (b) atomisée BA15W

Des essais de coulabilité et des mesures de densité vrac d_{vrac} et tassée $d_{\text{tassée}}$ ont été réalisés pour vérifier ce point. La coulabilité d'un échantillon se mesure en kg.h^{-1} à l'aide d'un entonnoir dans lequel on fait couler la poudre vers un récipient cylindrique de volume calibré, placé à une distance h de l'entonnoir (FIG.2.6). Cette distance doit être maintenue constante lors d'essais différents afin de ne pas changer l'« énergie de chute » des particules. Un chronomètre sert à mesurer le temps que met une certaine quantité de poudre à atteindre le récipient. La d_{vrac} correspond à un empilement aléatoire lâche d'une poudre simplement coulée dans un moule : plus elle est élevée et moins le mouvement des pistons lors de la compaction sera important par la suite. On aura donc une meilleure homogénéisation de la densité des crus après pressage (plus la hauteur de poudre est importante et plus il est difficile d'atteindre une densité uniforme sur les échantillons). La d_{vrac} est donc obtenue en calculant la masse de poudre ayant remplie le cylindre calibré après l'essai de coulabilité. La $d_{\text{tassée}}$ correspond à un empilement aléatoire dense et permet d'estimer les possibilités de réarrangement d'une poudre à l'intérieur d'un cru. Elle s'obtient en plaçant la poudre dans une éprouvette graduée que l'on va progressivement faire vibrer, entraînant un réarrangement des particules et ainsi une augmentation de la densité. La masse de poudre de départ est connue et le volume qu'elle occupe se mesure grâce aux graduations de l'éprouvette. L'appareil utilisé est un Granuloshop Densitap ETD 20.

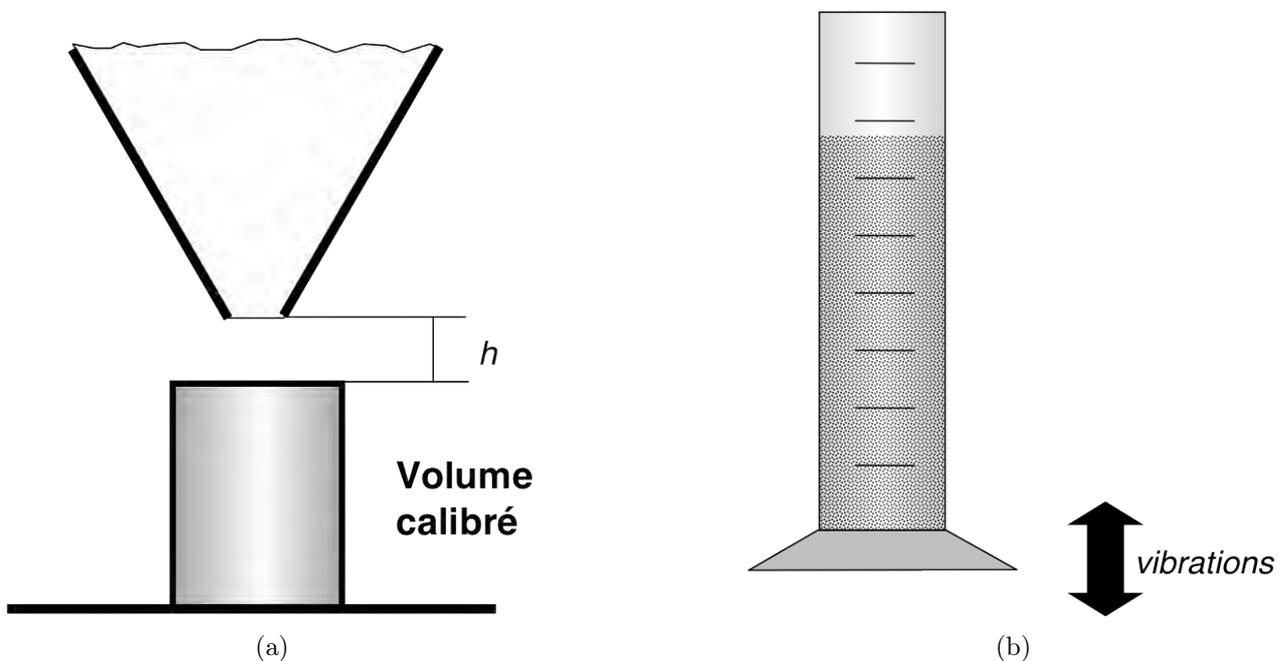


Figure 2.6: Illustration d'un essai de (a) coulabilité et mesure de d_{vrac} (b) mesure de $d_{\text{tassée}}$

Les résultats de l'essai de coulabilité sont donnés dans le TAB.2.1. La d_{vrac} est donnée en g.cm^{-3} puis comparée à la densité théorique de l'alumine α (% TD).

Poudre	Coulabilité (kg.h^{-1})	d_{vrac} (g.cm^{-3})	d_{vrac} (% TD)
Commerciale BMA15	8	0,85	21,4
Atomisée BA15W	12	0,90	22,6

Tableau 2.1: Mesures de coulabilité et de d_{vrac} des poudres commerciale BMA15 et atomisée BA15W

La poudre commerciale BMA15 possède une coulabilité et une d_{vrac} plus faibles que la poudre atomisée BA15W. Ce comportement peut être relié à la forme non sphérique de ses agglomérats qui va entraîner des frictions inter agglomérats lors du coulage et un moins bon empilement de départ. Les résultats en termes de $d_{\text{tassée}}$ en fonction du nombre de vibrations sont donnés sur la FIG.2.7. On remarque que les deux poudres se réorganisent très rapidement. La BA15W est déjà empilée de façon assez « dense » après un simple « coulage » dans un moule. La BMA15 possède une capacité un peu plus importante de réarrangement du fait de son moins bon empilement de départ. Les deux poudres atteignent néanmoins la même densité $d_{\text{tassée}}$ après seulement 20 vibrations.

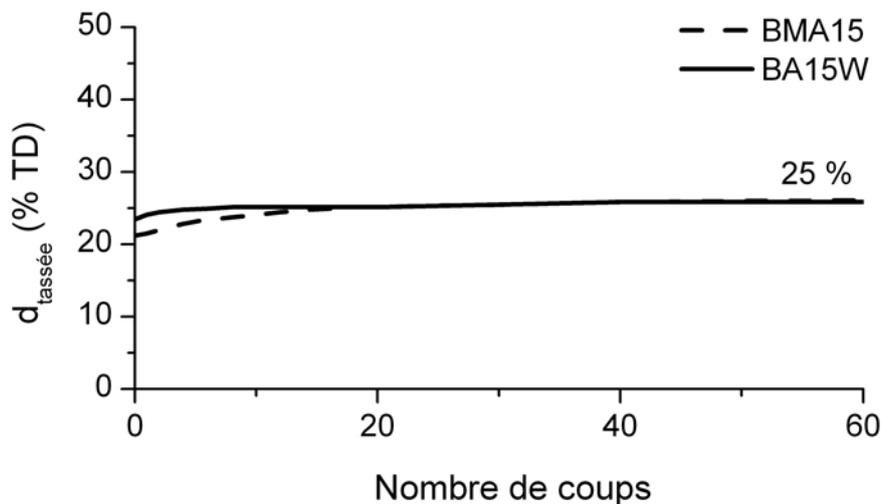


Figure 2.7: $d_{\text{tassée}}$ en fonction du nombre de vibrations des poudres commerciale BMA15 et atomisée BA15W

2.1.1.3 Intérêt du choix de ces matériaux

Les fiches techniques des différents matériaux fournis par Baikowski sont données en Annexe A. Il est important de noter que tous ces matériaux sont constitués uniquement d'alumine de type α et que le taux d'impuretés chimiques est inférieur à 0,01% massique. Comme expliqué précédemment (CHAP.1), obtenir une alumine transparente nécessite une très grande pureté chimique afin d'éviter toute absorption de la lumière par des impuretés. D'autre part, la taille des particules de départ devra être fine afin d'améliorer la frittabilité du matériau mais également pour obtenir une taille de grains faible après frittage (et diminuer ainsi la diffusion due au caractère biréfringent de l'alumine). C'est pourquoi tous les matériaux retenus pour cette étude ont une taille de particule élémentaire D_v^{50} comprise entre 150 et 170 nm. Les particules élémentaires sont de forme vermiculaire dans tous les cas mais des résidus de broyage sont présents au sein de la suspension BA15psh et de la poudre atomisée BA15W.

2.1.2 Les dopants

Les dopants retenus dans le cadre du projet Ceratrans sont les suivants : le magnésium Mg, le zirconium Zr et le lanthane La. Ils ont été sélectionnés pour leur capacité à empêcher un grossissement exagéré des grains d'alumine. Leurs caractéristiques et leurs rôles lors du frittage de l'alumine ont par ailleurs été détaillés précédemment (SEC.1.3.2). Les ions Mg^{2+} , Zr^{4+} et La^{3+} sont introduits sous forme de sels nitrates ou chlorures (Sigma-Aldrich, Allemagne) de grande pureté chimique dont les caractéristiques sont données dans le TAB.2.2.

Formule chimique	Pureté chimique	Référence CAS
dopant Mg		
$Mg(NO_3)_2, 6H_2O$	> 97%	13446-18-9
$MgCl_2$	99,99%	7786-30-3
dopant Zr		
$ZrO(NO_3)_2, xH_2O$	99,99%	14985-18-3
$ZrOCl_2, xH_2O$	99,99%	15461-27-5
dopant La		
$La(NO_3)_3, 6H_2O$	99,999%	10025-084-0
$LaCl_3, 7H_2O$	99,999%	10277-43-7

Tableau 2.2: Les différents sels utilisés pour le dopage des échantillons

2.2 Elaboration des céramiques transparentes

Les deux poudres commerciale et atomisée ont été frittées sans mise en forme préalable. En revanche, des crus ont été réalisés avant frittage à partir de la suspension d'alumine α . C'est la mise en forme de ces crus qui sera détaillée ici. De même, l'étape de dopage a été réalisée uniquement à partir de la suspension BA15psh.

2.2.1 Dopage

Le dopage des échantillons a été mis au point au laboratoire CIRIMAT de Toulouse, également partenaire du projet Ceratrans. Les différents sels sont ajoutés à la suspension BA15psh d'alumine α selon des proportions préalablement définies. Une étape d'homogénéisation est ensuite réalisée : la barbotine obtenue est placée au tourne-jarre pendant 24 heures.

2.2.2 Mise en forme des crus

Un des objectifs de cette thèse était d'étudier l'influence d'une mise en forme de crus sur le frittage SPS et les propriétés optiques de l'alumine α , dopée ou non. Comme détaillé dans la SEC.1.1.2.1, l'idée est ici d'obtenir un arrangement particulière optimal au sein du cru afin de favoriser le frittage et d'améliorer les propriétés optiques.

2.2.2.1 Lyophilisation des suspensions

Une étape de lyophilisation a été réalisée au laboratoire CIRIMAT de Toulouse afin de « sécher » les suspensions d'alumine α et ainsi obtenir des poudres dopées ou non. L'appareil utilisé dans cette étude est un appareil CHRIST Alpha 2-4. La suspension est tout d'abord refroidie à l'azote liquide (-40°C) et le solvant « eau » passe de l'état liquide à l'état solide. La pression est ensuite diminuée à 0,1 mbar, provoquant une sublimation du solvant. Les conditions de température et de pression sont maintenues pendant 48 heures afin de laisser le temps à toute l'eau solide de se transformer en gaz. Le produit obtenu est ainsi composé uniquement des particules d'alumine α initialement présentes dans la suspension, ainsi que des dopants le cas échéant.

2.2.2.2 Coulage des barbotines

Un procédé de coulage a préalablement été mis au point au laboratoire MATEIS ([AZA 09]). La suspension d'alumine α est tout d'abord dégazée afin d'éliminer les éventuels défauts provenant de bulles d'air à l'intérieur du cru. Elle est ensuite coulée dans un moule en PVC, lui même déposé sur une plaque en alumine poreuse. L'alumine a été préférée par rapport au plâtre comme matériau constituant la plaque afin d'éviter toute diffusion de calcium Ca à l'intérieur du cru. Celui-ci pourrait entraîner un grossissement anormal de grains lors de l'étape de frittage ([JUN 03]). Le dispositif de coulage est ensuite placé à température ambiante dans un environnement saturé en eau afin d'éviter un séchage trop rapide qui induirait des contraintes importantes (voire des fissures) au sein du matériau. La phase liquide présente au sein de la suspension est ainsi éliminée par capillarité au contact du support poreux. Après 4 heures de séchage, temps nécessaire à la formation d'un cru humide, les échantillons sont retirés du moule et placés dans un dessiccateur contenant un gel de silice déshydratant afin de continuer leur séchage progressivement à température ambiante.

2.2.2.3 Pressage isostatique à froid

Une des caractéristiques d'un cru « optimal » défini par Krell (SEC.1.1.2.1) est la densité à cru qui doit être la plus élevée possible. C'est pourquoi une étape de pressage isostatique à froid (Cold Isostatic Pressing ou CIP) a été réalisée au laboratoire MATEIS sur des échantillons coulés. L'appareil utilisé est un ACB. Les échantillons sont tout d'abord placés dans un sac fermé sous vide afin d'éliminer toute contamination extérieure lors du pressage. Les échantillons sont ensuite placés dans un bain d'huile qui sera comprimé à une pression de 3600 bars en quelques minutes. Il est à noter que la mise sous vide de l'échantillon permet également une désaération de celui-ci. On prévient ainsi une rupture éventuelle des pièces due à l'expansion de l'air résiduel occlus lors du relâchement lent de la pression ([HAU 05]).

2.2.2.4 Coulage sous pression

Une dernière méthode de mise en forme a été réalisée par l'entreprise Baïkowski : le coulage sous pression. Dans ce cas, la suspension est pressée à travers un filtre en polyester dont le diamètre des pores est de 200 nm. Sous l'action d'une pression de 35 bars, la solution aqueuse est éliminée à travers le filtre et le filtrat obtenu est uniquement composé des particules d'alumine α . La pression permet un réarrangement des particules au sein du cru afin d'améliorer leur empilement. L'échantillon obtenu, encore humide, est séché sous air à 70°C pendant 12 heures.

2.2.3 Caractérisation des crus

2.2.3.1 Mesure de densité apparente à cru

Après les étapes de mise en forme, les échantillons obtenus possèdent un ménisque concave à leur surface, ce qui pourrait causer un problème de planéité et entraîner une hétérogénéité de la densité lors du frittage SPS (effet de la pression) ainsi que des problèmes de frittage différentiel. C'est pourquoi une étape de polissage à la main sur des papiers SiC (P100 et P1200) a été réalisée afin d'aplanir les surfaces des crus en les gardant le plus parallèle possible. L'intérêt de ce polissage est également d'obtenir un cru de forme géométrique simple (un cylindre), idéal pour déterminer une densité par une méthode géométrique. Les crus, préalablement stockés dans un dessiccateur contenant un gel de silice déshydratant afin d'éviter toute humidification, sont pesés sur une balance de précision 10^{-3} g (Precisa 100M-300C). Un pied à coulisse permet alors de mesurer le diamètre de ceux-ci en plusieurs endroits, tandis que la hauteur est déterminée en plusieurs endroits également grâce à un palmer. Enfin, la masse volumique apparente géométrique est évaluée à partir des valeurs moyennes des grandeurs mesurées (masse, diamètre et hauteur). Afin de déterminer la densité relative, la densité calculée est comparée à la densité théorique de l'alumine soit $3,984 \text{ g.cm}^{-3}$ (TAB.1.1).

Cependant, la détermination de la masse volumique apparente par une méthode géométrique reste peu précise. En effet, de nombreux facteurs, difficiles à quantifier, peuvent fausser les mesures : poussée de l'air, électricité statique (lorsque les échantillons sont constitués de particules volatiles), planéité des surfaces, etc... Aussi, les mesures ont été réalisées sur une dizaine d'échantillons pour chaque méthode de mise en forme (coulage, pressage isostatique à froid, coulage sous pression) afin de s'assurer de la reproductibilité de la valeur trouvée. De plus, dans notre étude, la mesure de la densité géométrique apparente représente un moyen de comparer les différents empilements particuliers dus aux différentes méthodes de mise en forme utilisées. Aussi, en respectant un protocole identique pour chaque échantillon, cette méthode permet cette comparaison.

2.2.3.2 Porosimétrie mercure

Un autre moyen de caractériser un empilement particulaire est la porosimétrie mercure. Cette technique a été largement employée par Krell pour comparer ses propres méthodes de mise en forme ([KRE 06]). Cette technique suppose des pores de forme cylindrique. L'échantillon est placé dans une capsule (un pénétromètre) portée sous vide. L'étape de dégazage permet d'une part de supprimer les espèces adsorbées en surface de l'échantillon et d'autre part d'évacuer l'air du pénétromètre qui pourrait perturber l'intrusion de mercure. Le mercure (liquide non mouillant) est ensuite introduit à l'intérieur du pénétromètre. Au départ, il reste en surface de l'échantillon. Ensuite, une pression P est appliquée permettant de faire entrer le mercure à l'intérieur des porosités ouvertes présentes au sein de l'échantillon (FIG.2.8).

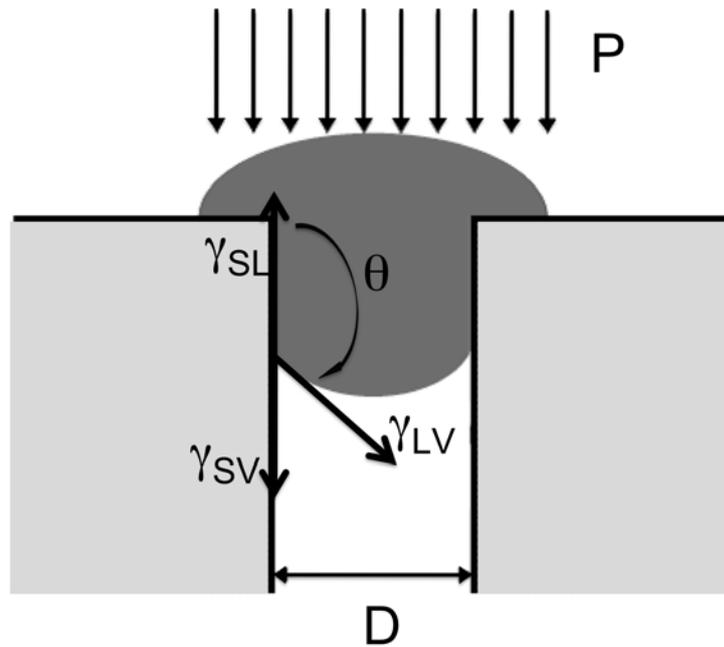


Figure 2.8: Intrusion du mercure à l'intérieur d'une porosité ouverte

L'équation de Laplace-Washburn (EQ.2.1) permet de déterminer le diamètre des pores, supposées cylindriques, en fonction de la pression appliquée pour introduire le mercure :

$$D = -\frac{4 \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos\theta}{P} \quad (2.1)$$

avec D , le diamètre d'accès aux pores ; γ_{LV} , l'énergie d'interface liquide-vapeur ; γ_{SL} , l'énergie d'interface solide-liquide ; γ_{SV} , l'énergie d'interface solide-vapeur ; θ , l'angle de contact et P , la pression appliquée. La valeur de θ est ici fixée à 130° ([KRE 06]). Il est important de noter que cette technique permet d'avoir une idée du *diamètre d'accès* aux porosités *ouvertes* et non du diamètre réel de celles-ci. La caractérisation des porosités fermées ne peut se faire avec cette méthode.

2.2.4 Frittage des échantillons

2.2.4.1 Frittage flash

Le frittage des échantillons a été réalisé sur un appareil de frittage SPS (HP D 25/1, FCT Systeme, Rauenstein, Germany). Afin de pouvoir comparer les échantillons, 2 g de matière (poudre ou cru poli jusqu'à cette masse) sont placés directement dans un moule en graphite de 20 mm de diamètre. Le diamètre des crus doit en outre être bien ajusté au moule en graphite afin d'éviter des phénomènes d'affaissement sur les bords de l'échantillon sous l'effet de la pression. La poudre, quant à elle, doit être répartie le plus homogènement possible dans le moule afin de minimiser les gradients de densité au cours du frittage. Des feuilles de Papyex[®] sont également disposées entre la poudre et la matrice et entre la poudre et les pistons afin d'assurer de bons contacts électriques. La température est contrôlée par une visée pyrométrique radiale à une distance de 3 mm de l'échantillon. La matrice a été percée d'un trou non débouchant de 3 mm de diamètre afin de permettre ce contrôle. Enfin, le moule est entouré par un feutre en graphite afin de limiter les pertes de chaleur par radiation. Ce montage est illustré sur la FIG.2.9.

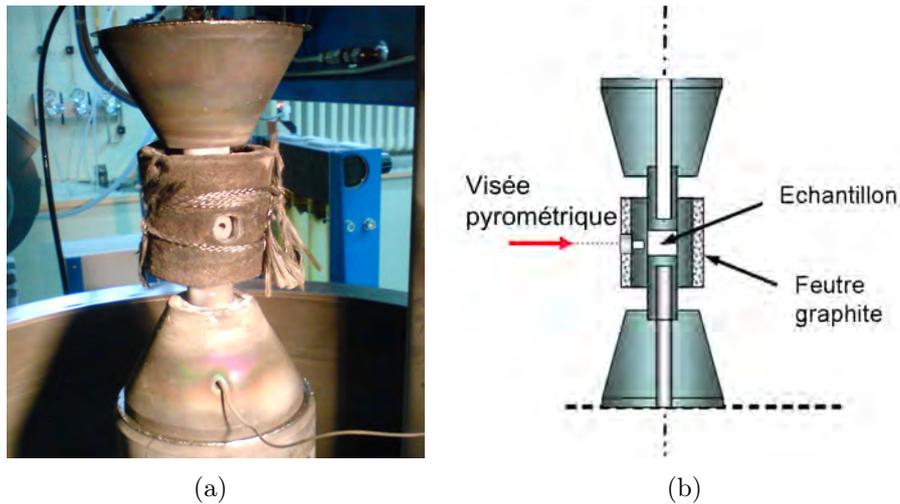


Figure 2.9: Illustration du montage SPS

Le cycle de frittage utilisé au cours de cette thèse est décrit FIG.2.10. Il a été précédemment mis au point au laboratoire MATEIS et est basé sur les travaux de Kim et Morita ([KIM 07], [KIM 09b]).

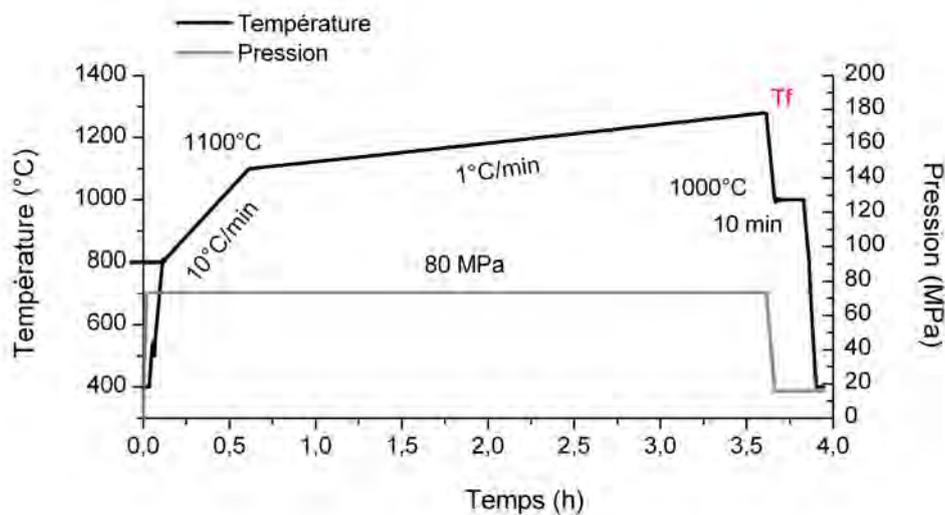


Figure 2.10: Cycle de température et de pression utilisé lors du frittage SPS

Il comprend principalement une montée rapide à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusque 1100°C , température pour laquelle la vitesse de densification de l'alumine α est maximale. Ensuite, une montée lente ($1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) permet d'atteindre la température finale de frittage T_f . En effet, on a montré à la SEC.1.4.2.1 qu'une vitesse de chauffe lente permettait une meilleure densification et ainsi l'obtention d'un taux de porosité résiduelle très faible après frittage. De plus, dans cette gamme de température, une vitesse de chauffe lente permet de limiter le grossissement de grains. La température finale sera adaptée pour chaque matériau. Lors du refroidissement, on effectuera un palier de 10 minutes à 1000°C afin de relâcher les contraintes résiduelles dues à l'application d'une pression extérieure pendant le frittage ([KIM 09a]). La pression est maintenue à 80 MPa durant tout le cycle car c'est la pression maximale que peut supporter notre matrice en graphite.

2.2.4.2 Pressage isostatique à chaud

Une deuxième technique de frittage a également été utilisée au cours de cette thèse. Il s'agit du pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing ou HIP). L'appareil utilisé est un ASEA. L'idée est d'utiliser le HIP pour terminer la densification d'un échantillon à porosité fermée, c'est à dire possédant une densité relative au moins égale à 95% de la densité théorique. L'échantillon est placé dans un creuset rempli de poudre d'alumine afin d'éviter toute réaction entre l'alumine et le graphite présent dans l'enceinte ([ECH 02]). L'application simultanée de la température et d'une pression isostatique de gaz permet la densification. On comprend donc l'intérêt de travailler avec un échantillon possédant des porosités fermées. En effet, l'application d'un gaz sur un échantillon à porosité ouverte n'aurait aucun effet sur la densification puisque celui-ci traverserait simplement l'échantillon. De plus, ce traitement « post-SPS » permet généralement d'atteindre des densités très élevées tout en évitant une croissance excessive des grains, la pression appliquée pouvant aller jusqu'à 180 - 200 MPa.

2.2.5 Polissage des échantillons

Comme expliqué précédemment (SEC.1.1.1.3), l'état de surface des échantillons est un point clef pour obtenir une bonne transparence. L'étape de polissage est donc cruciale dans l'élaboration de matériaux transparents puisqu'elle va permettre de s'affranchir des phénomènes de diffusion de la lumière en surface de l'échantillon. Notre protocole de polissage a été mis au point avec l'aide de la société Buehler, fabriquant de la polisseuse Automet/Ecomet que nous utilisons. Un chanfrein est préalablement réalisé sur les échantillons qui sont ensuite collés sur des plots métalliques, spécialement usinés pour servir de support. Cette méthode est adaptée à nos échantillons du fait de leur faible épaisseur (≈ 2 mm) et permet de s'affranchir de l'étape, parfois longue, d'enrobage. Ils sont ensuite polis sur des disques diamantés (TAB.2.3). Le plateau sur lequel reposent les disques et la tête dans laquelle sont positionnés les échantillons ont un sens de rotation inverse afin de favoriser l'enlèvement de matière.

Disque	Suspension	Durée (min)	Vitesse tête-plateau (tr/min)	Force (N)	Lubrifiant
Diamanté 200 μm		jusqu'à planéité	150-60	35	eau
Diamanté 125 μm		5	150-60	35	eau
Diamanté 70 μm		5	150-60	35	eau
Diamanté 30 μm		5	150-60	35	eau
Diamanté 15 μm		5	150-60	35	eau
Feutre	diamantée polycristalline 9 μm	5	150-60	25	
Feutre	diamantée polycristalline 3 μm	3	150-60	25	
Feutre	diamantée polycristalline 1 μm	2	150-60	25	

Tableau 2.3: Protocole de polissage des échantillons d'alumine transparents

La première étape est nécessaire pour obtenir une bonne planéité. Celle-ci est vérifiée en colorant la surface de l'échantillon au feutre avant polissage. Lorsque toute la couleur a disparu, l'échantillon est considéré plan. Le polissage s'effectue ensuite sur des disques diamantés puis à l'aide de suspensions diamantées polycristallines en diminuant la taille des particules abrasives jusqu'à $1\ \mu\text{m}$. Enfin, le plot métallique est porté à 120°C sur une plaque chauffante afin de décoller l'échantillon et le même cycle de polissage peut avoir lieu sur la deuxième face. Il est à noter que le parallélisme des faces est assuré grâce à la planéité de la première face qui sert de référence pour la seconde. Certaines précautions sont néanmoins à prendre afin d'assurer la qualité du polissage. Tout d'abord, les plots sont rincés à l'éthanol, dans un bac à ultrasons, entre chaque étape de polissage avec les suspensions diamantées afin d'éviter toute contamination par des particules plus grosses qui pourraient laisser des rayures importantes sur une étape de polissage plus fin. Ensuite, la quantité de lubrifiant (ou de suspension) doit être réglée afin d'éviter les phénomènes d'aquaplaning qui empêcheraient un bon polissage. Enfin, les temps de polissage sont donnés ici à titre indicatif et doivent être adaptés en fonction du matériau, de l'usure des disques, etc...

Afin de valider notre protocole de polissage, des mesures de $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ ont été effectuées entre chaque étape sur plusieurs échantillons et sont données sur la FIG.2.11. On remarque bien l'augmentation de la RIT en fonction de la diminution de taille de particules abrasives. De plus, on semble avoir atteint une limite en termes de RIT qui n'augmente plus que de $0,7\%$ entre 3 et $1\ \mu\text{m}$. Cette valeur est comprise dans les incertitudes de mesure de la RIT ($\approx 1\%$). Aussi, ce protocole a été validé sur nos échantillons et un polissage plus fin ne semble pas nécessaire.

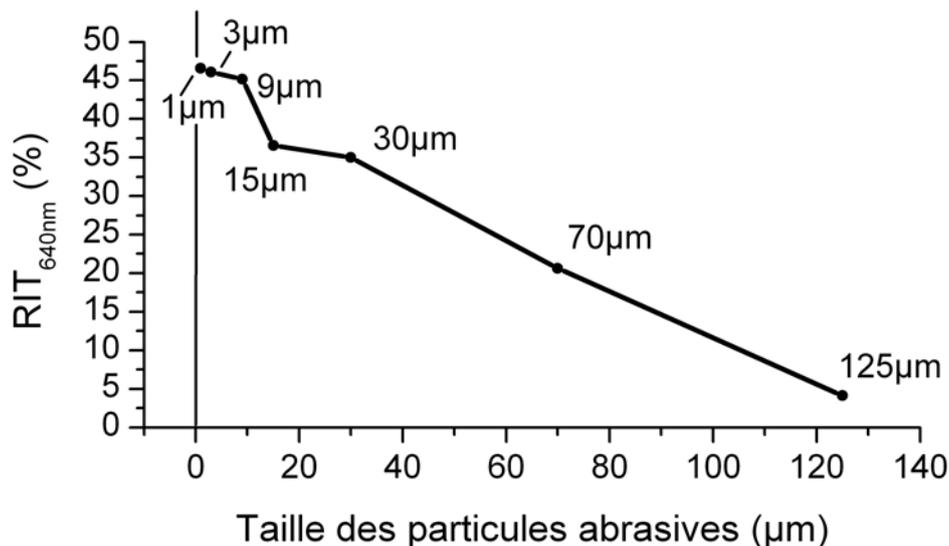


Figure 2.11: $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ (ép. = $0,88\ \text{mm}$) en fonction de la taille des particules abrasives de diamant

2.3 Caractérisation des céramiques transparentes

2.3.1 Mesure de densité

La densité des échantillons frittés a été mesurée par la méthode d'Archimède en utilisant une balance Mettler AE100 de précision 10^{-4} g. On a ainsi pu vérifier, entre autre, l'absence de porosités ouvertes sur les matériaux choisis pour un traitement HIP « post-SPS ». Les échantillons sont préalablement polis grossièrement (disque diamanté de 125 μ m) afin d'éliminer les résidus de Papyex[®]. Ils sont ensuite nettoyés à l'acétone, puis à l'éthanol (dans un bac à ultrasons) afin d'éliminer d'éventuelles espèces adsorbées en surface. Enfin, ils sont placés à l'étuve à 120°C pendant 24 heures afin d'éliminer toute trace de solvant et d'humidité résiduelle, puis dans un dessiccateur contenant un gel de silice déshydratant afin qu'ils retrouvent une température ambiante. Les étapes de pesée peuvent alors commencer. On effectue tout d'abord une pesée dans l'air m_a . Les échantillons vont ensuite être imprégnés d'un liquide de masse volumique connue afin de remplir les porosités ouvertes. Pour ce faire, on place les échantillons sur un support, dans un dessiccateur contenant le liquide d'imprégnation choisi (ici l'eau de masse volumique ρ_{eau}). On maintient l'enceinte du dessiccateur sous vide primaire pendant 2h30 afin de dégazer les échantillons. On les fait ensuite basculer dans l'eau pendant 2 heures tout en maintenant l'enceinte sous vide : c'est l'étape d'imprégnation. Le dessiccateur est alors ramené à pression atmosphérique et les échantillons gardés dans l'eau pendant 24 heures. Enfin, les échantillons sont sortis de l'eau et essuyés avec un papier humide afin d'éliminer l'eau en surface. On réalise alors une pesée des échantillons imprégnés dans l'air m_{ia} , puis dans l'eau m_{ie} . On déduit de ces mesures la masse volumique de l'échantillon ρ_{ech} :

$$\rho_{ech} = \frac{m_a \cdot \rho_{eau}}{m_{ia} - m_{ie}} \quad (2.2)$$

On peut également déterminer le taux de porosités ouvertes P.O. :

$$P.O.(\%) = \left(\frac{m_{ia} - m_a}{m_{ia} - m_{ie}} \right) \cdot 100 \quad (2.3)$$

La précision de la balance nous permet d'obtenir des incertitudes sur la densité relative de l'ordre de +/- 0,5%. Aussi, cette méthode est efficace pour mesurer la densité d'échantillons denses à 99%, mais n'est malheureusement pas assez précise pour comparer la densité d'échantillons transparents pour lesquels le volume poreux est inférieur à 0,05%. Celui-ci devra donc être déterminé par d'autres techniques (SEC.2.3.4).

2.3.2 Mesure de transmission optique

La transmission optique de nos échantillons a été mesurée sur un spectrophotomètre Jasco V-670 possédant une faible ouverture de faisceau. En effet, comme expliqué dans la SEC.1.1.1.3, cela permet de s'affranchir des rayons diffusés aux grands angles afin d'avoir une caractérisation plus précise du caractère *transparent* de l'échantillon. Un rayon incident de taille 5 x 2 mm et de longueur d'onde connue est envoyé au centre de l'échantillon et l'intensité du rayon transmis est alors mesurée. La gamme de longueur d'onde choisie va de 300 à 2500 nm car elle prend en compte les parties visible et proche infrarouge du spectre électromagnétique. Les spectres obtenus peuvent alors être comparés aux spectres théoriques obtenus par les modèles d'Apetz (EQ.1.11) ou de Pecharroman (EQ.1.12) pour la diffusion aux joints de grains. Nous rappelons ici que le modèle de Pecharroman tient compte de la texturation de l'échantillon contrairement au modèle d'Apetz mais que l'un ou l'autre des modèles pourra être utilisé pour des échantillons pas ou peu orientés. Sur la FIG.2.12, réalisée dans un microscope de type FIB (Focus Ion Beam) avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés,

on peut avoir une idée de l'orientation cristalline de nos échantillons : aucune texturation particulière ne semble ressortir ce qui est compatible avec l'étude de Pecharroman ([PEC 09]) qui n'observait de texturation que pour des tailles de grain importantes.

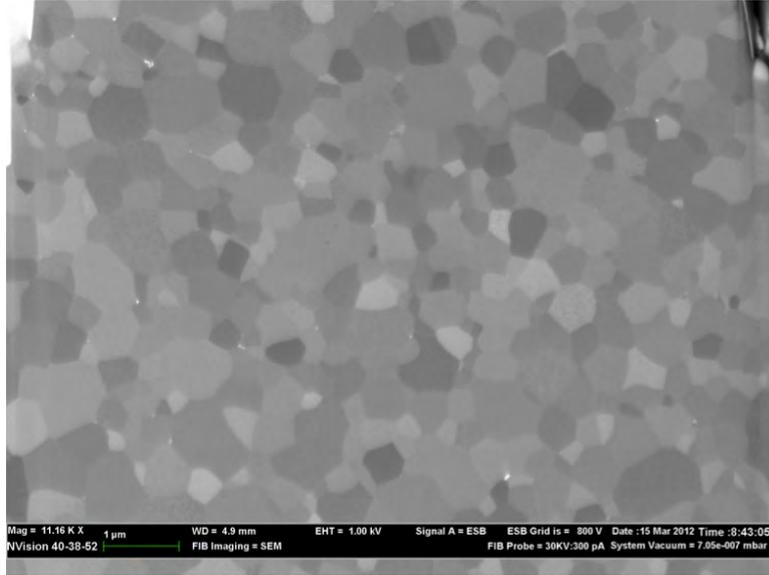


Figure 2.12: Image par électrons rétrodiffusés d'une alumine transparente

De plus, les modèles théoriques utilisés dans cette thèse ont pour but de pouvoir comparer les échantillons à la fois entre eux et avec la littérature et d'aider à comprendre comment améliorer leur transparence. Utiliser le modèle de Pecharroman nécessiterait une détermination de l'orientation cristalline sur chaque échantillon, ce qui pourrait devenir très lourd en termes de manipulation. C'est pourquoi, au cours de cette thèse, nous avons comparé nos échantillons grâce au modèle d'Apetz, plus couramment utilisé dans la littérature :

$$RIT = (1 - R_S) \cdot e^{-\left(\left(\frac{p}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3} \cdot C_{sca,p}\right) + \left(\frac{3 \cdot \pi^2 \cdot r \cdot \Delta n^2}{\lambda_0^2}\right)\right)} \cdot x \quad (2.4)$$

avec $R_S (= 0,14)$, le coefficient de réflexion total ; p , la porosité totale du matériau ; r_p , le rayon moyen des pores ; $C_{sca,p}$, la section efficace de diffusion d'un pore seul, r , le rayon moyen des grains ; $\Delta n (= 0,005)$, la différence d'indice de réfraction moyenne ; λ_0 , la longueur d'onde incidente dans le vide et x , l'épaisseur de l'échantillon. Dans le cas où une seconde phase est présente, on ajoutera dans le terme exponentiel le coefficient de diffusion de la lumière par une seconde phase γ_{dopant} tel que

$$\gamma_{dopant} = \frac{\langle ppmw \rangle_{dopant} \cdot \rho_{matrice}}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{dopant}^3 \cdot \rho_{dopant}} \cdot C_{sca,dopant} \quad (2.5)$$

avec $\langle ppmw \rangle_{dopant}$, la concentration de dopant introduite en ppm massique ; $\rho_{matrice}$, la masse volumique théorique du matériau étudié ; r_{dopant} , le rayon moyen des particules de seconde phase, supposées sphériques ; ρ_{dopant} , la masse volumique théorique de la seconde phase et $C_{sca,dopant}$, la section efficace de diffusion d'une particule seule. Enfin, afin de pouvoir comparer nos valeurs de RIT entre elles et avec la littérature ([KIM 07]), la RIT mesurée est calculée pour une épaisseur de 0,88 mm (EQ.1.13).

2.3.3 Mesure des tailles de grains

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées au sein du Centre Lyonnais de Microscopie (CLYM), sur un microscope ZEISS Supra VP55. On a décidé de travailler à basse tension (0,5 kV) afin de ne pas métalliser nos échantillons. Les tailles de grains ont ensuite été mesurées sur des surfaces de fracture par la méthode d'intercept et un coefficient multiplicateur de 1,22 a été appliqué afin d'obtenir une taille de grains révisée ([APE 03], [BER 08b]).

2.3.4 Evaluation des tailles et distribution de porosités sur les échantillons frittés

Un des moyens de mesurer les tailles de porosités est l'utilisation d'un microscope électronique à balayage ([KIM 07], [BON 12]). Cependant, les porosités sont difficiles à repérer sur des surfaces de fracture du fait des contrastes dus à la morphologie des surfaces. C'est pourquoi une attaque thermique est réalisée sur une surface polie afin de révéler les joints de grains et les porosités. Les conditions de l'attaque sont les suivantes : une montée en température de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, suivie d'un palier d'une heure à une température inférieure de 50°C à la température finale de frittage SPS (T_f). Le MEB est néanmoins limité en termes de résolution et des images en microscopie électronique à transmission (MET) haute résolution ont aussi été effectuées ([BER 08b], [KIM 09a]). L'appareil utilisé est un JEOL 2010F.

Afin d'estimer la distribution en taille de pores, nous avons utilisé un microscope de type FIB (ZEISS NVision). Ce microscope est équipé de deux types de canons : un canon à ions gallium et un canon à électrons. Si les ions gallium sont suffisamment accélérés, ils vont pouvoir arracher des atomes en surface de l'échantillon et ainsi venir abraser celui-ci. Aussi, après avoir créé un espace d'analyse (FIG.2.13) à l'aide d'une abrasion ionique (« boîte » de $10\ \mu\text{m}$ de côté), le canon à électrons va permettre une observation électronique de la surface, selon le même principe qu'un MEB classique. En alternant abrasions de la surface grâce au canon ionique et observations microscopiques grâce au canon électronique, il est alors possible d'effectuer une reconstruction en 3 dimensions de nos échantillons grâce au logiciel Fiji[®]. En utilisant un seuillage adapté, on peut isoler les porosités présentes au sein du matériau et ainsi reconstruire une image 3D de ces porosités à partir de laquelle on pourra déterminer la taille et la distribution des porosités. Toutes ces observations ont été réalisées au sein du CLYM.

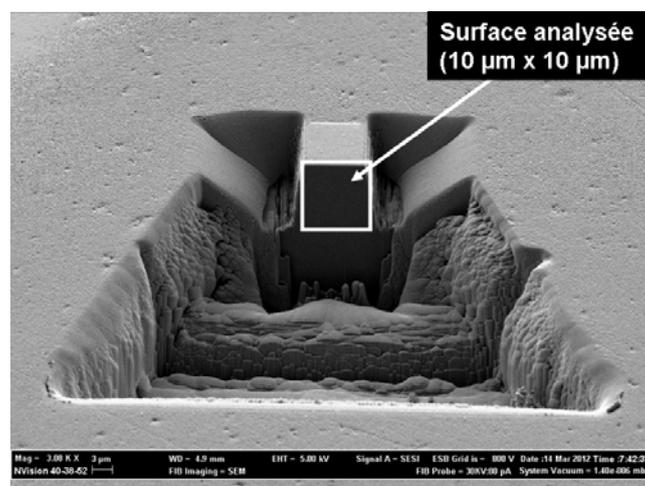


Figure 2.13: Espace d'analyse d'un échantillon préparé pour une observation FIB

2.4 Caractérisation du dopant au sein de l'alumine α

2.4.1 Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle

Afin de suivre les évolutions des dopants au sein d'un échantillon d'alumine α lors d'une montée en température, deux types d'analyses thermiques ont été effectuées au cours de cette thèse : l'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) et l'Analyse Thermique Différentielle (ATD). Ces mesures ont été réalisées en même temps sur un appareil Setaram TMA/TGA 92. Il s'agit ici de mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours de son chauffage (ATG) et de suivre l'évolution de la différence de température entre notre échantillon et un corps inerte dans la gamme de température étudiée (ATD). On peut ainsi mettre en évidence des phénomènes de désorption d'espèces en surface mais aussi de formation de phases grâce à l'interprétation des phénomènes endo ou exothermiques relevés lors de la montée en température. Dans notre cas, la poudre ou le cru préalablement broyé sont placés dans un creuset en alumine. Le corps de référence est, quant à lui, constitué d'un creuset identique mais vide.

2.4.2 Diffraction des rayons X

Afin de déterminer les phases présentes au sein de notre matériau, des analyses cristallographiques ont été effectuées dans un diffractomètre à rayon X (DRX) Bruker D8 Advance. Cet appareil travaille à partir de la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes obtenus ont été traités à l'aide du logiciel Eva[®] (Bruker). A partir des fiches ICDD (International Centre for Diffraction Data) recensées dans le logiciel, il est possible de déterminer les phases présentes au sein du matériau. Cette technique possède néanmoins une limite de détection de l'ordre du pourcent massique. C'est pourquoi elle ne sera utilisée que sur des échantillons « surdopés » pouvant présenter des phases en quantité suffisante pour être détectées.

2.4.3 Observation au microscope électronique à transmission (MET)

Afin d'observer les dopants présents à l'intérieur de la suspension ou du matériau fritté, nous avons utilisé un microscope électronique à transmission JEOL 2010F du CLYM. Dans le cas de la suspension, une goutte fortement diluée a été placée sur une grille de cuivre puis séchée avant observation. Dans le cas du matériau fritté, des lames minces ont été préparées par polissage à la main suivi d'une abrasion ionique au PIPS (Precision Ion Polishing System). L'appareil utilisé est un IBT_Gatan.

Le microscope a d'abord été utilisé en mode conventionnel. Des analyses EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) ont permis une analyse chimique de l'échantillon afin de détecter la présence des dopants au sein de l'alumine. Afin de compléter cette étude, le mode HAADF (High Angle Annular Dark Field) a également été utilisé pour repérer les dopants car il est sensible au numéro atomique des espèces présentes. Les dopants ayant un numéro atomique plus élevés que celui de l'aluminium apparaissent avec un contraste plus clair.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les matières premières utilisées tout au long de cette thèse. Un soin particulier a été porté sur la taille et la pureté chimique des particules de poudre. En effet, le CHAP.1 a montré l'importance de ces deux paramètres sur les propriétés optiques des aluminés α après frittage. L'étude bibliographique a également permis de choisir des techniques expérimentales adaptées à l'obtention de céramiques transparentes, à savoir des techniques de mise en forme en voie humide et une densification par frittage SPS. De même, le cycle SPS mis au point au laboratoire tient compte des études sur le frittage SPS d'aluminés α reportées dans la littérature. Les techniques de caractérisation employées pour caractériser les échantillons transparents sont adaptées à leur microstructure particulière, à savoir une faible taille de grains et un taux de porosité très faible avec des pores nanométriques. C'est pourquoi, en plus des techniques classiquement utilisées pour caractériser la microstructure des céramiques (mesure de densité par la méthode d'Archimède, observations MEB), nous utiliserons des techniques moins conventionnelles comme le FIB.

Chapitre 3

Alumine pure : Optimisation des conditions de frittage SPS et de la mise en forme

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence les caractéristiques nécessaires afin d'obtenir une alumine α polycristalline transparente, à savoir une taille de grains très faible et une porosité résiduelle quasi nulle avec une distribution fine en tailles de pores nanométriques. Afin d'y parvenir, nous avons décidé d'utiliser un frittage par Spark Plasma Sintering, bien connu pour permettre d'obtenir des échantillons denses à des températures plus basses qu'en frittage conventionnel et avec des temps de cycle plus courts. Il en résulte une microstructure plus fine. Néanmoins, la poudre est généralement placée directement dans le moule en graphite sans mise en forme préalable. Or, l'effet bénéfique d'une mise en forme contrôlée sur l'obtention d'alumines α polycristallines transparentes a été prouvé dans la littérature pour un frittage naturel suivi d'un traitement HIP. Dans ce chapitre, nous étudierons donc dans un premier temps les effets des paramètres de frittage SPS sur la transparence d'échantillons d'alumine α . Nous regarderons ensuite l'effet d'une mise en forme contrôlée des crus préparés à la fois en voie humide et en voie sèche.

Sommaire du chapitre

3.1	Optimisation des conditions de frittage SPS	70
3.1.1	Effet de la température finale de frittage SPS	70
3.1.2	Effet du moment d'application de la pression	73
3.2	Optimisation de la mise en forme	75
3.2.1	Mise en forme par voie humide	75
3.2.2	Mise en forme par voie sèche : atomisation	89
3.3	Conclusion	93

3.1 Optimisation des conditions de frittage SPS

3.1.1 Effet de la température finale de frittage SPS

La température finale de frittage est l'un des paramètres clés à contrôler pour obtenir une alumine α polycristalline transparente. En effet, une température trop faible pourrait induire une densification incomplète alors qu'une température trop élevée pourrait induire un grossissement de grains. C'est pourquoi l'effet de la température finale de frittage a été étudié au cours de cette thèse. La poudre de départ provient de la lyophilisation de la suspension BA15psh fournie par Baïkowski (SEC.2.1.1.1). Le protocole de frittage SPS a été décrit précédemment (SEC.2.2.4.1). Différentes températures finales de frittage (T_f) sont testées : 1180, 1200, 1230, 1250 et 1280°C et les résultats en terme de RIT et tailles de grains moyennes ϕ_G sont données dans le TAB.3.1. Il est à noter que les mesures de RIT et taille de grains ont été réalisées au centre des échantillons. De plus, les RITs sont données pour une épaisseur de 0,88 mm et une longueur d'onde de 640 nm.

T_f (° C)	1180	1200	1230	1250	1280
RIT _{640nm} (%)	34 +/- 1	27 +/- 1	30 +/- 1	23 +/- 1	19 +/- 1
ϕ_G (μ m)	0,40 +/- 0,08	0,63 +/- 0,15	0,92 +/- 0,15	1,18 +/- 0,18	1,51 +/- 0,27

Tableau 3.1: RIT_{640nm} (ép. = 0,88 mm) et tailles de grains mesurées au centre d'échantillons d'alumine pure frittés à différentes T_f

On remarque tout d'abord une augmentation de la taille de grains avec l'augmentation de la température de frittage. Cette augmentation devrait donc coïncider avec une diminution de la RIT selon les modèles théoriques (EQ.2.4). La meilleure RIT (34%) est effectivement obtenue pour la température la plus faible de 1180°C. Cependant, si l'on compare les résultats obtenus avec les courbes théoriques de RIT en fonction de la taille de grains pour différents taux de porosités (FIG.3.1), on remarque que le pourcentage de porosité semble équivalent et plus faible pour les échantillons frittés à plus haute température (> 1230°C) par rapport aux échantillons frittés à plus basses températures. Les courbes théoriques sont tracées ici pour une taille de pore de l'ordre de 100 nm. Cette taille a été choisie à titre indicatif et les courbes constituent uniquement un moyen de comparer les échantillons entre eux.

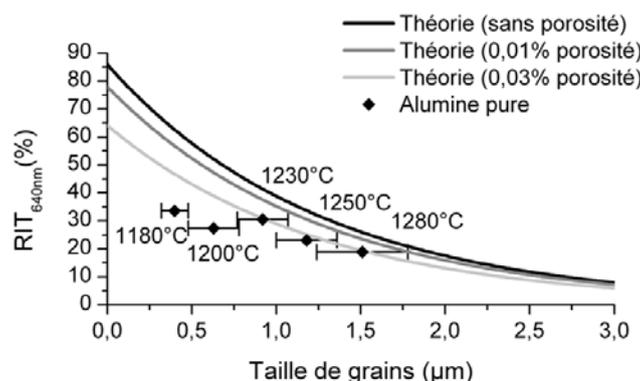


Figure 3.1: Comparaison avec les courbes théoriques des RITs_{640nm} (ép. = 0,88 mm) d'alumines frittées à différentes T_f

De plus, si l'on considère la RIT au centre des échantillons sur un spectre plus large (300 - 2500 nm) (FIG.3.2), on remarque que si la RIT des échantillons frittés à $T_f < 1230^\circ\text{C}$ est équivalente, voire supérieure à celles des échantillons frittés à $T_f \geq 1230^\circ\text{C}$ dans le domaine du visible, elle devient inférieure dans le domaine du proche infrarouge. Ceci doit être dû à des porosités plus larges pour ces échantillons. En effet, si l'on regarde la FIG.3.3, on remarque que la taille des porosités néfastes sur la transmission optique augmente avec la longueur d'onde incidente. Aussi, une alumine possédant une transmission autour de 20% dans le visible (correspondant aux échantillons frittés à $T_f \geq 1230^\circ\text{C}$) peut en réalité dissimuler des pores assez larges pour faire diminuer la transmission dans le proche infrarouge. Cette observation va dans le sens d'une densification incomplète des échantillons frittés à $T_f < 1230^\circ\text{C}$ qui possèdent une porosité plus importante et/ou des tailles de pores plus grosses.

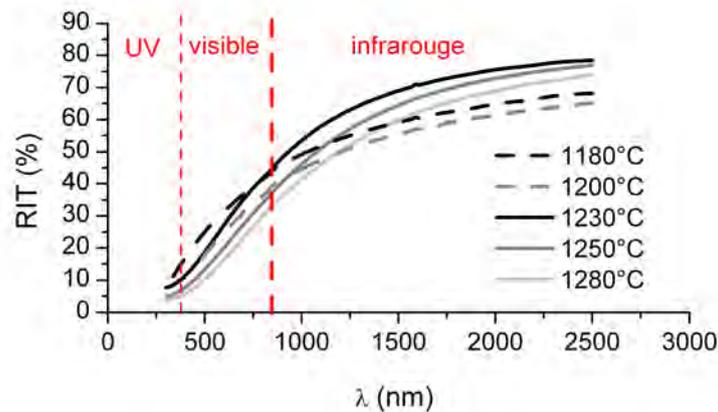


Figure 3.2: Mesure de RIT (ép. = 0,88 mm) sur un large spectre de longueur d'ondes (300 - 2500 nm) d'alumines frittées à différentes T_f

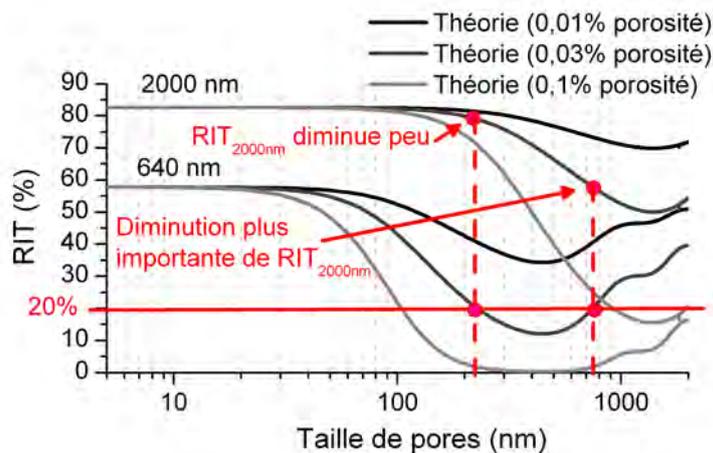


Figure 3.3: RIT d'une alumine α en fonction de la taille et du pourcentage de porosité ($\phi_G \approx 500$ nm - ép. = 0,88 mm)

Les deux échantillons frittés à $T_f < 1230^\circ\text{C}$ présentent une transmission optique hétérogène : les bords de ces échantillons sont opaques (FIG.3.4). Des résultats similaires ont été observés par les équipes de Kim et Wang sur le frittage SPS d'une alumine α ([KIM 09a], [WAN 11]). Selon leurs observations, la taille de grains était plus importante au centre des échantillons, expliquant l'hétérogénéité en terme de transmission optique. Aussi, on assiste à une densification hétérogène des échantillons : le centre se densifie plus rapidement que les bords qui, dans notre cas, restent opaques à cause de la présence de porosités. Ce phénomène peut s'expliquer par un gradient de température au sein de l'échantillon lors du frittage SPS. Il serait alors plus chaud au centre. Les simulations réalisées par Anselmi-Tamburini et Munoz ([ANS 05b], [MUN 10]) vont d'ailleurs dans ce sens. Des travaux sont actuellement en cours au sein du laboratoire MATEIS afin de déterminer les gradients de température au cours du frittage SPS de l'alumine α . Les premiers résultats montrent un gradient de température pouvant atteindre 40°C entre le centre (plus chaud) et les bords de l'échantillon lors d'un palier à 1100°C ([PRA 11]). Un deuxième aspect important de l'étude concerne le fait qu'en modifiant le design de la manipulation (ajout ou non de feutre graphite, taille de la matrice,...), on peut diminuer la valeur de ce gradient. Il conviendra cependant d'être prudent avec les résultats obtenus. En effet, ceux-ci ont été réalisés à partir d'une matrice de diamètre 40 mm et une vitesse de montée en température rapide ($100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Ces conditions sont donc différentes de nos conditions de travail et les résultats pourraient donc être différents avec notre propre cycle de montée en température. En effet, les vitesses de montée beaucoup plus lentes que nous utilisons (10 puis $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) peuvent permettre de diminuer le gradient de température au sein de l'échantillon. De plus, ce gradient devrait être moins important dans une matrice de diamètre inférieur (20 mm). C'est d'ailleurs ce que pense l'équipe de Kim ([KIM 09b]). Selon lui, la différence de température entre le centre et les bords d'un échantillon de petite taille ne peut pas être suffisamment importante pour expliquer une hétérogénéité de microstructure. C'est pourquoi son explication repose sur une concentration de défauts importante à l'intérieur de l'échantillon fritté (due à la distribution de courant au sein du matériau). Cette concentration de défauts favoriserait la mobilité des joints de grains et donc la densification avec un grossissement de grains plus rapide.

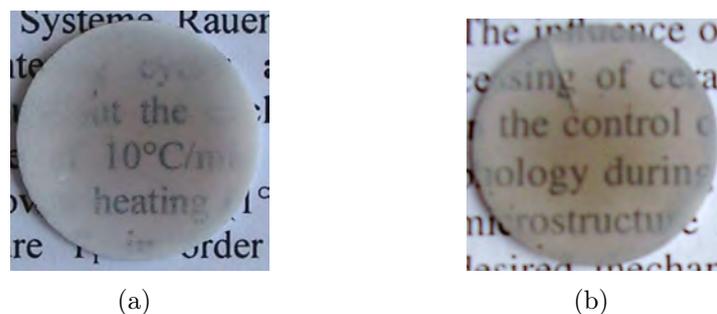


Figure 3.4: Echantillons d'alumine frittés par SPS à (a) 1180°C (b) 1230°C

Pour revenir à notre étude, le gradient de transmission optique a tendance à diminuer avec l'augmentation de la température de frittage. Ceci peut provenir du fait que la courbe théorique de $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ en fonction de la taille de grains a tendance à s'aplatir avec l'augmentation de la taille de grains (FIG.3.1).

Finalement, la température finale de frittage T_f retenue pour notre alumine α lyophilisée est de 1230°C . Elle offre un bon compromis entre densification et faible taille de grains afin d'obtenir une valeur de $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ de 30% pour une épaisseur de 0,88 mm.

3.1.2 Effet du moment d'application de la pression

Si la température est un paramètre important lors du frittage, la pression a, elle aussi, un grand rôle à jouer. Plusieurs auteurs ([WAN 09], [WAN 11], [GRA 11]) ont démontré l'intérêt d'appliquer la pression en deux temps sur les propriétés optiques de céramiques transparentes : premièrement, une faible pression est obligatoirement appliquée dès le début du frittage afin de maintenir le contact entre les pistons et la matrice et de permettre ainsi le passage du courant. Dans un second temps, cette pression est augmentée pendant le frittage du matériau. Selon les auteurs précédemment cités, les matériaux obtenus lorsque la pression est appliquée en deux étapes possèdent de meilleures RITs après frittage. C'est pourquoi nous avons cherché le moment optimal d'application de la pression pour notre cycle de température. La poudre atomisée d'alumine pure BA15W fournie par Baikowski (SEC.2.1.1.2) a été frittée par SPS selon le cycle décrit à la FIG.2.10. La température finale de frittage est fixée à 1200°C. La pression initiale est portée à 5 MPa puis est augmentée à 80 MPa en 1 min à différentes températures T_P : 25°C, 800°C, 1100°C et 1150°C (FIG.3.5).

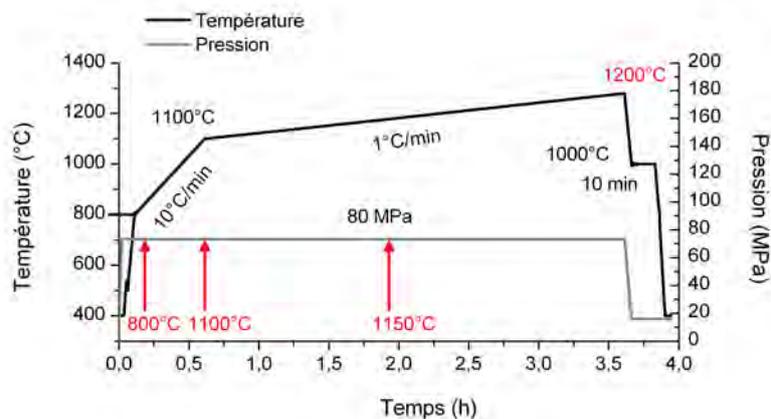


Figure 3.5: Cycle de température et de pression utilisé lors du frittage SPS

Les échantillons obtenus sont présentés sur la FIG.3.6 et une diminution des propriétés optiques est clairement identifiée lorsque T_P augmente.

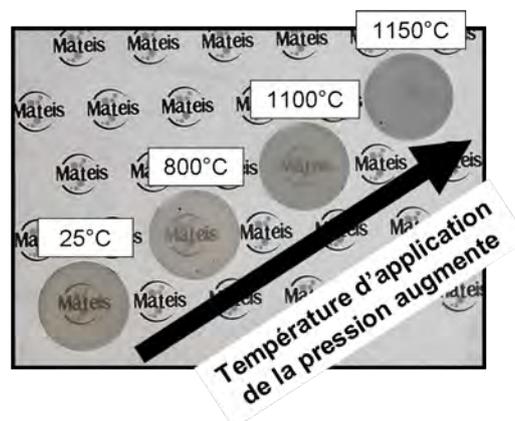


Figure 3.6: Échantillons d'alumine pure frittés par SPS pour différentes T_P

Ce résultat vient contredire les études précédemment citées car selon leurs auteurs, appliquer une pression élevée au début du frittage entraîne rapidement une densification importante des échantillons dont les grains auront ensuite plus tendance à grossir lors du maintien en température. Appliquer la pression plus tardivement sur le même cycle en température, en revanche, permettrait à l'échantillon de se densifier plus tardivement et donc d'obtenir une microstructure plus fine à la fin du cycle de température utilisé. Dans notre cas, nous avons optimisé la vitesse de chauffe et la température finale de frittage T_F afin d'obtenir les meilleures propriétés optiques après frittage. Aussi, appliquer la pression plus tard entraîne une densification moins importante du matériau à la fin du cycle. En effet, on remarque que nos échantillons ont des tailles de grains ϕ_G proches après frittage (TAB.3.2).

T_P (° C)	RIT _{640nm} (%)	ϕ_G (μm)
25	52 +/- 1	0.35 +/- 0.05
800	48 +/- 1	0.38 +/- 0.11
1100	35 +/- 1	0.34 +/- 0.06
1150	7 +/- 1	0.40 +/- 0.09

Tableau 3.2: RIT_{640nm} (ép. = 0,88 mm) et taille de grains mesurées au centre d'échantillons d'alumine pure frittés par SPS pour différentes T_P

La perte des propriétés optiques provient donc d'une augmentation de la quantité et/ou de la taille de pore, c'est à dire d'une densification non optimale. Par ailleurs, Morita ([MOR 12]) a montré, dans le cas d'un spinelle de magnésium fritté par SPS, que l'effet du moment d'application de la pression dépendait de la vitesse de chauffe. Pour des vitesses de chauffe rapide ($100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) comme dans le cas des études de Wang ([WAN 09], [WAN 11]) et Grasso ([GRA 11]), l'application de la pression dès le début du frittage entraîne des contraintes importantes au niveau des contacts interparticulaires dès le début du frittage. La vitesse de chauffe rapide va ainsi entraîner une densification préférentielle autour de ces points de contact. Il en résulte un frittage différentiel et la formation de larges porosités, difficiles à résorber par la suite. L'application de la pression plus tardivement, en revanche, permet une densification plus homogène au sein du matériau avant l'application de la pression. Il en résulte de meilleures propriétés optiques des échantillons pour lesquels la pression est appliquée plus tardivement. Pour des vitesses de chauffe lente, comme dans notre étude, les particules vont avoir le temps de se réarranger. L'application de la pression dès le début du frittage va favoriser ce réarrangement permettant ainsi d'obtenir une microstructure fine et une porosité résiduelle faible après frittage. En outre, Morita a obtenu les meilleures propriétés optiques grâce à une vitesse de chauffe lente ($10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) avec l'application de la pression de 80 MPa dès le début du frittage. Dans la suite de l'étude, nous avons donc choisi d'optimiser la température finale de frittage T_F pour les différents matériaux étudiés, en gardant une pression constante à 80 MPa pendant tout le frittage.

3.2 Optimisation de la mise en forme

Comme expliqué précédemment (SEC.1.1.2.1), l'optimisation de la mise en forme constitue un point essentiel dans l'élaboration d'une alumine transparente. En effet, elle doit permettre de favoriser la densification et ainsi d'obtenir des échantillons très denses avec une microstructure fine et homogène après un frittage à des températures plus faibles. Les propriétés optiques en seront donc améliorées. La mise en forme a été largement étudiée par Krell ([KRE 06]) pour l'obtention d'alumines transparentes par HIP. Dans le cas d'un frittage SPS, la poudre est généralement directement placée dans la matrice, sans mise en forme préalable. Aman ([AMA 09]) a récemment montré l'effet bénéfique de la mise en forme sur le frittage SPS d'une alumine α : la densification d'échantillons possédant un cru homogène et des tailles moyennes de pores (D_{mode}) les plus faibles possibles est favorisée. Il a, en revanche, utilisé un cycle de frittage SPS ne lui permettant pas d'obtenir de bonnes propriétés optiques sur son matériau. L'idée est donc ici de comparer différentes méthodes de mise en forme sur un cycle de frittage permettant l'obtention de céramiques transparentes. L'étude a d'abord été réalisée à partir de mise en forme en voie humide, puis en voie sèche.

3.2.1 Mise en forme par voie humide

La suspension BA15psh fournie par Baïkowski constitue ici notre matériau de départ. Elle a été mise en forme par 4 méthodes différentes décrites dans la SEC.2.2.2 : la lyophilisation (L), le coulage (C), le coulage suivi d'un pressage isostatique à froid (CIP - pour Cold Isostatic Pressing) et le coulage sous pression (FP - pour Filter Pressing).

La poudre lyophilisée est constituée de particules d'alumine α de 160 nm provenant de la suspension de départ, regroupées en agglomérats de tailles différentes. Un tamisage a donc été effectué à 500 μm pour éliminer les agglomérats les plus gros. La poudre obtenue a ensuite été pressée uniaxialement à 50 MPa afin d'obtenir des crus se rapprochant de l'état initial du frittage SPS.

Pour l'étape de coulage, deux suspensions différentes ont été utilisées. Leur propension au coulage a été caractérisée en mesurant la contrainte seuil τ_H à partir de laquelle le comportement rhéologique de la suspension devient newtonien. Pour cela, les courbes de contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement ont été tracées à partir d'un rhéomètre Haake VT500/501. La loi de Casson applicable aux liquides ayant un comportement plastique fluidifiant a été utilisée pour déterminer τ_H . Plus celle-ci est élevée et plus il faudra d'énergie pour que le liquide commence à couler. La première suspension possédait une τ_H de 1,18 Pa et était plus « coulable » que la seconde suspension qui possédait une τ_H de 3,48 Pa. Seuls les échantillons provenant de la première suspension ont donc subi un pressage isostatique à froid après coulage.

Pour résumer, 5 types d'échantillons différents ont donc été préparés (TAB.3.3) afin d'obtenir des empilements particuliers différents.

L	C1	C2	CIP	FP
Lyophilisation + tamisage (500 μm)	Coulage ($\tau_H=1,18\text{Pa}$)	Coulage ($\tau_H=3,48\text{Pa}$)	Coulage ($\tau_H=1,18\text{Pa}$) + CIP (3600bars)	Coulage sous pression

Tableau 3.3: Echantillons préparés par différentes méthodes de mise en forme à partir de la suspension BA15psh

3.2.1.1 Caractérisation des crus

Des mesures de densité à cru ont été effectuées en utilisant le protocole décrit dans la SEC.2.2.3.1. Une augmentation de cette densité est à noter depuis les échantillons L jusqu'aux échantillons CIP : 52 +/- 1% pour L, 54 +/- 1% pour FP et C2, 56 +/- 1% pour C1 et 58 +/- 1% pour CIP. Une étude complémentaire a été réalisée par porosimétrie mercure afin de déterminer l'empilement granulaire des échantillons préparés par différentes méthodes de mise en forme. Il est à noter que plusieurs échantillons ont été testés pour chaque type d'empilement montrant une bonne reproductibilité des résultats. Premièrement, nous avons tracé la distribution cumulée *absolue* en taille de pores (FIG.3.7). Aussi, nous remarquons une diminution du volume poreux depuis les échantillons L jusqu'aux échantillons CIP. Cette diminution est conforme aux densités à cru obtenues. En effet, l'échantillon le moins dense possède un volume poreux plus important, contrairement à l'échantillon le plus dense qui possède un volume poreux plus faible.

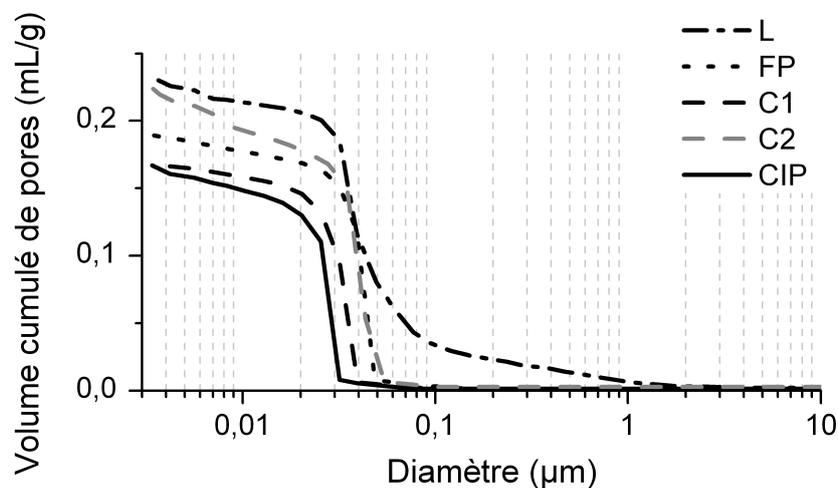


Figure 3.7: Distribution cumulée absolue en taille de pores d'échantillons préparés par différentes méthodes de mise en forme

Cependant, afin de comparer au mieux les différentes microstructures obtenues, la distribution cumulée *relative* en taille de pores (FIG.3.8) ainsi que la distribution incrémentale (FIG.3.9) ont également été tracées ([KRE 06], [AMA 09]). Tous les résultats issus des mesures de porosité montrent une distribution en taille de pores plus importante pour les échantillons L. Des porosités de l'ordre de 50 nm - 1 μm sont observées dans ces échantillons L. Elles sont attribuées à la présence de larges agglomérats trop durs au sein de la poudre lyophilisée qui se seraient formés durant l'étape de séchage. Aussi, l'étape de pressage n'a pas été suffisante pour casser tous ces agglomérats et réarranger les particules au sein du cru. Les autres échantillons présentent tous une distribution plus fine en taille de pores. Un « zoom » sur les porosités les plus fines (< 100 nm) est néanmoins nécessaire pour apprécier au mieux ces différences (FIG.3.9 (b)). Les échantillons C1, CIP et FP présentent une distribution similaire en taille de pore avec une pente assez raide au centre de la distribution cumulée (FIG.3.8). Cette pente raide correspond à une largeur de distribution incrémentale étroite (FIG.3.9(b)). La principale différence entre ces trois types d'échantillons provient du diamètre moyen des pores (D_{mode}) qui diminue entre les échantillons FP et les échantillons CIP : 40 nm pour les échantillons FP, 30 nm pour les échantillons C1 et 25 nm pour les échantillons CIP (FIG.3.9). Certains auteurs ([ROO 88],

[AMA 09]) ont précédemment montré une corrélation entre le D_{mode} et la densité à cru : plus le D_{mode} est petit, plus la densité à cru est importante. Cette relation est vérifiée ici puisque les échantillons CIP possèdent la plus forte densité à cru et le plus petit D_{mode} . Inversement, les échantillons FP possèdent la plus faible densité à cru et le plus grand D_{mode} .

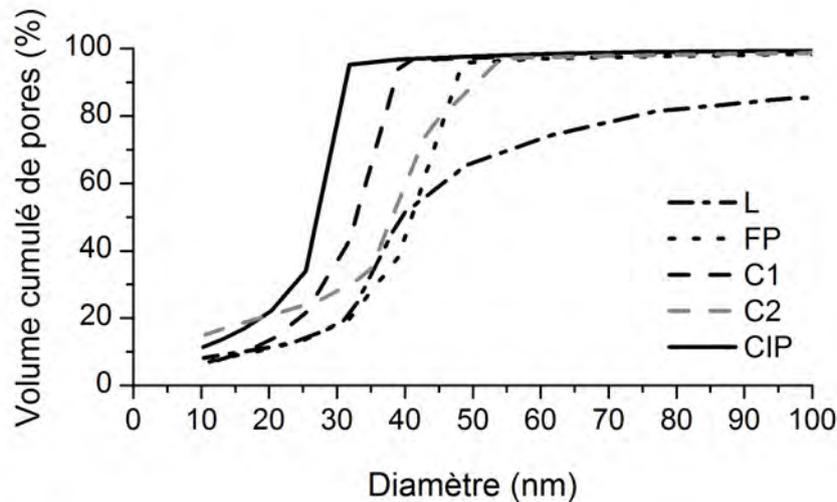


Figure 3.8: Distribution cumulée relative en taille de pores d'échantillons préparés par différentes méthodes de mise en forme

Il convient maintenant de discuter du cas des échantillons C2, provenant d'une suspension moins propice au coulage. Si leur D_{mode} est proche de celui de C1 (35 nm contre 30 nm pour C1), leur distribution incrémentale en taille de pores est également plus large (10 - 55 nm contre 10 - 40 nm pour C1). Ceci se traduit également par une pente plus douce au centre de la distribution cumulée (FIG.3.8). Des mesures complémentaires en porosimétrie mercure ont été réalisées sur le centre et les bords des échantillons C1 et C2. La distribution incrémentale en taille de pores est montrée sur la FIG.3.10. Cette distribution est identique entre les bords et le centre des échantillons C1 mais diffère pour les échantillons C2. En effet, des porosités plus larges sont présentes sur les bords de ces échantillons qui présentent donc un empilement particulière macroscopique plus hétérogène. Cette différence de microstructure est attribuée à un mauvais réarrangement des particules dans le cru lors de l'étape de séchage de la deuxième suspension, plus difficile à couler.

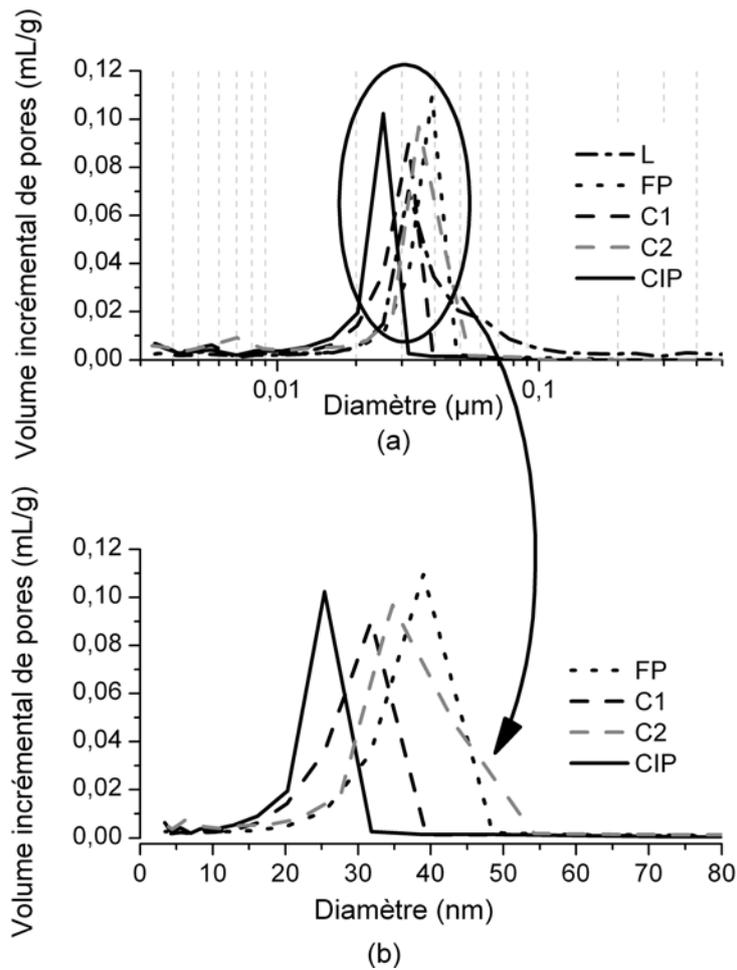


Figure 3.9: Distribution incrémentale en taille de pores d'échantillons préparés par différentes méthodes de mise en forme : (a) pour des diamètres allant de 0 à 0,5 µm, (b) pour des diamètres allant de 0 à 80 nm sans les échantillons L

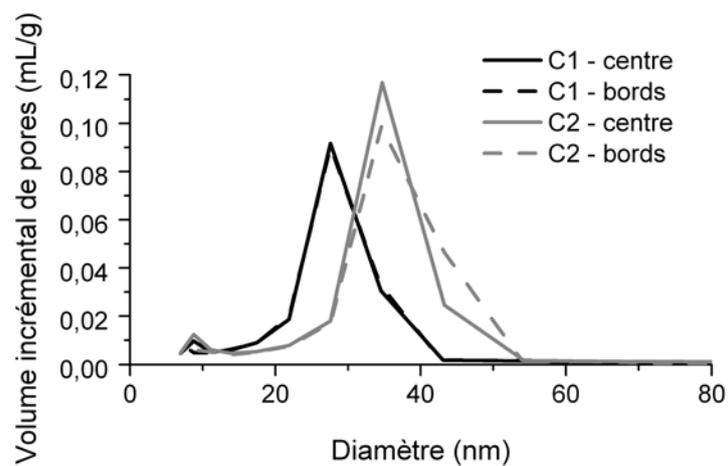


Figure 3.10: Comparaison des distributions incrémentales en taille de pores entre le centre et les bords des échantillons C1 et C2

Finalement, des crus possédant différents empilements particuliers ont été réalisés :

(A) Des échantillons lyophilisés puis pressés (L) qui présentent la plus faible densité à cru et la plus large distribution en taille de pores ainsi qu'un résidu de larges agglomérats non éliminés lors de l'étape de pressage.

(B) Des échantillons coulés (C2) provenant d'une suspension peu propice au coulage qui possèdent une distribution en taille de pore assez large comparée aux autres échantillons coulés ainsi qu'un empilement particulière macroscopique hétérogène.

(C) Trois types d'échantillons (FP, C1 et CIP) qui présentent une distribution fine en taille de pores avec un empilement particulière macroscopique homogène. Ils présentent néanmoins des diamètres moyens d'accès aux pores D_{mode} différents, directement reliés à leur densité à cru respective.

3.2.1.2 Frittage SPS et propriétés optiques

Les crus possédant des empilements particuliers différents ont été frittés par SPS selon le cycle décrit à la FIG.2.10. La température finale de frittage T_f a été optimisée pour chaque type de crus afin d'obtenir les meilleures propriétés optiques. Les résultats en termes de transmission à 640 et 2000 nm ($RIT_{640\text{nm}}$ et $RIT_{2000\text{nm}}$) pour une épaisseur de 0,88 mm ainsi que les tailles moyennes de grains ϕ_G sont donnés dans le TAB.3.4.

Echantillon	T_f optimisée ($^{\circ}$ C)	$RIT_{640\text{nm}}$ (%)	$RIT_{2000\text{nm}}$ (%)	ϕ_G (μm)
L	1230	30 +/- 1	75 +/- 1	0,92 +/- 0,15
FP	1130	52 +/- 1	81 +/- 1	0,48 +/- 0,15
C1	1130	53 +/- 1	82 +/- 1	0,44 +/- 0,09
C2	1150	46 +/- 1	80 +/- 1	0,48 +/- 0,13
CIP	1130	53 +/- 1	80 +/- 1	0,43 +/- 0,12

Tableau 3.4: Caractéristiques des échantillons provenant des différents types de crus après un frittage SPS à une température optimisée T_f ($RITs$ calculées pour une épaisseur de 0,88 mm)

La température finale de frittage T_f des échantillons L est supérieure de 100°C à celle des autres échantillons. Il en résulte une taille de grain plus importante et une transmission optique plus faible sur tout le spectre de longueur d'onde étudié (300 - 2500 nm) (FIG.3.11). Comme expliqué précédemment (SEC.3.2.1.1), la poudre lyophilisée contient de larges agglomérats non détruits lors de l'étape de pressage. Selon une étude de Lange ([LAN 84]) sur le frittage naturel d'une alumine, la densification aura tendance à commencer à l'intérieur de ces agglomérats, augmentant ainsi la taille et le nombre de coordination des porosités inter agglomérats. Ces pores vont devenir plus stables et une énergie plus importante sera nécessaire à leur fermeture. C'est pourquoi un frittage à plus haute température est nécessaire. Il va entraîner un grossissement de grains ainsi qu'une perte des propriétés optiques.

Tous les autres échantillons possèdent une taille de grain équivalente après frittage ($\approx 0,45 \mu\text{m}$), due à des T_f plus faibles. Santanach ([SAN 11]) et Aman ([AMA 11]) ont par ailleurs montré qu'à basse température ($T < 1200^{\circ}\text{C}$) l'alumine α se densifiait par SPS avec un grossissement minimal de grains. Ceci est d'autant plus vrai que la vitesse de montée en température est faible.

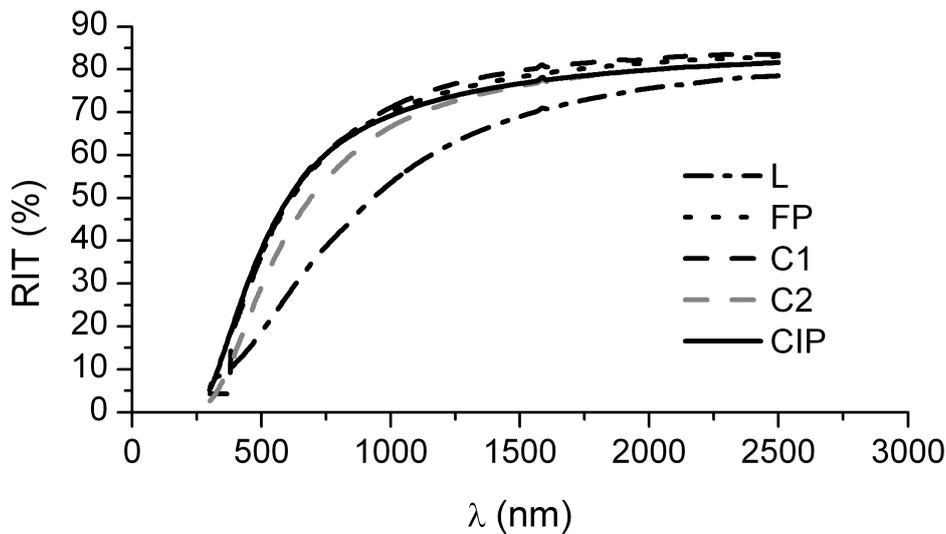


Figure 3.11: Comparaison des RITs (ép. = 0,88 mm) d'échantillons d'alumines pures provenant de différentes méthodes de mise en forme et frittés par SPS à une température optimisée T_f

Malgré une taille de grains similaire à celle des autres échantillons, l'échantillon C2 présente une RIT_{640nm} plus faible à une T_f légèrement plus élevée. Ceci peut s'expliquer par des tailles de pores plus importantes. En effet, sur la FIG.3.12, on remarque des pores de l'ordre de 100 nm (indiqués par une flèche blanche) à l'intérieur des échantillons C2, alors que les échantillons FP et C1 ne présentent que des pores de taille inférieure à 50 nm. Ces pores de taille plus importante peuvent expliquer la plus faible valeur de RIT_{640nm} des échantillons C2 mais également pourquoi le comportement de ces échantillons est équivalent à celui des échantillons FP, C1 et CIP dans la partie proche infrarouge du spectre électromagnétique (FIG.3.11). Ceci est effectivement en accord avec les prédictions théoriques (FIG.3.3).

L'empilement particulière macroscopique hétérogène des échantillons C2 doit entraîner un frittage différentiel entre le centre et les bords de ce type d'échantillons ce qui expliquerait la T_f légèrement plus élevée par rapport aux échantillons C1 mais aussi les différences en termes de microstructure. En effet, certains auteurs ([ROO 88], [KRE 06], [AMA 09]) ont démontré qu'en plus d'avoir un D_{mode} le plus faible possible au sein du cru (soit une meilleure densité à cru), l'homogénéité de l'empilement particulière était aussi un point clef pour obtenir des densités élevées à des températures plus basses après frittage (naturel ou SPS). Une distribution fine en taille de pores au sein du cru, avec un faible D_{mode} va retarder le grossissement de grains et favoriser la densification par glissement et réarrangement des grains, expliquant les densités plus élevées à plus basses températures. La présence de pores plus larges au sein des échantillons C2 a donc retardé légèrement son frittage. De plus, ils n'ont pas pu être totalement résorbés expliquant les propriétés optiques plus faibles de ces échantillons dans le visible.

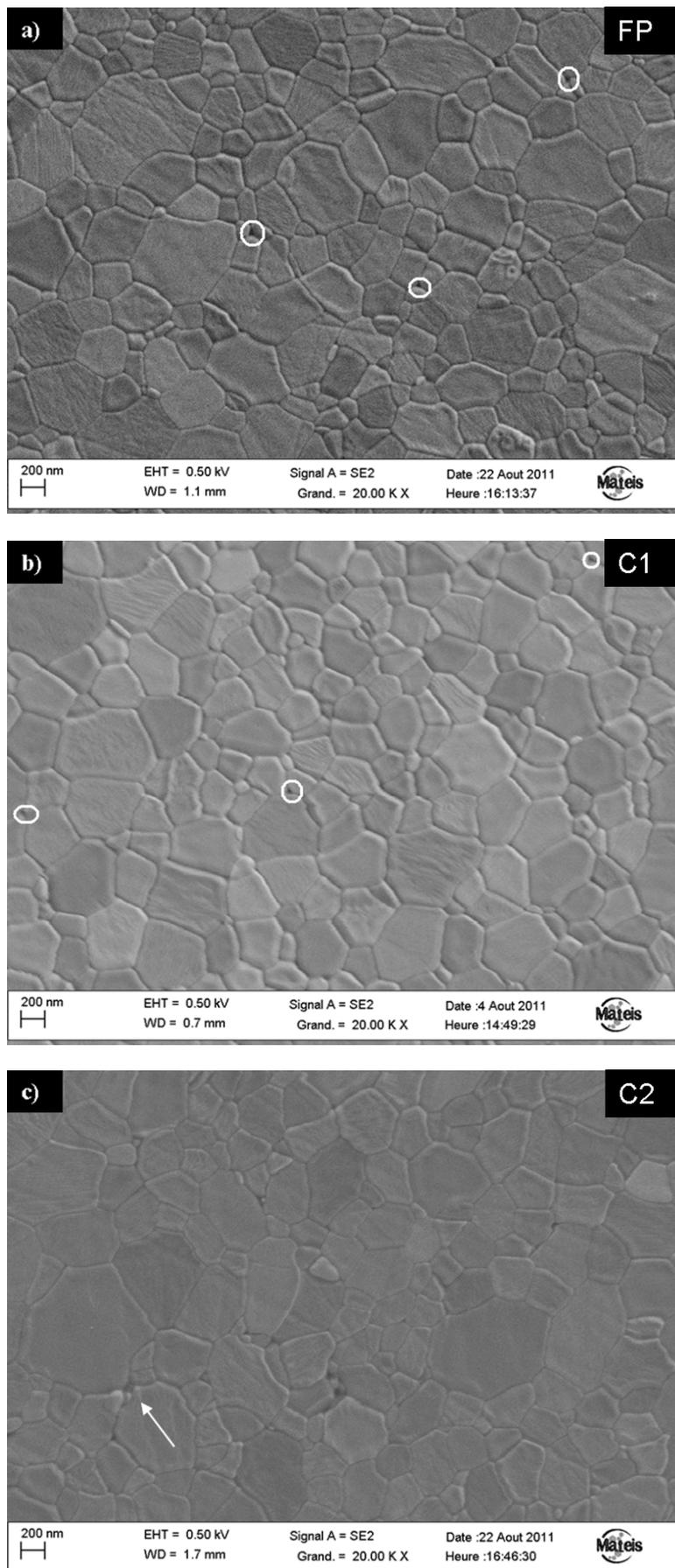


Figure 3.12: Caractérisations microstructurales d'alumines pures frittées par SPS à des températures optimisées T_f et provenant des crus (a) FP (b) C1 et (c) C2

Les échantillons possédant un empilement particulière macroscopique homogène (FP, C1 et CIP) présentent des D_{mode} légèrement différents (40 nm pour les échantillons FP, 30 nm pour les échantillons C1 et 25 nm pour les échantillons CIP). On s'attend donc à ce que leurs propriétés optiques soient également différentes ([KRE 10]), c'est à dire meilleures pour l'échantillon CIP possédant le D_{mode} le plus faible. La FIG.3.11 vient contredire cette hypothèse puisque les RITs des échantillons FP, C1 et CIP sont similaires sur tout le spectre. Deux possibilités peuvent expliquer ce phénomène : soit on a atteint une limite pour laquelle une diminution du D_{mode} au sein du cru n'entraîne plus d'amélioration des propriétés optiques lors du frittage SPS de l'alumine α ; soit les variations de D_{mode} ne sont pas assez significatives pour entraîner une modification de RIT après frittage SPS. Une étude de Krell ([KRE 10]) sur le frittage naturel suivi d'un traitement HIP de spinelle de magnésium a montré qu'une diminution de 5 nm du D_{mode} avait entraîné une augmentation de $\approx 5\%$ de la $\text{RIT}_{640\text{nm}}$. Cependant, les poudres de spinelle étudiées provenaient de différentes méthodes de synthèse, contrairement à nos échantillons. Ces méthodes de synthèses ont pu entraîner des morphologies et états de surface des particules différents entre les poudres, expliquant les différences de propriétés optiques. Dans notre cas, les petites différences de D_{mode} (15 nm au maximum) n'ont pas permis de modifier significativement la densification et les propriétés optiques des échantillons. Il semblerait donc que l'état de surface des poudres soit un point clef dans l'obtention de céramiques transparentes.

Finalement une $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ de 53% pour une épaisseur de 0,88 mm a été obtenue sur tous les échantillons provenant de crus macroscopiquement homogènes dès lors qu'ils avaient une distribution fine en taille de pores et un D_{mode} inférieur à 40 nm (FIG.3.13). Cette valeur est parmi les plus élevées reportées dans la littérature (TAB.1.2). Aussi, obtenir une alumine α transparente par SPS nécessite un contrôle précis de la microstructure des crus :

(1) Les larges agglomérats doivent être évités car ils peuvent induire un frittage différentiel. Ils favorisent l'apparition de porosités stables qui ne seront éliminées qu'à haute température. Le grossissement de grains est ainsi favorisé et contribue à une perte des propriétés optiques des échantillons.

(2) L'empilement particulière doit posséder une distribution fine en taille de pores. De plus, il doit être macroscopiquement homogène afin d'éviter un frittage différentiel au sein des échantillons. Des pores de tailles critiques (≈ 100 nm) persisteraient après frittage et contribueraient à une diminution des propriétés optiques dans le visible.

(3) L'empilement particulière doit être dense (D_{mode} faible) car moins d'énergie sera nécessaire pour réarranger les particules au cours du frittage SPS. De meilleures densités seront ainsi obtenues après un frittage à plus basse température. Cependant, une limite semble exister pour laquelle diminuer le D_{mode} au sein d'un cru répondant aux deux premiers points n'a plus d'influence sur les propriétés optiques de l'alumine α après frittage SPS.



Figure 3.13: Echantillon FP fritté par SPS à $T_f = 1130^\circ\text{C}$ (épaisseur réelle = 1,4 mm, $\text{RIT}_{640\text{nm}} = 52\%$ pour une épaisseur de 0,88 mm, $\phi_G = 0,48 \pm 0,15 \mu\text{m}$)

3.2.1.3 Caractérisation de la porosité

Le centre d'un échantillon C1 possédant la meilleure RIT_{640nm} de 53% (ép. = 0,88 mm) a été observé par FIB (Focus Ion Beam) afin de déterminer le pourcentage de porosité à l'intérieur de celui-ci. Le principe du FIB est de faire des observations microscopiques grâce à un faisceau d'électrons puis d'abréser la surface avec un faisceau d'ions gallium Ga et ainsi de suite pour avoir une série d'images sur un volume donné. Une reconstruction en 3 dimensions permettra alors de repérer et caractériser les porosités en volume grâce à un traitement d'image adapté. Sur les observations microscopiques, on observe une série de points noirs (FIG.3.14(a)) : les pores.

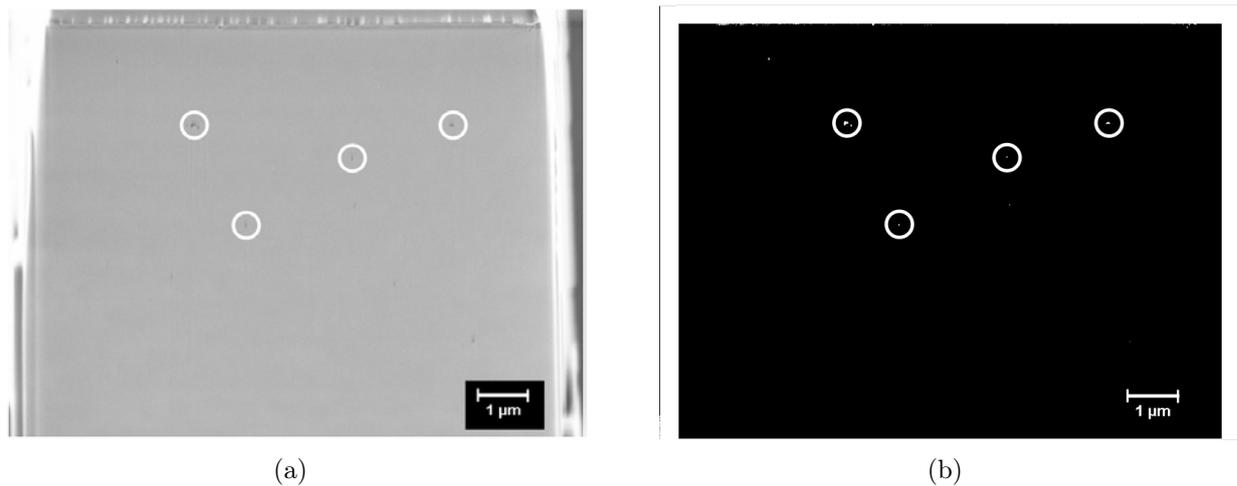


Figure 3.14: (a) Observation des pores lors d'une acquisition au FIB (b) Image binarisée

Le temps d'acquisition d'une manipulation FIB est généralement long (8 heures environ pour réaliser cet essai) et la position de l'échantillon a tendance à dériver au cours de la manipulation. C'est pourquoi la première étape a été de corriger cette dérive grâce au logiciel Fiji[®]. Ensuite, un seuillage est réalisé afin de binariser les images (FIG.3.14(b)). Cette étape est importante car il faut récupérer tout le signal provenant des zones à seueillir (ici les pores) sans prendre en compte les pixels isolés (de taille 10 nm). Le logiciel permet de rassembler toutes les images afin d'obtenir une visualisation en 3 dimensions des porosités au sein de notre échantillon (FIG.3.15). La taille de la « boîte » observée est de $\approx 250 \mu m^3$. On remarque (FIG.3.16) des pores de petite taille (≈ 50 nm).

Nous allons maintenant calculer la fraction et la distribution volumique des pores. Pour ce faire, le logiciel Fiji[®] va indexer chaque zone de pixel blanc ininterrompue. En d'autres termes, chaque zone blanche sera indexée. Il va ensuite calculer le volume de chacune des zones indexées et l'on pourra ainsi déterminer la fraction et la distribution volumique des pores. Une autre méthode pour calculer la fraction volumique consiste à déterminer la fraction surfacique des pores sur chaque image. La moyenne de ces fractions surfacique nous donne la fraction volumique au sein de l'échantillon. On trouve un taux de 0,01% volumique de pores avec les deux méthodes employées. La distribution volumique cumulée a été tracée en assimilant chaque zone blanche à une sphère et en calculant le diamètre sphérique équivalent ϕ_p^s (FIG.3.17). On remarque que les plus grosses porosités ont un ϕ_p^s de l'ordre de 100 nm. Néanmoins, 90% des pores observés ont une taille inférieure à 50 nm, ce qui correspond bien aux porosités que l'on avait observées au MEB (FIG.3.12).

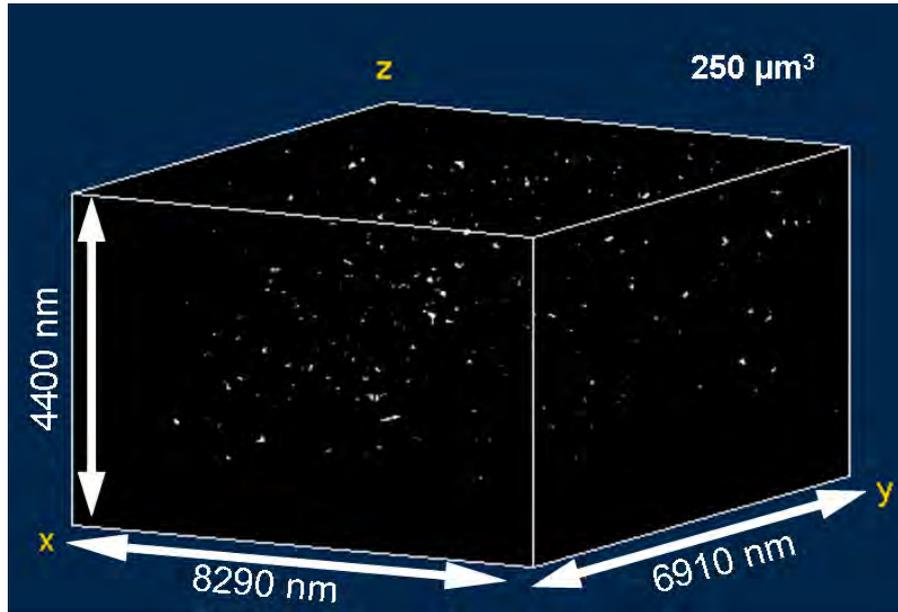


Figure 3.15: Visualisation en 3 dimensions des pores dans un échantillon C1

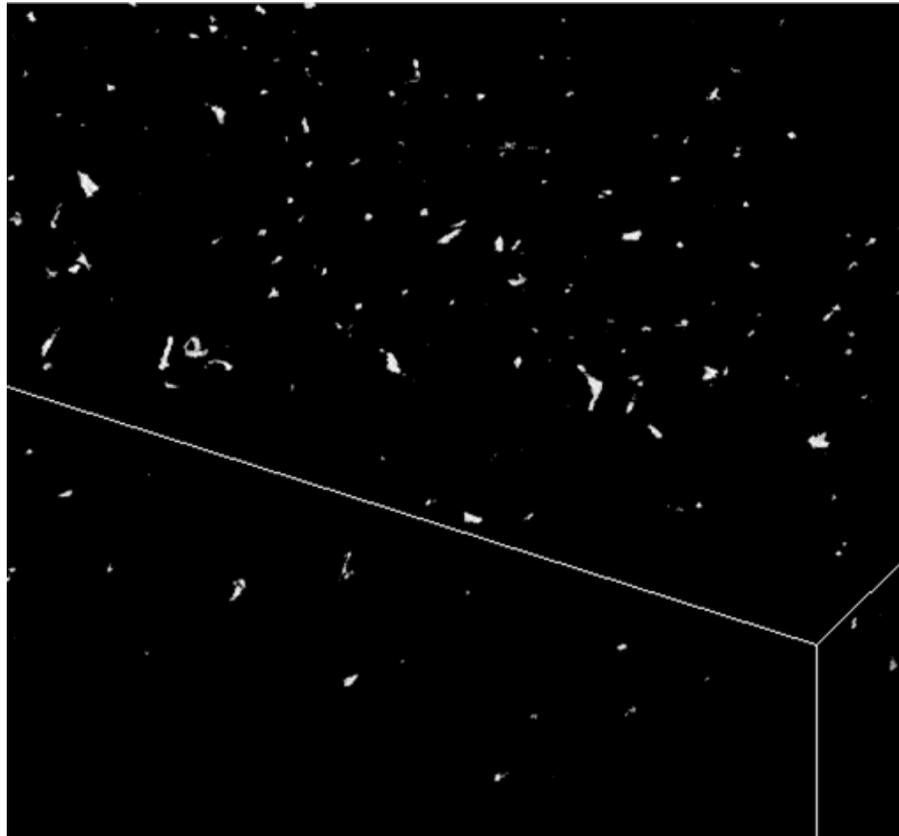


Figure 3.16: Zoom sur les pores

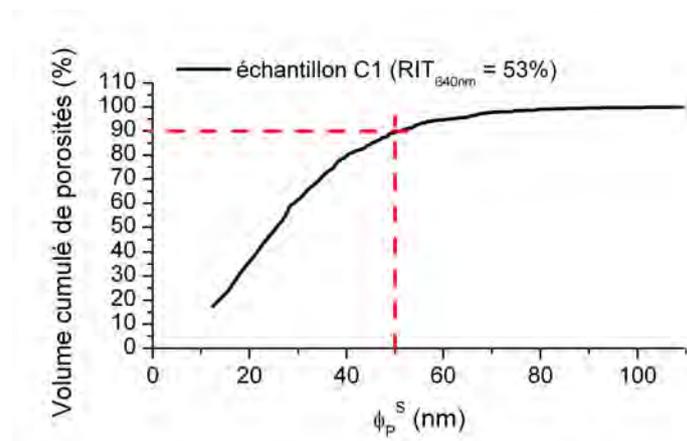


Figure 3.17: Distribution volumique cumulée en taille de pores à l'intérieur d'un échantillon C1 possédant une RIT_{640nm} de 53% pour une épaisseur de 0,88 mm

On sait maintenant que les échantillons C1 ont une taille de grains de $0,44 \pm 0,09 \mu m$, un taux de porosité de 0,01% et qu'ils possèdent une RIT_{640nm} de $53 \pm 1 \%$. En traçant la courbe théorique de RIT_{640nm} en fonction de la taille de pores, pour une taille de grains de 440 nm et une épaisseur de 0,88 mm, on peut déterminer la taille de pores d'un échantillon possédant une RIT_{640nm} de 53 % (FIG.3.18). On trouve une taille de pores moyenne de ≈ 100 nm. La majorité des particules observées au FIB avaient une taille inférieure à 50 nm. Cependant, la précision de mesure des tailles de porosité au FIB est de l'ordre de 10 nm (1 pixel), soit $\approx 20\%$. De plus, pour calculer la distribution cumulée, les pores ont été assimilés à des sphères alors qu'ils ne le sont pas tout à fait. Le ϕ_p^s représente donc une approximation de la taille légèrement inférieure à la réalité. Enfin, la distribution large en taille de grains (l'écart-type est ici de 90 nm) représente également une source d'erreur entre la courbe théorique et les mesures expérimentales. Ainsi, si l'on considère, comme l'a suggéré Pecharroman ([PEC 09]), que les plus gros grains contribuent de manière plus importante à la diffusion de la lumière, on obtient, d'après les modèles théoriques (FIG.3.18), une taille de pores moyenne plus faible (≈ 80 nm). Enfin, la courbe théorique nous indique qu'avec cette taille de grains, l'échantillon C1 pourrait atteindre une RIT_{640nm} de $\approx 60 \%$ s'il ne possédait aucune porosité.

Lors d'une manipulation FIB, deux modes d'imagerie sont disponibles : un mode utilisant les électrons secondaires et un mode utilisant les électrons rétrodiffusés. Outre les points noirs observés sur les images effectuées avec les électrons secondaires, on observe également des points blancs sur les images obtenues avec des électrons rétrodiffusés. Le pourcentage volumique de ces points blancs est de 0,001%. Le mode d'imagerie utilisant les électrons rétrodiffusés est sensible au numéro atomique des éléments chimiques ([ESN 11]). Autrement dit, plus l'élément sera lourd et plus il apparaîtra « blanc ». Ces points blancs peuvent donc être assimilés aux impuretés présentes au sein de la poudre initiale (de l'ordre de 100 ppm massique (Annexa A)). Une autre possibilité pourrait être une contamination par l'or déposé en surface de l'échantillon (plan perpendiculaire à la surface d'analyse FIG.2.13) et destiné à lisser cette surface (l'abrasion par les ions gallium étant sensible aux états de surface). Cet or serait ensuite entraîné à l'intérieur de l'échantillon par les ions gallium lors de l'étape d'abrasion, allant partiellement remplir les défauts (comme les pores) présents au sein du matériau. Dans ce cas, les points blancs correspondraient également à des porosités. Néanmoins, leur quantité très faible de 0,001% est négligeable par rapport au taux de porosité de 0,01% à l'intérieur de l'échantillon et il n'est donc pas nécessaire d'en tenir compte pour évaluer le pourcentage volumique de pores.

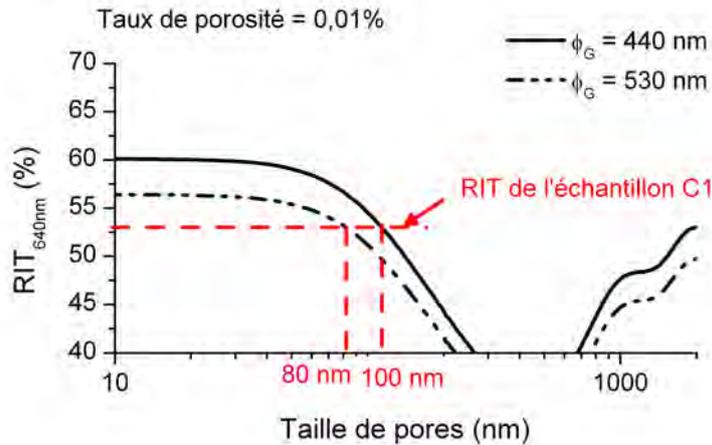


Figure 3.18: Courbe théorique de la RIT_{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction de la taille de pores correspondant à un échantillon C1

3.2.1.4 Effet d'un traitement HIP « post-SPS »

Les meilleurs échantillons que nous avons obtenus à partir de la suspension BA15psh de Baikowski possèdent une RIT_{640nm} de 53% pour une épaisseur de 0,88 mm. Sans porosité, ils pourraient atteindre une RIT_{640nm} de 60%. Dans la littérature (TAB.1.2), seul Grasso ([GRA 10]) a pu obtenir par SPS un échantillon d'alumine transparente possédant une RIT_{640nm} supérieure à 53%. Cependant, cet échantillon a été obtenu à l'aide d'une pression de 500 MPa appliquée sur une matrice en carbure de tungstène (WC) pendant le frittage SPS. Cette forte pression ne peut pas être appliquée sur les matrices conventionnelles en graphite que nous utilisons au laboratoire. De même, les échantillons d'alumine α transparents préparés par frittage naturel suivi d'un traitement HIP reportés dans la littérature (TAB.1.2) présentent généralement des RIT_{640nm} supérieures à celles de nos échantillons. Les pressions isostatiques utilisées dans ce cas sont de l'ordre de 100 - 200 MPa. L'utilisation de pressions aussi élevées permet d'une part un frittage à plus basse température (autour de 1200°C) permettant de conserver une taille de grains fine et d'autre part d'éliminer des porosités résiduelles que le frittage SPS à 80 MPa ne pourrait pas éliminer.

Lors d'un frittage naturel, la pression motrice de frittage est composée uniquement de la pression de Laplace $P_L = \frac{2 \cdot \gamma_{SV}}{r_{pore^i}}$, due aux courbures des surfaces (avec γ_{SV} , l'énergie de surface solide-vapeur soit $\approx 1,8 \text{ J.m}^{-2}$ pour l'alumine α et r_{pore^i} , le rayon initial du pore). Si une pression extérieure mécanique $P_{ext.}$ est appliquée, elle s'ajoute à P_L pour favoriser le frittage. On appellera $P_{ferm.}$ la somme de ces deux pressions car elles ont tendance toutes les deux à fermer les porosités au sein du matériau. Si l'on considère maintenant un échantillon ne possédant que des porosités fermées, le gaz emprisonné à l'intérieur de ces porosités va exercer une pression $P_{ouv.}$ sur les parois du pore qui va s'opposer à la fermeture de celui-ci. Cette pression sera d'autant plus importante que le rayon du pore sera faible. Lorsque $P_{ferm.} = P_{ouv.}$, on a un équilibre entre les deux pressions et le frittage s'arrête. Si l'on utilise une $P_{ext.}$ plus importante, on devrait donc obtenir des échantillons avec des tailles de pores plus fines (FIG.3.19). De plus, la quantité de porosité devrait également diminuer et les propriétés optiques du matériau seront alors améliorées (FIG.3.20). La FIG.3.19 est donnée à titre d'exemple pour illustrer la diminution de la taille de pores avec l'augmentation de la pression appliquée. L'hypothèse principale est qu'il reste une pression de gaz à l'intérieur des porosités au moment de leur fermeture. En effet, même si l'enceinte dans laquelle a lieu le frittage SPS est portée

sous vide, les molécules de gaz, confinées à l'intérieur de la matrice en carbone par le Papyex[®] et les pistons, seront difficilement évacuées lors de la mise sous vide.

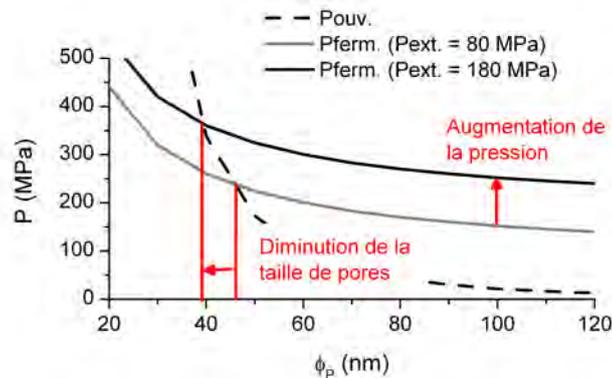


Figure 3.19: Effet d'une augmentation de la pression extérieure P_{ext} sur le diamètre des pores ϕ_p obtenu après frittage sous pression

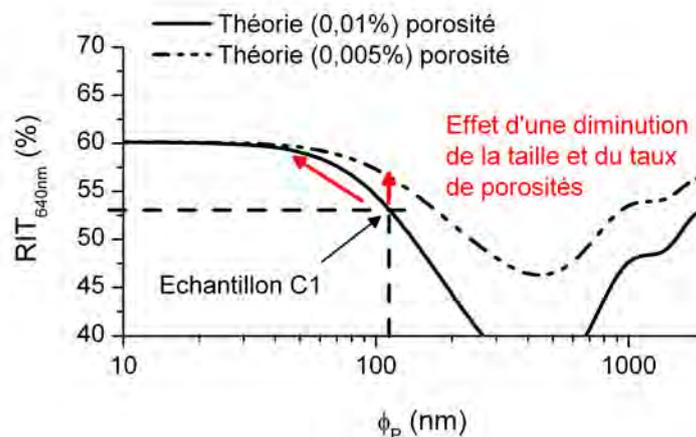


Figure 3.20: Effet d'une diminution de la taille de pores sur la RIT_{640nm} d'un échantillon d'alumine α ($\phi_G = 450$ nm - ép. = 0,88 mm)

Des échantillons C1 préalablement frittés par SPS ont donc subi un traitement HIP à 1130°C pendant 15 heures à 180 MPa ([KRE 09a]) afin de mesurer l'effet d'une augmentation de pression sur leurs propriétés optiques. Une augmentation de la RIT dans le domaine du visible est à noter sur la FIG.3.21 et une valeur de 57 +/- 1% a été atteinte à 640 nm. La taille de grains est restée constante autour de 450 nm. Le gain de pression (+ 100 MPa) a donc effectivement permis une diminution de la taille et/ou du pourcentage de porosités, permettant une amélioration des propriétés optiques dans le visible. Les propriétés n'ont pas été améliorées dans le domaine du proche infrarouge car les tailles de pores impactant sur cette partie du spectre électromagnétique sont plus grandes et ce type de porosité n'était déjà plus présent dans l'échantillon après le frittage SPS. L'intérêt d'un frittage à haute pression a été démontré ici et des avancées technologiques dans le domaine de l'appareillage SPS sont en cours afin d'obtenir des matrices pouvant supporter des pressions élevées. Un traitement HIP « post-SPS » ne serait alors plus nécessaire.

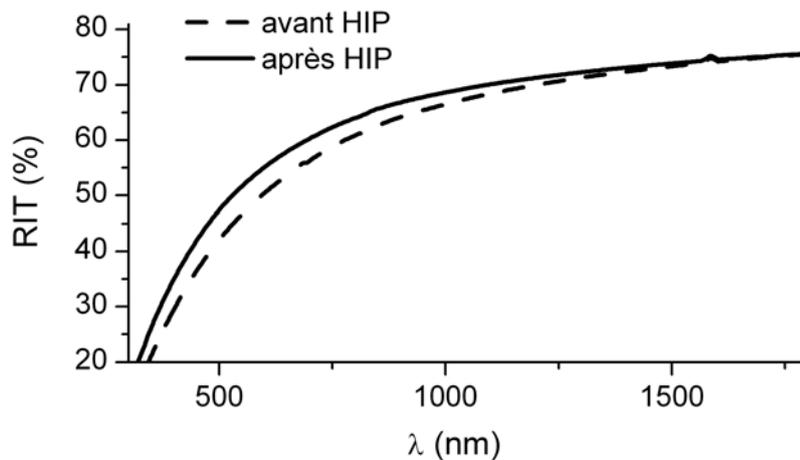


Figure 3.21: Comparaison des RITs (ép. = 0,88 mm) d'échantillons d'alumines pures de type C1 avant et après un traitement HIP

3.2.2 Mise en forme par voie sèche : atomisation

L'influence de la qualité des crus a été démontrée dans la SEC.3.2.1. Cependant, d'un point de vue industriel, les méthodes de mise en forme par voie humide sont plus difficiles à mettre en œuvre. Elles ajoutent une étape supplémentaire, souvent difficile à maîtriser, au protocole de fabrication. C'est pourquoi les fournisseurs de matière première tentent de mettre au point des poudres adaptées à une mise en forme simple. Ainsi, Baïkowski a décidé de développer une poudre atomisée dans le cadre du projet Ceratrans : la BA15W. L'atomisation d'une poudre consiste à regrouper de manière contrôlée et homogène des particules de taille submicronique dans des agglomérats sphériques (les granules) dont la taille est de l'ordre d'une dizaine de micromètres. Ces granules doivent permettre d'obtenir un empilement compact et homogène lors du remplissage du moule et ainsi favoriser l'étape de pressage. En effet, la forme sphérique des granules favorise le coulage de la poudre et limite les frictions inter particulaires qui seraient dues à une morphologie irrégulière. Leur taille, quant à elle, permet une diminution du nombre de contacts inter particulaires dans un volume donné ainsi qu'une augmentation des forces gravitationnelles. Il en résulte un meilleur empilement avant pressage. De plus, les granules doivent être assez « mous » afin de se détruire pendant la compaction et ainsi éviter la présence de résidus de porosités inter agglomérats après pressage qui pourraient entraîner une perte des propriétés optiques (SEC.3.2.1.1). Ils doivent également être constitués de particules de petites tailles (pour assurer une faible taille de grains après frittage) réparties de manière homogène et dense afin d'éviter la formation de défauts lors du frittage (SEC.3.2.1.2). Dans cette étude, nous comparerons donc les comportements en pressage et frittage de deux poudres fournies par Baïkowski : une poudre commerciale non atomisée BMA15 et une poudre atomisée BA15W. Leurs caractéristiques sont données à la SEC.2.1.1.2. On rappellera simplement ici que le D_v^{50} de la poudre BMA15 est légèrement supérieur à celui de la poudre atomisée BA15W (170 contre 160 nm) et que les deux poudres possèdent une capacité de réarrangement similaire au sein d'un cru.

3.2.2.1 Caractérisation des poudres

Le comportement en pressage des deux poudres a été étudié grâce à des mesures de porosimétrie mercure sur les poudres seules et sur des échantillons pressés à 80 MPa. Les poudres seules (FIG.3.22) présentent toutes les deux des porosités de grandes tailles ($> 5 \mu\text{m}$) correspondant aux porosités inter agglomérats, ainsi que des porosités de petites tailles ($< 1 \mu\text{m}$) correspondant aux porosités intra agglomérats entre les particules élémentaires de poudre. La distribution en taille de porosités inter agglomérats de la poudre commerciale BMA15 est plus large que celle de la poudre atomisée BA15W du côté des tailles de pores importantes. On en déduit une distribution en taille d'agglomérats plus large avec des agglomérats légèrement plus gros. Les tailles moyennes des porosités intra agglomérats (D_{mode}) sont similaires au sein des deux poudres du fait des tailles de particules élémentaires proches (FIG.2.3(a)). Leur distribution semble toutefois légèrement plus large pour la poudre commerciale BMA15 avec quelques porosités de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. Les plus grosses porosités intra agglomérats trouvées dans la poudre atomisée BA15W sont de 200 nm . On en déduit une répartition des particules moins homogène au sein des agglomérats de la poudre BMA15 et des agglomérats probablement moins denses.

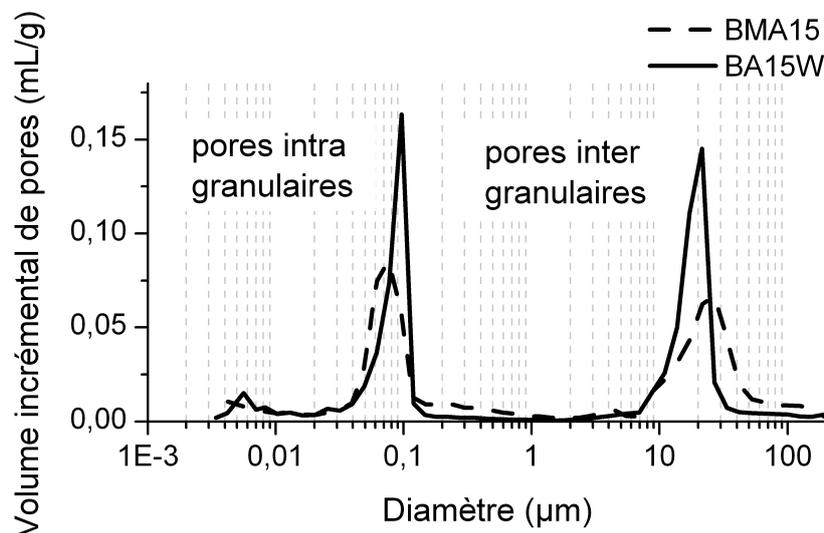


Figure 3.22: Distribution incrémentale en taille de pores des poudres commerciale BMA15 et atomisée BA15W avant pressage à 80 MPa

Après pressage (FIG.3.23), on remarque uniquement la présence d'une population fine de porosités au sein des deux poudres. Elle correspond aux porosités inter particulaires. Les agglomérats ont donc tous été détruits pendant l'étape de pressage ce qui suggère des agglomérats « mous » dans les deux cas. De plus, la distribution en taille de pores est fine pour les deux crus pressés avec un D_{mode} légèrement plus important dans le cas de la poudre atomisée BA15W (70 nm contre 55 nm pour la BMA15).

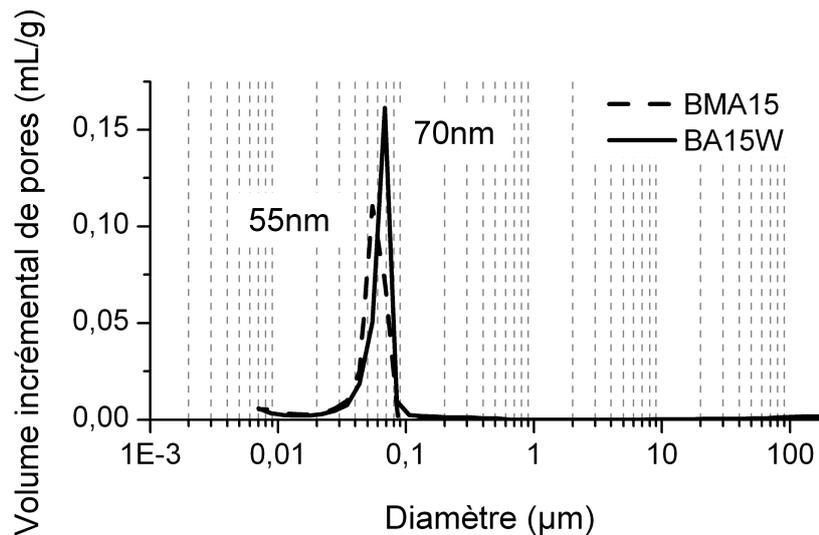


Figure 3.23: Distribution incrémentale en taille de pores des poudres commerciale BMA15 et atomisée BA15W après pressage à 80 MPa

En outre, les deux crus présentent les caractéristiques nécessaires afin d'obtenir des échantillons transparents définies à la SEC.3.2.1.1 à savoir une absence d'agglomérats résiduels et une distribution fine en taille de pores. Leur D_{mode} est néanmoins plus important que ceux obtenus sur les crus mis en forme en voie humide (40 nm au maximum pour les échantillons FP).

3.2.2.2 Frittage SPS et propriétés optiques

Les crus provenant des deux poudres commerciale BMA15 et atomisée BA15W ont été frittés par SPS selon le cycle décrit à la FIG.2.10. La température finale de frittage T_f a été optimisée pour chaque type de crus afin d'obtenir les meilleures propriétés optiques. La FIG.3.24 donne les $RIT_{640\text{nm}}$ obtenues (ép. = 0,88 mm) pour chaque T_f testée. On remarque que les deux poudres présentent leurs meilleures propriétés optiques pour des températures inférieures à 1200°C (49 +/- 1% pour la poudre BMA15 et 53 +/- 1 % pour la poudre BA15W à 1200°C). La poudre atomisée possède néanmoins une $RIT_{640\text{nm}}$ supérieure à celle de la poudre commerciale pour toutes les températures testées. Cet écart se creuse lorsque la T_f augmente. Cette différence s'explique par une taille de grains plus importante après frittage des échantillons provenant de la poudre non atomisée BMA15. Par exemple, la FIG.3.25 compare les microstructures des échantillons frittés à 1200°C. La taille de grains de l'échantillon provenant de la poudre atomisée BA15W est inférieure à celle de l'échantillon provenant de la poudre BMA15 (respectivement 0,35 +/- 0,05 µm pour la poudre atomisée contre 0,43 +/- 0,09 µm pour la poudre non atomisée). La taille des particules élémentaires légèrement plus importante au sein de la poudre non atomisée pourrait expliquer en partie la taille de grains plus importante de l'échantillon fritté correspondant. De plus, sur l'observation microscopique de l'échantillon fritté à partir de la poudre non atomisée (FIG.3.25(a)), on remarque la présence de porosités intra granulaires après frittage, difficiles à résorber et néfastes pour la transparence des échantillons. Ce type de porosité n'a pas été observé dans les échantillons provenant de la poudre atomisée. Elles pourraient provenir d'un empilement des particules élémentaires plus hétérogène au sein de la poudre non atomisée. Ce type d'empilement entraînerait un frittage différentiel et un grossissement de grains accompagné de la stabilisation de certains pores (SEC.3.2.1.2).

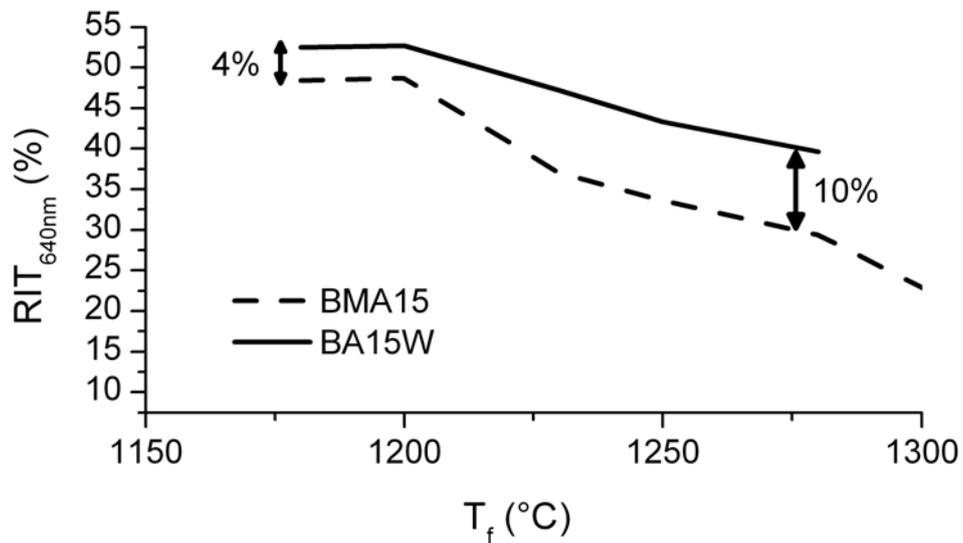


Figure 3.24: RIT_{640nm} (ép. = 0,88 mm) à différentes T_f des poudres commerciale BMA15 et atomisée BA15W

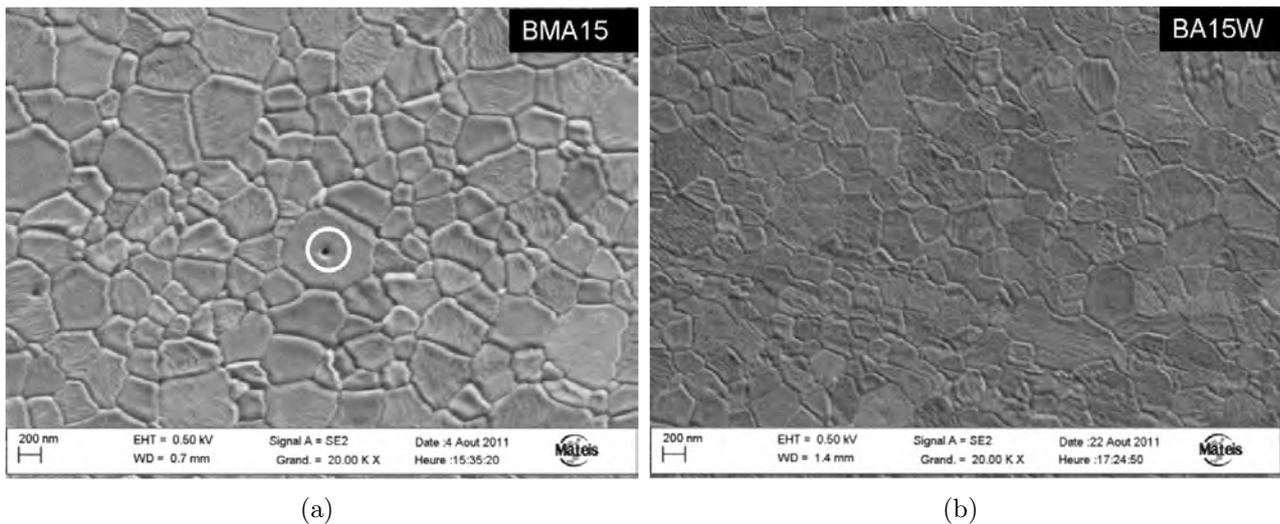


Figure 3.25: Caractérisations microstructurales d'échantillons frittés par SPS à $T_f = 1200^\circ\text{C}$ provenant des poudres (a) commerciale BMA15 (b) atomisée BA15W

En outre, la poudre atomisée possède des propriétés optiques équivalentes à celles des meilleurs crus obtenus en voie humide (TAB.3.4) avec une taille de grains plus faible. Il en résulte donc un pourcentage et/ou une taille de porosité plus importante au sein des échantillons provenant de la poudre atomisée. Ceci provient de la mise en forme par pressage qui n'a pas permis d'obtenir une densité comparable à celles des échantillons FP, C1 ou CIP avant le frittage SPS (45 +/- 1% pour la poudre BA15W contre 56 +/- 1% pour les échantillons C1), conduisant d'une part à un frittage à plus haute température (1200°C pour la poudre atomisée contre 1130°C pour les crus C1) et d'autre part à la présence de porosités résiduelles légèrement plus importantes. Les résultats sont néanmoins encourageants. En effet, cette poudre possède une bonne coulabilité conduisant à un empilement particulaire assez homogène au sein du cru. Elle serait donc à privilégier pour l'obtention de pièces de plus gros diamètres car elle permettrait d'une part un meilleur empilement des granules lors du coulage dans le moule en graphite et d'autre part de s'affranchir des problèmes de séchage des échantillons lors de leur préparation par voie humide (apparition de fissures).

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, le cycle de frittage SPS permettant d'obtenir les meilleures propriétés optiques sur des poudres d'alumine α pures a été optimisé. Il comprend principalement une vitesse de chauffe lente ($1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à la température finale de frittage T_f afin d'améliorer la densification des échantillons et minimiser le grossissement de grains. T_f doit être adaptée à chaque type d'échantillon (poudre ou crus) afin d'assurer une bonne densification avec un minimum de grossissement de grains. La pression de 80 MPa doit être appliquée dès le début du cycle de frittage. Dans un second temps, l'effet de la mise en forme des crus en voie humide a été étudié. Pour obtenir de bonnes propriétés optiques, on devra obtenir, avant frittage, des crus présentant une distribution fine en taille de pores avec un empilement particulaire macroscopique homogène dépourvu d'agglomérats. Ce type d'empilement permet d'éviter un frittage différentiel à plus haute température entraînant un grossissement de grains et la stabilisation de certains pores. Les alumines obtenues à partir de ce type de crus possèdent une $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ de 53% pour une épaisseur de 0,88 mm avec des tailles de grains de l'ordre de 450 nm et un taux de porosité faible (0,01%). La taille de pores est très petite (≈ 50 nm). Le pourcentage et/ou la taille de porosité peuvent être réduits par un traitement HIP, augmentant ainsi la RIT des échantillons. Enfin, une mise en forme par atomisation des poudres a été réalisée. Après pressage, les crus sont denses et homogènes et conduisent à des échantillons frittés possédant des propriétés optiques équivalentes à celles des échantillons obtenus grâce à une mise en forme en voie humide. L'utilisation de cette poudre sera donc à favoriser d'un point de vue industriel puisqu'elle permet de s'affranchir de l'étape de mise en forme en voie humide, d'autant plus difficile à contrôler que le diamètre des pièces sera important.

Chapitre 4

Effet de l'ajout de dopants sur le frittage de l'alumine α

Nous avons montré au CHAP.3 qu'une optimisation de l'empilement particulière au sein des crus avant frittage permettait de favoriser la densification à plus basse température. Il en résulte une taille de grains plus fine et des propriétés optiques améliorées. En gardant ce même objectif, un autre axe de recherche s'est porté sur la maîtrise du grossissement de grains au cours du frittage et est l'objet de ce chapitre. Cette maîtrise de la densification passe par l'ajout de dopants, inhibiteurs de croissance des grains. Trois dopants ont été retenus pour cette étude : le magnésium, connu pour favoriser la densification tout en limitant le grossissement de grains ; le lanthane et le zirconium pour leurs rôles d'inhibiteurs de croissance des grains. Après avoir identifié les paramètres expérimentaux liés au dopage et pouvant influencer les RITs d'échantillons d'alumine α frittés par SPS, nous évaluerons l'effet des taux de dopants sur la densification, la taille de grains et enfin les propriétés optiques de l'alumine α .

Sommaire du chapitre

4.1	Optimisation de la méthode d'élaboration des poudres dopées	96
4.1.1	Effet de la nature du dopant	96
4.1.2	Effet d'une calcination de la poudre préalablement au frittage	98
4.1.3	Effet de la nature du sel dopant	103
4.2	Optimisation du taux de dopant	108
4.2.1	Rappels sur les notions utilisées	108
4.2.2	Mesures des quantités de dopants au sein des crus	109
4.2.3	Effet du taux de dopant sur la température de frittage	110
4.2.4	Effet du taux de dopant sur la taille de grain	116
4.2.5	Effet du taux de dopant sur les propriétés optiques	118
4.3	Conclusion	123

4.1 Optimisation de la méthode d'élaboration des poudres dopées

Comme nous l'avons vu dans la SEC.1.1.2, toutes les étapes de préparation peuvent avoir une influence sur les propriétés optiques des échantillons d'alumine α . L'étape de dopage ne fait donc pas exception à cette règle et c'est pourquoi nous nous intéresserons tout d'abord aux effets du protocole de dopage sur les propriétés optiques de nos échantillons. Cette étude a été réalisée en partenariat avec le laboratoire CIRIMAT de Toulouse. Outre l'élaboration des poudres dopées, ils ont également réalisé des essais de dilatométrie sous air jusqu'à une température de 1600°C à une vitesse de montée de 2,5°C.min⁻¹ (Setaram Setsys evolution TMA-16/18) et des frittages naturels sous air. Les taux de dopants en ppm (partie par millions) sont exprimés en rapport cationique dopant^{X+}/Al³⁺.

4.1.1 Effet de la nature du dopant

Le protocole de dopage a été préalablement détaillé à la SEC.2.2.1. Les dopants sont introduits ici sous forme de nitrate (TAB.2.2) dans la suspension d'alumine α BA15psh fournie par Baikowski. La suspension est ensuite lyophilisée afin d'obtenir une poudre dopée. Les dopants utilisés sont le magnésium, le zirconium ou le lanthane, à des taux respectivement de 630, 200 et 150 cat ppm. Ces taux correspondent à un rapport massique oxyde dopant / Al₂O₃ de 500 ppm massique (wt ppm). Le comportement en frittage naturel de ces poudres ainsi que d'une poudre d'alumine pure obtenue également par lyophilisation a été étudié au laboratoire CIRIMAT. Des crus pressés à 200 MPa ont été frittés sous air à 1350°C pendant 2 heures (vitesse de montée en température de 200°C.h⁻¹). Les résultats en termes de densité relative sont donnés dans le TAB.4.1.

Dopage Taux en cat (wt) ppm	Aucun	Mg 630 (500)	Zr 200 (500)	La 150 (500)
Densité relative (%TD)	93,8+/-0,5	95,7+/-0,1	92,3+/-0,5	93,1+/-0,8

Tableau 4.1: Densité relative (%TD) d'échantillons dopés après un frittage naturel à 1350°C pendant 2 heures

A cette température, le dopage au magnésium semble bénéfique pour augmenter la densité des échantillons frittés. Cependant, la densification est incomplète et des essais complémentaires en dilatométrie ont été effectués afin de comprendre ce comportement. Sur la FIG.4.1, on remarque que la densification des échantillons dopés Zr et La est décalée vers les hautes températures, contrairement aux échantillons dopés Mg qui se densifient à des températures équivalentes à celles des échantillons non dopés. Pour une température donnée, il est donc possible d'augmenter la densité d'un échantillon dopé Mg par rapport aux échantillons dopés Zr et La. Cette tendance a d'ailleurs été reportée par Yoshida lors du frittage naturel d'alumines pures et dopées ([YOS 05]). Selon lui, un dopage Mg aurait tendance à favoriser la diffusion aux joints de grains contrairement à un dopage Zr. Or, selon Langer ([LAN 09]), Santanach ([SAN 11]), Aman ([AMA 11]) et Demuynck ([DEM 12]), la densification d'alumine α par frittage SPS serait due à des mécanismes de diffusion aux joints de grains. Le retard de densification observé sur les échantillons dopés Zr et La peut donc s'expliquer par la ségrégation de cations aux joints de grains de l'alumine α . Cette ségrégation va bloquer la diffusion des ions Al³⁺ et O²⁻ aux joints de grains. Aussi, la densification pourra s'effectuer par un mécanisme de diffusion en volume, nécessitant une énergie d'activation plus importante et elle sera ainsi décalée vers les hautes températures. Il est tout de même intéressant de noter que la densité finale des échantillons frittés à 1600°C est la meilleure pour les échantillons dopés Mg.

Ces mêmes poudres ont également été frittées par SPS à 1500°C sans palier (vitesse de chauffe de 50°C.min⁻¹) avec une pression de 80 MPa. Les courbes de vitesse de densification en fonction de la température ont été tracées. On remarque sur la FIG.4.2 un comportement au frittage similaire à celui du frittage naturel avec une densification retardée pour les échantillons dopés Zr et La. Cela tend à confirmer que les mécanismes de densification de l'alumine α par SPS sont bien contrôlés par des phénomènes de diffusion aux joints de grains. De plus, on a démontré précédemment (SEC.3.1.1) qu'un cycle plus lent avec une optimisation de la température finale de frittage T_f était nécessaire à l'obtention de céramiques transparentes. La température optimisée sur les échantillons d'alumine pure lyophilisée (1230°C) devra donc être modifiée pour les échantillons dopés, en fonction de la nature du dopant.

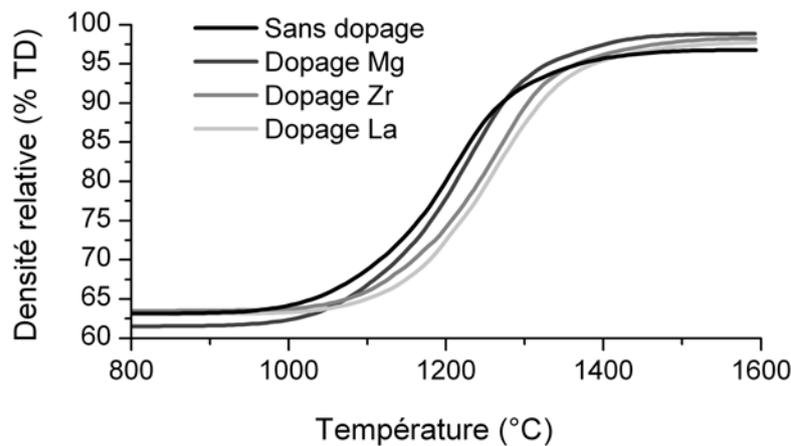


Figure 4.1: Essais dilatométriques sous air (2,5°C.min⁻¹ jusqu'à 1600°C) sur des poudres d'alumines lyophilisées, dopées ou non

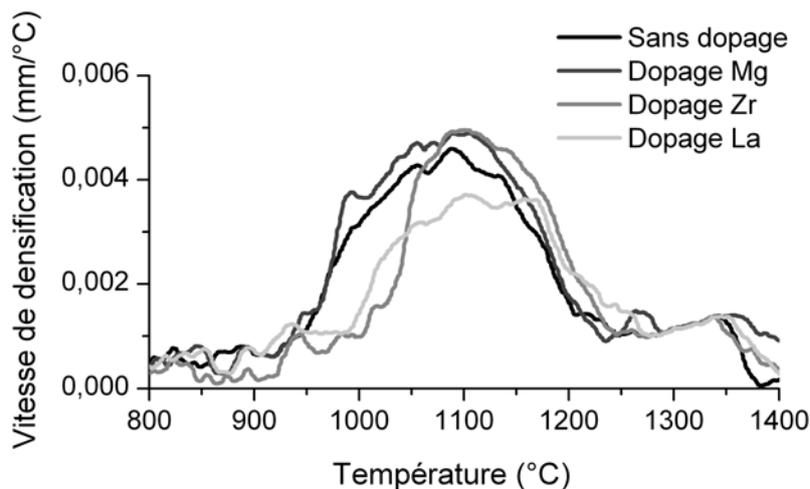


Figure 4.2: Vitesse de densification en fonction de la température de poudres d'alumines lyophilisées, dopées ou non, frittées par SPS à 1500°C (50°C.min⁻¹)

4.1.2 Effet d'une calcination de la poudre préalablement au frittage

Une calcination préalable au frittage va permettre d'éliminer les éléments volatils issus des décompositions des sels (O_2 , NO_2). En effet, le dégazage de ces éléments pourrait perturber la densification lors du frittage SPS de nos poudres. Dans cette étude, les dopants Mg, Zr et La sont introduits dans la suspension d'alumine α sous forme de nitrate (TAB.2.2). Après lyophilisation, les différentes poudres sont calcinées à des températures supérieures aux températures de décomposition thermique des sels en oxydes ([YUV 03]). Des mesures de surface spécifique par adsorption de gaz à la surface des matériaux (BET) ont été réalisées au laboratoire CIRIMAT sur un appareil Micromeritics FlowSorb II 2300 (TAB.4.2).

Dopage Taux en cat (wt) ppm		Aucun	Mg 630 (500)	Zr 200 (500)	La 150 (500)
BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Sans calcination	17,7	17,8	18,8	18,7
	Calcination à 200°C			19,1	
	Calcination à 650°C				15,2
	Calcination à 700°C/1h		13,2		

Tableau 4.2: BET ($m^2 \cdot g^{-1}$) d'échantillons, dopés ou non, ayant subi des calcinations à différentes températures

Une des premières constatations est que l'ajout de dopant n'a pas d'influence sur la surface spécifique des poudres avant calcination. En effet, celle-ci reste aux alentours de 18-19 $m^2 \cdot g^{-1}$. Pour des températures de calcination $T_C < 200^\circ C$, la surface spécifique des poudres reste également inchangée. Ensuite, elle a tendance à diminuer avec l'augmentation de T_C jusqu'à atteindre des valeurs proches de 13 $m^2 \cdot g^{-1}$ pour une calcination à 700°C pendant une heure.

Des mesures de porosimétrie mercure sur les poudres ont également été effectuées. Nous détaillerons ici le cas d'un dopage Zr mais le comportement des poudres après calcination est le même pour tous les dopants étudiés (Mg et La). La FIG.4.3 présente la distribution incrémentale en taille de pores de poudres d'alumine α dopées avec 80 cat ppm de Zr ayant subi ou non une calcination à 500°C. La population de pores les plus gros correspond aux pores inter agglomérats alors que la population de pores les plus fins correspond aux porosités intra agglomérats. Les deux types de poudres possèdent des distributions de porosités intra agglomérats équivalentes (10 - 100 nm) indiquant des tailles de particules élémentaires équivalentes. Cependant, la distribution en taille des porosités inter agglomérats est décalée vers les porosités de grandes tailles pour la poudre calcinée, indiquant des agglomérats plus gros. Ces observations viennent compléter les mesures de surfaces spécifiques. La diminution de surface spécifique avec la T_C et la présence de porosités plus grosses dans la poudre calcinée indiquent la présence d'agglomérats dont la taille augmente avec la température de calcination. Ces agglomérats ont d'ailleurs été observés par microscopie électronique à balayage (FIG.4.4 (b)).

Les deux types de poudres (dopées avec Zr) calcinées ou non ont ensuite été pressées à 50 MPa et des mesures de porosimétrie mercure ont été réalisées sur les crus (FIG.4.5). Ces mesures mettent en évidence la présence de larges porosités (100 nm - 10 μm) à l'intérieur des crus provenant de la poudre calcinée. Ces porosités proviennent des agglomérats résiduels trop durs que l'étape de pressage n'a pas permis d'éliminer.

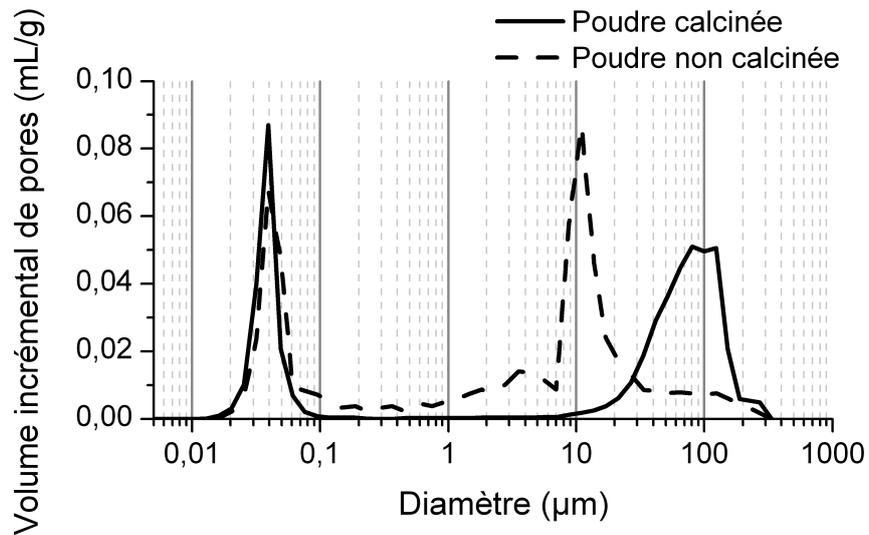


Figure 4.3: Distribution incrémentale en taille de pores de poudres d'alumine α dopées avec 80 cat ppm de Zr ayant subi ou non une calcination à 500°C

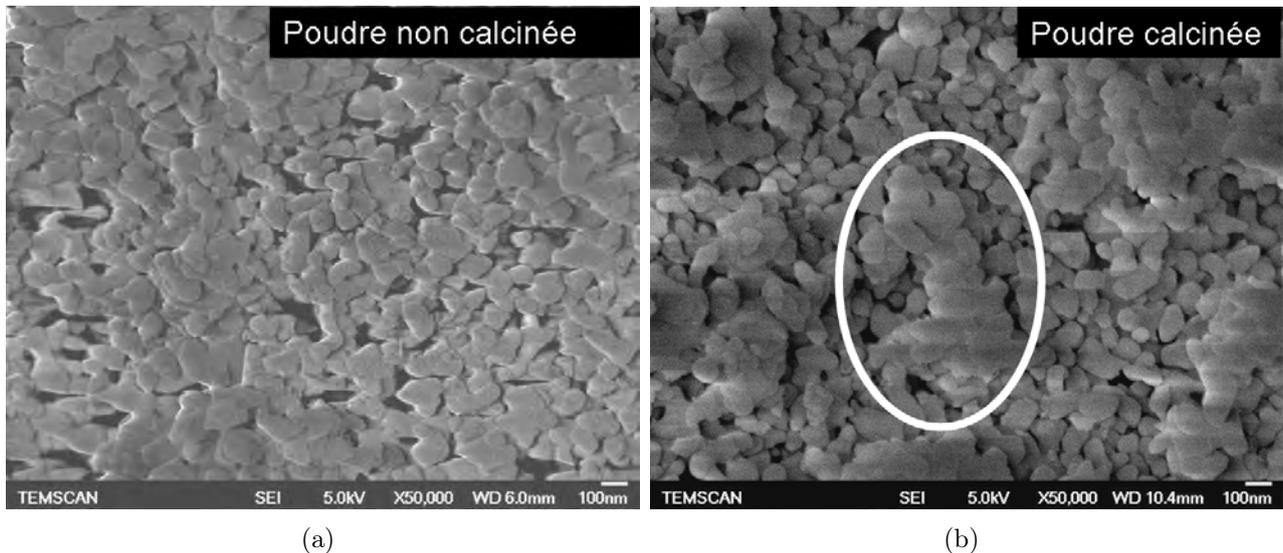


Figure 4.4: Observations par microscopie électronique à balayage d'une poudre d'alumine α dopée avec 630 cat ppm de Mg (a) non calcinée (b) calcinée à 700°C pendant une heure

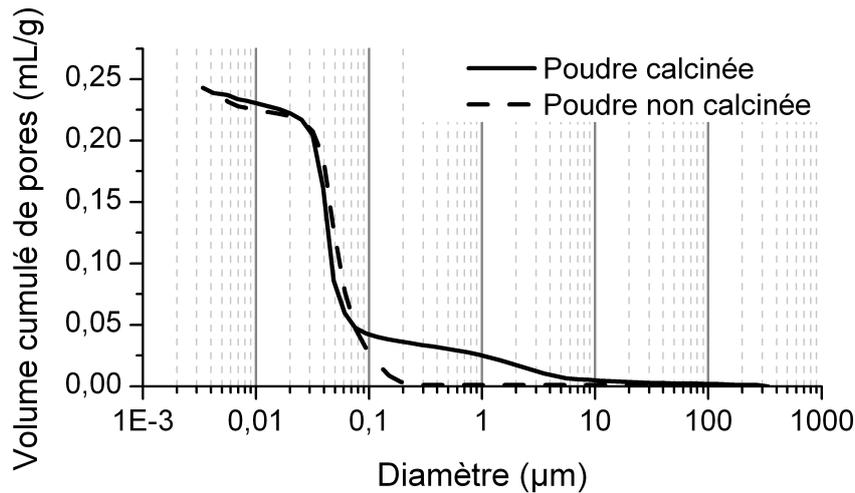


Figure 4.5: Distribution cumulée absolue en taille de pores d'échantillons pressés à 50 MPa provenant de poudres d'alumine α dopées avec 80 cat ppm de Zr ayant subi ou non une calcination à 500°C

Le comportement en frittage naturel de poudres pures ou dopées Mg ou Zr et calcinées ou non à 650°C a également été étudié au laboratoire CIRIMAT. Des crus ont été pressés à 200 MPa et frittés sous air à 1350°C pendant 2 heures (vitesse de montée en température de 200°C.h⁻¹). Les résultats en termes de densité relative sont donnés dans le TAB.4.3. On remarque que toutes les poudres calcinées présentent une densité relative plus faible après frittage par rapport aux poudres non calcinées. Cette différence a également été mise en évidence par des essais de dilatométrie (FIG.4.6). Les agglomérats résiduels présents au sein de la poudre calcinée ont entraîné une densité à cru des échantillons plus faible et plus hétérogène. Ces agglomérats ont donc entraîné un frittage différentiel et favorisé l'accroissement de l'écart de densité entre les échantillons calcinés ou non ([LAN 84]). L'épaule observé aux alentours de 1100°C sur la courbe de vitesse de densification de la poudre calcinée confirmerait d'ailleurs ce frittage différentiel ([SAT 95]).

Dopage Taux en cat ppm	Aucun	Mg 630	Zr 200
Sans calcination	93,8+/-0,5	95,7+/-0,1	92,3+/-0,5
Calcination à 650°C	87,2+/-0,2	90,3+/-0,4	84,6+/-0,3

Tableau 4.3: Densité relative (%TD) d'échantillons calcinés ou non à 650°C après un frittage naturel à 1350°C pendant 2 heures

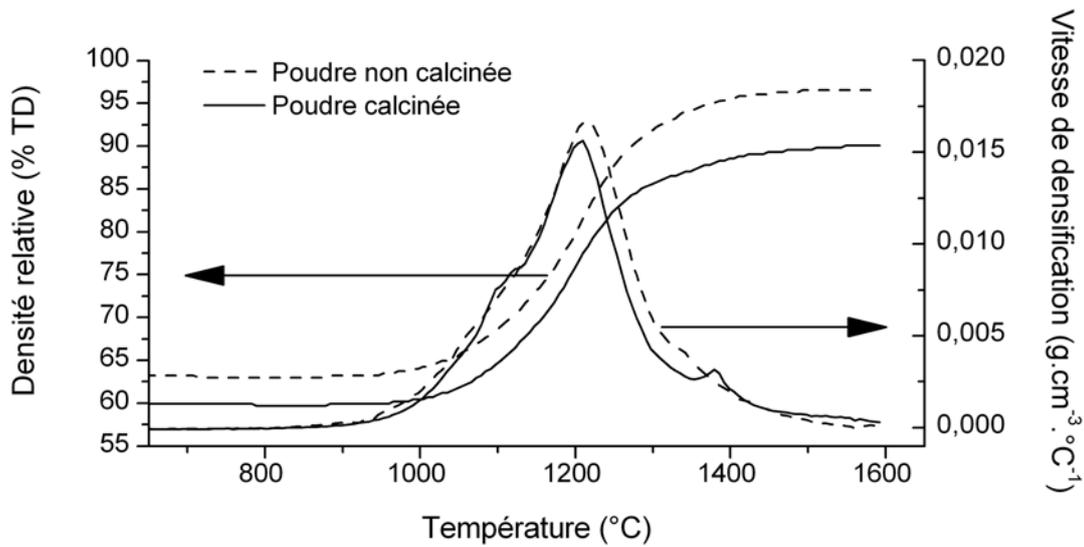


Figure 4.6: Essais dilatométriques sous air ($2,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 1600°C) sur des poudres lyophilisées d'alumine pure calcinées ou non à 650°C

Finalement, les poudres calcinées ou non ont été frittées par SPS selon le cycle défini sur la FIG.2.10 afin d'obtenir des échantillons transparents. Les températures de calcination choisies correspondent aux températures de décomposition des sels en oxydes, à savoir 200°C pour $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; 450°C pour $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 650°C pour $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La température finale de frittage T_f a été optimisée pour chaque poudre et les résultats sont donnés sur la FIG.4.7. On constate que les échantillons provenant de poudres calcinées, pour lesquels la présence d'agglomérats résiduels a été démontrée présentent des $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ plus faibles que celles des échantillons provenant de poudres non calcinées. La calcination préalable des poudres a donc un effet néfaste sur les propriétés optiques des échantillons frittés. Néanmoins, cet effet est à nuancer pour les poudres dopées Zr. La faible différence de $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ observée sur ces échantillons provient de la faible température de calcination (200°C). En accord avec les mesures de surface spécifique (TAB.4.2), très peu d'agglomérats seront formés à cette température.

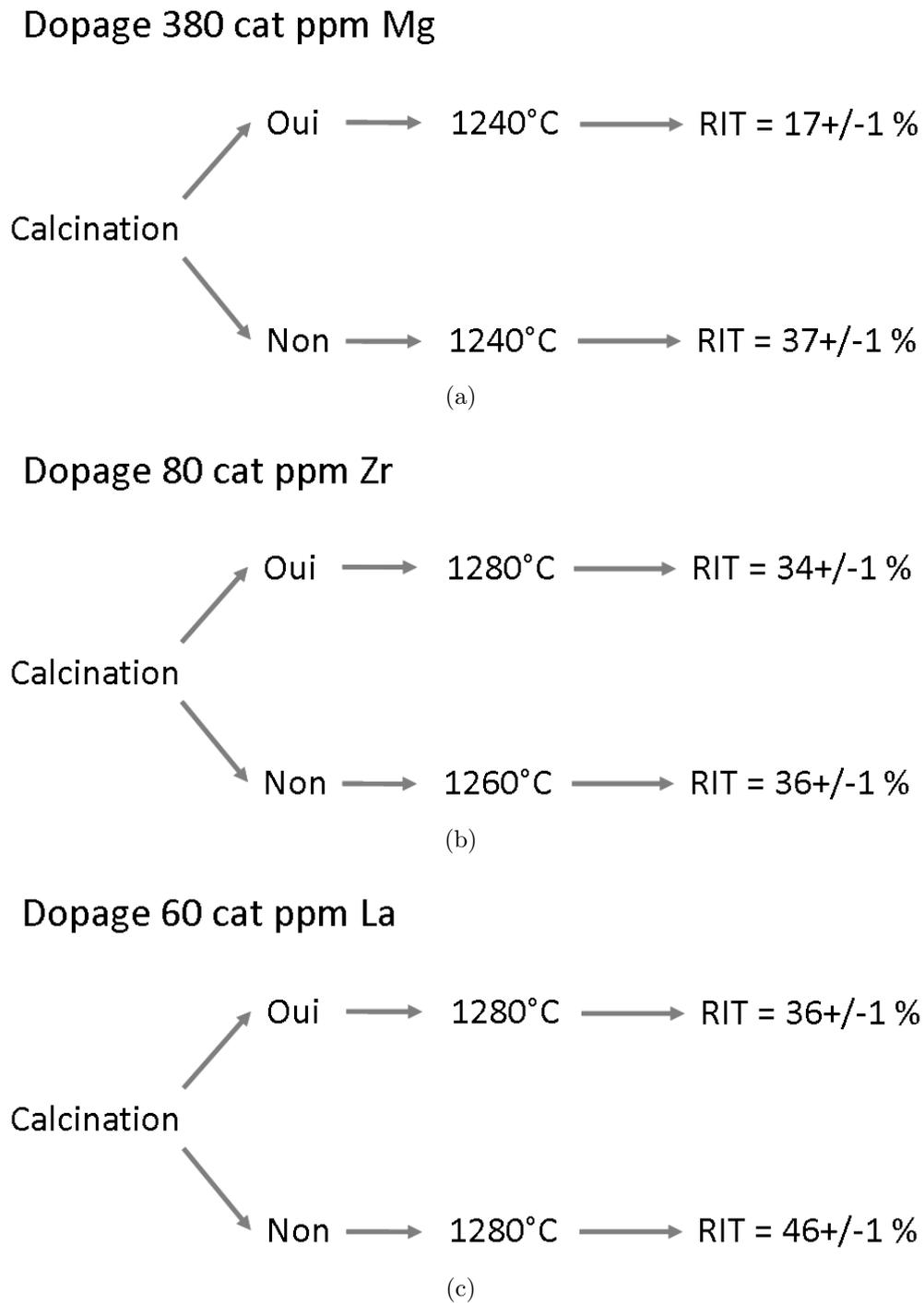


Figure 4.7: Mesures de RIT_{640nm} (ép. = 0,88 mm) d'échantillons calcinés ou non frittés par SPS à une T_f optimisée : (a) dopage Mg (b) dopage Zr (c) dopage La

4.1.3 Effet de la nature du sel dopant

La nature du sel utilisé peut modifier le comportement chimique d'un matériau. Par exemple, Suarez ([SUA 10]) a montré que la synthèse d'une poudre de YAG en voie chlorure avait lieu sans formation de phases intermédiaires contrairement à des synthèses en voie nitrate ou alkoxyde. De plus, la poudre obtenue était moins agglomérée et possédait ainsi une meilleure frittabilité. Aussi, il est possible que la nature du sel dopant influence la densification de l'alumine α et ainsi ses propriétés optiques.

Pour cette étude, le dopage des suspensions d'alumine a été réalisé à partir de sels nitrates et chlorures (TAB.2.2). Les suspensions ont été lyophilisées pour obtenir des poudres. Aucune calcination n'a été réalisée avant frittage afin de ne pas détériorer la transparence des échantillons (SEC.4.1.2). Le comportement en température d'échantillons dopés en voie nitrate ou chlorure a été étudié au laboratoire CIRIMAT grâce à des analyses thermogravimétriques (ATG). La dérivée de la masse en fonction de la température dWt/dT a également été tracée (FIG.4.8). Ces expériences sont réalisées sous air à une vitesse de montée en température de $2,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à une température de 1400°C . Le taux de cation dopant introduit a été volontairement augmenté à 3000 cat ppm afin d'exacerber les phénomènes, qui ne seraient pas visibles pour une quantité de dopant de l'ordre de la centaine de ppm. Seul l'exemple du dopage Mg est présenté sur la FIG.4.8 mais le comportement des poudres dopées La et Zr en voie nitrate ou chlorure est similaire. Aucune différence notable n'est constatée entre les deux types d'échantillons (voie nitrate ou chlorure). La courbe dérivée nous indique trois régimes de pertes de masse différents : le premier à des températures inférieures à 150°C , le second entre 150 et 300°C et le dernier entre 300 et 500°C . Pour des températures inférieures à 300°C , les pertes de masse proviennent de la déshydratation des molécules d'eau adsorbées en surface des particules de poudres ([SHE 06]). Au dessus de cette température, les pertes de masse ($\approx 0,7\%$ en voie nitrate et $\approx 0,5\%$ en voie chlorure) pourraient correspondre à la décomposition des sels de magnésium en oxyde MgO (le calcul théorique nous donne des pertes de $0,6\%$ en voie nitrate et $0,3\%$ en voie chlorure). Des pertes d'eau adsorbée peuvent également avoir lieu à ces températures. De plus, les températures de décomposition des sels de magnésium sont de l'ordre de 450°C pour le nitrate ([YUV 03]) et $415 - 565^{\circ}\text{C}$ pour le chlorure ([HUA 10]). Le MgO serait donc formé dans les deux cas à des températures supérieures à 500°C pour le taux de dopant utilisé (3000 cat ppm). Pour des taux de dopants plus faibles, le magnésium va probablement rentrer en solution solide dans l'alumine, sans former son oxyde MgO.

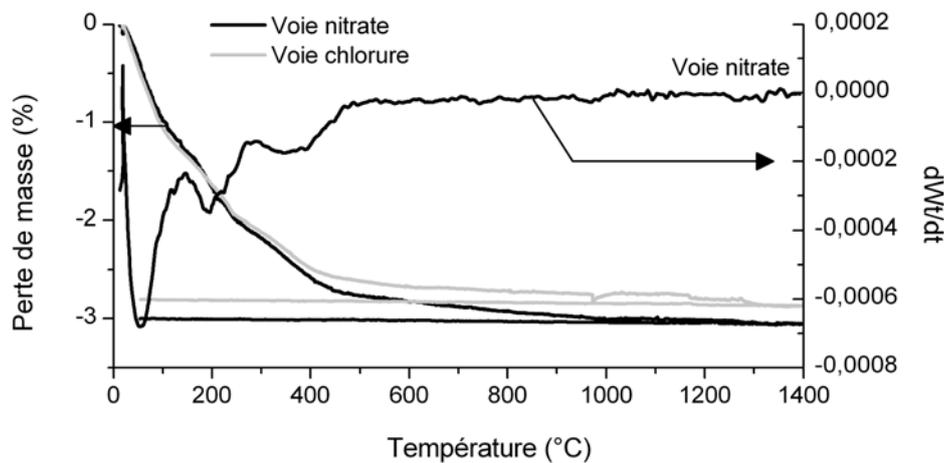


Figure 4.8: Mesures ATG sur des échantillons d'alumine dopés en base nitrate ou chlorure avec 3000 cat ppm Mg

Le comportement en pressage des poudres dopées en voie nitrate ou chlorure a également été étudié grâce à des mesures de porosimétrie mercure sur des crus pressés à 50 MPa. L'exemple de poudres dopées avec 80 cat ppm de Zr en voie nitrate ou chlorure est donné sur la FIG.4.9 mais le comportement de poudres dopées Mg ou La est similaire. La nature du sel dopant n'a aucune influence sur le comportement en pressage des poudres. En outre, on ne retrouve aucune porosité inter agglomérat dans ces poudres (pas de porosités de taille supérieure à 200 nm) indiquant une absence de larges agglomérats résiduels.

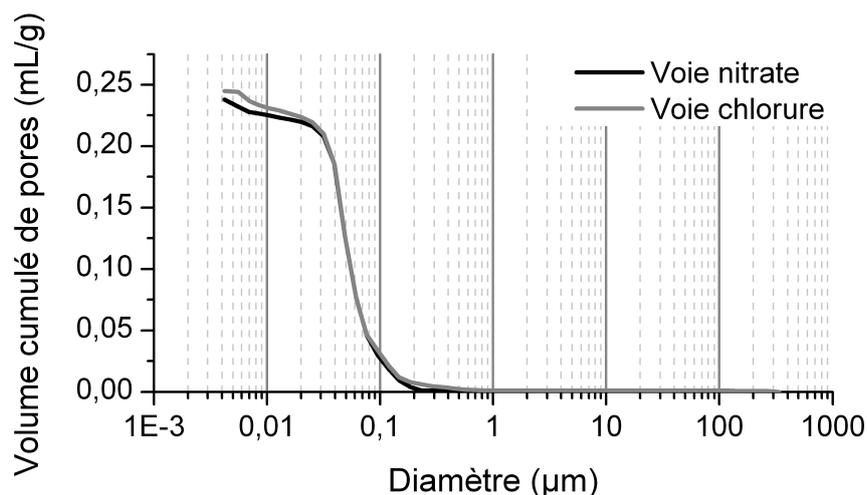


Figure 4.9: Distribution cumulée absolue en taille de pores d'échantillons pressés à 50 MPa provenant de poudres d'alumine α dopées en base nitrate ou chlorure avec 80 cat ppm de Zr

Ensuite, le comportement en frittage naturel de poudres dopées Mg et Zr en base nitrate ou chlorure a été étudié au laboratoire CIRIMAT. Les échantillons ont été pressés à 200 MPa puis frittés sous air à 1350°C pendant 2 heures (vitesse de montée en température de 200°C.h⁻¹). Les résultats en termes de densité relative sont donnés dans le TAB.4.4. On remarque que la densité des échantillons dopés en voie chlorure est améliorée par rapport aux échantillons dopés en voie nitrate. Ces résultats sont confirmés par l'étude dilatométrique (FIG.4.10 pour des poudres dopées avec 380 cat ppm de Mg en base nitrate ou chlorure). Si la densification s'effectue à des températures similaires pour les deux types d'échantillons, la densité finale est légèrement plus importante pour les échantillons dopés en voie chlorure.

Dopage	Mg	Zr
Taux en cat ppm	380	80
Voie nitrate	94,3+/-0,4	92,9+/-0,5
Voie chlorure	96,1+/-0,3	94,9+/-0,4

Tableau 4.4: Densité relative (%TD) d'échantillons dopés en base nitrate ou chlorure après un frittage naturel à 1350°C

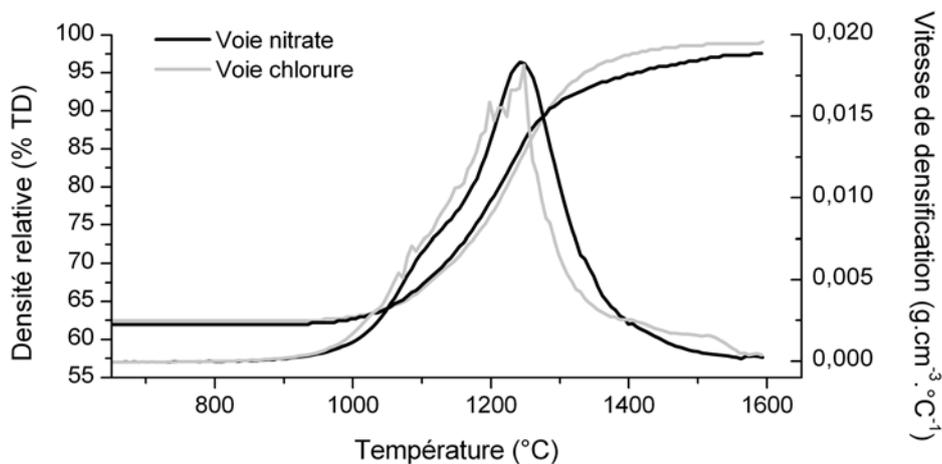


Figure 4.10: Essais dilatométriques sous air (2,5°C.min⁻¹ jusqu'à 1600°C) sur une poudre lyophilisée d'alumine dopée en base nitrate ou chlorure avec 380 cat ppm Mg

Enfin, des poudres dopées en voie nitrate ou chlorure avec Mg, Zr et La ont été frittées par SPS selon le cycle décrit sur la FIG.2.10 afin d'obtenir des échantillons transparents. La température finale de frittage T_f a été optimisée pour chaque poudre et les résultats sont donnés sur la FIG.4.11.

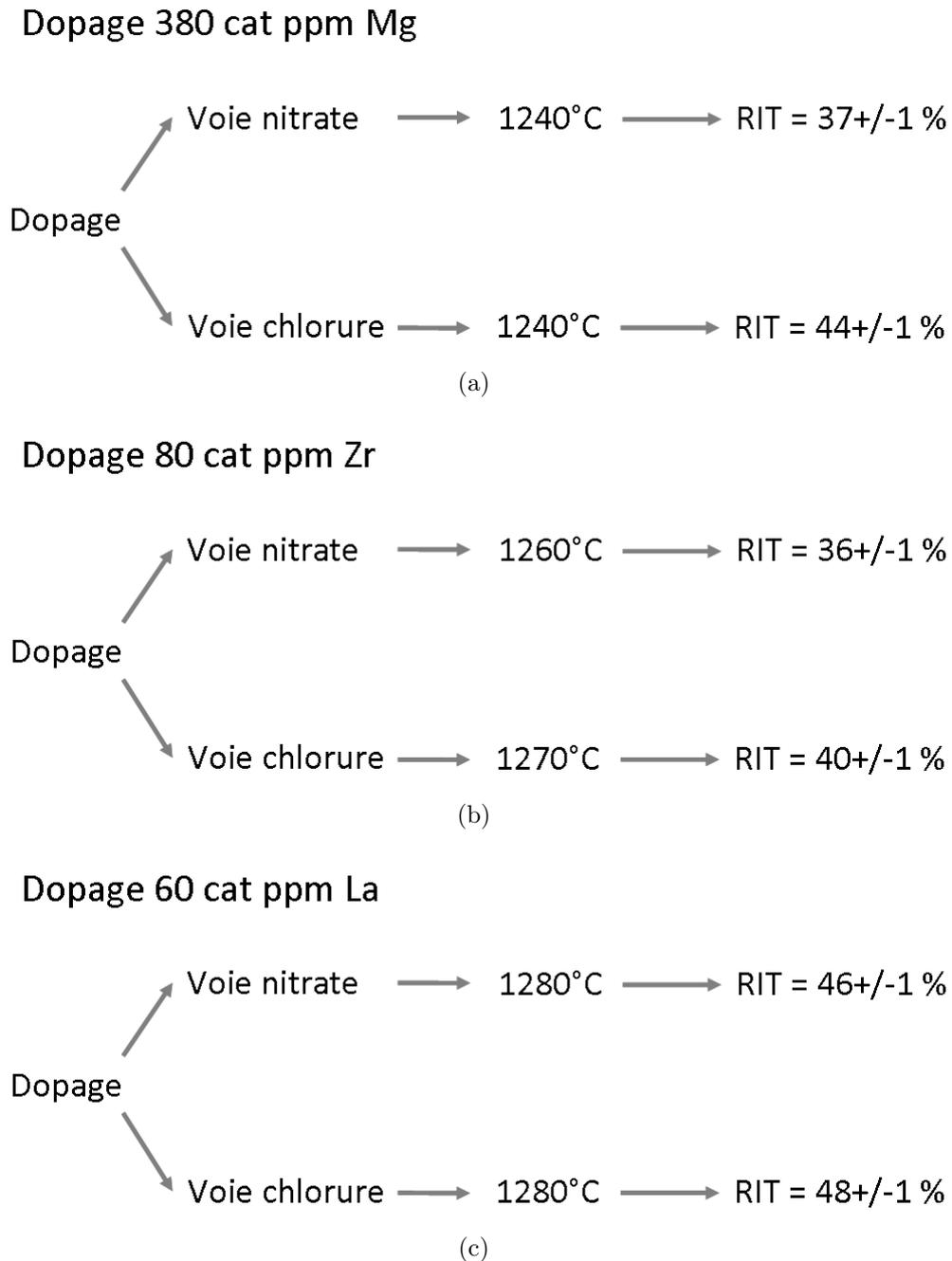


Figure 4.11: Mesures de RIT_{640nm} (ép. = 0,88 mm) d'échantillons dopés en voie nitrate ou chlorure et frittés par SPS à une T_f optimisée : (a) dopage Mg (b) dopage Zr (c) dopage La

Dans tous les cas, on remarque une augmentation de la RIT_{640nm} pour les échantillons dopés en voie chlorure. Cette amélioration est due à une diminution de la taille de grains après frittage (FIG.4.12). Les tailles moyennes de grains ϕ_G au centre des échantillons ont été mesurées sur des faciès de rupture. Les résultats sont donnés dans le TAB.4.5. Les modèles théoriques (EQ.2.4) sont tracés pour une taille de pores de 100 nm, une longueur d'onde de 640 nm et une épaisseur de 0,88 mm et sont donnés à titre indicatif afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux. De plus, on a supposé que les dopages n'entraînaient pas de texturation particulière ([CHO 02]). Tous les échantillons dopés présentent des tailles de grains inférieures aux échantillons purs. Ce résultat est conforme aux études réalisées en frittage naturel par Fang ([FAN 97]) ou en frittage SPS par Stuer ([STU 10]). Ainsi, la RIT_{640nm} de tous les échantillons dopés a été améliorée par rapport aux échantillons purs. Néanmoins, seul le dopage La semble avoir diminué le taux de porosité présent au sein des échantillons. Lorsqu'il est introduit dans la suspension en voie chlorure, il présente la meilleure RIT_{640nm} de $48 \pm 1\%$ pour une taille de grains de $0,63 \pm 0,05 \mu m$ et une épaisseur de 0,88 mm.

Dopage	Taux en cat ppm	Nature du sel	T_f (° C)	RIT_{640nm} (%)	ϕ_G (μm)
Aucun			1230	30 ± 1	$0,92 \pm 0,15$
Mg	380	Nitrate	1240	37 ± 1	$0,59 \pm 0,09$
		Chlorure	1240	44 ± 1	$0,49 \pm 0,18$
Zr	80	Nitrate	1260	36 ± 1	$0,78 \pm 0,12$
		Chlorure	1270	40 ± 1	$0,61 \pm 0,10$
La	60	Nitrate	1280	46 ± 1	$0,66 \pm 0,11$
		Chlorure	1280	48 ± 1	$0,63 \pm 0,05$

Tableau 4.5: RIT_{640nm} (ép. = 0,88 mm) et tailles de grains mesurées au centre d'échantillons d'alumine pure et dopée en base nitrate et chlorure frittées à différentes T_f optimisées

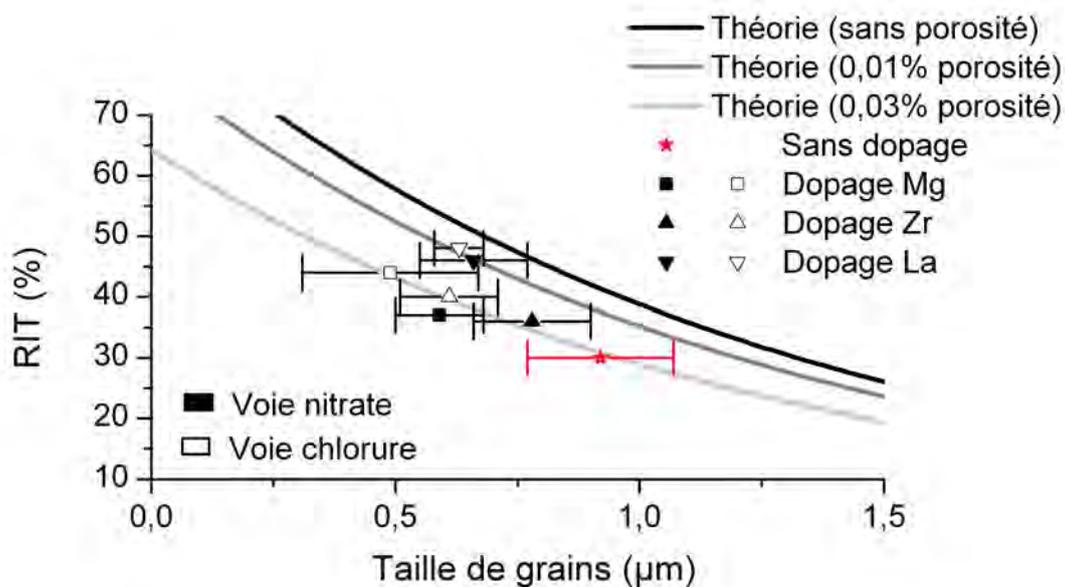


Figure 4.12: RIT_{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction de la taille de grains des échantillons d'alumine pure et dopée frittés par SPS à différentes T_f optimisées

Finalement, l'optimisation de la méthode de préparation des échantillons dopés (dopage en voie *chlorure, pas de calcination* préalable au frittage et *optimisation de T_f*) a permis d'obtenir des RIT_{640nm} supérieures à 40% pour tous les dopants étudiés. Dans le cas du dopage La en voie chlorure, on retrouve une valeur de RIT_{640nm} de 48 +/- 1% proche de celle obtenue par Stuer sur des échantillons dopés en voie nitrate et frittés par SPS à savoir 50% pour une épaisseur de 0,88 mm ([STU 10]). Cependant, il a obtenu ses échantillons à partir d'un cycle de 20 minutes (due à une montée en température de $100^{\circ}C.min^{-1}$) et à des températures supérieures aux nôtres ($1300^{\circ}C - 1400^{\circ}C$). Notre cycle comprend, lui, une montée à $1^{\circ}C.min^{-1}$ à partir de $1100^{\circ}C$, rendant le temps de manipulation très long pour un frittage SPS (≈ 4 heures). Des essais ont été réalisés à partir de nos poudres avec des cycles similaires à ceux de Stuer mais aucune amélioration n'a été observée. La différence pourrait provenir de la taille des particules de départ (510 nm pour Stuer contre 150 nm dans notre cas) qui décalerait le frittage vers les hautes températures dans le cas de Stuer. A ces températures ($1300-1400^{\circ}C$), une vitesse de chauffe rapide permet d'obtenir une taille de grains plus faible par rapport à une vitesse de chauffe lente ([AMA 11]). Une autre explication pourrait provenir de la quantité de dopant, très faible dans notre cas (60 cat ppm contre 225 - 450 cat ppm pour Stuer). Dans notre étude, les taux de dopants n'ont effectivement pas été optimisés. Une augmentation du taux de dopant pourrait permettre de limiter le grossissement de grains et donc d'améliorer les propriétés optiques (sous réserve de ne pas augmenter le taux et la taille des porosités). C'est pourquoi nous allons maintenant regarder l'effet du taux de dopant sur les propriétés optiques des échantillons.

4.2 Optimisation du taux de dopant

4.2.1 Rappels sur les notions utilisées

Dans cette partie, nous étudierons le frittage SPS de poudres d'alumine dopée Mg, Zr et La avec différentes quantités de dopants. Ceux-ci peuvent s'introduire dans le réseau cristallin au cours du frittage, de différentes façons en fonction de la nature et du taux de dopant introduit. Nous rappellerons ici brièvement les différents comportements possibles des cations dopants au sein du réseau de l'alumine.

(A) Lorsque le taux de dopant est inférieur à la limite de solubilité à l'intérieur d'un grain : le cation dopant est présent en *solution solide* (bulk solubility) en substitution du cation Al^{3+} . Il est homogènement réparti dans tout le grain (FIG.4.13 (a)).

(B) Lorsque le taux de dopant est compris entre la limite de solubilité à l'intérieur d'un grain et la limite de solubilité aux joints de grains : les cations en supplément de la limite de solubilité à l'intérieur d'un grain vont se placer au niveau des joints de grains. On parle alors de *ségrégation* aux joints de grains (FIG.4.13 (b)). Cette ségrégation a lieu sur une zone de quelques nanomètres autour du joint de grain ([BRU 99]). Dans ce cas, les structures atomiques autour des dopants ne correspondent pas aux structures de l'élément dopant dans ses phases connues même si elles s'en rapprochent. On a une accommodation du réseau cristallin de l'alumine. Il est à noter que la solubilité aux joints de grains est un phénomène de surface et dépend de la taille de grains. En effet, plus le grain sera petit, plus sa surface sera importante et plus il pourra accueillir de cations dopants. De plus, le cation pourra avoir plus ou moins d'affinités avec les différents types de plan atomique (présentant différentes énergies de surface). Sa quantité sera donc plus importante sur certaines interfaces que sur d'autres ([GAL 11]).

(C) Lorsque le taux de dopant est supérieur à la limite de solubilité aux joints de grains : on a apparition de particules de *seconde phase* sur les joints de grains et points triples du matériau. Cette fois, on a discontinuité du réseau entre l'alumine et la particule de seconde phase avec création d'une interface (FIG.4.13 (c)).

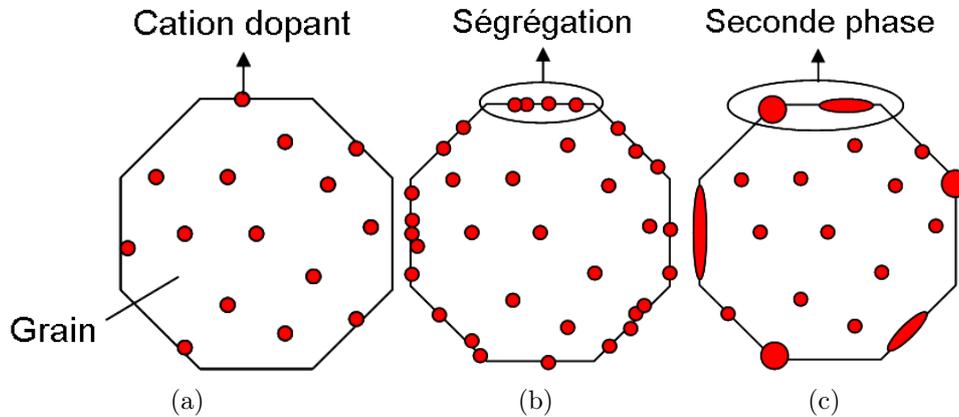


Figure 4.13: Illustration des phénomènes de (a) solution solide (b) ségrégation aux joints de grains (c) formation de particules de seconde phase

4.2.2 Mesures des quantités de dopants au sein des crus

Différentes quantités de dopants Mg, Zr et La ont été ajoutées en voie chlorure au sein des suspensions avant lyophilisation. Des analyses par spectrométrie à torche plasma (Inductively Coupled Plasma ou ICP) ont été réalisées par Baïkowski sur les poudres lyophilisées afin de vérifier la quantité effectivement présente au sein du matériau (TAB.4.6). Les quantités de dopants sont exprimées en rapport cationique dopant^{X+}/Al³⁺.

Quantité introduite dans la suspension (cat ppm)	Quantité mesurée après lyophilisation (cat ppm)	Rapport quantité mesurée / quantité introduite
dopant Mg		
380	410	1
1000	1050	1
dopant Zr		
250	150	0,6
500	280	0,6
1000	570	0,6
dopant La		
60	40	0,7
150	100	0,7
300	200	0,7
500	310	0,6
1000	670	0,7

Tableau 4.6: Analyses ICP des échantillons d'alumine α dopés

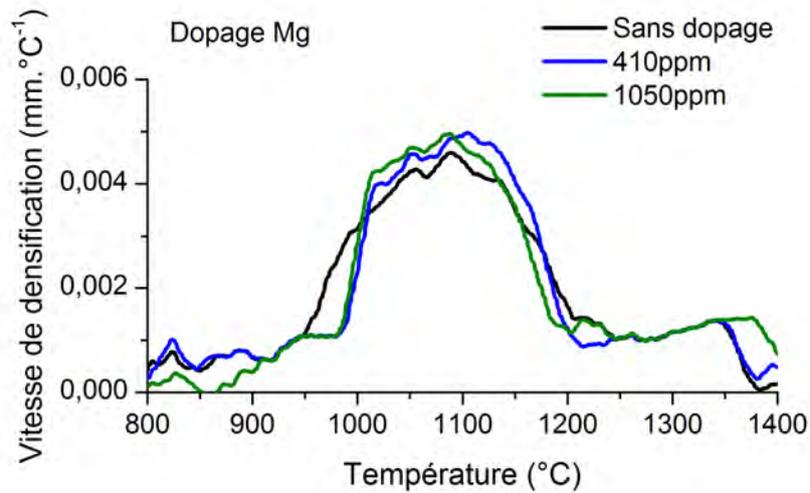
Il apparaît clairement qu'une certaine quantité de dopant Zr et La est éliminée lors du séchage des suspensions par lyophilisation. Cependant, le pourcentage de perte reste constant pour un dopant donné. Il faudra néanmoins tenir compte de ce pourcentage pour évaluer exactement la quantité de dopant présente au sein du matériau. Ce même phénomène a été observé par Louet ([LOU 03]) lors du dopage à la silice et au calcium d'alumine α . Un certain pourcentage, identique pour un dopant donné quel que soit le taux de dopant introduit, était éliminé avec le solvant lors du coulage de la suspension. Dans notre cas, une partie du dopant est perdue lors du séchage de la suspension par lyophilisation. On peut donc supposer qu'il existe une constante d'équilibre entre le dopant présent en surface des particules et le dopant présent dans la suspension. Cependant, cette constante n'apparaît pas dans le cas de Mg pour lequel la quantité réelle de dopant correspond à la quantité attendue. Tout le dopant Mg serait donc fixé en surface des particules d'alumine. Ceci pourrait provenir de la faible taille de son cation (0,72 Å en coordination VI contre 1,03 Å en coordination VI pour La^{3+} [SHA 76]) en complément d'un effet de charge (Zr^{4+} possède une taille similaire en coordination VI mais une charge différente).

4.2.3 Effet du taux de dopant sur la température de frittage

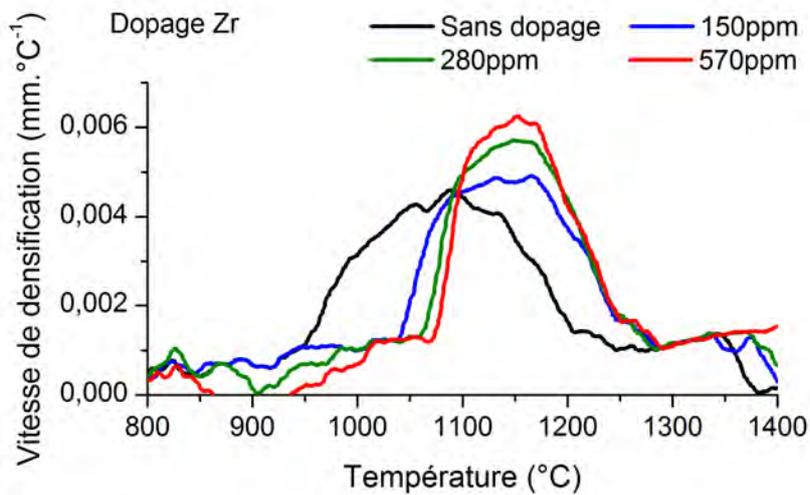
Les différentes poudres ont été frittées par SPS jusqu'à 1500°C sans palier (vitesse de montée en température de 50°C.min⁻¹) avec une pression de 80 MPa. Les courbes de vitesse de densification en fonction de la température ont été tracées (FIG.4.14). Les taux de dopants indiqués correspondent aux taux mesurés par ICP. Comme expliqué précédemment, le dopage Mg ne décale pas la densification de l'alumine α vers les hautes températures contrairement aux dopages Zr et La (SEC.4.1.1). De plus, augmenter la teneur en Mg et Zr semble n'avoir que peu d'influence sur la densification des échantillons dopés contrairement au dopage La. Néanmoins, les décalages des courbes de densification observés nous indiquent que la température finale de frittage T_f devra être optimisée en fonction à la fois du dopant mais également de sa teneur afin d'obtenir des échantillons à transmission optique élevée.

Cas du dopage Mg

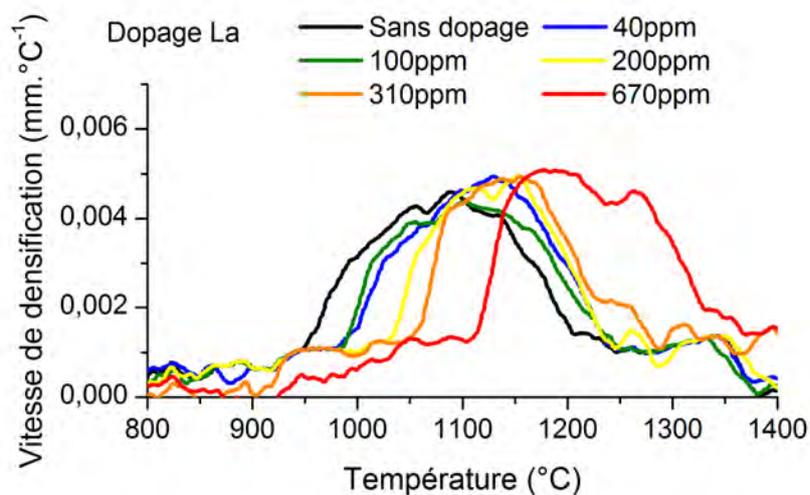
La limite de solubilité du cation Mg^{2+} à l'intérieur d'un grain d'alumine est estimée à 300 cat ppm ([GAL 11]). Les quantités introduites (410 et 1050 cat ppm) sont supérieures à cette limite de solubilité. Néanmoins, elles sont inférieures aux limites de solubilité aux joints de grains (1500 cat ppm pour une taille de grain de 500 nm [GAL 11]). Aussi, nous allons être en présence d'un phénomène de ségrégation aux joints de grains pour les taux de dopants utilisés. En augmentant le taux de dopant, le nombre de sites cationiques occupés au voisinage des joints de grains par les cations Mg^{2+} va également augmenter, exacerbant les phénomènes liés à ces ajouts. Selon Yoshida ([YOS 02]), l'ajout d'un cation Mg^{2+} en substitution va diminuer la force de liaison ionique entre les atomes d'oxygène et d'aluminium, favorisant ainsi leur diffusion respective. Cependant, il semblerait que l'ajout de cation Mg^{2+} n'ait pas d'effet sur ces diffusions puisque les courbes de vitesse de densification sont équivalentes à celle de l'alumine pure quel que soit le taux de dopant introduit (FIG.4.14(a)).



(a)



(b)



(c)

Figure 4.14: Vitesse de densification en fonction de la température de poudres d'alumines lyophilisées puis frittées par SPS à 1500°C (a) dopage Mg (b) dopage Zr (c) dopage La

Cas du dopage Zr

Nous savons que le cation Zr^{4+} est quasiment insoluble à l'intérieur des grains d'alumine α ([DJU 97]). On aura donc toujours une ségrégation aux joints de grains des cations Zr^{4+} . Dans la littérature, l'apparition de particules de zircon a été reportée à partir d'une concentration de 500 cat ppm ([FER 01]). Néanmoins, la taille de grains des échantillons n'était pas précisée. Or, la solubilité des cations aux joints de grains dépend de la taille de grains. Wang ([WAN 00]) a reporté une ségrégation de cations Zr^{4+} aux joints de grains lors d'un dopage à 100 cat ppm de Zr pour une taille de grains d'alumine de 500 nm. La structure des zones ségréguées était très proche de la structure d'une zircon monoclinique. Pour les quantités de dopants utilisées dans notre étude (supérieures à 100 cat ppm), les cations Zr^{4+} vont donc être d'abord ségrégués au niveau des joints de grains. Puis, lorsque le taux aura dépassé la limite de solubilité aux joints de grains, on aura apparition de particules d'oxyde de zirconium (zircon). Les analyses DRX réalisées à partir de la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) sur les échantillons dopés à 150 et 280 cat ppm de Zr n'ont pas révélé de pics caractéristiques de la zircon, contrairement aux analyses réalisées sur les échantillons dopés avec 570 cat ppm de Zr (FIG.4.15). Les valeurs de 2θ comprises entre 27° et 32° ont été volontairement choisies car elles encadrent les deux pics principaux des zircons monoclinique et quadratique. Après un quart d'heure de balayage à ces angles de diffraction, on voit apparaître les pics caractéristiques de la zircon monoclinique. Nous pouvons donc supposer que pour nos tailles de grains d'alumine de $\approx 400 \text{ nm}$, la limite de solubilité aux joints de grains est comprise entre 280 et 570 cat ppm de Zr. Des particules de zircon n'ont cependant pas été observées en microscopie électronique à balayage sur les échantillons dopés à 570 cat ppm de Zr (FIG.4.16).

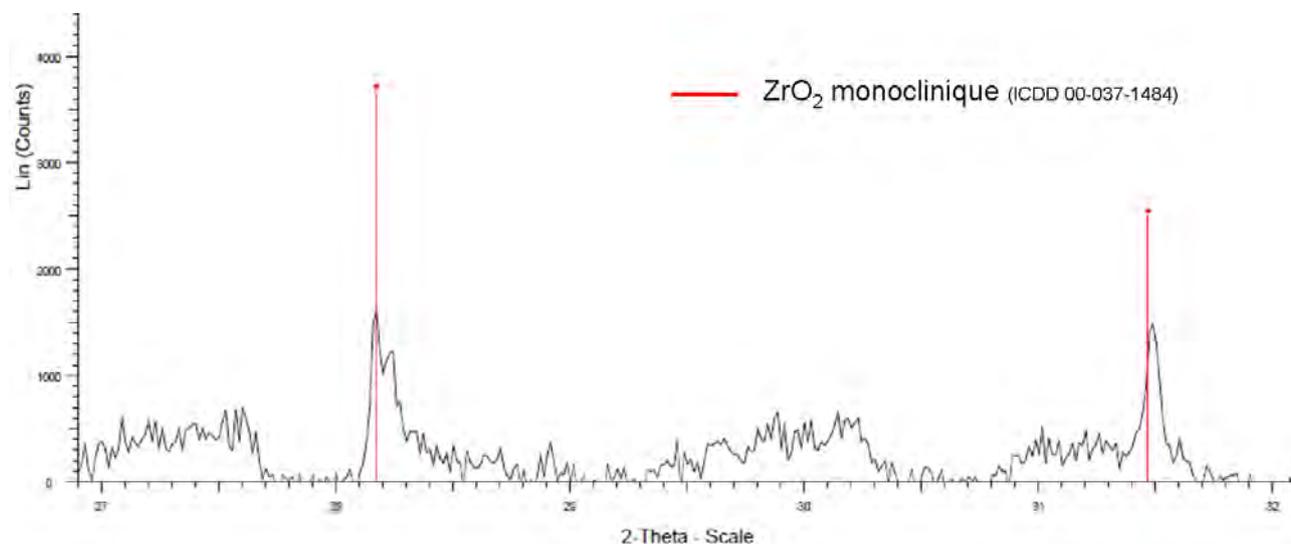


Figure 4.15: Analyse DRX réalisée à partir de la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) d'un échantillon d'alumine dopé avec 570 cat ppm de Zr et fritté par SPS à $T_f = 1280^\circ\text{C}$

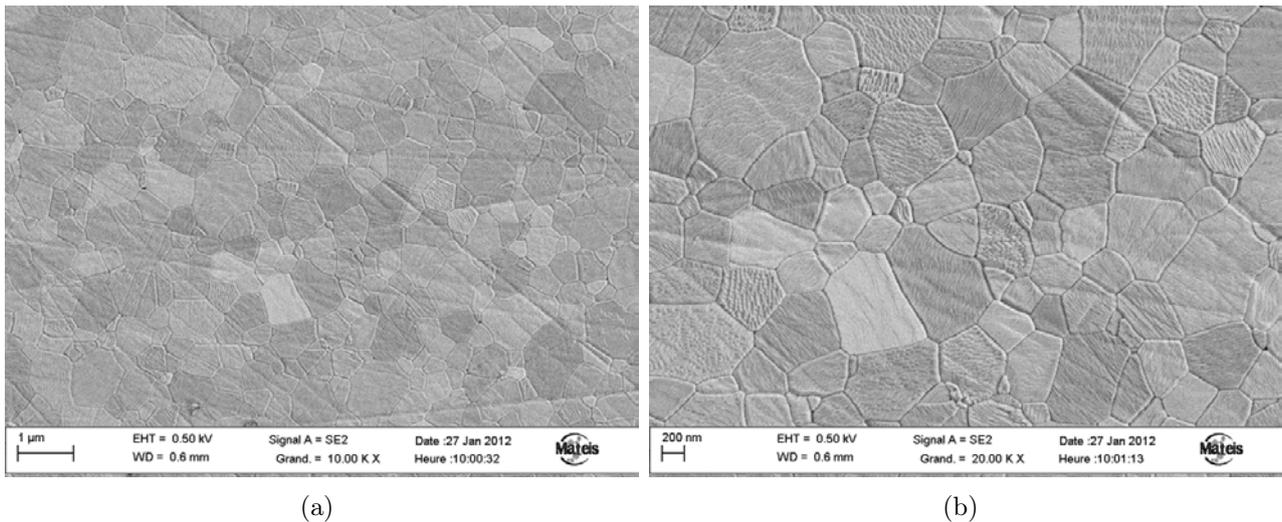


Figure 4.16: Caractérisations microstructurales d'un échantillon dopé à 570 cat ppm Zr et fritté par SPS à $T_f = 1300^\circ\text{C}$ (a) x 10000 (b) x 20000

Lorsque le dopant est ségrégué aux joints de grains, la présence des cations Zr^{4+} tétravalents sur les sites cationiques entraîne un excès de charge positive. Afin de le compenser, des lacunes d'aluminium vont être créées ce qui devrait favoriser les mécanismes de diffusion de Al^{3+} . Si les auteurs ([LAN 09], [SAN 11], [AMA 11], [DEM 12]) s'accordent sur le fait que la densification d'une alumine α par SPS est contrôlée par des mécanismes de diffusion aux joints de grains, l'espèce limitante n'est pas déterminée avec certitude. Dans sa revue sur les mécanismes de diffusion dans l'alumine α ([HEU 08]), Heuer précise qu'on ne sait pas encore si le coefficient de diffusion de Al^{3+} aux joints de grains est supérieur ou inférieur à celui de O^{2-} . Si la diffusion des cations Al^{3+} ne contrôle pas le frittage de l'alumine α , alors celui-ci ne sera pas favorisé, même en présence de cations Zr^{4+} . On observe par ailleurs un décalage des courbes de vitesse de densification des échantillons dopés Zr vers les hautes températures par rapport aux échantillons purs (FIG.4.14(b)), signifiant que les cations Zr^{4+} ont eu tendance à ralentir les mécanismes de diffusion au sein de l'alumine α plutôt qu'à les favoriser. Sur ce point, Yoshida ([YOS 02]) a montré que l'ajout d'un cation Zr^{4+} en substitution va augmenter la force de liaison ionique entre les atomes d'oxygène et d'aluminium, ralentissant ainsi la diffusion de ces espèces le long des joints de grains. C'est pourquoi on observe un décalage des courbes de densification vers les hautes températures. De plus, selon Cho ([CHO 99]), les énergies d'activation nécessaires au frittage de l'alumine α sont considérablement augmentées en présence de cations Zr^{4+} aux joints de grains. Ceci pourrait s'expliquer par des mécanismes de diffusion aux joints de grains activés à plus hautes températures mais également par un blocage de la diffusion aux joints de grains et un contrôle de la densification par des mécanismes de diffusion en volume ([AMI 10]). Nous l'avons dit, les cations Zr^{4+} sont quasiment insolubles à l'intérieur des grains d'alumine α . Aussi, la présence de ces ions est exclue en volume et ils ne viendront donc pas perturber les mécanismes de diffusion en volume. De même la présence des particules de seconde phase aux joints de grains ne perturbe pas non plus les mécanismes de diffusion en volume. Un contrôle de la densification par des mécanismes de diffusion en volume pourrait donc expliquer pourquoi l'augmentation du taux de dopant (présent aux joints de grains) n'entraîne pas de décalage supplémentaire des courbes de densification.

Cas du dopage La

La limite de solubilité du cation La^{3+} à l'intérieur d'un grain d'alumine est estimée à 80 cat ppm ([THO 97]). Ainsi, pour notre dopage à 40 cat ppm, le dopant serait donc présent uniquement en solution solide. Cela signifierait que l'on ne devrait pas voir de décalage des courbes de vitesse de densification par rapport à l'alumine pure pour ce taux de dopant. Or, on observe un décalage des courbes dès 40 cat ppm de lanthane (FIG.4.14(c)) ce qui suggère qu'il est déjà ségrégué aux joints de grains et que la limite de solubilité du lanthane à l'intérieur d'un grain est inférieure à 40 cat ppm. Ceci est en accord avec l'étude de Galmarini ([GAL 11]) qui indique que la limite de solubilité du lanthane à l'intérieur d'un grain est nulle. L'augmentation du taux de dopant va accentuer la ségrégation aux joints de grains. On aura ensuite formation de particules de seconde phase si la limite de solubilité aux joints de grains est dépassée. Des analyses en microscopie électronique à transmission (TEM) en mode HAADF (High Angular Annular Dark Field) ont été réalisées au centre de microscopie de l'université autonome du Nuevo Leon (Mexique) sur un appareil Titan G2 60-300. Le mode HAADF est sensible au numéro atomique des éléments et le lanthane, plus lourd, apparaîtra alors en contraste plus clair. Ces images révèlent la présence de particules de seconde phase (encadrées en rouge) aux points triples à partir d'un dopage de 310 cat ppm (FIG.4.17 (b)). Pour un dopage de 670 cat ppm, une ségrégation de lanthane sur certains joints de grains (flèches vertes) est également observée (FIG.4.17 (c)). Les observations réalisées sur un échantillon dopé avec 200 cat ppm de La ne permettent pas d'identifier la présence de secondes phases au sein de l'échantillon (FIG.4.17 (a)).

Jusqu'à un taux de 310 cat ppm, pour lequel on a apparition de particules de seconde phase, plus on aura de cations La^{3+} ségrégués aux joints de grains, plus les mécanismes de diffusion aux joints de grains seront gênés, expliquant le décalage des courbes vers les hautes températures lorsque le taux de dopant augmente. A partir de 310 cat ppm et le début de la formation de particules de seconde phase, ces dernières vont se placer préférentiellement aux joints de grains et limiter de plus en plus la diffusion aux joints de grains. Aussi, les mécanismes de diffusion en volume ne semblent pas intervenir dans ce cas. Le décalage continu des courbes vers les hautes températures avec l'augmentation du taux de dopant ne pourrait donc s'expliquer que par une perturbation de plus en plus forte des mécanismes de diffusion aux joints de grains par les cations ségrégués ou les particules de seconde phase.

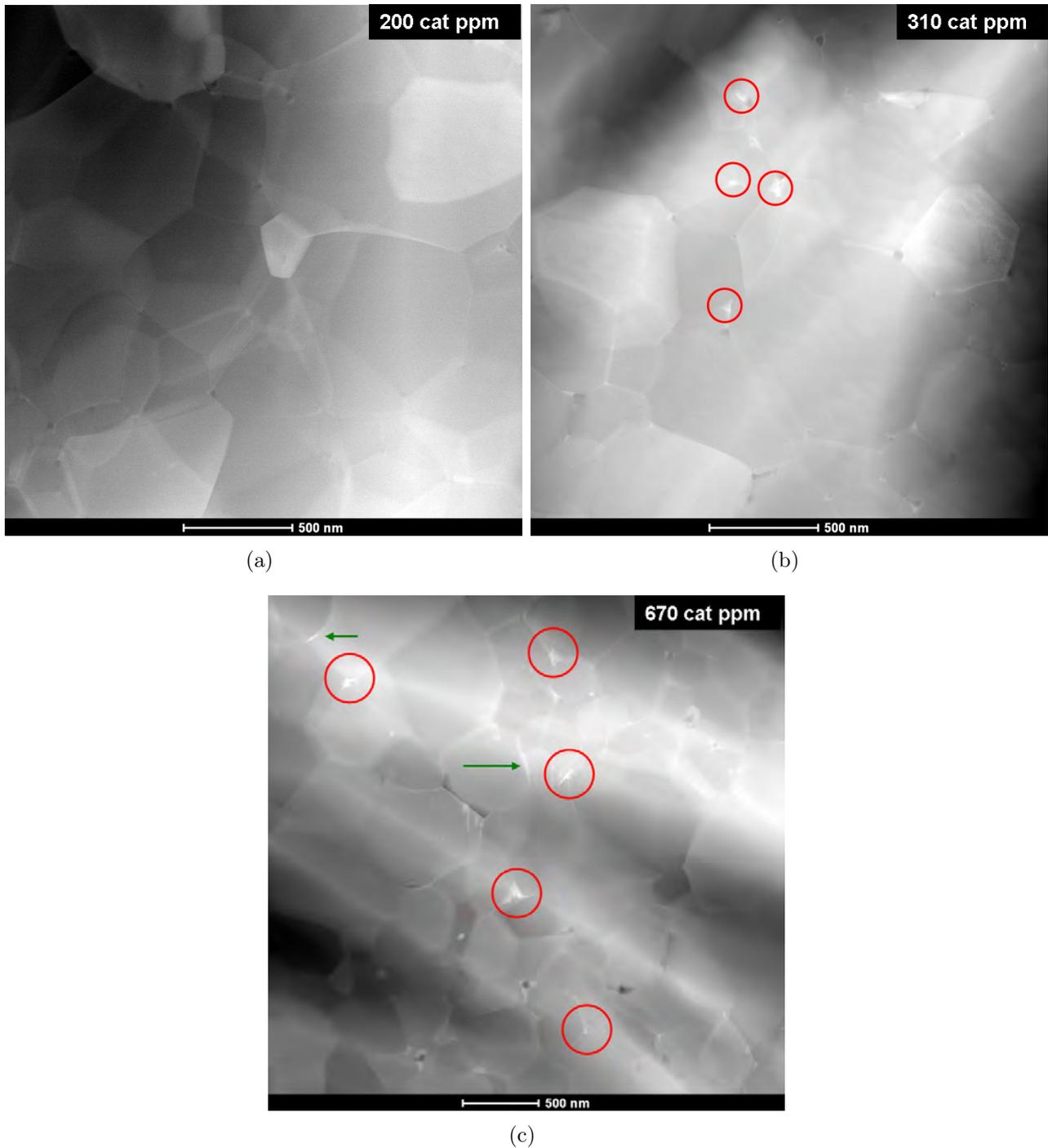
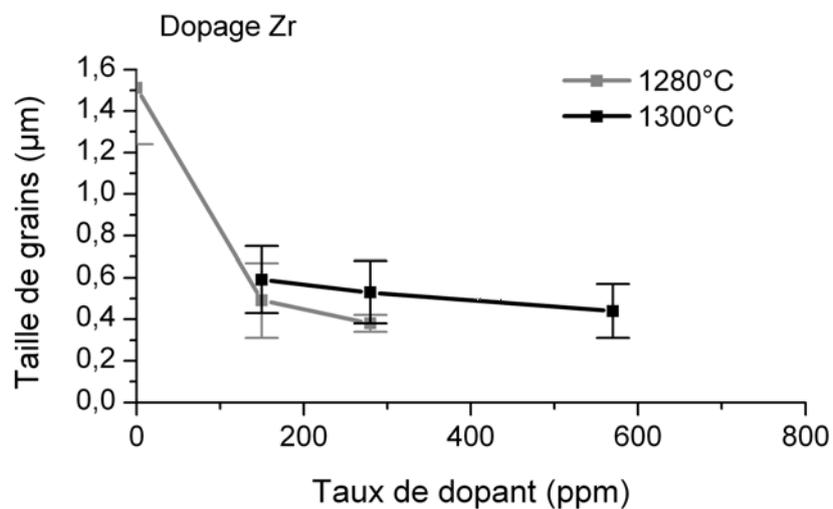


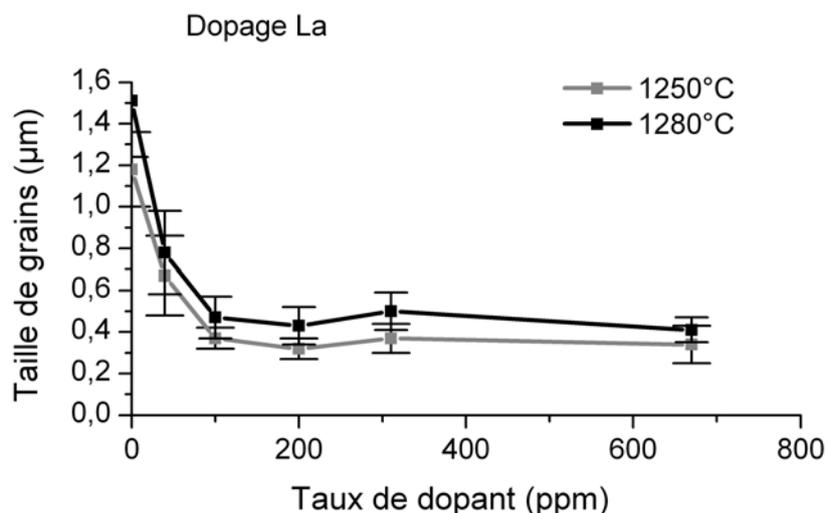
Figure 4.17: Observations TEM d'échantillons d'alumine frittés par SPS et dopés La à (a) 200 cat ppm (b) 310 cat ppm (c) 670 cat ppm

4.2.4 Effet du taux de dopant sur la taille de grain

Cette étude a été réalisée uniquement pour les dopages Zr et La afin d'évaluer l'effet de l'apparition de particules de seconde phase sur la taille de grains et les propriétés optiques (SEC.4.2.5) des échantillons. Les poudres ont été frittées par SPS selon le cycle décrit sur la FIG.2.10 afin d'obtenir des échantillons transparents, pour différentes températures finales de frittage T_f : 1230, 1250, 1280, 1300 et 1330°C. Nous ne présenterons ici que les échantillons frittés aux deux températures donnant les meilleures propriétés optiques, à savoir 1280 et 1300°C pour Zr et 1250 et 1280°C pour La. Les tailles de grains ont été mesurées grâce à des observations MEB sur des faciès de rupture et les résultats sont présentés sur la FIG.4.18. Dans les deux cas, une augmentation de la température entraîne une augmentation de la taille de grains.



(a)



(b)

Figure 4.18: Tailles moyennes des grains en fonction du taux de dopant d'échantillons dopés (a) Zr (b) La

Cas du dopage Zr

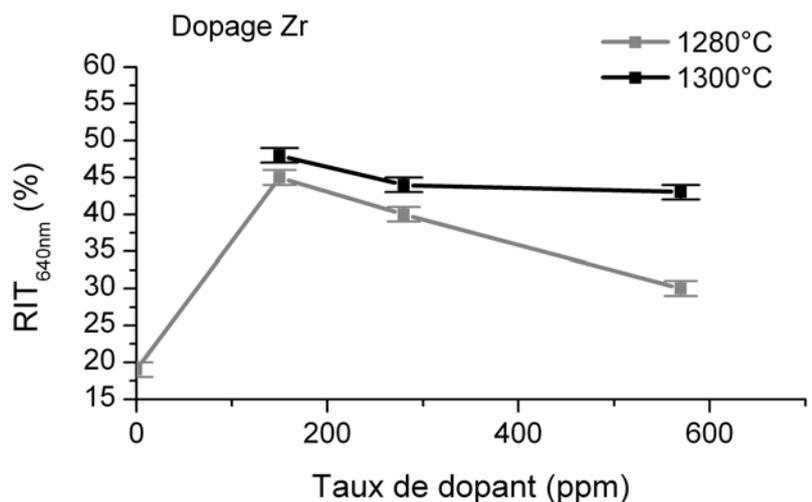
Quelle que soit la température, on observe une diminution de la taille de grains avec l'augmentation du taux de dopant (FIG.4.18 (a)). A 1300°C, elle passe de 0,59 +/- 0,16 µm pour un taux de 150 cat ppm à 0,44 +/- 0,13 µm pour un taux de 570 cat ppm. La ségrégation des cations Zr^{4+} aux joints de grains entraîne un phénomène de trainage de solutés (« solute drag ») qui limite la mobilité des joints de grains, d'autant plus que la concentration en cations dopants est importante ([KAN 05]). Autrement dit, le grossissement de grains sera d'autant plus important que le taux de dopant sera faible. Pour un taux de 570 cat ppm, l'apparition de particules de seconde phase entraîne un phénomène d'ancrage des joints de grains par les particules de zircone qui va s'ajouter au phénomène de trainage de solutés. Celui-ci augmente également avec la quantité de particules présentes ([KAN 05]). La combinaison de ces deux phénomènes explique la diminution de la taille de grains avec l'augmentation du taux de dopant.

Cas du dopage La

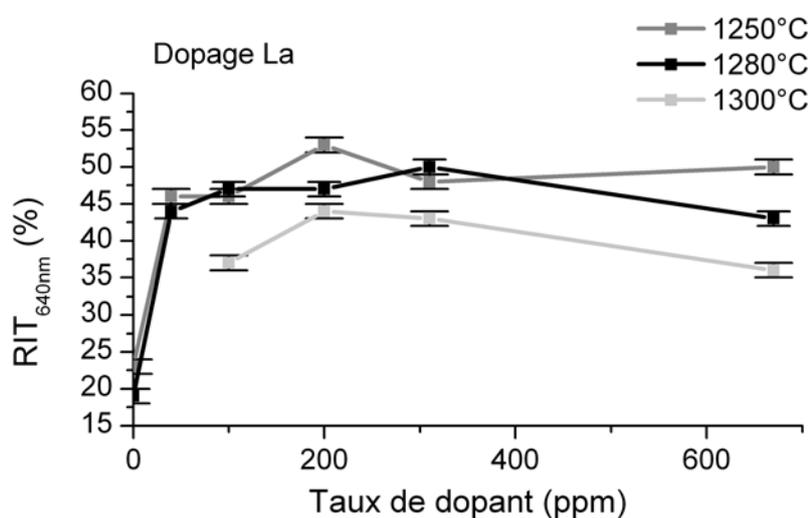
Quelle que soit la température, on remarque qu'à partir de 100 cat ppm, l'augmentation du taux de dopant n'a plus d'influence sur la taille de grains qui reste constante aux alentours de 0,35 µm à 1250°C et 0,45 µm à 1280°C (FIG.4.18 (b)). Pour des taux de dopant inférieurs à 100 cat ppm, le lanthane n'a pas encore atteint la limite de solubilité aux joints de grains. Ainsi, la présence des cations aux joints de grains entraîne le phénomène de trainage de solutés et la mobilité des joints de grains diminue avec l'augmentation du taux de dopant. Au delà de cette concentration, la taille de grain reste constante. Les mécanismes responsables du grossissement de grains sont des phénomènes de diffusion à *travers* les joints de grains. La présence d'impuretés aux joints de grains perturbe donc cette diffusion. A partir de 100 cat ppm, le blocage des chemins de diffusion à travers les joints de grains semble suffisant et ni un ajout supplémentaire de cations La^{3+} au niveau des joints de grains, ni l'apparition de particules de seconde phase à partir de 310 cat ppm (FIG.4.17) ne permettra de limiter encore plus la mobilité des joints de grains.

4.2.5 Effet du taux de dopant sur les propriétés optiques

Les RIT_{640nm} des échantillons dopés Zr et La et frittés à différentes T_f ont été mesurées (FIG.4.19). Pour rappel, le meilleur échantillon obtenu avec la *poudre lyophilisée pure* avait été fritté à $T_F = 1230^\circ C$ et possédait une RIT_{640nm} de 30% pour une taille de grain de $0,92 \pm 0,15 \mu m$ et une épaisseur de 0,88 mm (SEC.3.1.1). Les échantillons dopés présentent tous une RIT_{640nm} supérieure. Cette augmentation est principalement attribuée à la diminution de la taille de grains après frittage (FIG.4.18).



(a)



(b)

Figure 4.19: RIT_{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction du taux de dopant d'échantillons dopés (a) Zr (b) La

Cas du dopage Zr

La température d'obtention de la meilleure RIT_{640nm} est de $1300^{\circ}C$ quel que soit le taux de dopant (FIG.4.19 (a)). Les RIT_{640nm} des échantillons provenant des autres températures testées (1230 , 1250 et $1330^{\circ}C$) ne seront pas présentées ici car elles sont toutes plus faibles. De plus, l'évolution des propriétés optiques en fonction du taux de dopant est similaire quelle que soit la température. Les courbes de vitesse de densification lors d'un frittage à $50^{\circ}C.min^{-1}$ ne sont pas décalées en température avec l'augmentation du taux de cations Zr^{4+} introduit (FIG.4.14 (b)). Ainsi, il n'est pas étonnant que la température d'obtention de la meilleure RIT_{640nm} soit la même quel que soit le taux de dopant.

Considérons tout d'abord les échantillons dopés avec 150 et 280 cat ppm de Zr, pour lesquels les cations Zr^{4+} sont ségrégués aux joints de grains. Les plus faibles propriétés optiques des échantillons frittés à $1280^{\circ}C$ par rapport aux échantillons frittés à $1300^{\circ}C$ s'expliquent par un taux de porosité plus important (FIG.4.20). Les courbes théoriques ont été tracées pour une longueur d'onde de 640 nm, une taille de porosité de 100 nm et une épaisseur d'échantillon de 0,88 mm et sont données à titre indicatif pour illustrer la diminution de la porosité avec l'augmentation de la température de frittage. Les cations Zr^{4+} étant ségrégués aux joints de grains, ils n'auront pas d'influence sur les propriétés optiques de l'alumine α . C'est pourquoi il n'est pas nécessaire de tenir compte d'une diffusion par des particules de seconde phase dans ce cas.

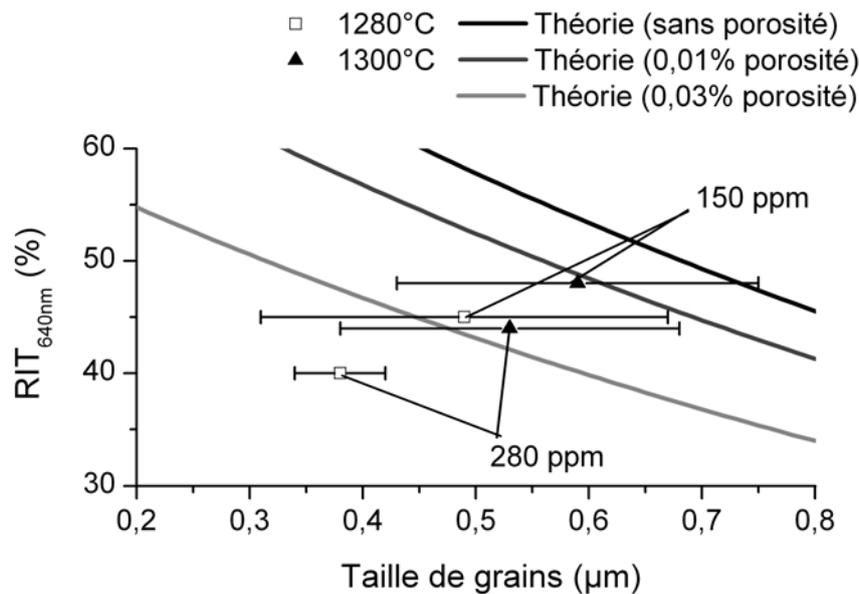


Figure 4.20: RIT_{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction de la taille de grains d'échantillons dopés Zr et frittés par SPS à $T_F = 1280^{\circ}C$ et $1300^{\circ}C$

Pour une température de frittage donnée, la RIT_{640nm} diminue avec l'augmentation du taux de dopant, et ce malgré la diminution de la taille de grains (FIG.4.18 (a)). On observe par exemple une diminution de 5% de la RIT_{640nm} entre des échantillons dopés à 150 et 280 cat ppm de Zr et frittés à $T_F = 1280^{\circ}C$. Cette diminution peut s'expliquer par une augmentation de la taille et/ou du taux de porosité à l'intérieur de l'échantillon lorsque le taux de dopant augmente (FIG.4.20).

Considérons maintenant le dopage à 570 cat ppm, pour lequel des particules de seconde phase apparaissent en DRX. Dans ce cas, les particules de zircon, d'indice de réfraction différent de celui de l'alumine (2,19 [KLI 11] contre 1,76 en moyenne pour l'alumine) sont également des sources de diffusion de la lumière. Cependant, il apparaît qu'elles auront un rôle secondaire par rapport au rôle de la porosité. Sur la FIG.4.21, on a représenté les courbes théoriques de la RIT_{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction de la taille des particules de zircon pour des taux de porosités différents (0,01 ; 0,02 ; 0,03 et 0,04%). Le taux de zircon a été fixé à 570 cat ppm car on suppose que tous les cations ségrégués ont participé à la formation des particules de seconde phase. La taille de grains a été fixée à 450 nm car elle correspond à la taille de grains d'un échantillon dopé avec 570 cat ppm de Zr fritté à 1300°C. La taille des pores est fixée à 100 nm afin de pouvoir comparer les courbes. Néanmoins, aucune porosité de cette taille (ou de taille supérieure) n'a été observée sur les images MEB (FIG.4.16). De plus, des tailles de pores plus fines entraînent un décalage des courbes vers les plus grandes tailles de particules de zircon. On remarque que pour des taux de porosités faibles (0,01 ; 0,02 et 0,03%), la taille de particules de zircon qui permettrait d'obtenir la RIT_{640nm} de 43% que nous observons sur l'échantillon fritté à 1300°C est comprise entre 50 et 90 nm. Or, aucune particule de cette taille n'a été observée au MEB (FIG.4.16). C'est pourquoi nous pensons que la diminution de la RIT_{640nm} lors de l'apparition des particules de seconde phase à 570 cat ppm est principalement due à une augmentation de la porosité résiduelle et/ou de la taille de pores par rapport à un effet des particules de seconde phase. Ces particules n'ont pas été observées au MEB (FIG.4.16), ce qui suggère qu'elles ont une très petite taille et qu'elles doivent être réparties homogènement le long des joints de grains. Des observations MET complémentaires devraient nous permettre de vérifier ce point mais n'ont pas encore été réalisées.

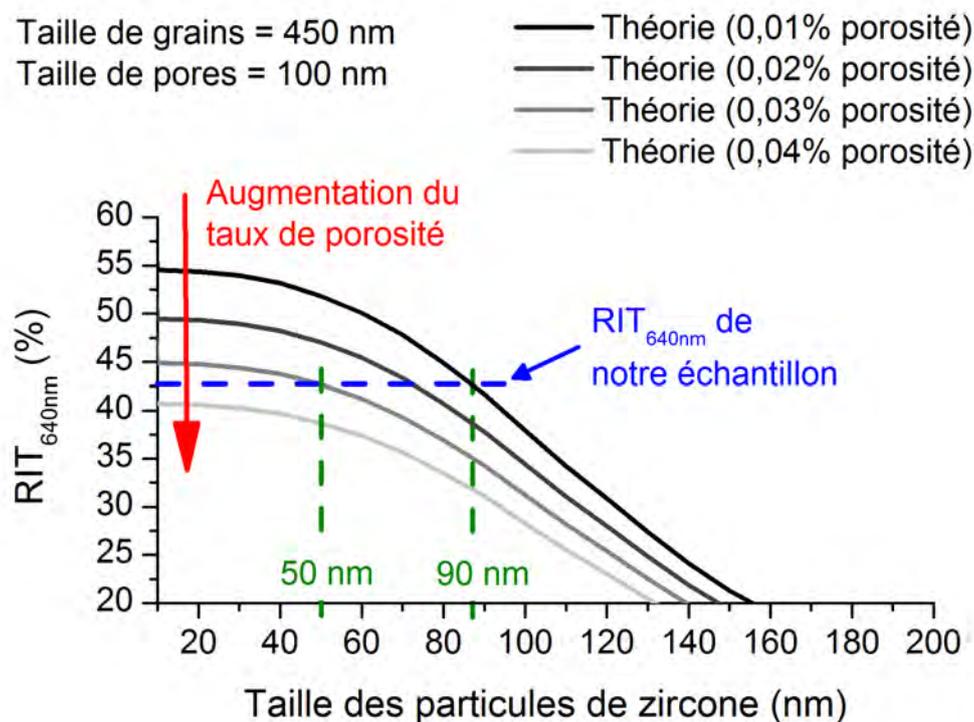


Figure 4.21: Simulation théorique de la RIT_{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction de la taille des particules de zircon pour différents taux de porosité

Cas du dopage La

Nous rappelons que les courbes de vitesse de densification se décalent progressivement vers les hautes températures avec l'augmentation du taux de dopant pour une vitesse de chauffe de $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (FIG.4.14 (c)). On s'attendait donc à devoir augmenter la température d'obtention de la meilleure $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ en augmentant le taux de dopant. En réalité, les températures d'obtention des meilleures $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ sont toutes de $1250 - 1280^{\circ}\text{C}$, quel que soit le taux de dopant (FIG.4.19 (b)). Ce phénomène pourrait s'expliquer par les cinétiques de frittage différentes : les échantillons transparents sont frittés avec des vitesses de montée en température de 10 puis $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à partir de 1100°C . Aman ([AMA 11]) a montré que la densification d'échantillons d'alumine frittés par SPS était décalée vers les basses températures lorsque la vitesse de montée en température diminuait. Dans notre cas, la cinétique plus lente de frittage a probablement permis de recentrer toutes les courbes de vitesse de densification autour des mêmes températures de frittage.

Pour les taux de dopants inférieurs à 310 cat ppm, aucune particule de seconde phase n'a été observée au sein du matériau. Les phénomènes de diffusion de la lumière ne proviennent donc que des joints de grains et des pores. Les valeurs de $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ des échantillons frittés à 1250 et 1280°C sont relativement proches, comprises entre 44 et 53% (FIG.4.22, les courbes théoriques ont été tracées pour une taille de pores de 100 nm). Les échantillons possédant le taux de dopant le plus faible (40 cat ppm) possèdent la $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ la plus faible pour chaque température, du fait de leur taille de grains plus importante. Les échantillons dopés avec 100 et 200 cat ppm de La possèdent des tailles de grains similaires pour une température donnée, avec des $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ proches quel que soit le taux de dopant. Les différences de $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ s'expliquent donc par des légères différences en termes de taille et pourcentage de porosité.

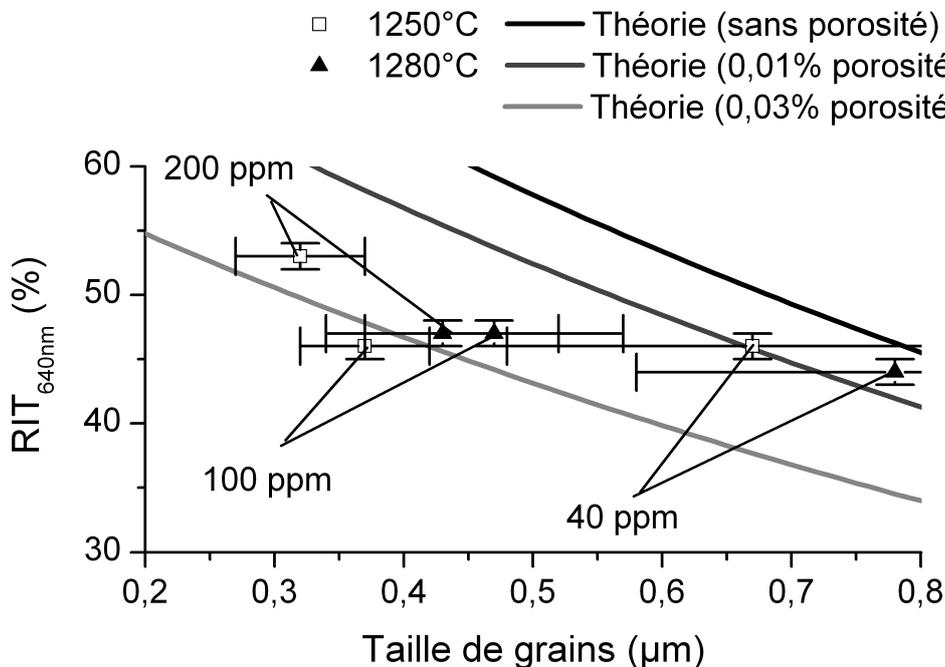


Figure 4.22: $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ (ép. = 0,88 mm) en fonction de la taille de grains d'échantillons dopés avec 40, 100 et 200 cat ppm de La et frittés par SPS à $T_F =$ (a) 1250°C (b) 1280°C

Pour les taux de dopants supérieurs ou égaux à 310 cat ppm, on observe l'apparition d'une seconde phase, qui va contribuer à la diffusion de la lumière, d'autant plus que sa quantité va augmenter. On remarque d'ailleurs que la RIT_{640nm} a tendance à diminuer lorsque le taux de dopant augmente à partir de 310 cat ppm (FIG.4.19 (b)). A 1280°C, elle passe par exemple de 50 à 43% lorsque le taux de lanthane introduit passe de 310 à 670 cat ppm. Cette diminution s'effectue sans augmentation de la taille de grains à température constante (FIG.4.18 (b)) et s'explique par l'augmentation du volume de seconde phase lorsque le taux de dopant augmente (FIG.4.23). En effet, les tailles des particules de seconde phase observées sur les images TEM (FIG.4.17) sont de l'ordre de 50 - 100 nm et vont donc contribuer à la diminution des propriétés optiques de l'alumine α . Les courbes théoriques ont été tracées pour un taux de porosité de 0,01% et une taille de pores de 100 nm. De plus, on a choisi une taille de grains constante de 450 nm correspondant à la taille de grains des échantillons frittés à 1280°C. Les taux de dopant ont été fixés à 310 et 670 cat ppm car on suppose que tous les atomes ségrégués participent à la formation de la seconde phase. Cette seconde phase est supposée être une β -alumine d'indice de réfraction de 1,78 ([YAM 09]) au vu des très faibles quantités de dopant introduites. Cette supposition sera vérifiée au CHAP.5 (TAB.5.2).

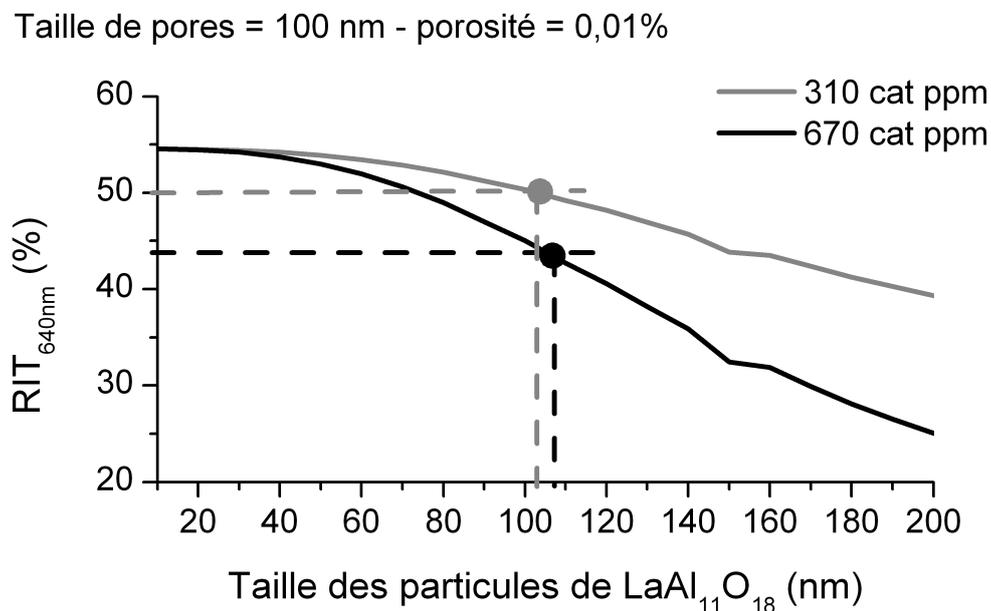


Figure 4.23: Simulation théorique de la RIT_{640nm} (ép. = 0,88 mm) en fonction de la taille des particules de β -alumine pour un taux et une taille de porosité constants

Finalement, le meilleur échantillon dopé au lanthane possède une RIT_{640nm} supérieure à celle du meilleur échantillon dopé au zirconium ($RIT_{640nm} = 53 \pm 1\%$ contre $48 \pm 1\%$ pour les échantillons dopés Zr pour une épaisseur de 0,88 mm). Il a été obtenu de manière reproductible pour un dopage de 200 cat ppm. A cette concentration, aucune particule de seconde phase n'a été observée. De plus, sa température de frittage de 1250°C est inférieure à celle des meilleurs échantillons dopés au zirconium (1300°C).

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, les paramètres expérimentaux liés au dopage et pouvant influencer les propriétés optiques d'échantillons d'alumine α ont été étudiés. Premièrement, la température de densification est augmentée selon la nature et/ou le taux de dopant choisi. Ensuite, une calcination préalable au frittage favorise la présence d'agglomérats, néfastes pour la densification des poudres. Il en résulte une altération des propriétés optiques. Enfin, la nature du sel dopant influe légèrement sur les propriétés optiques des échantillons mais de manière secondaire par rapport à l'effet de la calcination. Dans un second temps, l'effet du taux de dopant sur la taille de grains et les propriétés optiques d'échantillons d'alumine α a été étudié. Le dopant zirconium ségrège aux joints de grains sous une forme proche de celle de la zircone avant de former des particules de seconde phase pour un taux de 570 cat ppm. L'augmentation du taux de zirconium va entraîner une diminution à la fois de la taille de grains et de la RIT_{640nm} des échantillons d'alumines. Néanmoins, la diminution de la RIT_{640nm} est attribuée principalement à une augmentation du taux et/ou de la taille des porosités plutôt qu'à un effet des particules de seconde phase. Le dopant lanthane est d'abord ségrégué aux joints de grains. La ségrégation entraîne un retard de densification de l'alumine et un blocage des chemins de diffusion à travers les grains. Il en résulte une taille de grains constante à partir d'un taux de dopant de 100 cat ppm. Lorsque le taux de lanthane introduit augmente, une seconde phase apparaît à 310 cat ppm. Après la formation de cette seconde phase, une augmentation du taux de dopant entraîne une diminution des propriétés optiques. La meilleure RIT_{640nm} obtenue est de 53% pour une épaisseur de 0,88 mm et provient d'un échantillon dopé avec 200 cat ppm de La et frittés à $T_F = 1250^\circ C$. A cette concentration, aucune particule de seconde phase n'a été observée.

Optimisation d'un échantillon dopé au lanthane

Au vu des résultats obtenus dans le CHAP.4, nous avons décidé de concentrer notre étude autour du dopant lanthane, qui a permis d'obtenir les meilleures propriétés optiques à partir de poudres lyophilisées. Les échantillons transparents présentés ici seront dopés avec une quantité de lanthane inférieure à 310 cat ppm afin d'éviter la formation de seconde phase. Le CHAP.3 a montré l'intérêt d'une mise en forme des crus préalablement au frittage SPS. L'amélioration de l'empilement particulière qui en résulte favorise la densification des échantillons et améliore leurs propriétés optiques. C'est pourquoi les échantillons seront mis en forme par coulage. Dans un premier temps, nous analyserons le comportement du dopant lanthane lors des différentes étapes de préparation d'un échantillon, à savoir sa localisation et son environnement chimique. Dans un second temps, nous verrons comment l'optimisation de la préparation d'un échantillon dopé au lanthane permet d'obtenir des alumines α avec des propriétés optiques et mécaniques les plus élevées possibles.

Sommaire du chapitre

5.1	Comportement du lanthane lors de l'élaboration d'un échantillon transparent . . .	126
5.1.1	Comportement du lanthane au sein de la suspension	126
5.1.2	Comportement du lanthane au sein du cru	127
5.1.3	Comportement du lanthane lors du frittage de l'alumine α	132
5.2	Préparation optimisée d'un échantillon dopé lanthane	143
5.2.1	Optimisation de la suspension	143
5.2.2	Optimisation d'un nouveau cycle de frittage SPS	146
5.2.3	Caractérisation du matériau	147
5.3	Conclusion	154

5.1 Comportement du lanthane lors de l'élaboration d'un échantillon transparent

Dans le CHAP.3, nous avons pu mettre en évidence l'importance d'une mise en forme des crus, préalable au frittage SPS, pour obtenir des alumines possédant de bonnes propriétés optiques. Nous avons donc décidé de travailler à partir d'échantillons mis en forme par coulage d'une suspension d'alumine α dopée au lanthane. Afin d'obtenir des échantillons transparents, le taux de dopant introduit doit être très faible (inférieur à 310 cat ppm) afin d'éviter la présence d'une seconde phase. Il est donc très difficile d'étudier son comportement. En effet, les limites de détection des appareils utilisés ne permettent pas en général de repérer le lanthane au sein des échantillons. C'est pourquoi, pour certaines analyses, nous avons décidé de travailler avec une quantité de lanthane plus importante.

5.1.1 Comportement du lanthane au sein de la suspension

Le dopant lanthane a été ajouté sous forme de chlorure ($\text{LaCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}$) à une suspension d'alumine α BA15psh (SEC.2.1.1.1) fournie par Baïkowski, possédant un D_v^{50} de 160 nm et un taux de matière sèche de 75,5 % massique. Dans un premier temps, une quantité de 300 cat ppm de lanthane a été introduite. Cette quantité correspond à la quantité introduite dans la suspension avant séchage par lyophilisation pour obtenir le meilleur échantillon transparent (TAB.4.6). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la suspension ne fait apparaître aucun pic pouvant être associé à l'ajout de dopant. C'est pourquoi nous avons décidé d'augmenter le taux de dopant jusqu'à 10000 cat ppm, soit 3 % massique (wt %). Le taux de matière sèche a été ramené à 30 % massique par ajout d'eau distillée afin de pouvoir réaliser des coulages par la suite. En effet, l'ajout de cations dopants La^{3+} entraîne une compression de la double couche électronique des particules d'alumine. Il en résulte une viscosité plus importante de la suspension et donc un coulage plus difficile ([STU 12]). La suspension ainsi dopée a également été analysée par DRX. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la FIG.5.1.

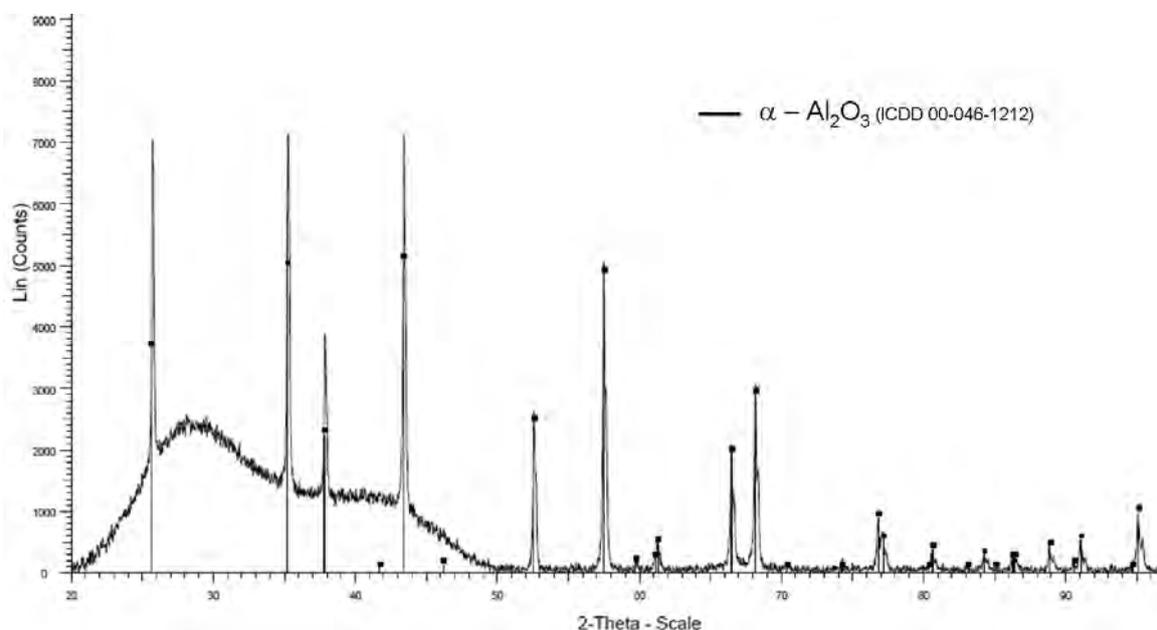


Figure 5.1: Analyse DRX réalisée à partir de la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) d'une suspension d'alumine α dopée avec 10000 cat ppm de lanthane

On remarque la présence de pics d'intensités différentes, identifiés comme provenant des particules d'alumine α . Là encore, aucune phase ne contenant du lanthane n'a pu être identifiée. La bosse amorphe observée pour des valeurs de 2θ comprises entre 20 et 50° provient des espèces non cristallisées en solution aqueuse. Lors de son addition dans la suspension, le chlorure de lanthane se décompose donc en ions La^{3+} et Cl^- .

5.1.2 Comportement du lanthane au sein du cru

Après l'introduction du dopant, les suspensions ont été placées au tourne-jarre pendant 24 heures. Des billes en alumine très pure (99,99%), de diamètre 2 mm ont été préalablement ajoutées à la suspension afin d'obtenir une meilleure homogénéisation de la répartition du dopant. Le rapport massique bille/alumine est de 2/3. Les suspensions ont ensuite été coulées selon le protocole décrit à la SEC.2.2.2.2 et les crus séchés ont été caractérisés par ICP par Baïkowski. Les résultats sont donnés dans le TAB.5.1. Comme dans le cas d'un séchage par lyophilisation, une certaine quantité de dopant (65% de la quantité de départ) est éliminée avec le solvant lors du coulage. Cette quantité est supérieure à celle éliminée pendant l'étape de lyophilisation (40% de la quantité de départ). En introduisant 300 cat ppm de lanthane dans la suspension, on espérait obtenir un taux de dopant après coulage de 200 cat ppm (comme pour la lyophilisation), ce qui n'a pas été le cas. La quantité de 120 cat ppm mesurée est néanmoins intéressante pour les propriétés optiques de l'alumine α puisqu'aucune particule de seconde phase ne devrait se former à cette concentration.

Quantité introduite dans la suspension (cat ppm)	Quantité mesurée après lyophilisation (cat ppm)	Rapport quantité mesurée / quantité introduite
10000	3000	0,3
300	120	0,4

Tableau 5.1: Analyses ICP des échantillons d'alumine α dopés au lanthane

Après séchage pendant plusieurs jours dans un dessiccateur contenant un gel de silice déshydratant, les échantillons ont été analysés par DRX mais seuls les pics caractéristiques de l'alumine α étaient visibles quel que soit le taux de dopant. Néanmoins, les quantités de lanthane restant au sein du cru sont faibles. Nous avons donc décidé d'augmenter le taux de dopant introduit dans la suspension à 50000 cat ppm. Aucune analyse ICP n'a été effectuée après coulage mais en supposant le rapport taux introduit / taux réel constant ($= 0,35$), on peut espérer un taux de 17500 cat ppm après coulage ([LOU 03]). Les nouveaux crus obtenus ont également été analysés par DRX (FIG.5.2).

Outre les pics caractéristiques de l'alumine α , on remarque cette fois d'autres pics, de faibles intensités, pouvant provenir d'espèces cristallisées de chlorure de lanthane $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et d'hydroxyde de lanthane $\text{La}(\text{OH})_3$. Ces deux espèces se retrouvent également dans une poudre de chlorure de lanthane solubilisée dans l'eau puis séchée à 50°C pendant 24 heures (FIG.5.3). D'autres espèces tel un oxy-hydroxyde de lanthane $\text{LaO}(\text{OH})$ peuvent également être présentes et pourraient se retrouver au sein du cru dopé. Elles sont néanmoins difficiles à identifier. Après séchage des crus, le lanthane serait donc en grande partie présent sous forme de chlorure de lanthane recristallisé. Des espèces hydroxydes, voire oxy-hydroxydes peuvent également être formées en beaucoup plus petite quantité.

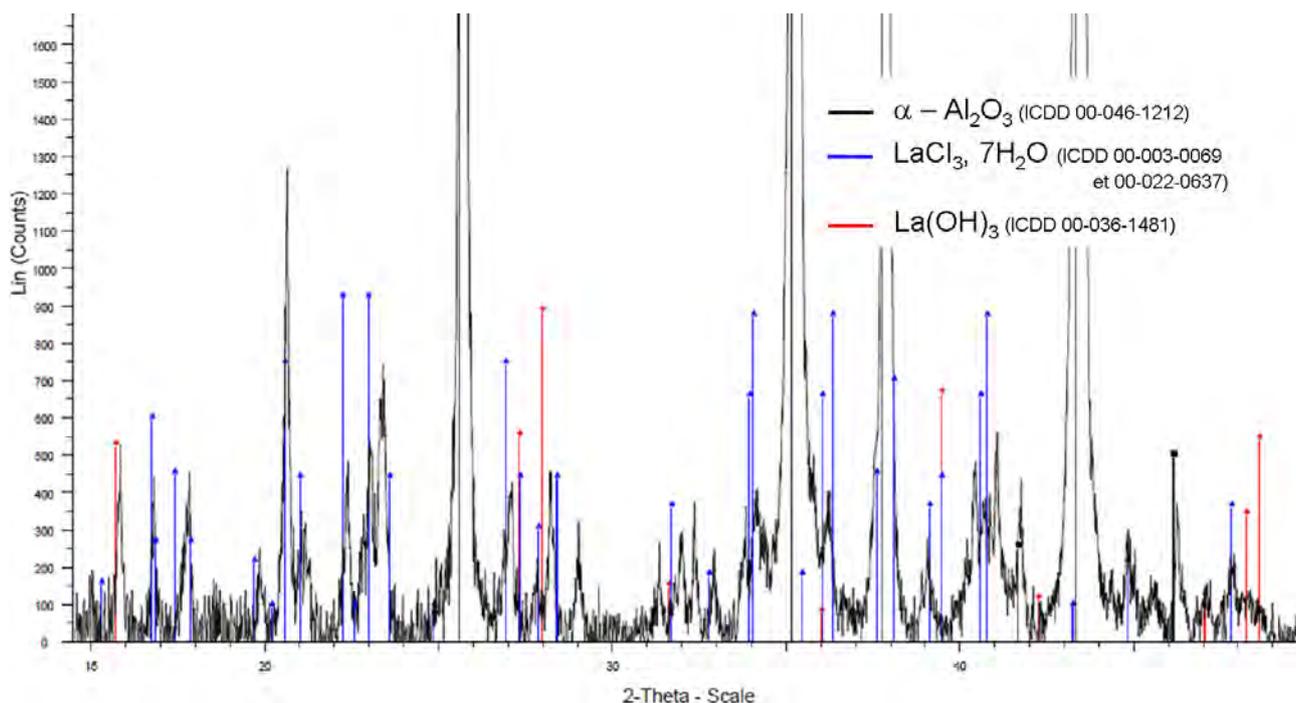


Figure 5.2: Analyse DRX réalisée à partir de la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) d'un cru coulé à partir d'une suspension d'alumine α dopée avec 50000 cat ppm de lanthane

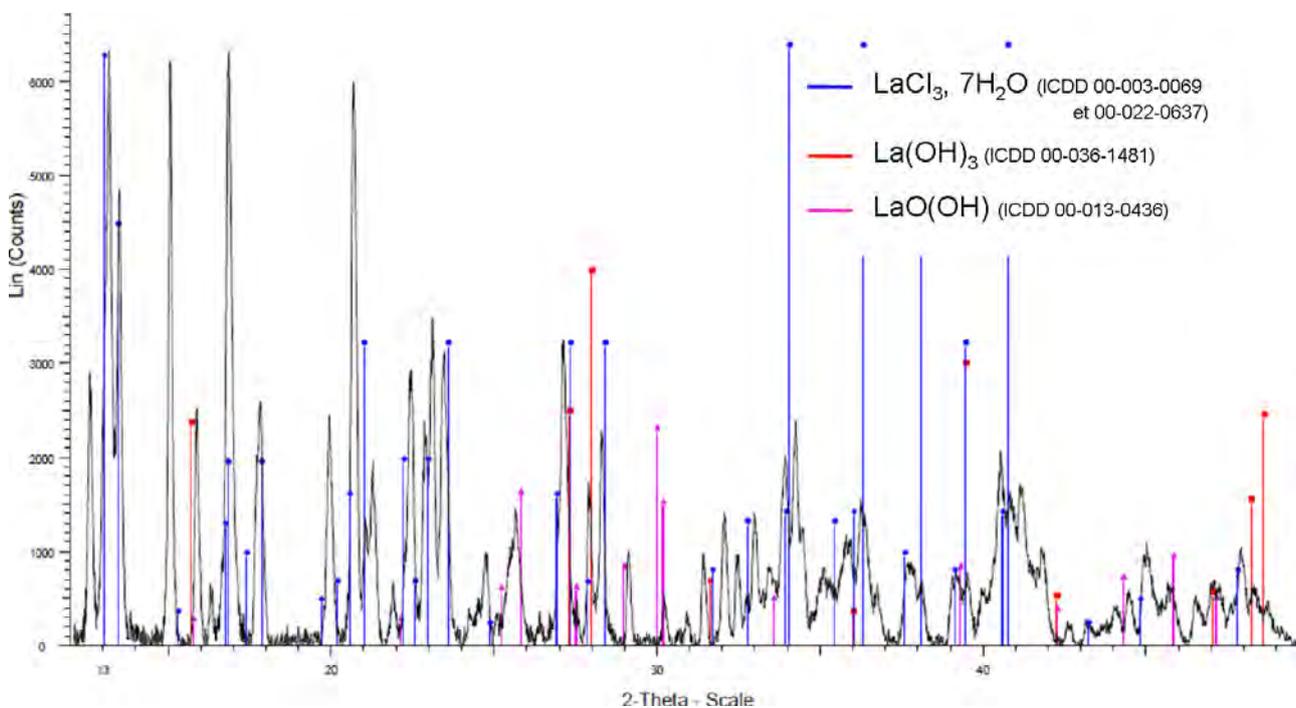


Figure 5.3: Analyse DRX réalisée à partir de la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) d'une poudre de chlorure de lanthane $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solubilisée dans l'eau puis séchée à 50°C pendant 24 heures

Afin de localiser le dopant au sein du cru, des observations en microscopie électronique à transmission (MET) ont été effectuées au Centre Lyonnais de Microscopie (CLYM). Une goutte de suspension d'alumine α dopée avec 10000 cat ppm de lanthane a été rediluée afin de séparer au mieux les particules. Ensuite une goutte de cette nouvelle suspension a été déposée sur une grille de cuivre et séchée à l'air pendant une journée. On devrait donc retrouver autour des particules d'alumine un environnement proche de celui d'un cru séché. Les observations préliminaires en mode conventionnel (CTEM) ont tout d'abord permis de mettre en évidence des grains de forme non sphérique et de tailles correspondantes à celles annoncées par le fournisseur, à savoir 110 - 200 nm (FIG.5.4).

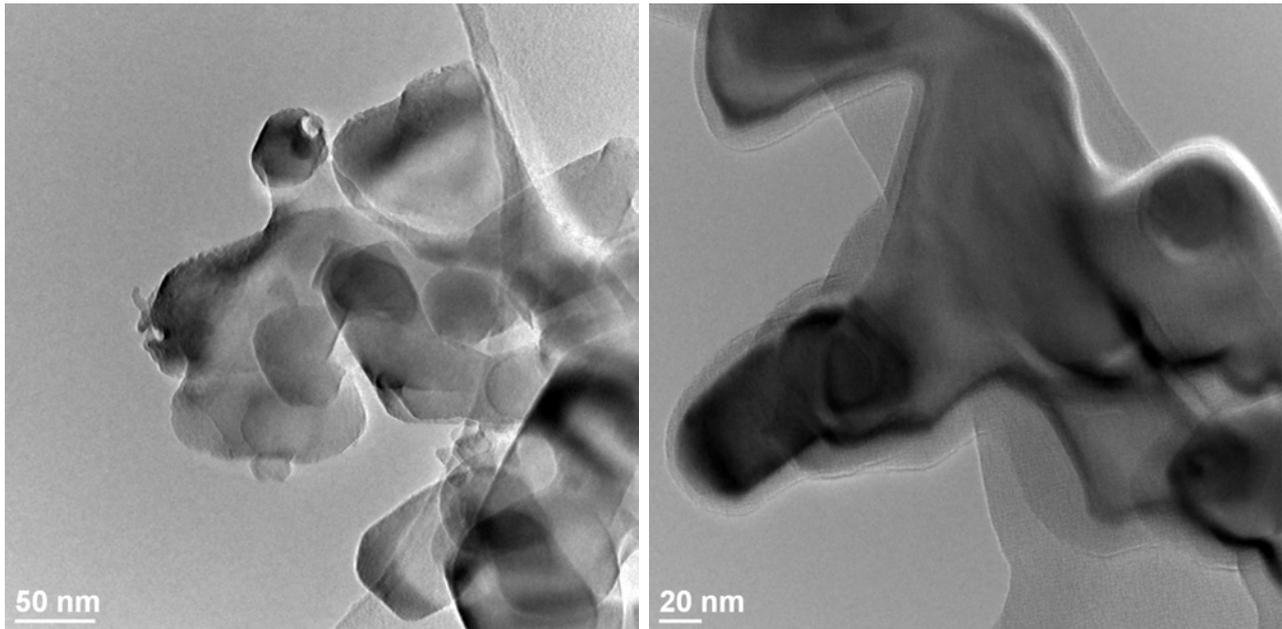


Figure 5.4: Observations TEM d'une suspension d'alumine α dopée à 10000 cat ppm de lanthane puis séchée

Des analyses EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) complémentaires ont été réalisées afin de déterminer les éléments chimiques présents au sein de ces grains. L'analyse globale (FIG.5.5) n'a pas permis de mettre en évidence la présence de lanthane. D'autres éléments sont néanmoins visibles et peuvent provenir de la grille et du porte-objet simple tilt (C, Cu, Fe, Co) ou de la poudre de départ (Fe). On a ensuite observé plus précisément les surfaces des particules (FIG.5.6) afin d'en analyser la composition chimique (FIG.5.7). Du lanthane a été identifié à la surface de certaines particules alors qu'il était toujours absent au centre de celles-ci. Les zones où le lanthane a été observé semblent être liées à une couche mal cristallisée en surface des particules.

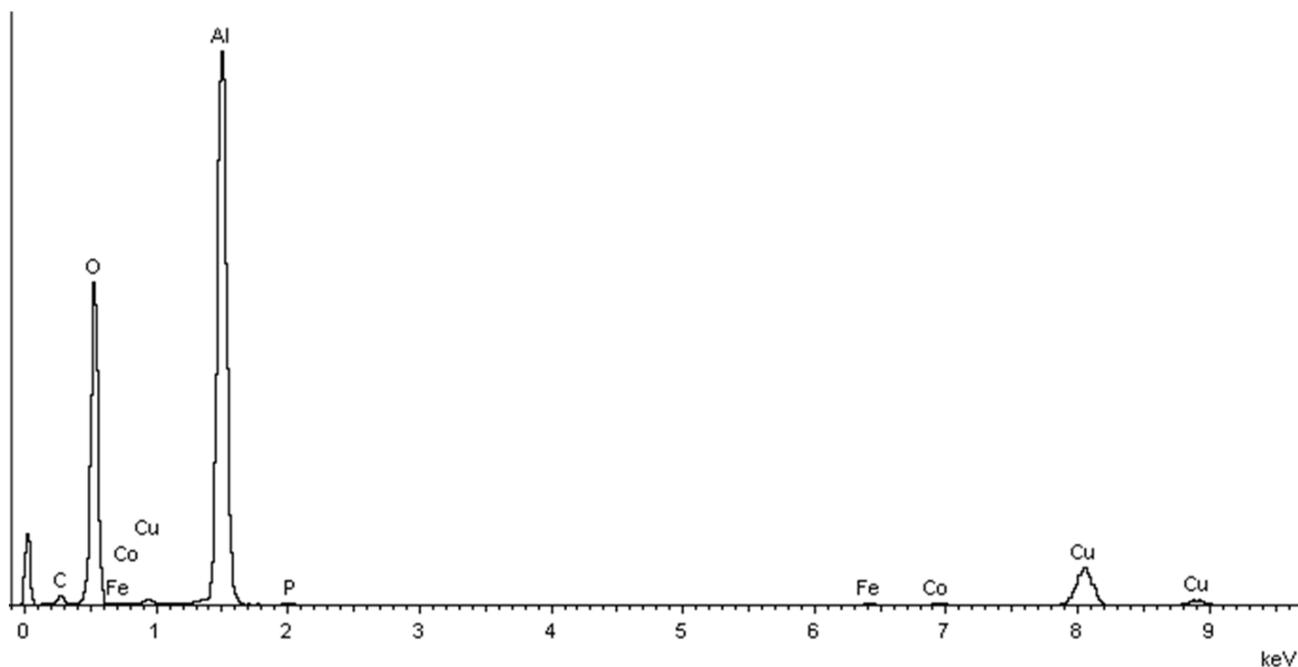


Figure 5.5: Analyse EDX globale d'une suspension d'alumine α dopée à 10000 cat ppm de lanthane puis séchée

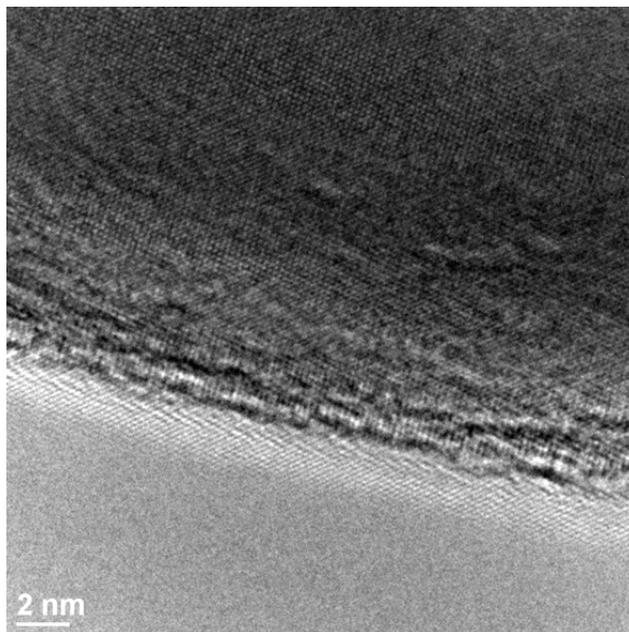


Figure 5.6: Observation TEM de la surface d'une particule d'alumine α

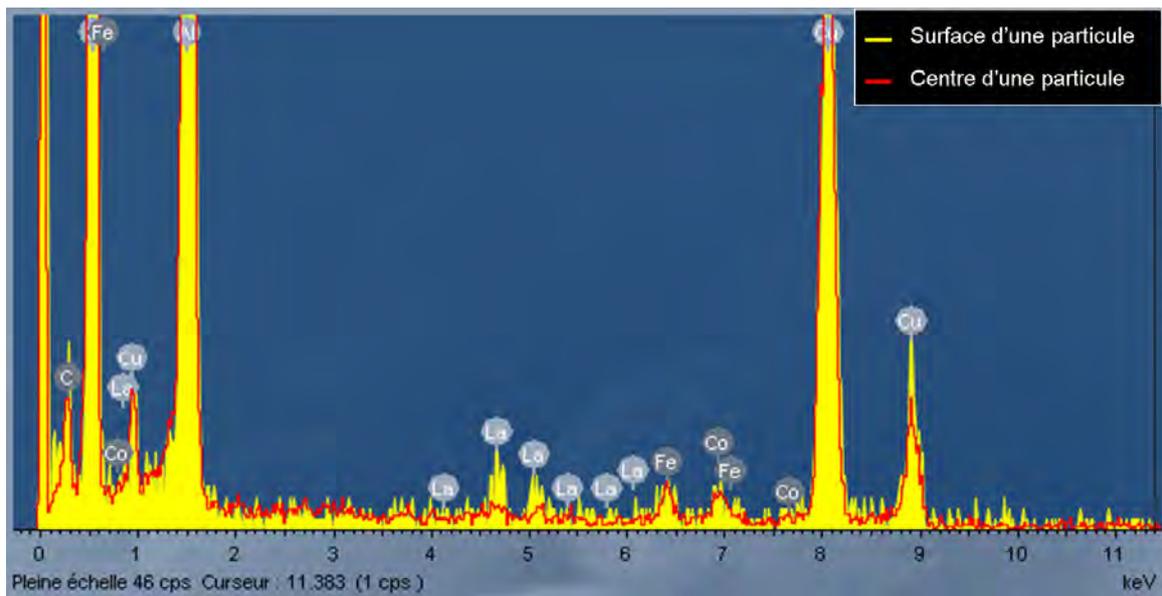


Figure 5.7: Comparaison des analyses EDX en surface et au centre d'une particule d'alumine α

Nous avons ensuite observé notre échantillon en mode High Angle Annular Dark Field (HAADF). En effet, avec ce mode d'imagerie, le signal reçu est proportionnel au carré du numéro atomique des espèces observées. Aussi, la grande différence entre Z_{Al} et Z_{La} ($Z_{La} = 57$ est environ 4 fois supérieur à $Z_{Al} = 13$) devrait nous permettre de repérer les surfaces de particule où le lanthane est présent. Cependant, si des zones plus claires ont bien été observées sur nos échantillons, les analyses EDX associées n'ont pas pu mettre en évidence la présence de lanthane (FIG.5.8). Plusieurs possibilités peuvent expliquer cette absence de signal. Premièrement, le mode HAADF est aussi très sensible au contraste d'épaisseur. Le lanthane devient donc difficile à repérer sur des particules d'épaisseur non constante. D'autre part, la taille du faisceau dans ce mode d'imagerie, beaucoup plus fine qu'en mode CTEM, impose des temps d'exposition plus long afin d'obtenir un signal convenable. Or, l'échantillon se dégrade rapidement au contact du faisceau d'électrons. L'absence de signal du lanthane sur les zones plus claires peut donc provenir d'une dégradation trop rapide de l'échantillon. Ces zones peuvent également correspondre à une différence d'épaisseur et non d'élément chimique.

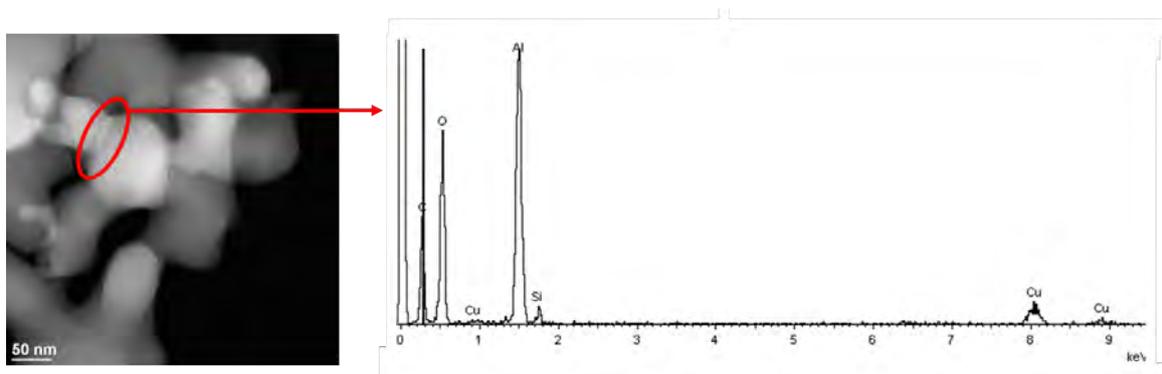


Figure 5.8: Observation TEM en mode HAADF de particules d'alumine α

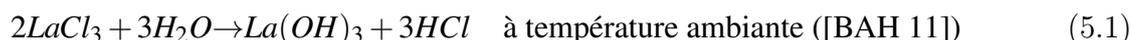
Certains auteurs ont pourtant montré qu'une telle observation était possible. Palmero ([PAL 11]) a travaillé sur un dopage à l'yttrium ($Z_Y = 39 < Z_{La}$) et a pu mettre en évidence la présence d'une couche riche en dopant autour de particules d'alumine. Cependant, la quantité de dopants utilisée dans son étude est bien supérieure à la nôtre (rapport cationique équivalent à 3% contre 1% dans notre cas). Findlay et son équipe ([FIN 10]) ont mis en évidence la présence d'yttrium sur des échantillons frittés d'alumine dopée avec cet élément. La quantité de dopant introduite n'est pas précisée mais ils ont pu atteindre une résolution atomique, permettant de repérer un atome d'yttrium au sein d'une colonne atomique de très faible épaisseur (35 nm). Aussi, deux possibilités pour améliorer nos observations pourraient être d'une part d'augmenter encore la concentration de dopant dans la suspension et d'autre part d'augmenter le grandissement de nos images pour obtenir une résolution atomique, ce qui n'est cependant pas possible sur le microscope que nous utilisons. Enfin, Findlay a également montré l'importance de l'épaisseur de l'échantillon pour détecter la présence de dopants et Palmero a travaillé sur des particules nanométriques d'alumine (environ 50 nm d'épaisseur). La taille supérieure de nos particules (150 nm) peut donc rendre l'observation de dopants très difficile.

5.1.3 Comportement du lanthane lors du frittage de l'alumine α

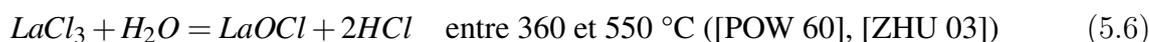
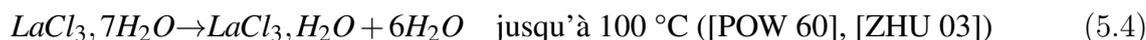
Les taux de dopants indiqués se réfèrent tous aux taux mesurés par ICP (TAB.5.1).

5.1.3.1 Frittage naturel

Des analyses thermogravimétriques (ATG) couplées à des analyses thermiques différentielles (ATD) ont été effectuées sur les crus coulés dopés à 3000 cat ppm de lanthane. Après broyage, les échantillons ont été chauffés jusqu'à 1400°C sous air à une vitesse de 10°C.min⁻¹. Pour des températures inférieures à \approx 300°C, on remarque une large bosse endothermique associée à des pertes de masses (FIG.5.9 (a)). Ce phénomène est attribué à la déshydratation de l'eau adsorbée en surface des particules ([SHE 06]). Pour des températures supérieures, on remarque une diminution progressive et plus lente de la masse. Ceci pourrait provenir d'une décomposition du chlorure de lanthane en hydroxyde de lanthane puis en oxyde de lanthane selon les réactions :



En effet, nous avons vu précédemment que des formes d'hydroxydes de lanthane étaient présentes au sein du cru. Celles-ci se décomposent en oxyde de lanthane lors de la montée en température. Néanmoins, une phase de chlorure de lanthane $LaCl_3, 7H_2O$ était majoritairement présente dans le cru à température ambiante. Lors de la montée en température, cette phase se décompose en oxychlorure $LaOCl$ selon la réaction :



Les analyses DRX d'échantillons dopés à 3000 cat ppm et traités thermiquement à 10°C.min⁻¹ jusqu'à 900°C n'ont pas permis de mettre en évidence la présence d'aucune phase contenant du lanthane, probablement à cause de la faible quantité de dopant présente au sein des crus.

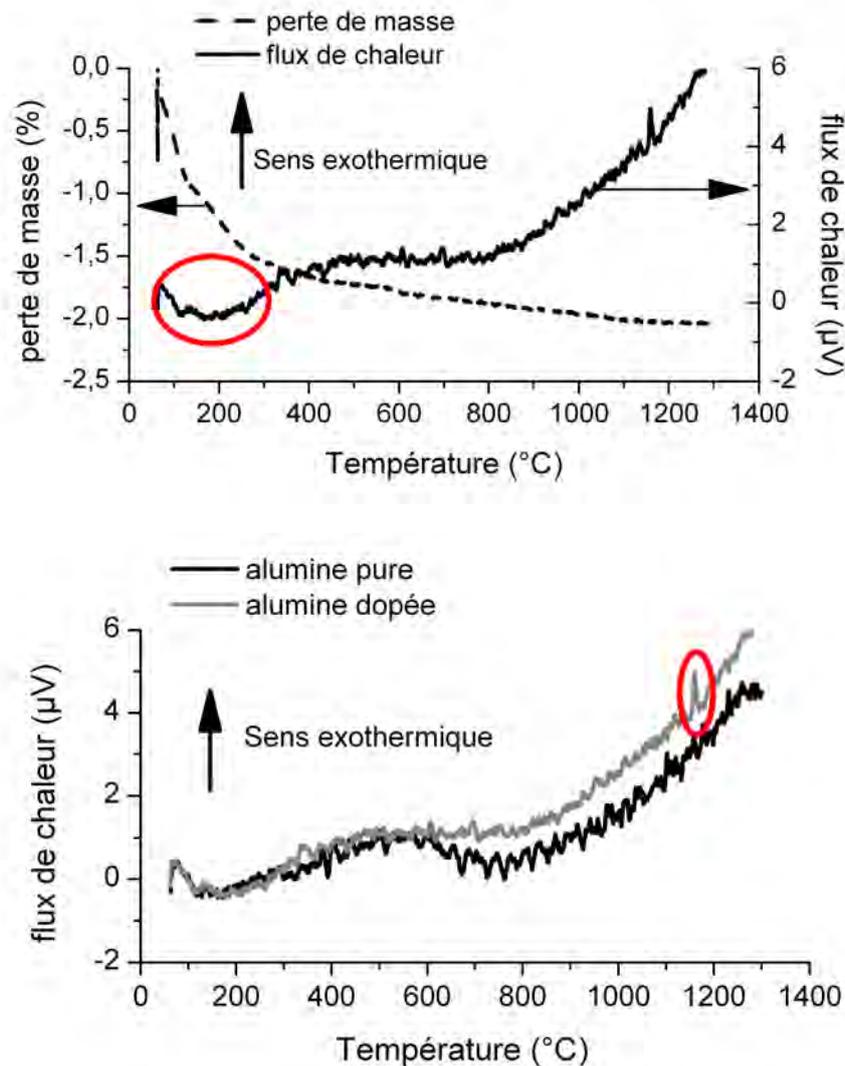


Figure 5.9: Analyses ATD/ATG à 1400°C sous air (a) d'un cru dopé à 3000 cat ppm de lanthane (b) comparaison des courbes ATD avec un échantillon pur

Sur la courbe ATD de l'échantillon dopé à 3000 cat ppm de lanthane (FIG.5.9 (b)), on remarque un pic exothermique à une température de 1200°C. Ce pic n'apparaît pas sur la courbe ATD de l'échantillon pur traité thermiquement dans les mêmes conditions. Il est donc attribué à la formation d'une phase contenant du lanthane. Les analyses DRX effectuées sur des échantillons traités thermiquement à différentes températures (900 - 1300 - 1400°C) mettent en évidence l'apparition de pics autres que ceux de l'alumine à partir de 1300°C (FIG.5.10). Ces pics pourraient provenir d'une phase β -alumine $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$. En effet, ils ne correspondent à aucune autre espèce contenant du lanthane. De plus, la probabilité que cette phase se forme est plus importante par rapport à une phase LaAlO_3 au vu des quantités de dopant introduites (FIG.1.28).

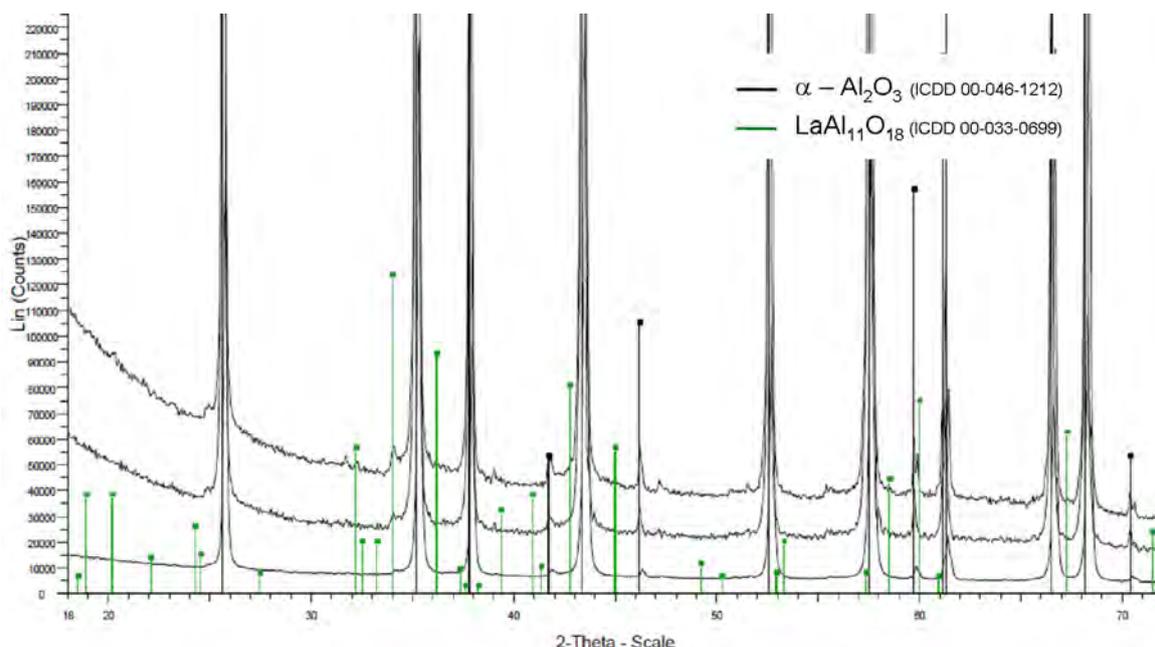


Figure 5.10: Analyses DRX réalisées à partir de la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) d'échantillons d'alumine dopée avec 3000 cat ppm de lanthane et traités thermiquement à 900, 1300 et 1400°C

La formation de cette phase a été reportée par MacKenzie ([MAC 99]) pour une température de 1200°C à partir d'une alumine γ . La phase β -alumine est composée de deux structures spinelles (cubiques) séparées par une couche de lanthane et d'oxygène. Or, l'alumine γ possède une structure cubique spinelle. Il est donc beaucoup plus facile de former une phase de β -alumine à partir d'alumine γ que d'alumine α , de structure hexagonale. La formation de $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ à partir des oxydes $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ et La_2O_3 ayant lieu à haute température ($\approx 1600^\circ\text{C}$) et faisant intervenir une phase intermédiaire de LaAlO_3 ([ROP 80]), ce chemin réactionnel est peu probable. En revanche, des analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) en voie liquide réalisées par le laboratoire CIRIMAT ont mis en évidence la présence de colloïdes d'hydrates d'alumine $(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})^{7+}$ au sein de la suspension de départ. Ces colloïdes ont une surface spécifique importante et présentent une aptitude à l'adsorption d'espèces fortement hydratées, hydrophiles, comme le cation La^{3+} . Autrement dit, les cations La^{3+} auront tendance à se regrouper autour des espèces hydratées d'alumine présentes dans la suspension. Au cours de l'étape de séchage, les espèces hydratées vont se regrouper, entraînant le lanthane avec elles. Autour de 500°C - 600°C, elles vont se transformer en alumine γ . Il est également possible que des résidus de particules γ issus du procédé de synthèse de la poudre d'alumine α par Baïkowski soient présents. Ces particules γ vont réagir avec le lanthane environnant pour former une phase β -alumine $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ à 1200°C. On suppose que l'augmentation de la température entraîne un grossissement de cette phase qui est alors bien visible en DRX à 1400°C et pas encore à 1200°C.

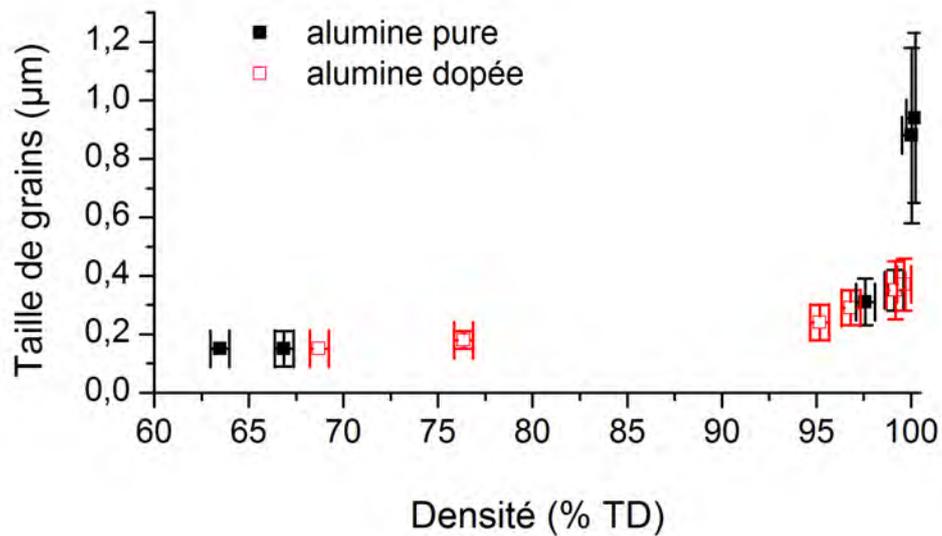
5.1.3.2 Frittage SPS

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la différence de comportement au frittage entre des échantillons purs et dopés au lanthane afin d'obtenir des alumines transparentes. C'est pourquoi la quantité de lanthane introduite dans la suspension sera diminuée à 300 cat ppm. Il en résulte un taux de dopant de 120 cat ppm au sein des échantillons après coulage (TAB.5.1). Pour cette étude, nous avons du utiliser la suspension moins apte au coulage dont provenaient les échantillons C2 (TAB.3.3).

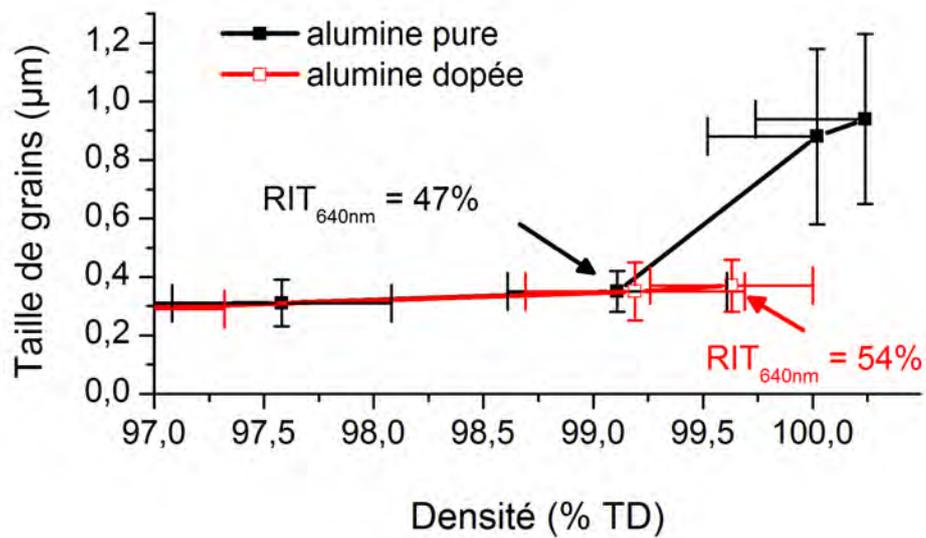
Réalisations de cartes de frittage

Les échantillons dopés à 120 cat ppm de lanthane, ainsi que des échantillons purs obtenus également par coulage, ont ensuite été frittés par SPS selon le cycle décrit à la FIG.2.10. Des cycles ont été arrêtés à différentes températures finales de frittage T_f (800, 1000, 1100, 1120, 1150, 1200 et 1300°C) afin de comparer les caractéristiques des échantillons purs et dopés au cours de la montée en température (densité, taille de grains, RIT_{640nm}). Les densités ont été mesurées par la méthode d'Archimède (SEC.2.3.1). Le tracé des cartes de frittage (densité en fonction de la taille de grains) donne des courbes similaires pour les échantillons dopés ou non (FIG.5.11(a)). Certains auteurs ([FAN 97], [BER 07]) ont pourtant montré l'intérêt bénéfique des dopants qui permettent d'obtenir des tailles de grains plus fines pour des densités équivalentes en frittage naturel. Dans le cas d'un frittage SPS avec une vitesse de montée en température lente ($1^\circ C \cdot min^{-1}$ dans notre étude), on peut limiter le grossissement de grains d'une alumine pure jusqu'à des densités de $\approx 95\%$ de la densité théorique (% TD) ([AMA 11]). L'effet du dopant est alors moins visible qu'en frittage naturel où le grossissement de grains est plus important pour des densités plus faibles. Le dopant permet néanmoins de limiter le grossissement de grains pour des densités supérieures à 99% TD (FIG.5.11(b)), ce qui est intéressant pour l'obtention d'alumines transparentes pour lesquelles des densités supérieures sont requises.

La taille de grains des échantillons purs commence à augmenter pour $T_f = 1150^\circ C$ (FIG.5.12), ce qui correspond à la valeur trouvée par Aman ([AMA 11]) lors du frittage SPS d'une alumine pure avec une vitesse de montée en température faible ($8^\circ C \cdot min^{-1}$). Le dopant commence donc à limiter le grossissement de grains à partir de cette température. En outre, c'est également pour $T_f = 1150^\circ C$ que la RIT_{640nm} des échantillons purs est la meilleure (47 +/- 1 % pour une épaisseur de 0,88 mm). Pour les échantillons dopés, la densification est décalée vers des températures supérieures et la meilleure RIT_{640nm} est obtenue à $T_f = 1230^\circ C$ (54 +/- 1 % pour une épaisseur de 0,88 mm). En admettant qu'aucune particule de seconde phase ne se forme pour la quantité de dopant étudiée (120 cat ppm), la différence entre les deux échantillons s'explique principalement en terme de pourcentage de porosité ; leurs tailles de grains étant similaires (FIG.5.11(b)).



(a)



(b)

Figure 5.11: Comparaison des cartes de frittage d'échantillons purs et dopés à 120 cat ppm de La pour des densités comprises entre (a) 60 et 100% TD (b) 97 et 100 %TD

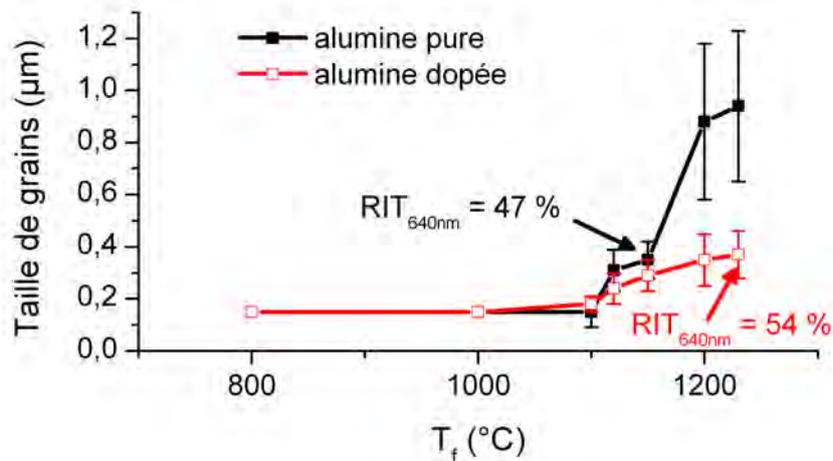


Figure 5.12: Comparaison des tailles de grains en fonction de la température d'échantillons purs et dopés à 120 cat ppm de La

Observations au MET

Le centre d'un échantillon possédant la meilleure RIT_{640nm} de 54% pour une épaisseur de 0,88 mm (dopage à 120 cat ppm de lanthane et frittage à $T_f = 1230^\circ C$) a été observé par microscopie électronique à transmission (MET) au Centre Lyonnais de Microscopie (CLYM). Les images en mode conventionnel (CTEM) mettent en évidence des grains de taille moyenne 400 nm. Certaines porosités sont visibles, placées majoritairement aux points triples du matériau (FIG.5.13). Elles ont une taille de l'ordre de 50 - 100 nm (FIG.5.13 (b)), ce qui correspond aux tailles de pores observées sur un échantillon pur C1 coulé à partir de la suspension plus apte au coulage (SEC.3.2.1.3).

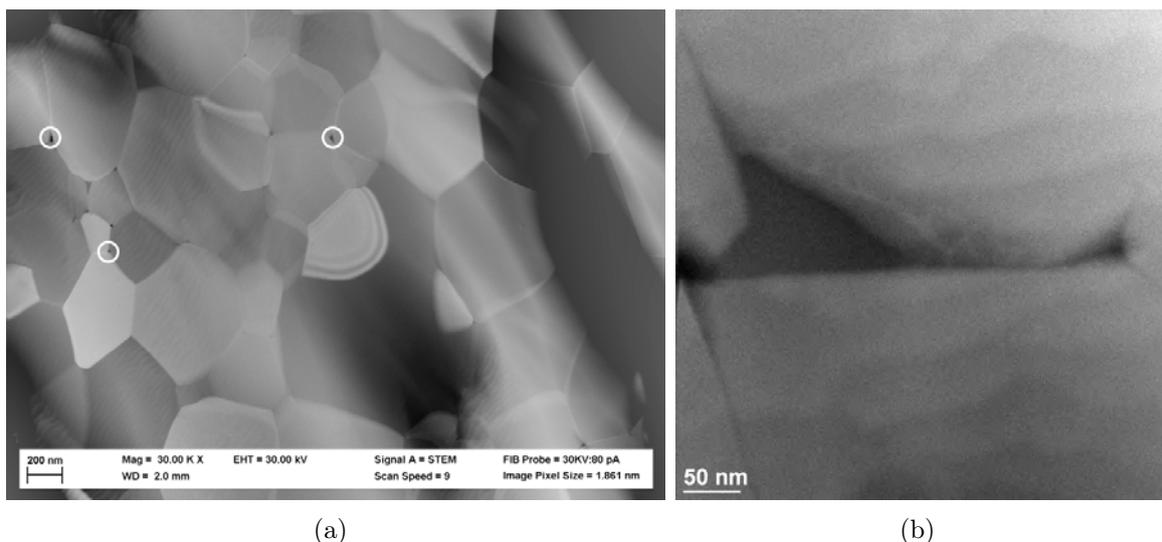


Figure 5.13: (a) Observations CTEM d'un échantillon d'alumine dopé avec 120 cat ppm de lanthane (b) Zoom sur une porosité en mode HAADF

Les observations en mode HAADF et les analyses EDX associées n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de lanthane sur cet échantillon. On suppose donc qu'il a ségrégré sur certains joints de grains sans former de particules de seconde phase. Par ailleurs, des observations réalisées par le laboratoire CIRIMAT sur un échantillon dopé avec 200 cat ppm de lanthane n'ont pas non plus permis de détecter ce dernier (FIG.4.17 (a)). Aussi la valeur de RIT_{640nm} de 54% mesurée sur l'échantillon dopé provient d'une diffusion de la lumière par les porosités et non par le lanthane introduit (un échantillon qui n'aurait aucune porosité pourrait théoriquement atteindre une RIT_{640nm} de 62% pour une taille de grains de 400 nm et une épaisseur de 0,88 mm). En outre, les courbes théoriques nous indiquent que pour des tailles de pores équivalentes (100 nm sur les courbes), les échantillons purs C1, provenant de la suspension plus apte au coulage, et dopés avec 120 cat ppm de lanthane, provenant de la suspension moins apte au coulage, possèdent un taux de porosité équivalent (FIG.5.14). Or, nous avons vu sur la FIG.5.11(b) que les échantillons dopés possédaient un taux de porosité plus faible après frittage par rapport aux échantillons purs provenant de la même suspension, moins apte au coulage. Aussi, en réalisant des échantillons dopés au lanthane et coulés à partir d'une suspension plus apte au coulage (comme celle utilisée pour obtenir C1), on devrait pouvoir encore améliorer les propriétés optiques de nos échantillons.

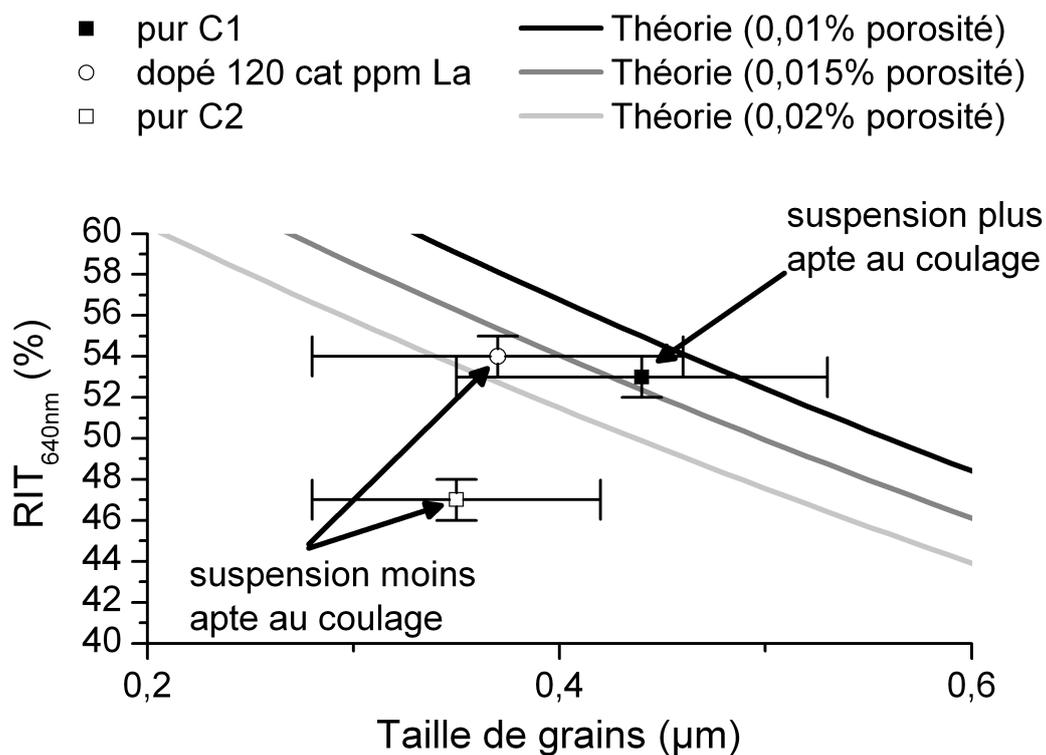


Figure 5.14: Comparaison des échantillons purs (C1 et C2) et dopés avec 120 cat ppm de lanthane avec les courbes théoriques pour une taille de pores de 100 nm

Si la présence de lanthane n'a pas pu être détectée sur les échantillons dopés à 120 et 200 cat ppm, nous rappelons que des particules de seconde phase avait été observées pour des taux de dopants au moins égaux à 310 cat ppm à certains joints de grains (FIG.5.15) et points triples de l'alumine α (FIG.5.16). Pour ces taux de dopants, la taille des particules de seconde phase est de l'ordre de 50 - 100 nm. Selon Galmarini ([GAL 11]), l'apparition de cette seconde phase pour un taux de 300 cat ppm de lanthane ne peut avoir lieu que pour des tailles de grains de 3 μm au minimum, ce qui est loin d'être le cas sur nos échantillons ($\phi_G \approx 450 \text{ nm}$), pour lesquels un dopage de 1000 cat ppm serait nécessaire. L'apparition de particules de seconde phase pour un taux de dopant si faible peut donc s'expliquer soit par une répartition non homogène du dopant au sein de nos échantillons, soit par une affinité du lanthane pour certains plans cristallins. Les analyses EDX au sein des particules de seconde phase indiquent la présence de lanthane, d'alumine et de chlore (FIG.5.16). Les proportions atomiques de ces différents éléments sont donnés dans le TAB.5.2. La proportion des atomes d'aluminium, d'oxygène et de lanthane est très proche de celle qu'ils auraient dans une structure β -alumine $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$, à savoir 3,4% de La, 36,6% de Al et 60% de O. Comme en frittage naturel, cette phase peut donc se former aux points triples d'alumine après un frittage SPS. Elle est révélatrice de la présence de particules γ ([MAC 99]). Les cations La^{3+} seront donc présents essentiellement autour de cette phase lors du séchage de la suspension, expliquant la répartition inhomogène du dopant. Ils ont permis la formation de β -alumine pour un taux faible de dopant.

Elément	Pourcentage atomique (%)	Incertitudes (%)
Carbone C	1,29	0,06
Oxygène O	56,36	0,33
Aluminium Al	37,53	0,25
Chlore Cl	2,83	0,07
Lanthane La	1,97	0,18

Tableau 5.2: Proportion atomique des différents éléments présents au sein d'une particule de seconde phase

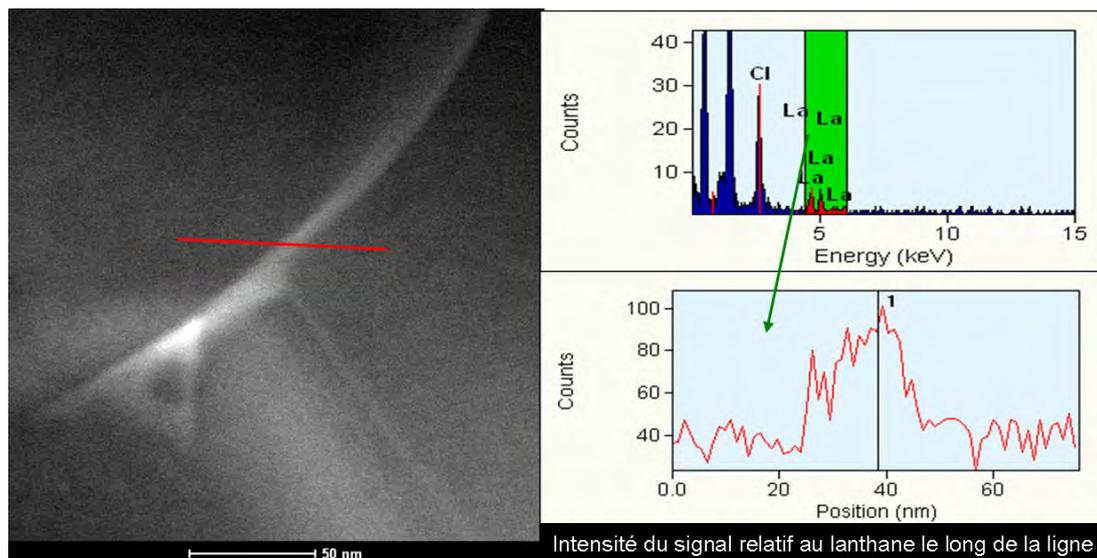


Figure 5.15: Analyses EDX réalisées par le CIRIMAT sur un joint de grain d'alumine dopée à 670 cat ppm de lanthane

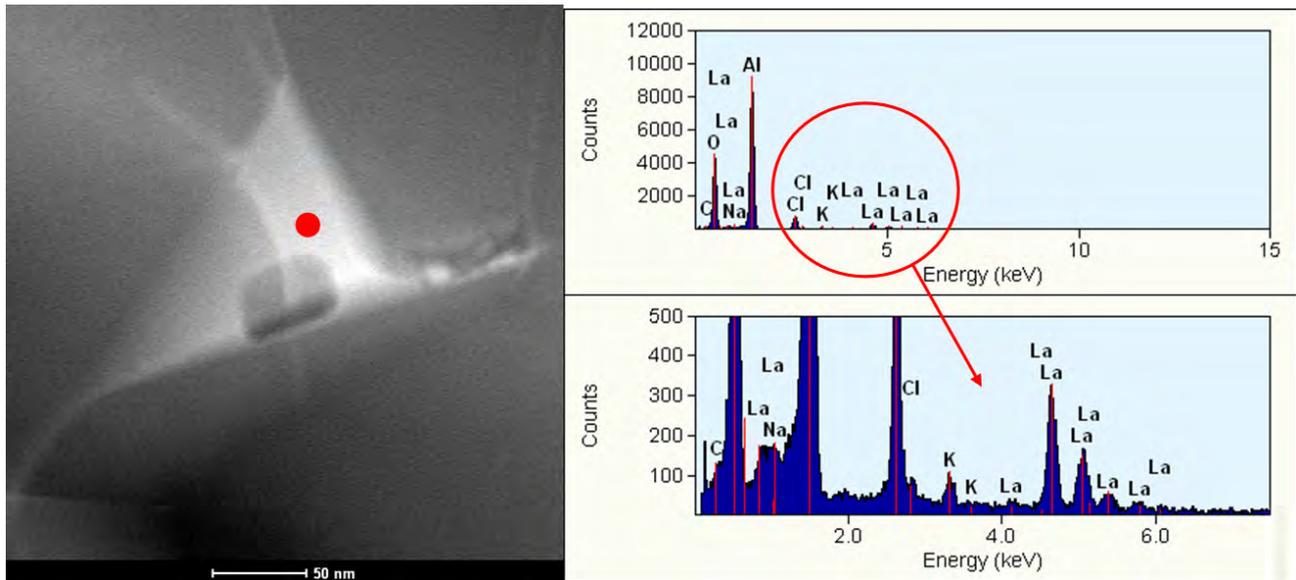
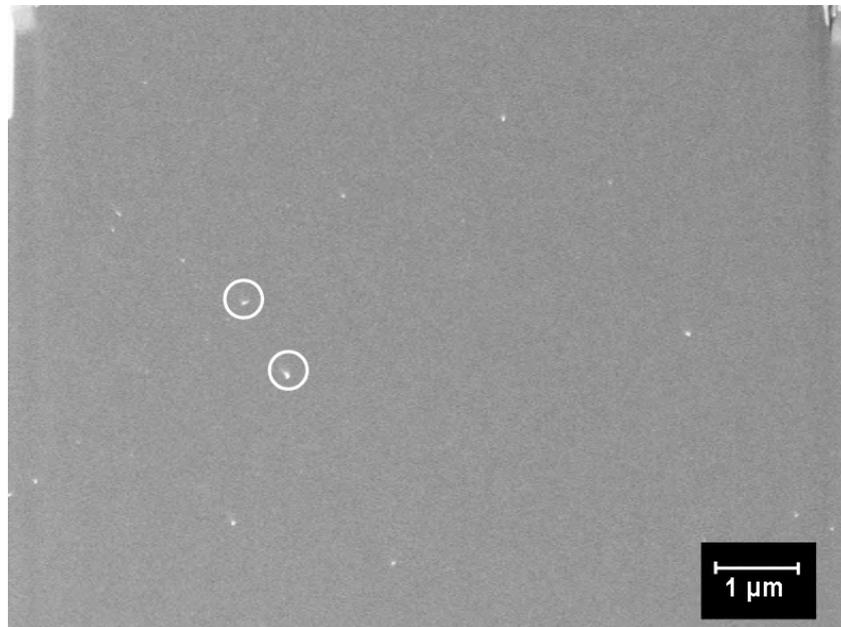


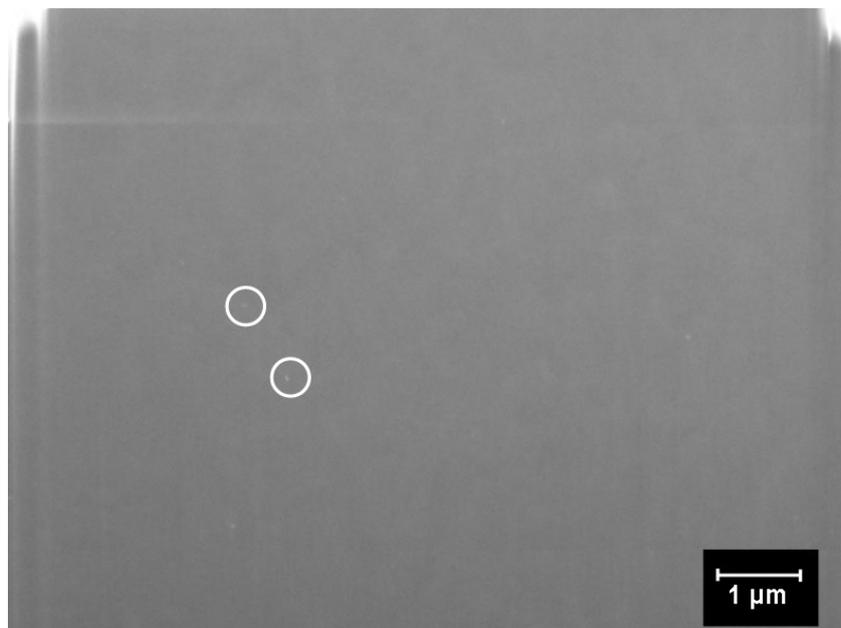
Figure 5.16: Analyses EDX d'une particule de seconde phase observée au laboratoire CIRIMAT sur un échantillon dopé à 670 cat ppm de lanthane

Observations au FIB

Le centre de l'échantillon possédant la meilleure RIT_{640nm} de 54% pour une épaisseur de 0,88 mm (dopage à 120 cat ppm de lanthane et frittage à $T_f = 1230^\circ C$) a été observé par FIB (Focus Ion Beam) afin de déterminer le pourcentage de porosité à l'intérieur de celui-ci. Deux modes d'imagerie sont disponibles lors d'une manipulation FIB : une imagerie par électrons secondaires et une imagerie par électrons rétrodiffusés. Les pores apparaissent noirs dans ces deux modes d'imagerie. Sur cet échantillon dopé, aucun point noir n'a été observé. Nous savons pourtant que l'échantillon possède des porosités de l'ordre de 50 - 100 nm puisqu'elles ont été observées au MET (FIG.5.13). En revanche, sur les images obtenues grâce aux électrons rétrodiffusés, on observe une série de points blancs (FIG.5.17(a)). Ces points se retrouvent sur les images obtenues avec les électrons secondaires mais de manière moins contrastée (FIG.5.17(b)). Nous avons déjà vu à la SEC.3.2.1.3 sur un échantillon d'alumine pure, que des zones blanches étaient présentes et correspondaient soit aux impuretés présentes dans la poudre de départ, soit à une contamination par l'or déposé en surface de l'échantillon. Cet or serait ensuite entraîné à l'intérieur de l'échantillon par les ions gallium lors de l'étape d'abrasion, allant partiellement remplir les défauts (comme les pores) présents au sein du matériau. Il est donc possible que sur notre échantillon dopé au lanthane, les points blancs observés sur les images correspondent à des porosités, également remplies par des particules d'or. D'un autre côté, le lanthane, tout comme l'or, est un élément lourd et apparaîtrait blanc également dans un mode d'imagerie utilisant les électrons rétrodiffusés.



(a)



(b)

Figure 5.17: Images obtenues au FIB sur un échantillon d'alumine dopé avec 120 cat ppm de La grâce aux électrons (a) rétrodiffusés (b) secondaires

La reconstruction en 3 dimensions des zones blanches sur un volume de $\approx 100 \mu\text{m}^3$ à l'intérieur de l'échantillon (FIG.5.18) donne un pourcentage volumique de zones blanches de 0,05%. Dans le cas de l'échantillon pur observé à la SEC.3.2.1.3, le pourcentage volumique de zones blanches était de l'ordre de 0,001% (pour un taux de porosité global de 0,01%), ce qui est loin des 0,05% de zones blanches observées ici sans aucun point noir correspondant à des porosités. Néanmoins, les conditions de préparation des deux échantillons (pur et dopé) ont été un peu différentes. Dans le cas de l'échantillon pur présenté à la SEC.3.2.1.3, une couche de carbone avait été déposée sur la surface d'analyse afin d'éviter les effets de charge. Dans le cas de l'échantillon dopé, le dépôt de carbone n'a pas pu se faire à cause d'un défaut de l'appareil et a été remplacé par un dépôt d'or, ce qui pourrait expliquer une quantité plus importante de zones blanches observées.

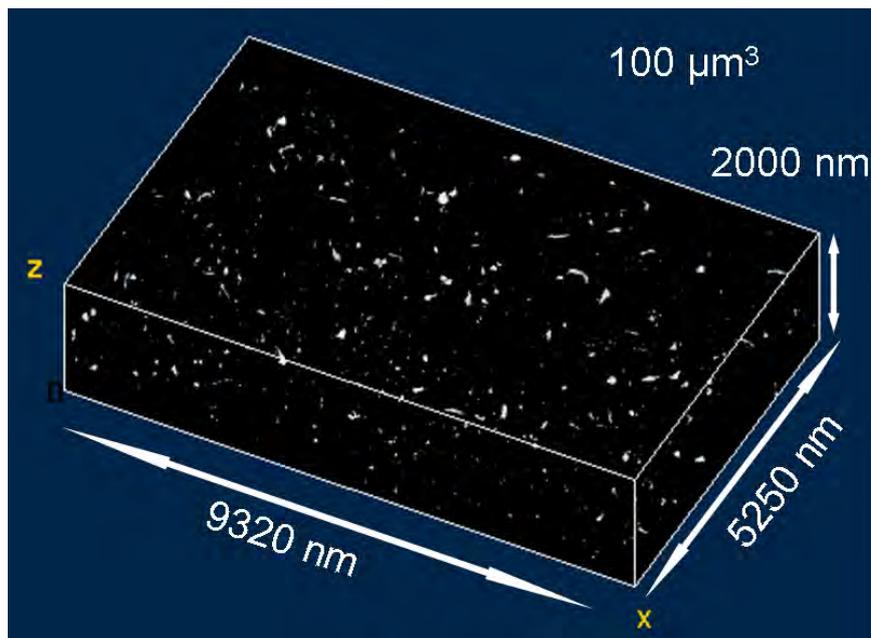


Figure 5.18: Visualisation en 3 dimensions des zones blanches dans un échantillon d'alumine dopé avec 120 cat ppm de lanthane

Sur la FIG.5.19, on remarque à la fois des zones de petites tailles, pouvant correspondre aux porosités, mais également des zones allongées et de longueur pouvant atteindre 300 nm. Ceci pourrait suggérer des pores emplis d'or situés sur la longueur des joints de grains comme en fin du stade intermédiaire de frittage. Or, la densité de notre échantillon a été estimée à $99,5 \pm 0,5 \%$ TD par une méthode d'Archimède. Il a donc atteint le stade final de frittage dans lequel on s'attend à avoir des pores de petite taille répartis principalement aux points triples et non des porosités allongées le long des joints de grains. D'un autre côté, ces formes pourraient correspondre à une ségrégation de lanthane aux joints de grains. Une étude de Bruley ([BRU 99]) montre grâce à des observations microscopiques associées à des analyses EDX, qu'une telle ségrégation de lanthane aux joints de grains se ferait sur une zone de ≈ 2 nm de part et d'autre du joint de grain, soit 4 nm au total. La résolution du FIB étant de 10 nm, une telle ségrégation devrait donner des lignes de pixels sans épaisseur, ce qui n'est pas le cas des zones blanches observées. De plus, aucune ségrégation n'a été observée au MET sur cet échantillon.

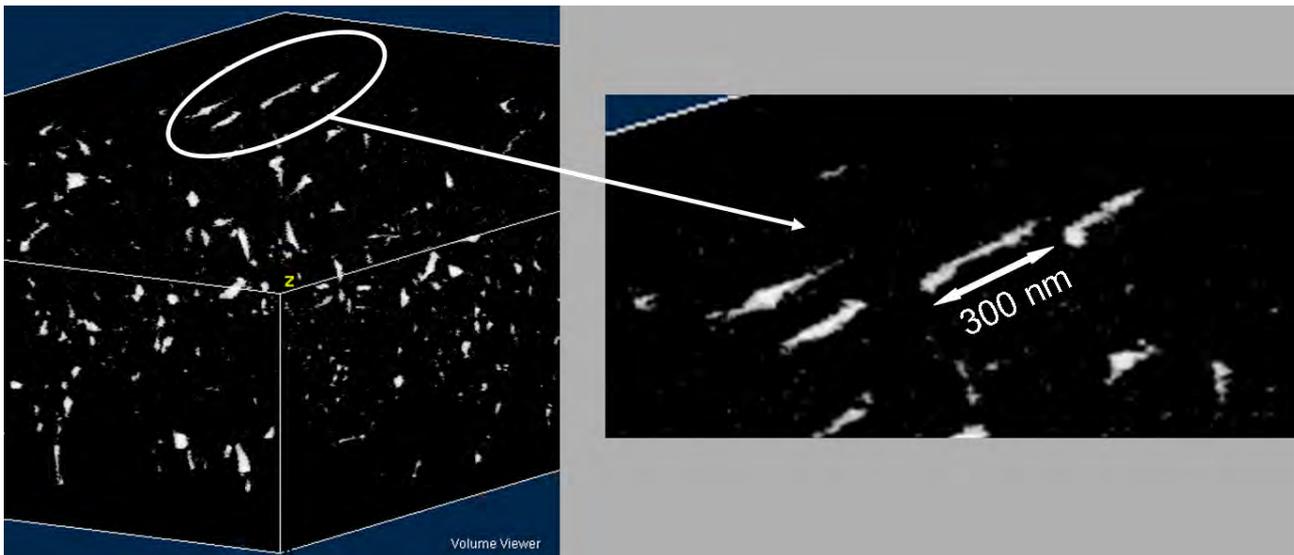


Figure 5.19: Visualisation en 3 dimensions des zones allongées dans un échantillon d'alumine dopé avec 120 cat ppm de lanthane

Cette fois, l'analyse FIB n'a pas permis de mettre en évidence la présence de porosité au sein de l'échantillon alors qu'elles sont visibles au MET. En revanche, des zones blanches ont été observées dans les deux modes d'imagerie (électrons secondaires et rétrodiffusés) sans que nous ayons pu en identifier l'origine de manière certaine. Une contamination par l'or est envisageable du fait de la préparation plus difficile de l'échantillon.

5.2 Préparation optimisée d'un échantillon dopé lanthane

Dans le cadre de l'ANR Ceratrans, l'entreprise Baïkowski a travaillé sur l'amélioration de la morphologie des poudres d'alumine α . De son côté, le laboratoire CIRIMAT a perfectionné le protocole de dopage des suspensions. Au laboratoire MATEIS, nous avons mis au point un protocole de coulage suivi d'un frittage SPS permettant d'obtenir les meilleures propriétés optiques possibles. La SEC.5.2 présente les résultats obtenus en combinant les différentes optimisations réalisées par les trois partenaires.

5.2.1 Optimisation de la suspension

L'entreprise Baïkowski a mis au point une nouvelle suspension d'alumine α , que nous appellerons S2. La suspension précédemment utilisée sera appelée S1. La suspension S2 présente une distribution volumique décalée vers les fines tailles de particules par rapport à la suspension S1 ($D_v^{50} = 110$ nm pour S2 et $D_v^{50} = 160$ nm pour S1) (FIG.5.20). Les mesures granulométriques ont été réalisées au laboratoire CIRIMAT par diffusion de la lumière. De plus, les observations en microscopie électronique à transmission révèlent des particules de morphologie plus sphérique pour la suspension S2 (FIG.5.21). Dans les deux cas, des particules très fines (résidus de broyage) sont observées.

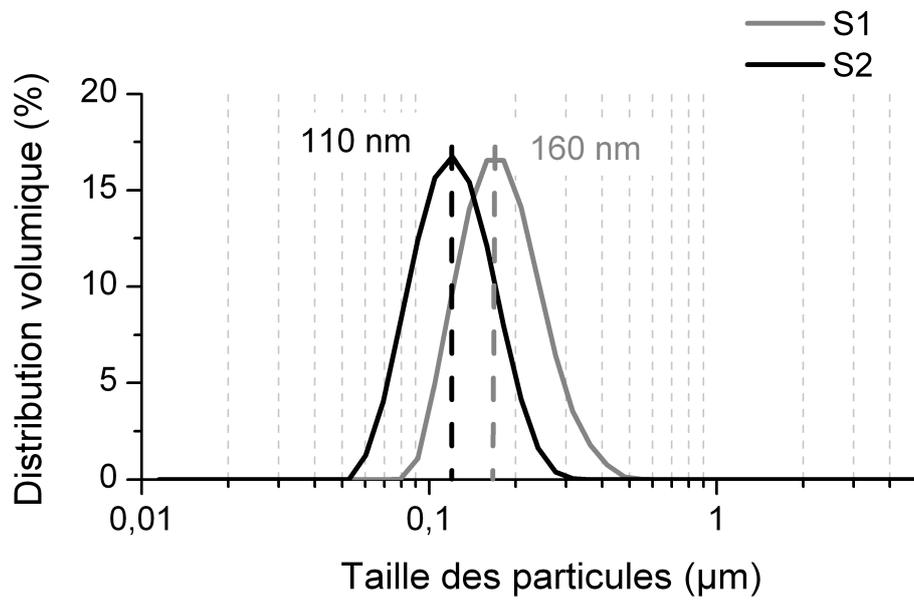


Figure 5.20: Répartition granulométrique au sein des deux suspensions S1 et S2

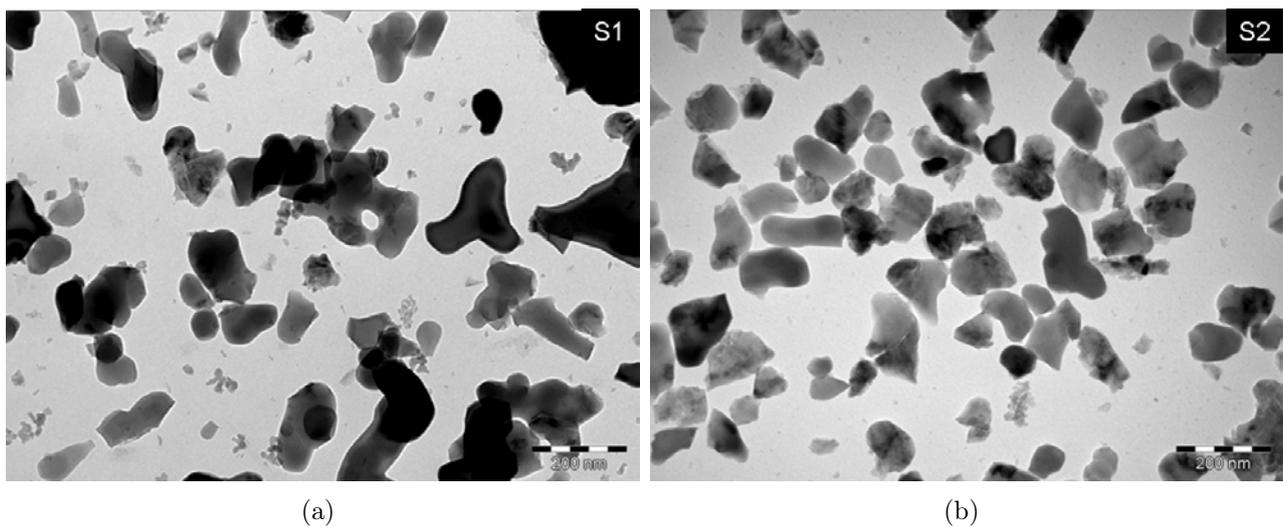


Figure 5.21: Observations MET des suspensions d'alumines α (a) S1 (b) S2

La suspension S2 est ensuite lavée 2 fois par centrifugation et repulpage à l'eau distillée. Ce protocole permet d'éliminer les résidus de broyage et l'espèce hydratée d'alumine ($\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$), responsable de la formation d'alumine γ en début de frittage. Un taux de 84000 cat ppm de dopant est alors ajouté sous forme de chlorure de lanthane $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et un dernier lavage est effectué. Le taux de lanthane à l'intérieur de la suspension est alors de 490 cat ppm (mesuré par ICP). La suspension est enfin coulée sur des supports en alumine poreuse selon le protocole décrit à la SEC.2.2.2.2. Le taux de lanthane n'a pas été mesuré après coulage mais en supposant le rapport taux introduit / taux réel constant ($= 0,35$), on peut espérer un taux de 170 cat ppm après coulage ([LOU 03]), ce qui correspond à la valeur de 200 cat ppm trouvée sur l'échantillon lyophilisé présentant la meilleure $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ de 53% pour une épaisseur de 0,88 mm (SEC.4.2.5).

Nous allons maintenant comparer le comportement des crus CLa2 issus de S2 avec celui des crus CLa1 issus de S1. Le TAB.5.3 récapitule les principales différences entre ces crus. Les densités à cru sont obtenues de manière géométrique (SEC.2.2.3.1) et indiquent une densité à cru plus importante pour les échantillons CLa2.

Echantillon	CLa1	CLa2
Suspension de départ	S1	S2
D_v^{50} (nm)	160	110
Morphologie des particules	Accidentée	Plus sphérique
Lavage	Non	Oui
Taux de lanthane (cat ppm)	120	170
Densité à cru (%TD)	56+/-1	58+/-1

Tableau 5.3: Principales caractéristiques des crus issus de S1 et S2

Les crus ont été caractérisés par porosimétrie mercure (FIG.5.22). La distribution incrémentale en taille de pores révèle une distribution plus fine pour les échantillons CLa2 (12 - 28 nm) par rapport aux échantillons CLa1 (15 - 40 nm). De plus, le D_{mode} est décalé vers les faibles tailles de pores : 18 nm pour CLa2 contre 32 nm pour CLa1. L'utilisation d'une suspension contenant des particules plus sphériques et plus fines et le protocole de lavage ont donc permis une optimisation du cru (distribution plus fine en taille de pore avec un D_{mode} très faible) par rapport aux échantillons issus de CLa1. Néanmoins, cette distribution est proche de celle obtenue sur les échantillons issus d'un coulage suivi d'un traitement CIP (SEC.3.2.1.1). En effet, ces derniers possèdent une distribution en taille de pores de (10 - 30 nm) et un D_{mode} de 25 nm.

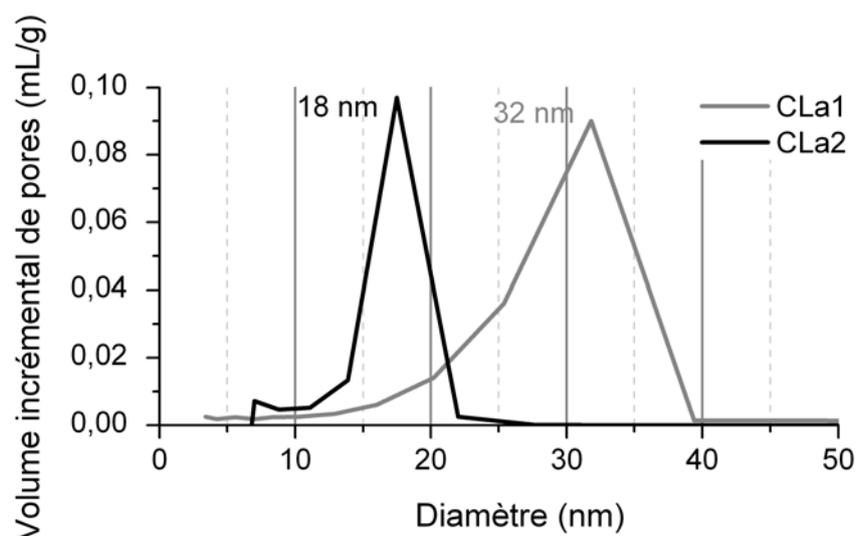


Figure 5.22: Distribution incrémentale en taille de pores des échantillons CLa1 et CLa2

5.2.2 Optimisation d'un nouveau cycle de frittage SPS

Les crus CLa2 ont été frittés selon le cycle décrit à la FIG.2.10 à une température finale $T_f = 1230^\circ\text{C}$ afin d'obtenir des échantillons transparents. En effet, c'est cette température qui permettait d'obtenir les meilleures valeurs de $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ pour les échantillons CLa1. Après frittage, l'échantillon CLa2 est devenu opaque du fait d'un grossissement de grains trop important. Les courbes de vitesse de densification en fonction de la température (tracées à partir d'un fit polynomial d'ordre 6 sur les courbes de retrait) nous indiquent qu'à 1100°C , moment où la vitesse de montée en température devient $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, l'échantillon CLa2 est en fin de densification (FIG.5.23). La température de 1100°C avait été choisie comme point de départ de la montée à $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ car la vitesse de densification des échantillons CLa1 était maximale aux alentours de cette température. Dans le cas des échantillons CLa2, cette vitesse est maximale aux alentours de 950°C .

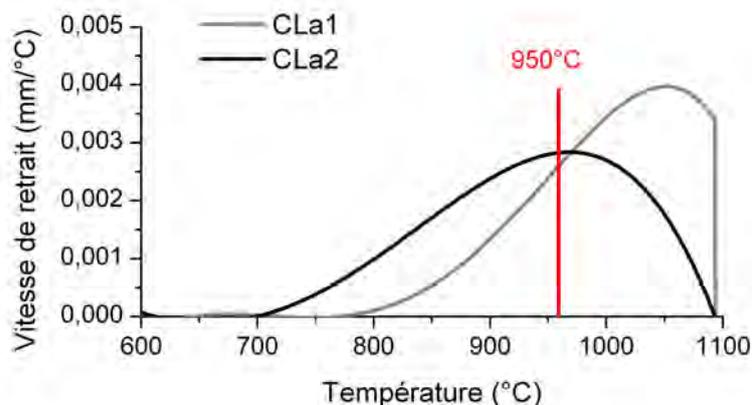


Figure 5.23: Vitesse de densification en fonction de la température des échantillons CLa1 et CLa2 pendant la montée à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusque 1100°C

Le cycle de frittage a donc été modifié (FIG.5.24). Principalement, la montée à $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ commence à 950°C au lieu de 1100°C pour les échantillons CLa1. Ce décalage de la courbe de retrait vers les basses températures est attribué à la taille des particules contenues dans le cru CLa2. De plus, le lavage a pu également permettre de nettoyer les surfaces et de les rendre plus aptes au frittage.

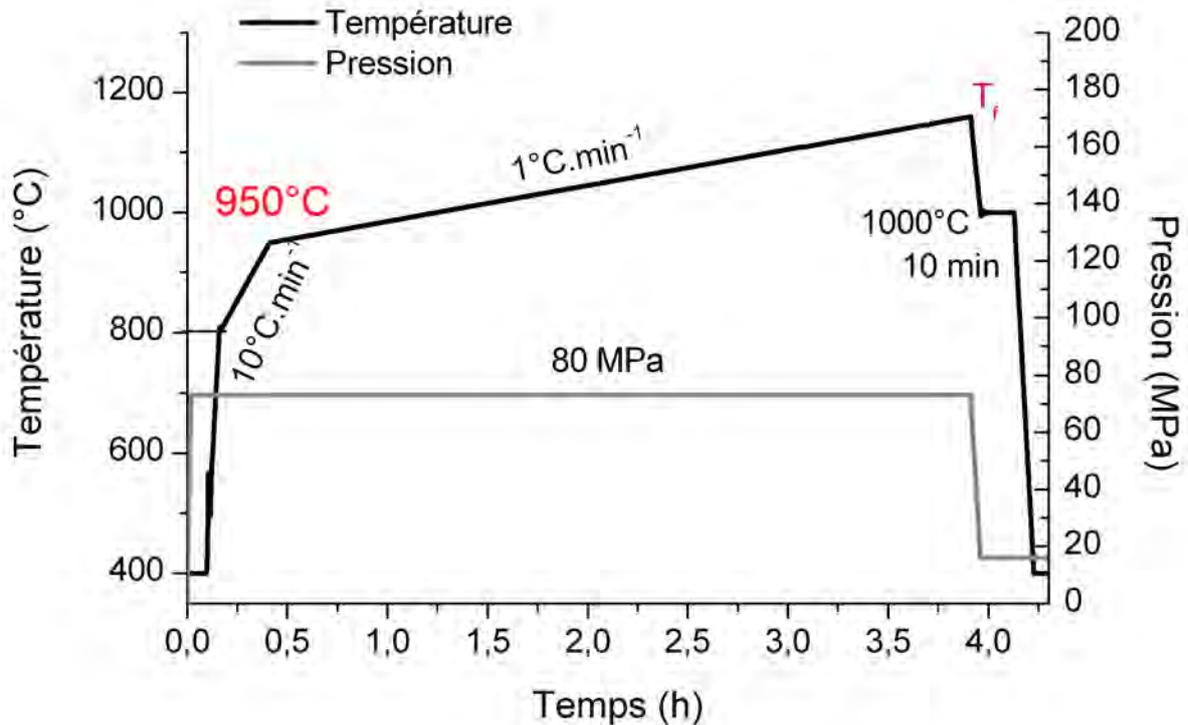


Figure 5.24: Cycle de température et de pression adapté aux échantillons CLa2

5.2.3 Caractérisation du matériau

5.2.3.1 Propriétés optiques

Les échantillons CLa2 ont été frittés selon le cycle décrit à la FIG.5.24 pour différentes T_f : 1120, 1140, 1160 et 1180°C . Des mesures de RIT ont été effectuées pour chaque température testée (TAB.5.4).

T_f ($^{\circ}\text{C}$)	$\text{RIT}_{640\text{nm}}$ (%)	$\text{RIT}_{2000\text{nm}}$ (%)
1120	59 +/- 1	83 +/- 1
1140	70 +/- 1	85 +/- 1
1160	68 +/- 1	85 +/- 1
1180	64 +/- 1	84 +/- 1

Tableau 5.4: Mesures de $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ et $\text{RIT}_{2000\text{nm}}$ (ép. = 0,88 mm) sur les échantillons dopés avec 170 cat ppm de lanthane et frittés à différentes T_f

Les meilleures propriétés optiques sont obtenues pour $T_f = 1140 - 1160^\circ\text{C}$, soit 90°C sous la T_f optimisée pour les échantillons CLa1 (1230°C). La RIT est augmentée sur tout le spectre : par exemple, la $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ augmente de 14% et passe de $54 \pm 1\%$ pour les échantillons CLa1 à $68 \pm 1\%$ pour les échantillons CLa2 frittés à 1160°C (FIG.5.25).

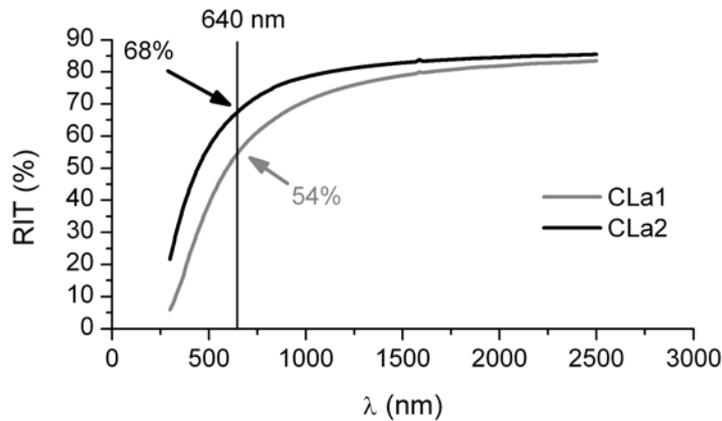


Figure 5.25: Mesure de RIT (ép. = 0,88 mm) sur un large spectre de longueur d'ondes (300 - 2500 nm) des meilleurs échantillons CLa1 ($T_f = 1230^\circ\text{C}$) et CLa2 ($T_f = 1160^\circ\text{C}$)

Les échantillons CLa2 frittés à 1160°C ont été observés par microscopie électronique à balayage, révélant une taille de grains de $0,29 \pm 0,04 \mu\text{m}$ (FIG.5.26). C'est cette diminution de la taille de grains qui a permis l'augmentation significative de RIT (FIG.5.27) sur tout le spectre. Néanmoins, une diminution du taux de porosité a également permis d'augmenter la RIT dans le visible. La valeur de $68 \pm 1\%$ obtenue correspond à la $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ théorique (selon le modèle d'Apetz) d'un échantillon d'épaisseur 0,88 mm ne possédant aucune porosité.

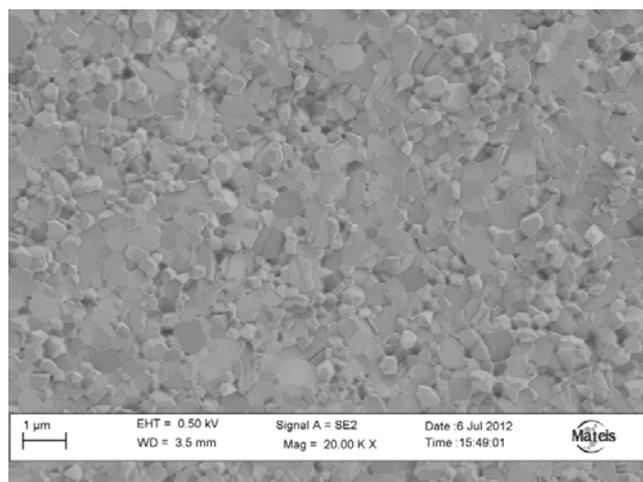


Figure 5.26: Caractérisation microstructurale d'un échantillon CLa2 fritté à $T_f = 1160^\circ\text{C}$ et possédant une $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ de 68% (ép. = 0,88 mm)

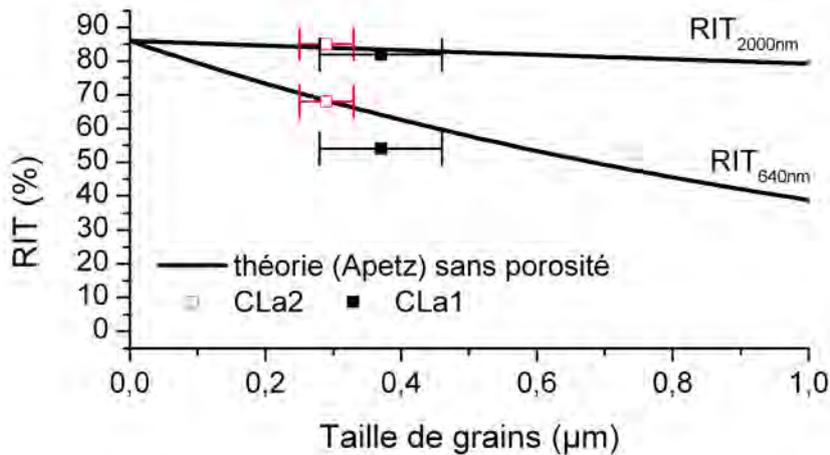


Figure 5.27: Comparaison des RITs_{640nm} et RITs_{2000nm} (ép. = 0,88 mm) des échantillons optimisés CLa1 et CLa2 avec le modèle théorique d'Apetz d'échantillons ne possédant aucune porosité résiduelle

L'optimisation de la taille et de la forme (plus sphérique) des particules d'alumine α au sein de la suspension et/ou le protocole de lavage ont permis de préparer un cru possédant un empilement particulaire optimisé, à savoir une distribution fine en taille de pore avec un D_{mode} faible. Ce cru a pu être fritté à plus basse température par rapport aux échantillons réalisés avec la suspension S1. Cette diminution de la température est attribuée à la taille des particules de départ qui leur confère une réactivité plus importante ainsi qu'au protocole de lavage qui a permis d'éliminer les espèces adsorbées en surface des particules. En particulier, la présence d'espèces hydratées d'alumines comme $(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})^{7+}$ et de particules γ a été évitée. Après frittage, l'échantillon obtenu possède une taille de grains très faible et une porosité résiduelle quasi nulle. Ceci est dû à la fois à la réduction de la taille des particules de départ, à l'optimisation de la mise en forme des crus, à la réduction de la température de frittage et à la présence du dopant La en faible quantité. Il est tout de même intéressant de noter que l'augmentation de la taille de grains ϕ_G par rapport à la taille des particules de départ ϕ_P est plus importante dans le cas de CLa2 par rapport à CLa1 (TAB.5.5).

Echantillon	ϕ_P (nm)	ϕ_G (nm)	Rapport ϕ_G/ϕ_P
CLa1	160	370 +/- 90	2,3
CLa2	110	290 +/- 40	2,6

Tableau 5.5: Comparaison des tailles de grains ϕ_G après frittage par rapport à la taille des particules de poudre ϕ_P pour les échantillons CLa1 et CLa2

La RIT_{640nm} obtenue de 68% pour une épaisseur de 0,88 mm est supérieure à celle de 62% obtenue par Grasso ([GRA 10]) lors d'un frittage SPS d'alumine α sous haute pression (500MPa). Pour notre part, nous avons utilisé une pression conventionnelle de 80 MPa. De plus, la RIT_{640nm} obtenue est équivalente à la RIT_{640nm} de 71% obtenue par Krell ([KRE 09a]) lors d'un frittage naturel suivi d'un traitement HIP à 180 MPa. Cependant, la durée totale de son cycle est de ≈ 15 heures alors que le cycle que nous utilisons ne dure que 4 heures.

5.2.3.2 Propriétés mécaniques

Si les propriétés optiques de l'alumine α sont au coeur de cette thèse, il n'en reste pas moins que les propriétés mécaniques sont également primordiales pour un grand nombre d'applications (blindage, hublots, ...). Nous nous intéresserons ici à la dureté et à la résistance à l'abrasion des céramiques transparentes obtenues lors du projet.

Des essais de sablage ont été réalisés à l'université Ferhat Abbas de Sétif en Algérie. Le principe de ces essais est d'envoyer à travers une buse une quantité donnée de sable de granulométrie contrôlée. Dans notre étude, différentes quantités (20, 30, 50, 100, 200, 300, 400 et 500 g) de particules abrasives de taille 450 - 900 μm sont envoyées en incidence normale à une vitesse de $30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur l'échantillon, placé à 10 cm de la buse. Des mesures de rugosité de surface et de RIT sont effectuées avant et après sablage afin de déterminer l'influence des particules abrasives projetées. Les mesures de rugosité ont été faites sur un appareil Mitutoyo et le Ra (écart moyen arithmétique du profil : permet de déterminer de combien on s'éloigne en moyenne d'une ligne de base d'un échantillon qui serait totalement plan) a été déterminé. De plus, des essais d'indentation Vickers sur un indenteur Testwell FV 700 ont également été réalisés afin de déterminer la dureté des matériaux. La dureté Vickers (HV) est calculée à partir des dimensions de l'empreinte (diagonale d en mm) laissée par une pyramide base carrée en diamant (angle de 136° au sommet) soumise à une charge d'indentation (P , en kilogramme-force kgf ($1 \text{ kgf} \approx 9,8 \text{ N}$)) selon la formule :

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (5.7)$$

La valeur de 1,8544 correspond à une constante géométrique $2 \cdot \sin(\frac{136}{2})$. La dureté Vickers est de plus en plus couramment exprimée en unités du système international, c'est à dire en Pa, avec P en N et d en m. Les duretés indiquées TAB.5.6 proviennent de la moyenne des mesures de 5 indentations. Plusieurs types de matériaux ont été testés lors de ce projet afin de corréliser les propriétés de dureté et de résistance à l'abrasion.

Le premier matériau testé était un verre sodo-calcique de dureté $5,5 \pm 0,5 \text{ GPa}$ (mesurée avec une charge de 3 kg pendant 10 s). Différentes quantités de particules abrasives ont été envoyées et les échantillons sont présentés sur la FIG.5.28. On remarque bien une diminution apparente des propriétés optiques avec l'augmentation de la quantité de particules projetée sur l'échantillon. La $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ (ép. = 0,88 mm) passe de $87 \pm 1\%$ avant sablage à $5 \pm 1\%$ après un sablage avec 500 g de particules abrasives. L'augmentation de la rugosité de surface associée au sablage peut donc être très néfaste pour les propriétés optiques d'échantillons peu durs.

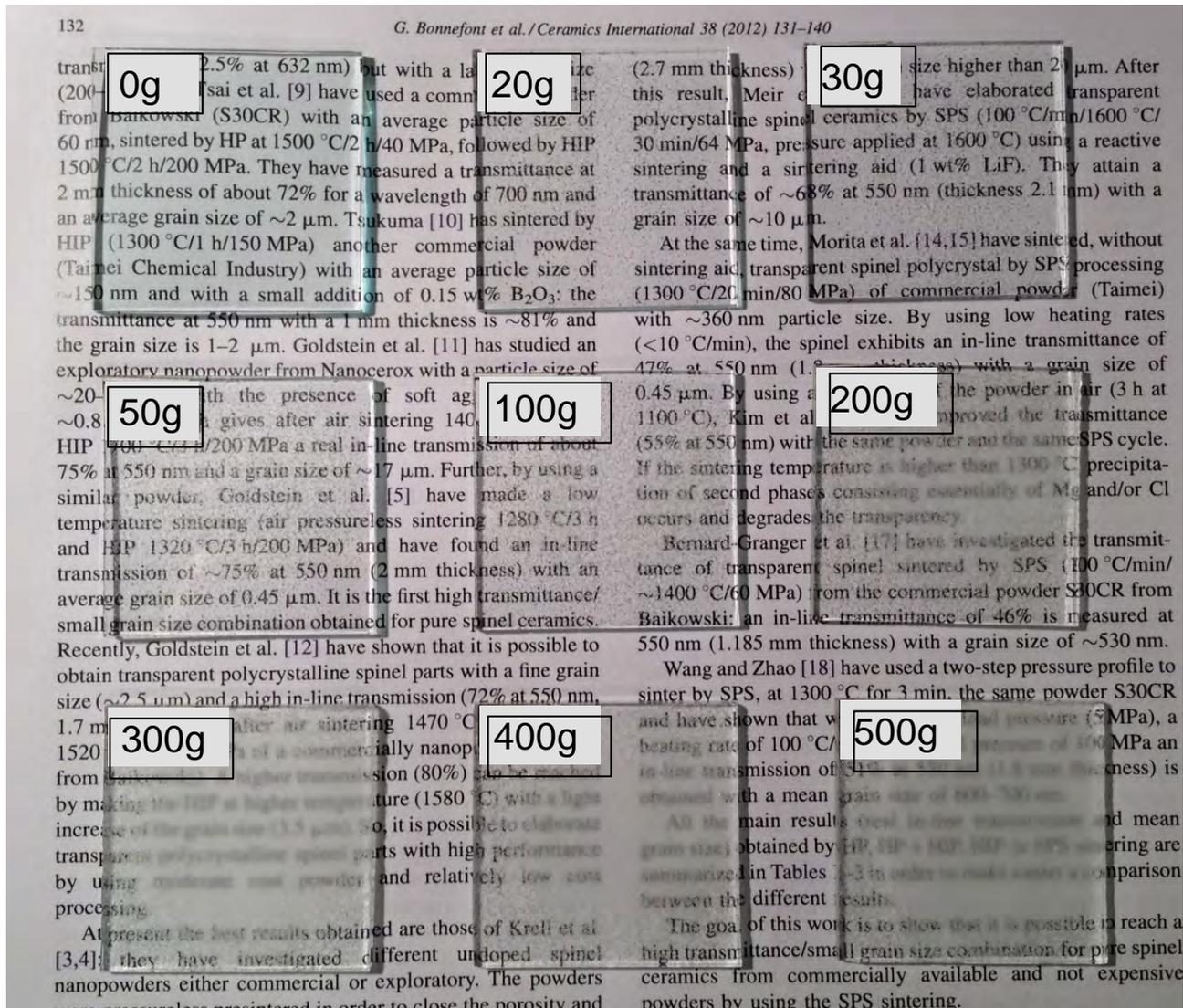


Figure 5.28: Echantillons de verre sodo-calcique après abrasion avec différentes quantités de particules abrasives

D'autres matériaux ont également été testés avec une quantité de particules abrasives projetée de 500 g (pour se placer dans les plus mauvaises conditions) : un échantillon de spinelle de magnésium fritté par SPS et obtenu au laboratoire dans le cadre du projet Ceratrans ([BON 12]), un monocristal de saphir fourni par Baïkowski et une alumine pure transparente obtenue à partir de la poudre commerciale BMA15 (SEC.3.2.2). Les résultats obtenus en terme de Ra, $RIT_{visible}$ pour une épaisseur de 0,88 mm (640 nm pour le verre, l'alumine et le monocristal de saphir, 550 nm pour le spinelle), RIT_{2000nm} (ép. = 0,88 mm) et dureté Vickers sont donnés dans le TAB.5.6. Les duretés Vickers ont été mesurées avec une force de 3 kg pendant 10 s, sauf pour le saphir où une force de 0,5 kg a été appliquée. En effet, une force de 3 kg entraînait une dégradation trop importante de la surface du saphir. Les duretés obtenues sont conformes aux valeurs trouvées dans la littérature (TAB.1.4).

Echantillon		Spinelle		Saphir	Alumine	
T_f (°C)		1300	1400		1200	1330
ϕ_G (μm)		0,25	13,6	monocristal	0,43+/-0,09	1,67+/-0,38
Ra (μm)	Avant sablage	0,013	0,012		0,032	0,063
	Après sablage	0,041	0,062		0,057	0,084
$RIT_{visible}$ (%)	Avant sablage	73+/-1	5+/-1	86+/-1	49+/-1	11+/-1
	Après sablage	67+/-1	5+/-1	78+/-1	49+/-1	11+/-1
RIT_{2000nm} (%)	Avant sablage	82+/-1	45+/-1	86+/-1	79+/-1	66+/-1
	Après sablage	82+/-1	45+/-1	86+/-1	79+/-1	66+/-1
Dureté HV (GPa)		15,4+/-0,3	14,3+/-0,3	17,0+/-0,1	21,4+/-0,9	19+/-0,5

Tableau 5.6: Propriétés optiques et mécaniques des échantillons avant et après sablage

On remarque tout d'abord que pour les deux matériaux frittés par SPS (alumine et spinelle), une augmentation de la température de frittage entraîne un grossissement de grains, une perte des propriétés optiques et une diminution de la dureté. Si l'on considère maintenant les rugosités de surface, elles augmentent après les essais de sablage. Cette augmentation est d'autant plus importante que la dureté du matériau est faible (FIG.5.29).

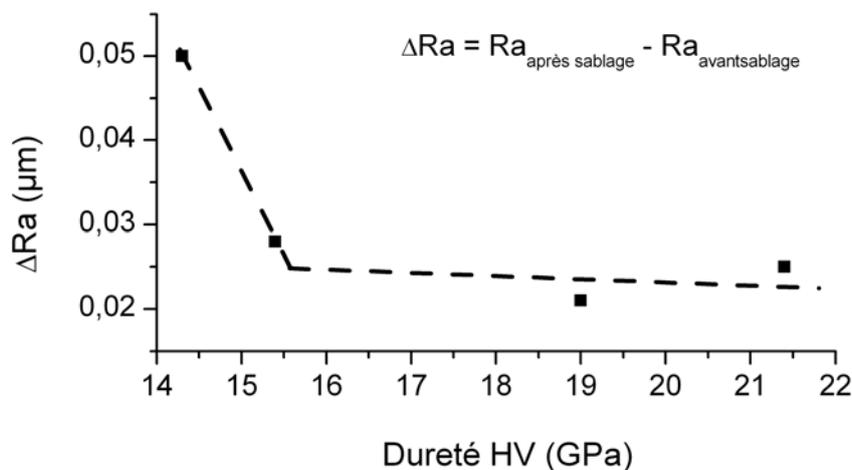


Figure 5.29: Différence de Ra en fonction de la dureté des matériaux

L'augmentation de la rugosité de surface n'entraîne pas de perte de propriétés optiques dans la partie infrarouge du spectre électromagnétique (toutes les RIT_{2000nm} sont restées constantes avant et après sablage). En revanche, dans le domaine du visible, une diminution des propriétés optiques est à noter pour les matériaux de plus faible dureté : la $RIT_{visible}$ du spinelle possédant une dureté de 15 GPa (fritté à 1300°C) diminue de 6%, contrairement à la $RIT_{visible}$ de l'alumine possédant une dureté de 21 GPa (frittée à 1200°C) qui est restée constante. Ceci peut être lié à une différence de Ra (ΔRa) plus importante dans le cas du spinelle (0,028 μm) par rapport à l'alumine (0,025 μm), qui entraîne une diffusion plus importante de la lumière. Néanmoins, ΔRa est proche pour ces deux matériaux. On pourrait donc supposer que l'état de surface joue un rôle moins important sur les matériaux biréfringents comme l'alumine, pour lesquels la diffusion de la lumière est déjà considérablement augmentée par la présence des joints de grains.

Les essais de sablage n'ont eu aucune incidence sur les deux alumines que nous avons testées, contrairement au monocristal de saphir dont la $RIT_{visible}$ diminue de 8% après les essais de sablage. La diminution des propriétés optiques dans le cas du monocristal de saphir pourrait provenir soit de sa dureté plus faible (17 GPa contre au moins 19 GPa pour les deux alumines testées), soit de son caractère monocristallin qui n'implique aucune diffusion de la lumière par les joints de grains.

Les alumines que nous avons testées ici sont issues du frittage de la poudre commerciale BMA15 et ne correspondent pas au matériau que nous avons optimisé et qui possède une RIT_{640nm} de 68 +/- 1 % pour une épaisseur de 0,88 mm (SEC.5.2). Néanmoins, la dureté de cet échantillon optimisé est encore supérieure à celle des alumines pures ayant subis les essais de sablage (22,5 +/- 0,5 GPa contre 21,4 +/- 0,9 GPa au maximum pour les alumines testées). Cette augmentation de la dureté est en accord avec la diminution de la taille de grains ([KRE 95]) qui passe de 0,43 +/- 0,09 μm pour l'alumine pure frittée à 1200°C à 0,29 +/- 0,04 μm pour l'échantillon optimisé. Aucune diminution de transmission optique n'est donc à prévoir sur l'échantillon optimisé. Aussi, le choix de remplacer les monocristaux actuellement utilisés pour des applications optiques est donc justifié puisque l'alumine polycristalline possède une meilleure résistance à l'abrasion et une meilleure dureté que le monocristal de saphir. Ses propriétés optiques sont certes inférieures à celles du monocristal mais peuvent être suffisantes pour certaines applications. Par exemple, pour la fabrication des hublots extérieurs de caméra du projet Ceratrans, une RIT_{640nm} minimale de 60% est requise.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord pu suivre l'évolution du dopant lanthane lors de l'élaboration d'un échantillon d'alumine dopée, fritté par SPS. Le lanthane est introduit dans la suspension sous forme de chlorure de lanthane $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Le sel va se dissocier en ions La^{3+} et Cl^- . La suspension est alors coulée sur des supports en alumine poreuse et une partie des ions lanthane est entraînée par le séchage à l'intérieur de ces moules. L'autre partie va se regrouper autour des espèces hydratées d'alumines présentes dans la suspension. Pendant le séchage à température ambiante, le lanthane va en grande partie rester sous forme de chlorure de lanthane cristallisé. On assiste à la formation d'une seconde phase de β -aluminate $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ au cours du frittage si des espèces hydratées d'alumine sont présentes au sein de la suspension. Cette phase, qui se place préférentiellement aux points triples de l'alumine, est néfaste pour les propriétés optiques des échantillons. C'est pourquoi on préférera doper l'alumine avec un taux limité de lanthane (< 310 cat ppm), afin qu'il ségrége aux joints de grains sans former de particules de seconde phase.

Dans un second temps, nous avons travaillé à l'amélioration du protocole d'élaboration d'une alumine α transparente dopée au lanthane. Une optimisation du protocole de broyage par Baikowski a permis de diminuer la taille des particules d'alumine α et de leur donner une morphologie plus sphérique. Le lavage de la suspension par le laboratoire CIRIMAT a permis d'éliminer les résidus de broyage ainsi que les espèces hydratées d'alumine, éliminant tout risque de formation d'une seconde phase. Ensuite, le protocole de coulage a été appliqué car il permet d'obtenir un empilement particulaire dense et homogène au sein du cru. Le cycle de frittage SPS a été adapté à ce nouveau cru, celui-ci se frittant à plus basse température. Un échantillon possédant une $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ de $68 \pm 1\%$ pour une épaisseur de $0,88$ mm a ainsi été élaboré. Il vient concurrencer les meilleurs échantillons trouvés dans la littérature avec pour avantage l'utilisation d'une pression modérée et un cycle de frittage rapide, par rapport au protocole de frittage naturel suivi d'un traitement HIP généralement utilisé. Sa faible taille de grains de $0,29 \pm 0,04$ μm lui assure une dureté supérieure à celle du monocristal de saphir et donc une résistance à l'abrasion plus importante. Aussi cet échantillon répond tout à fait au cahier des charges de l'ANR Ceratrans qui stipulait l'obtention d'échantillons possédant de meilleures propriétés mécaniques que le saphir avec une $\text{RIT}_{640\text{nm}}$ au moins égale à 60% .

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous avons mis au point un protocole d'élaboration d'une alumine α polycristalline transparente. Il repose sur la préparation de crus à microstructure contrôlée avant l'étape de frittage. Ces crus doivent présenter une distribution fine en taille de pores avec un empilement particulière macroscopique homogène dépourvu d'agglomérats. Ensuite, une densification des échantillons par frittage SPS avec une vitesse de chauffe lente permet de conserver une taille de grains fine après frittage et d'éliminer les porosités résiduelles jusqu'à un taux de 0,01%. Un dopage par des inhibiteurs de croissance des grains peut avoir lieu avant l'étape de mise en forme pour améliorer encore les propriétés optiques. En fonction de la nature et du taux de dopant, la densification pourra être décalée en température. De plus, des particules de seconde phase, néfastes pour les propriétés optiques de l'alumine α , vont se former si la quantité de dopant est trop importante. Les meilleures propriétés optiques ont été obtenues sur des échantillons dopés au lanthane et ne possédant pas de particules de seconde phase.

Le travail d'optimisation des différentes étapes de préparation, mené en collaboration avec l'entreprise Baïkowski et le laboratoire CIRIMAT, a permis d'obtenir la meilleure alumine transparente frittée par SPS reportée dans la littérature. Elle a été réalisée à partir d'une poudre d'alumine α fine ($D_v^{50} = 110$ nm), broyée et mise en suspension par Baïkowski. Un dopage à 170 cat ppm de lanthane a été réalisé au laboratoire CIRIMAT. Il a été couplé à un lavage de la suspension afin d'éviter la présence d'hydrates d'aluminium, favorables à la formation de particules de seconde phase. Cette suspension a été coulée afin d'obtenir un empilement particulière dense et homogène au sein du cru, puis frittée par SPS selon un cycle optimisé au laboratoire MATEIS. Elle possède une transmission optique de 68% et une taille de grains de l'ordre de 300 nm. De plus, ses propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'abrasion) sont supérieures à celles d'un monocristal de saphir et sont compatibles avec la réalisation de hublots extérieurs de caméra pour les avions.

Certaines pistes peuvent encore être explorées afin d'améliorer les propriétés optiques de l'alumine α , notamment l'effet d'un codopage par rapport au dopage par un seul élément. Une étude à l'aide d'un plan d'expérience pourrait permettre de choisir les meilleurs couples de dopants ainsi que leur taux.

Concernant l'application industrielle visée, des optimisations sont encore nécessaires avant de pouvoir produire des pièces en alumine α polycristalline transparente par frittage flash. En effet, les échantillons obtenus possèdent un diamètre de 20 mm, ce qui est insuffisant pour réaliser des hublots extérieurs de caméra. Un travail plus approfondi sur les effets d'échelle lors des étapes de coulage et séchage des crus est indispensable afin d'éviter toute fissuration due à un séchage trop rapide. L'utilisation d'une technique d'atomisation des suspensions peut également être envisagée afin de réaliser des pièces de diamètre plus important. Si une poudre atomisée pure a été développée dans le cadre du projet, un travail sur l'atomisation de poudres dopées est encore nécessaire. En effet, l'ajout de dopants au sein d'une suspension peut modifier ses propriétés rhéologiques et entraîner des défauts lors de l'atomisation de la poudre. Enfin, d'autres techniques de mise en forme, comme le moulage par injection, pourraient être considérées afin de réaliser des pièces de formes complexes. Là encore, les suspensions d'alumine α devront d'abord être optimisées pour correspondre au mieux aux besoins de ces techniques.

Ce travail s'inscrit également dans une perspective plus large visant à proposer le frittage SPS comme alternative au frittage naturel suivi d'un traitement HIP, actuellement utilisé pour produire des céramiques transparentes. Un des principaux inconvénients du frittage flash concerne les gradients de température au sein de l'échantillon, entraînant une densification différentielle et des gradients de transparence. Ces gradients seront d'autant plus importants que le diamètre des échantillons augmentera. L'optimisation du cycle de température et de pression est une première piste de réflexion pour pallier ce problème. Un autre axe de travail pourrait s'orienter sur le « design » des outils utilisés. En effet, l'épaisseur de la matrice, le choix du matériau la constituant ou encore l'utilisation ou non d'un feutre en graphite autour de celle-ci peuvent modifier les gradients de température et ainsi homogénéiser les propriétés optiques.

La réduction du temps de frittage est certainement le principal avantage du frittage SPS par rapport à un frittage naturel suivi d'un traitement HIP. Cette dernière méthode impose aux échantillons de rester 15 heures en température alors que notre cycle ne dure que 4 heures. Ce temps de frittage pourrait encore être diminué par l'utilisation de matrices pouvant supporter des fortes pressions (300 - 500 MPa). Là encore, un travail sur le « design » de ces matrices sera nécessaire.

Néanmoins, le frittage SPS ne permet de réaliser qu'une pièce à la fois, contrairement à un frittage naturel suivi d'un traitement HIP. De plus, le frittage de pièces de formes complexes (autre qu'un cylindre) s'avère difficile au vu de la géométrie de l'appareil. Enfin, les équipements de frittage flash sont encore rares dans l'industrie, cette technique étant relativement récente. C'est pourquoi l'utilisation d'un frittage HIP reste préférable industriellement parlant. Cependant, du fait de sa rapidité d'utilisation, le frittage SPS peut permettre, au niveau d'une unité de recherche, de choisir rapidement une poudre adaptée (taille, morphologie, nature et taux de dopants) pour obtenir les propriétés optiques et thermo-mécaniques attendues. Ainsi, cette thèse a permis d'optimiser une nouvelle suspension prometteuse pour obtenir des alumines transparentes. Cette suspension pourra être utilisée par d'autres partenaires du projet afin de réaliser des pièces de formes plus complexes avec un protocole adapté aux industriels.

Annexe A

Fiches techniques des poudres et suspensions fournies par la société Baikowski

Cette Annexe A présente les fiches techniques des différents matériaux fournis par Baikowski : une suspension d'alumine α : la BA15psh, une poudre d'alumine α : la BMA15 et une poudre d'alumine α mise en forme par atomisation : la BA15W.



BAIKOWSKI

TECHNICAL INFORMATION

Product Code BA15PSH

Typical values

**B
A
I
K
A
L
O
X**

**B
•
S
E
R
I
E
S**

BET Specific Surface Area (m²/g)	15
Crystal Structure	100% Alpha
Alpha Crystallite Size / XRD (nm)	40
Agglomerate Size d10 (nm)	110
Distribution / d50 (nm)	150
Horiba d90 (nm)	200

Al₂O₃ content (g/l)	1520
NO₃ content (g/l)	< 1
Dry content (%)	73

Density (g/cm³)	2.13
pH	4.6

Chemical analysis ICP (ppm)	
Fe	9
Na	46
Si	12
Ca	3
K	38
Mg	5

Main applications

Precision Polishing, Specialty Coatings, Technical Ceramics

January 2009 - Typical values are given by Baikowski as an indication only. Such values are not contractual.

Figure A.1: Fiche technique de la suspension BA15psh



BAIKOWSKI

TECHNICAL INFORMATION

Product Code BMA15

Typical values

**B
A
I
K
O
W
S
K
I
S
E
R
I
E
S**

BET Specific Surface Area (m²/g)	16
Crystal Structure	Alpha
Ultimate Particle Size / TEM (nm)	100-150
Agglomerate Size	d10 (µm) 0.13
Distribution /	d50 (µm) 0.17
By	d90 (µm) 0.22
Horiba	d100 (µm) 0.88

%LOI	< 1
-------------	---------------

Apparent density (g/cm³)	0.71
Green density (g/cm³)	2.15
Fired density (g/cm³)	3.95
Linear shrinkage (%)	18

Chemical analysis ICP (ppm)	
Fe	10
Na	15
Si	20
Ca	5
K	20

Main applications

Transparent Ceramics

January 2009 - Typical values are given by Baikowski as an indication only. Such values are not contractual.

Figure A.2: Fiche technique de la poudre BMA15



BAIKOWSKI

Les Marais Noirs Ouest, BP 501
 F-74339 – LA BALME DE SILLINGY cedex
 Tél. : 33 (0)4 50 22 69 02
 Fax : 33 (0)4 50 22 28 92

Analysis Report

31/05/10

- Experimental -

BA15W		
		18843-W2
Specific surface area (m ² /g)		16.8
Apparent density (g/cc)		0.94
Tapped density (g/cc)		1.02
Humidity (%)		0.59
PSD (Sieved) (%)	<20µm	2.5
	20µm	5.7
	32µm	5
	36µm	3.5
	40µm	6.2
	45µm	7.7
	50µm	19
	63µm	22.6
	75µm	5.9
	80µm	11
	90µm	10.9

Figure A.3: Fiche technique de la poudre atomisée BA15W

Bibliographie

- [ALV 12] ALVAREZ-CLEMARES I., MATA-OSORO G., FERNÁNDEZ A., LOPEZ-ESTEBAN S., PECHARROMAN C., TORRECILLAS R., MOYA J. S.
Ceria doped alumina by Spark Plasma Sintering for optical applications. *Journal of the European Ceramic Society*, , 2012.
- [AMA 09] AMAN Y., GARNIER V., DJURADO E.
Influence of green state processes on the sintering behaviour and the subsequent optical properties of spark plasma sintered alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, n° 16, 2009, p. 3363-3370.
- [AMA 10a] AMAN Y.
Spark Plasma Sintering mechanisms of alpha-alumina (α -Al₂O₃) nanopowders. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.
- [AMA 10b] AMAN Y., GARNIER V., DJURADO E.
A Screening Design Approach for the Understanding of Spark Plasma Sintering Parameters : A Case of Translucent Polycrystalline Undoped Alumina. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 7, n° 5, 2010, p. 574-586.
- [AMA 11] AMAN Y., GARNIER V., DJURADO E.
Spark Plasma Sintering Kinetics of Pure α -Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, n° 9, 2011, p. 2825-2833.
- [AMA 12] AMAN Y., GARNIER V., DJURADO E.
Pressure-less spark plasma sintering effect on non-conventional necking process during the initial stage of sintering of copper and alumina. *Journal of Materials Science*, vol. 47, 2012, p. 5766-5773.
- [AMI 10] AMINZARE M., GOLESTANI-FARD F., GUILLON O., MAZAHERI M., REZAEI H. R.
Sintering behavior of an ultrafine alumina powder shaped by pressure filtration and dry pressing. *Materials Science and Engineering : A*, vol. 527, n° 16-17, 2010, p. 3807-3812.
- [AN 11] AN L., ITO A., GOTO T.
Effects of ball milling and post-annealing on the transparency of spark plasma sintered Lu₂O₃. *Ceramics International*, vol. 37, n° 7, 2011, p. 2263-2267.
- [AND 03] ANDERSON J., LEAVER K., LEEVERS P., RAWLINGS R.
Materials Science for Engineers, 5th Edition. Nelson Thornes Ltd, 2003.
- [ANS 05a] ANSELMI-TAMBURINI U., GARAY J. E., MUNIR Z. A.
Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process : III. Current effect on reactivity. *Materials Science and Engineering : A*, vol. 407, n° 1-2, 2005, p. 24-30.
- [ANS 05b] ANSELMI-TAMBURINI U., GENNARI S., GARAY J. E., MUNIR Z. A.
Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process : II. Modeling of current and temperature distributions. *Materials Science and Engineering A*, vol. 394, n° 1-2, 2005, p. 139-148.

- [APE 03] APETZ R., P. B. BRUGGEN M.
Transparent Alumina : A Light-Scattering Model. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 3, 2003, p. 480-486.
- [AZA 09] AZAR M.
Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées : Cas d'une alumine de transition. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.
- [BAH 11] BAHARI A., ANASARI A., RAHMANI Z.
Low temperature synthesis of La_2O_3 and CrO_2 by Sol-gel process. *Journal of Engineering and Technology Research*, vol. 3, n° 7, 2011, p. 203-208.
- [BAR 05] BARTON J., GUILLEMET C.
Le verre, science et technologie. EDP Sciences, 2005.
- [BEN 92] BENGT H.
Thermodynamic Assessment of the System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, n° 6, 1992, p. 1497-1507.
- [BER 07] BERNARD-GRANGER G., GUIZARD C.
Influence of MgO or TiO_2 doping on the sintering path and on the optical properties of a submicronic alumina material. *Scripta Materialia*, vol. 56, n° 11, 2007, p. 983-986.
- [BER 08a] BERNARD-GRANGER G., GUIZARD C., SURBLAÏ S., BALDINOZZI G., ADDAD A.
Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder-II. Microstructure after sintering and ionic conductivity. *Acta Materialia*, vol. 56, n° 17, 2008, p. 4658-4672.
- [BER 08b] BERNARD-GRANGER G., GUIZARD C., ADDAD A.
Influence of Co-Doping on the Sintering Path and on the Optical Properties of a Submicronic Alumina Material. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, n° 5, 2008, p. 1703-1706.
- [BER 09] BERNARD-GRANGER G., BENAMEUR N., GUIZARD C., NYGREN M.
Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, vol. 60, n° 3, 2009, p. 164-167.
- [BER 11] BERNARD-GRANGER G., GUIZARD C., MONCHALIN N.
Sintering of an Ultrapure α -Alumina Powder : II. Mechanical, Thermo-Mechanical, Optical Properties, and Missile Dome Design. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 8, n° 2, 2011, p. 366-382.
- [BON 12] BONNEFONT G., FANTOZZI G., TROMBERT S., BONNEAU L.
Fine-grained transparent MgAl_2O_4 spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders. *Ceramics International*, vol. 38, n° 1, 2012, p. 131-140.
- [BRU 99] BRULEY J., CHO J., CHAN H. M., HARMER M. P., RICKMAN J. M.
Scanning Transmission Electron Microscopy Analysis of Grain Boundaries in Creep-Resistant Yttrium- and Lanthanum-Doped Alumina Microstructures. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, n° 10, 1999, p. 2865-2870.
- [BUB 06] BUBAN J. P., MATSUNAGA K., CHEN J., SHIBATA N., CHING W. Y., YAMAMOTO T., IKUHARA Y.
Grain Boundary Strengthening in Alumina by Rare Earth Impurities. *Science*, vol. 311, 2006, p. 212-215.
- [CAL 97] CALLISTER W.
Materials Science and Engineering An Introduction Fourth Edition. John Wiley & Sons, Inc., 1997.

- [CHA 07a] CHAIM R.
Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. *Materials Science and Engineering : A*, vol. 443, n° 1-2, 2007, p. 25-32.
- [CHA 07b] CHAIM R., KALINA M., SHEN Z. J.
Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, 2007, p. 3331-3337.
- [CHE 05] CHEN W., ANSEMI-TAMBURINI U., GARAY J. E., GROZA J. R., MUNIR Z. A.
Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process : I. Effect of dc pulsing on reactivity. *Materials Science and Engineering A*, vol. 394, n° 1-2, 2005, p. 132-138.
- [CHO 97] CHO J., HARMER M. P., CHAN H. M., RICKMAN J. M., THOMPSON A. M.
Effect of Yttrium and Lanthanum on the Tensile Creep Behavior of Aluminum Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, n° 4, 1997, p. 1013-1017.
- [CHO 99] CHO J., WANG C. M., CHAN H. M., RICKMAN J. M., HARMER M. P.
Role of segregating dopants on the improved creep resistance of aluminum oxide. *Acta Materialia*, vol. 47, n° 15-16, 1999, p. 4197-4207.
- [CHO 02] CHO J., WANG C. M., CHAN H. M., RICKMAN J. M., HARMER M. P.
A study of grain-boundary structure in rare-earth doped aluminas using an EBSD technique. *Journal of Materials Science*, vol. 37, n° 1, 2002, p. 59-64.
- [COB 61] COBLE R. L.
Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. *Journal of Applied Physics*, vol. 32, n° 5, 1961, p. 787-792.
- [COB 62] COBLE R. L.
. « Transparent alumina and method of preparation », 1962. US Patent US000003026210A.
- [COU 11] COURTOIS N.
Développement de nouveaux matériaux céramiques à base de zircon pour application dentaire. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
- [DAN 09] DANG K. Q., KAWAHARA M., TAKEI S., NANKO M.
Effects of Pulsed Current Waveforms on Sample Temperature and Sintering Behavior in PECS of Alumina. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, vol. 56, n° 12, 2009, p. 780-787.
- [DEM 12] DEMUYNCK M., ERAUW J.-P., DER BIEST O. V., DELANNAY F., CAMBIER F.
Densification of alumina by SPS and HP : A comparative study. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, n° 9, 2012, p. 1957 - 1964.
- [DJU 97] DJURICIC B., PICKERING S., GLAUDE P., MCGARRY D., TAMBUYSER P.
Thermal stability of transition phases in zirconia-doped alumina. *Journal of Materials Science*, vol. 32, n° 3, 1997, p. 589-601.
- [ECH 02] ECHEBERRIA J., TARAZONA J., HE J., BUTLER T., CASTRO F.
Sinter-HIP of α -alumina powders with sub-micron grain sizes. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, 2002, p. 1801-1809.
- [ESN 05] ESMOUF C., BABOT D.
Opique Physique. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [ESN 11] ESMOUF C.
Caractérisation microstructurale des matériaux : Analyse par les rayonnements X et électronique. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2011.

- [FAB 06] FABRICHNAYA O., ZINKEVICH M., ALDINGER F.
Thermodynamic assesment of the systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. *International Journal of Materials Research*, vol. 97, n° 11, 2006, p. 1495-1501.
- [FAN 97] FANG J., THOMPSON A. M., MARTIN P. H., HELEN M. C.
Effect of Yttrium and Lanthanum on the Final-Stage Sintering Behavior of Ultrahigh-Purity Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, n° 8, 1997, p. 2005-2012.
- [FAN 05] FANG T.-T., SHIAU F.-S.
Examination of morphological changes of pore channel network during the intermediate stage of sintering of undoped, MgO-doped and ZrO_2 -doped alumina compacts by modified statistical theory of sintering. *Journal of Materials Science*, vol. 40, 2005, p. 1709-1715.
- [FER 01] FERREY F., GROSSEAU P., GUILHOT B., IACCONI P., BENABDESSELAM M.
Thermoluminescence and sintering of high-purity α -alumina doped by Zr, Th and Ca. *Solid State Ionics*, vol. 141-2, 2001, p. 567-574.
- [FIN 10] FINDLAY S. D., SHIBATA N., AZUMA S., IKUHARA Y.
Prospects for 3D imaging of dopant atoms in ceramic interfaces. *Journal of Electron Microscopy*, vol. 59, n° S1, 2010, p. S29-S38.
- [FLE 10] FLEMING P., FARRELL R. A., HOLMES J. D., MORRIS M. A.
The Rapid Formation of $\text{La}(\text{OH})_3$ from La_2O_3 Powders on Exposure to Water Vapor. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 4, 2010, p. 1187-1194.
- [FRA 07] FRAGE N., COHEN S., MEIR S., KALABUKHOV S., DARIEL M.
Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel. *Journal of Materials Science*, vol. 42, n° 9, 2007, p. 3273-3275.
- [FRA 10] FRAGE N., KALABUKHOV S., SVERDLOV N., EZERSKY V., DARIEL M. P.
Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, n° 16, 2010, p. 3331-3337.
- [FRE 90] FRENCH R. H.
Electronic Band Structure of Al_2O_3 , with Comparison to AlON and AlN. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, n° 3, 1990, p. 477-489.
- [GAL 08] GALMARINI S., ASCHAUER U., BOWEN P., C. PARKER S.
Atomistic Simulation of Y-Doped α -Alumina Interfaces. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, n° 11, 2008, p. 3643-3651.
- [GAL 11] GALMARINI S., ASCHAUER U., TEWARI A., AMAN Y., VAN GESTEL C., BOWEN P.
Atomistic modeling of dopant segregation in α -alumina ceramics : Coverage dependent energy of segregation and nominal dopant solubility. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, n° 15, 2011, p. 2839-2852.
- [GOL 12] GOLDSTEIN A.
Correlation between MgAl_2O_4 -spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, n° 11, 2012, p. 2869-2886.
- [GRA 10] GRASSO S., KIM B. N., HU C., MAIZZA G., SAKKA Y.
Highly Transparent Pure Alumina Fabricated by High-Pressure Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 9, 2010, p. 2460-2462.
- [GRA 11] GRASSO S., HU C., MAIZZA G., KIM B.-N., SAKKA Y.
Effects of Pressure Application Method on Transparency of Spark Plasma Sintered Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, n° 5, 2011, p. 1405-1409.

- [GRU 93] GRUFFEL P., CARRY C.
Effects of Grain Size on Yttrium Grain Boundary Segregation in Fine-Grained Alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 11, n° 3, 1993, p. 189-199.
- [GUI 10] GUILLON O., LANGER J.
Master sintering curve applied to the Field-Assisted Sintering Technique. *Journal of Materials Science*, vol. 45, 2010, p. 5191-5195, Springer Netherlands.
- [GUI 11] GUILLON O., GROZA J., OLEVSKY E. A., ZAVALIANGOS A., ANSEMI-TAMBURINI U., BERNARD F., VAN BENTHEM K.
International Spring School on Field Assisted Sintering Technique (FAST). DARMSTADT T. U., Ed., *Lecture Notebook*, 2011.
- [HAU 05] HAUSONNE J.-M., BOWEN P., BARTON J., CARRY C.
Traité des Matériaux 16 : Céramiques et Verres. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005.
- [HEU 08] HEUER A.
Oxygen and aluminum diffusion in α - Al_2O_3 : How much do we really understand? *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, 2008, p. 1495-1507.
- [HUA 10] HUANG Q.-Z., LU G.-M., WANG J., YU J.-G.
Mechanism and Kinetics of Thermal Decomposition of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 41, 2010, p. 1059-1066, Springer Boston.
- [HUL 08] HULBERT D. M., ANDERS A., DUDINA D. V., ANDERSSON J., JIANG D., UNUVAR C., ANSEMI-TAMBURINI U., LAVERNIA E. J., MUKHERJEE A. K.
The absence of plasma in "spark plasma sintering". *Journal of Applied Physics*, vol. 104, n° 3, 2008.
- [JIA 08] JIANG D., HULBERT D. M., ANSEMI-TAMBURINI U., NG T., LAND D., MUKHERJEE A. K.
Optically Transparent Polycrystalline Al_2O_3 Produced by Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, n° 1, 2008, p. 151-154.
- [JIA 11] JIANG D., MUKHERJEE A. K. .
Influence of oxygen vacancy on optical transmission of yttria-magnesia nanocomposite. *Scripta Materialia*, vol. 64, n° 12, 2011, p. 1095-1097.
- [JIN 10] JIN X., GAO L., SUN J.
Highly Transparent Alumina Spark Plasma Sintered from Common-Grade Commercial Powder : The Effect of Powder Treatment. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 5, 2010, p. 1232-1236.
- [JUN 03] JUNG J., BAIK S.
Abnormal Grain Growth of Alumina : CaO Effect. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 4, 2003, p. 644-49.
- [KAN 05] KANG S.-J. L.
Sintering Densification, Grain growth & Microstructure. Butterworth-Heinemann, 2005.
- [KIM 07] KIM B.-N., HIRAGA K., MORITA K., YOSHIDA H.
Spark plasma sintering of transparent alumina. *Scripta Materialia*, vol. 57, n° 7, 2007, p. 607-610.
- [KIM 09a] KIM B. N., HIRAGA K., MORITA K., YOSHIDA H., MIYAZAKI T., KAGAWA Y.
Microstructure and optical properties of transparent alumina. *Acta Materialia*, vol. 57, 2009, p. 1319-1326.

- [KIM 09b] KIM B.-N., HIRAGA K., MORITA K., YOSHIDA H.
Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, n° 2, 2009, p. 323-327.
- [KIM 10a] KIM B. N., HIRAGA K., MORITA K., YOSHIDA H., KAGAWA Y.
Light scattering in MgO-doped alumina fabricated by spark plasma sintering. *Acta Materialia*, vol. 58, n° 13, 2010, p. 4527-4535.
- [KIM 10b] KIM B., MORITA K., LIM J., HIRAGA K., YOSHIDA H.
Effects of Preheating of Powder Before Spark Plasma Sintering of Transparent MgAl₂O₄ Spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 8, 2010, p. 2158-2160.
- [KLI 11] KLIMKE J., TRUNEC M., KRELL A.
Transparent Tetragonal Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics : Influence of Scattering Caused by Birefringence. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, n° 6, 2011, p. 1850-1858.
- [KRE 95] KRELL A.
Load Dependence of Hardness in Sintered Submicrometer Al₂O₃ and ZrO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, n° 5, 1995, p. 1417-1419.
- [KRE 03a] KRELL A., BLANK P., MA H., HUTZLER T., NEBELUNG M.
Processing of High-Density Submicrometer Al₂O₃ for New Applications. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 4, 2003, p. 546-53. 1551-2916.
- [KRE 03b] KRELL A., BLANK P., MA H., HUTZLER T., VAN BRUGGEN M. P. B., APETZ R.
Transparent Sintered Corundum with High Hardness and Strength. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 1, 2003, p. 12-18. 1551-2916.
- [KRE 06] KRELL A., KLIMKE J.
Effects of the Homogeneity of Particle Coordination on Solid-State Sintering of Transparent Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, n° 6, 2006, p. 1985-1992.
- [KRE 09a] KRELL A., KLIMKE J., HUTZLER T.
Advanced spinel and sub-um Al₂O₃ for transparent armour applications. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, 2009, p. 275-281.
- [KRE 09b] KRELL A., KLIMKE J., HUTZLER T.
Transparent compact ceramics : Inherent physical issues. *Optical Materials*, vol. 31, n° 8, 2009, p. 1144-1150.
- [KRE 09c] KRELL A., HUTZLER T., KLIMKE J.
Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, 2009, p. 207-221.
- [KRE 10] KRELL A., HUTZLER T., KLIMKE J., POTTHOFF A.
Fine-Grained Transparent Spinel Windows by the Processing of Different Nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 9, 2010, p. 2656-2666. 1551-2916.
- [LAN 84] LANGE F. F.
Sinterability of Agglomerated Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 67, n° 2, 1984, p. 83-89.
- [LAN 09] LANGER J., HOFFMANN M. J., GUILLON O.
Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina. *Acta Materialia*, vol. 57, n° 18, 2009, p. 5454 - 5465.
- [LI 99] LI Y.-Z., WANG C., CHAN H. M., RICKMAN J. M., HARMER M. P., CHABALA J. M., GAVRILOV K. L., LEVI-SETTI R.
Codoping of Alumina to Enhance Creep Resistance. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, n° 6, 1999, p. 1497-1504, American Ceramics Society.

- [LIU 95] LIU Y., FRENKEL A., GARRETT G., WHITAKER J., FAHY S., UHER C., MERLIN R.
Impulsive Light Scattering by Coherent Phonons in LaAlO_3 : Disorder and Boundary Effects. *Physical Review Letters*, vol. 75, n° 2, 1995, p. 334-337.
- [LIU 11] LIU W., XIE Z., LIU G., YANG X.
Novel Preparation of Translucent Alumina Ceramics Induced by Doping Additives via Chemical Precipitation Method. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, n° 10, 2011, p. 3211-3215.
- [LIU 12] LIU G., XIE Z., LIU W., CHENG L., WU Y.
Fabrication of translucent alumina ceramics from pre-sintered bodies infiltrated with sintering additive precursor solutions. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, n° 4, 2012, p. 711-715.
- [LOU 03] LOUET N.
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 doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [MA 09] MA S., QUEK W. Q., LI Q. F., ZHANG Y. F., FUH J. Y. H., LU L.
Sintering of translucent alumina. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, n° 10, 2009, p. 4711-4715.
- [MAC 99] MACKENZIE K. J. D., SCHMUCKER M., MAYER L.
Evolution of crystalline aluminates from hybrid gel-derived precursors studied by XRD and multinuclear solid state MAS NMR : III. Lanthanum hexaluminate, $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$. *Thermochimica Acta*, vol. 335, n° 1-2, 1999, p. 73-78.
- [MCC 09] MCCAULEY J. W., PATEL P., CHEN M., GILDE G., STRASSBURGER E., PALIWAL B., RAMESH K., DANDEKAR D. P.
AlON : A brief history of its emergence and evolution. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, n° 2, 2009, p. 223-236.
- [MOR 12] MORITA K., KIM B.-N., YOSHIDA H., ZHANG H., HIRAGA K., SAKKA Y.
Effect of loading schedule on densification of MgAl_2O_4 spinel during spark plasma sintering (SPS) processing. *Journal of the European Ceramic Society*, , n° 0, 2012, p. -.
- [MUN 97] MUNRO R.
Evaluated Material Properties for a Sintered α -Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, n° 8, 1997, p. 1919-1928.
- [MUN 06] MUNIR Z., ANSEMI-TAMBURINI U., OHYANAGI M.
The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials : A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, vol. 41, 2006, p. 763-777.
- [MUN 10] MUNOZ S., ANSEMI-TAMBURINI U.
Temperature and stress fields evolution during spark plasma sintering processes. *Journal of Materials Science*, vol. 45, n° 23, 2010, p. 6528-6539.
- [MUN 11] MUNIR Z. A., QUACH D. V., OHYANAGI M.
Electric Current Activation of Sintering : A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, n° 1, 2011, p. 1-19.
- [NEU 06] NEUMANN A., WALTER D.
The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide. *Thermochimica Acta*, vol. 445, n° 2, 2006, p. 200-204.

- [OLE 09] OLEVSKY E., FROYEN L.
Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, n° 1, 2009, p. 122-132.
- [PAL 11] PALMERO P., ESNOUF C.
Phase and microstructural evolution of yttrium-doped nanocrystalline alumina : A contribution of advanced microscopy techniques. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, n° 4, 2011, p. 507 - 516.
- [PEC 09] PECHARROMAN C., MATA-OSORO G., DAAZ L. A., TORRECILLAS R., MOYA J. S.
On the transparency of nanostructured alumina : Rayleigh-Gans model for anisotropic spheres. *Opt. Express*, vol. 17, n° 8, 2009, p. 6899-6912.
- [PEE 74] PEELEN J. G. J., METSELAAR R.
Light scattering by pores in polycrystalline materials : Transmission properties of alumina. *Journal of Applied Physics*, vol. 45, n° 1, 1974, p. 216-220.
- [PEE 79a] PEELEN J.
Transparent hot-pressed alumina : I Hot pressing of alumina. *Ceramurgia International*, vol. 5, n° 2, 1979, p. 70-75.
- [PEE 79b] PEELEN J.
Transparent hot-pressed alumina : II Transparent versus translucent alumina. *Ceramurgia International*, vol. 5, n° 3, 1979, p. 115-119.
- [PET 11] PETIT J., DETHARE P., SERGENT A., MARINO R., RITTI M.-H., LANDAIS S., LUNEL J.-L., TROMBERT S.
Sintering of α -alumina for highly transparent ceramic applications. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, n° 11, 2011, p. 1957-1963.
- [PEU 09] PEUCHERT U., OKANO Y., MENKE Y., REICHEL S., IKESUE A.
Transparent cubic-ZrO₂ ceramics for application as optical lenses. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, n° 2, 2009, p. 283-291.
- [POW 60] POWELL J., BURKHOLDER H.
The solubilities of lanthanum chloride 7-hydrate and lanthanum chloride 6-hydrate in water, and a study of the thermal decomposition of hydrated lanthanum chloride. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 14, n° 1-2, 1960, p. 65 - 70.
- [PRA 11] PRABLANC F.
Rapport de stage : Mesures de température au sein d'un échantillon lors d'un frittage SPS. rapport, 2011, Université de Savoie - IUT Annecy.
- [ROO 88] ROOSEN A., BOWEN H. K.
Influence of Various Consolidation Techniques on the Green Microstructure and Sintering Behavior of Alumina Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 71, n° 11, 1988, p. 970-977.
- [ROP 80] ROPP R. C., CARROLL B.
Solid-State Kinetics of LaAl₁₁O₁₈. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 63, n° 7-8, 1980, p. 416-419, Blackwell Publishing Ltd.
- [SAK 06] SAKURAMBO
. « High-intensity discharge lamp. Wikipédia : <http://en.wikipedia.org> », 2006.
- [SAN 11] SANTANACH J. G., WEIBEL A., ESTOURNES C., YANG Q., LAURENT C., PEIGNEY A.
Spark plasma sintering of alumina : Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth. *Acta Materialia*, vol. 59, n° 4, 2011, p. 1400-1408.

- [SAT 95] SATO E., CARRY C.
Effect of powder granulometry and pre-treatment on sintering behavior of submicron-grained α -alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 15, n° 1, 1995, p. 9-16.
- [SAT 96] SATO E., CARRY C.
Yttria Doping and Sintering of Submicrometer-Grained α -Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, n° 8, 1996, p. 2156-2160.
- [SHA 76] SHANNON R.
Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, vol. 32, 1976, p. 751-767.
- [SHE 02] SHEN Z., JOHNSON M., ZHAO Z., NYGREN M.
Spark Plasma Sintering of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, n° 8, 2002, p. 1921-1927.
- [SHE 06] SHEN S., CHOW P. S., CHEN F., FENG S., TAN R. B.
Synthesis of submicron gibbsite platelets by organic-free hydrothermal crystallization process. *Journal of Crystal Growth*, vol. 292, n° 1, 2006, p. 136 - 142.
- [SOU 00] SOUZA SANTOS P., SOUZA SANTOS H., TOLEDO S.
Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. *Materials Research*, vol. 3, n° 4, 2000, p. 104-114.
- [SPI 12] SPINA G., BONNEFONT G., PALMERO P., FANTOZZI G., CHEVALIER J., MONTANARO L.
Transparent YAG obtained by spark plasma sintering of co-precipitated powder. Influence of dispersion route and sintering parameters on optical and microstructural characteristics. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, n° 11, 2012, p. 2957-2964.
- [STU 10] STUER M., ZHAO Z., ASCHAUER U., BOWEN P.
Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering : Effect of Mg, Y and La doping. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, n° 6, 2010, p. 1335-1343.
- [STU 12] STUER M., ZHAO Z., BOWEN P.
Freeze granulation : Powder processing for transparent alumina applications. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, n° 11, 2012, p. 2899-2908.
- [SUA 10] SUAREZ M., FERNANDEZ A., MENENDEZ J. L., TORRECILLAS R.
Production of dispersed nanometer sized YAG powders from alkoxide, nitrate and chloride precursors and spark plasma sintering to transparency. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 493, n° 1-2, 2010, p. 391-395.
- [TAI] « Taimei Chemicals Co. : <http://www.taimei-chem.co.jp> ».
- [THO 97] THOMPSON A. M., SONI K. K., CHAN H. M., HARMER M. P., WILLIAMS D., CHABALA J., LEVI-SETTI R.
Dopant Distributions in Rare-Earth-Doped Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, n° 2, 1997, p. 373-376.
- [VAN 05] VANMEENSEL K., LAPTEV A., HENNICKE J., VLEUGELS J., VAN DER BIEST O.
Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. *Acta Materialia*, vol. 53, n° 16, 2005, p. 4379-4388.
- [VOY 02] VOYTOVYCH R., MACLAREN I., GÜLGÜN M., CANNON R., RÜHLE M.
The effect of yttrium on densification and grain growth in α -alumina. *Acta Materialia*, vol. 50, n° 13, 2002, p. 3453 - 3463.

- [WAN 00] WANG C. M., CARGILL G. S., CHAN H. M., HARMER M. P.
Structure of Y and Zr Segregated Grain Boundaries in Alumina. *Interface Science*, vol. 8, n° 2, 2000, p. 243-255.
- [WAN 09] WANG C., ZHAO Z.
Transparent MgAl₂O₄ ceramic produced by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, vol. 61, n° 2, 2009, p. 193-196.
- [WAN 11] WANG C., WANG X., ZHAO Z.
Microstructure homogeneity control in spark plasma sintering of Al₂O₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, n° 1-2, 2011, p. 231-235.
- [WEI 09] WEI G. C.
Transparent ceramics for lighting. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, n° 2, 2009, p. 237-244.
- [YAM 09] YAMASHITA I., TSUKUMA K., KUSUNOSE T.
Translucent Al₂O₃/LaAl₁₁O₁₈ Composite. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, n° 9, 2009, p. 2136-2138.
- [YI 12] YI H., MAO X., ZHOU G., CHEN S., ZOU X., WANG S., SHIMAI S.
Crystal plane evolution of grain oriented alumina ceramics with high transparency. *Ceramics International*, vol. 38, 2012, p. 5557-5561.
- [YOS 01] YOSHIDA H., IKUHARA Y., SAKUMA T.
Vacancy effect of dopant cation on the high-temperature creep resistance in polycrystalline Al₂O₃. *Materials Science and Engineering A*, vol. 319-321, 2001, p. 843-848.
- [YOS 02] YOSHIDA H., IKUHARA Y., SAKUMA T.
Grain boundary electronic structure related to the high-temperature creep resistance in polycrystalline Al₂O₃. *Acta Materialia*, vol. 50, n° 11, 2002, p. 2955-2966.
- [YOS 05] YOSHIDA H., HASHIMOTO S., YAMAMOTO T.
Dopant effect on grain boundary diffusivity in polycrystalline alumina. *Acta Materialia*, vol. 53, n° 2, 2005, p. 433-440.
- [YOS 09] YOSHIMURA H. N., GOLDENSTEIN H.
Light scattering in polycrystalline alumina with bi-dimensionally large surface grains. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, n° 2, 2009, p. 293-303.
- [YUV 03] YUVARAJ S., FAN-YUAN L., TSONG-HUEI C., CHUIN-TIH Y.
Thermal Decomposition of Metal Nitrates in Air and Hydrogen Environments. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 4, 2003, p. 1044-1047.
- [ZHU 03] ZHU G., LI F., XIAO M.
Mechanism of chlorinating lanthanum oxide and cerium oxide with ammonium chloride. *Transactions on Nonferrous Metals Society of China*, vol. 13, n° 6, 2003, p. 1454-1458.

FOLIO ADMINISTRATIF

Thèse soutenue devant l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

NOM : LALLEMANT

DATE de SOUTENANCE : 28 septembre 2012

PRENOMS : Lucile, Jennifer

TITRE : Obtention d'alumines α dopées polycristallines transparentes par Spark Plasma Sintering

NATURE : Doctorat

N° D'ORDRE : 2012-ISAL-0082

ÉCOLE DOCTORALE : Matériaux de Lyon

SPECIALITÉ : Science des Matériaux

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis

CLASSE :

RÉSUMÉ : L'élaboration de céramiques polycristallines transparentes constitue un défi technologique important. En effet, les matériaux transparents actuellement utilisés (verres ou monocristaux) possèdent des propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure) et physico-chimiques (résistance à la corrosion) moins intéressantes que celles des céramiques polycristallines. Par ailleurs, le coût de production de ces dernières est inférieur à celui des monocristaux. Les deux principaux paramètres à contrôler afin d'augmenter les propriétés optiques de l'alumine α polycristalline sont sa porosité, comme pour tout matériau transparent, et sa taille de grains, du fait de sa biréfringence. Aussi on cherchera à obtenir après frittage un matériau possédant une très faible porosité (inférieure à 0,05%) avec une distribution fine en taille de pores centrée sur des porosités nanométriques et une taille de grains très fine ($< 0,5 \mu\text{m}$). Actuellement, cette microstructure particulière est obtenue en ≈ 15 heures en combinant un frittage naturel suivi d'un traitement par Hot Isostatic Pressing (HIP). La technique de Spark Plasma Sintering (SPS) utilisée dans cette étude permet d'obtenir des céramiques denses possédant une microstructure fine en des temps plus courts.

Un protocole d'élaboration d'une alumine pure transparente a été mis au point. Il repose sur la préparation de crus à microstructure contrôlée avant l'étape de frittage. Principalement, ils doivent présenter une distribution fine en taille de pores avec un empilement particulière macroscopique homogène dépourvu d'agglomérats. Le cycle de frittage SPS a aussi été optimisé afin d'obtenir les meilleures transmissions optiques possibles.

Un protocole de dopage par des inhibiteurs de croissance de grains a également été mis au point. La nature du sel dopant influe au second ordre sur les propriétés optiques des échantillons par rapport à une calcination préalable au frittage. La nature et/ou la quantité de dopant induisent un décalage plus ou moins important de la densification vers les hautes températures. Le taux de dopant doit être optimisé afin d'obtenir une microstructure fine après frittage sans présence de particules de seconde phase. Différents dopants ont été comparés (magnésium Mg, lanthane La et zirconium Zr) et l'échantillon possédant les meilleures propriétés optiques a été obtenu grâce à un dopage à 200 cat ppm de lanthane.

Des optimisations au niveau de la morphologie des poudres (plus fines et plus sphériques) et de la préparation des suspensions d'alumine α dopées au lanthane (lavage par centrifugation) ont permis d'obtenir l'un des meilleurs échantillons d'alumine transparente reporté dans la littérature. Il possède une transmission optique de 68% pour une épaisseur de 0,88 mm et une taille de grains de l'ordre de 300 nm. Ses propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'abrasion) sont supérieures à celles d'un monocristal de saphir.

MOTS-CLÉS : céramique, alumine, magnésium, lanthane, zirconium, mise en forme, dopage, frittage SPS, microstructure, propriétés optiques

LABORATOIRE DE RECHERCHE : Université de Lyon

MATEIS - UMR CNRS 5510 - INSA de Lyon

20 avenue A.Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France

DIRECTEUR DE THÈSE : Dr Mohamed R'MILI

PRÉSIDENT DU JURY : Pr Gilbert FANTOZZI

COMPOSITION DU JURY : Francis CAMBIER

Guillaume BERNARD-GRANGER

Bernard DURAND

Vincent GARNIER

Johan PETIT (Membre invité)

Olivier GUILLON

Lionel BONNEAU

Gilbert FANTOZZI

Mohamed R'MILI

