



Mise au point d'un composite à fibre oxyde et matrice d'aluminosilicate de baryum modifiée

Romain Billard

► **To cite this version:**

Romain Billard. Mise au point d'un composite à fibre oxyde et matrice d'aluminosilicate de baryum modifiée. Matériaux. Université de Bordeaux, 2015. Français. <NNT : 2015BORD0291>. <tel-01282717>

HAL Id: tel-01282717

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01282717>

Submitted on 4 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par **Romain BILLARD**

**Mise au point d'un composite à fibre oxyde et matrice
d'aluminosilicate de baryum modifiée**

Sous la direction de : M. LE PETITCORPS Yann
Codirecteur : M. ALLEMAND Alexandre

Soutenue le 15 / 12 / 2015

Devant la commission d'examens formée de :

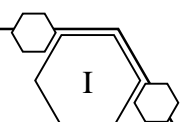
M. ESTOURNES Claude, directeur de recherche (CIRIMAT)..... Rapporteur
M. BELLEVILLE Philippe, directeur de recherche (CEA Le Ripault)..... Rapporteur
M. LE PETITCORPS Yann, professeur des universités (LCTS)Examineur
M. ALLEMAND Alexandre, ingénieur chercheur (LCTS).....Examineur
M. PIQUERO Thierry, ingénieur chercheur (CEA Le Ripault).....Examineur
M. TEYSSANDIER Francis, directeur de recherche (LCTS)Président

Résumé

L'intérêt de ces travaux est de proposer un nouveau composite $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (BAS) renforcé par des fibres d'alumine ayant des propriétés physiques similaires tout en étant plus réfractaire que les composites $\text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$. La forme cristalline hexagonale du BAS est la forme stable à haute température. Cependant, elle est métastable en dessous de 1590°C et il est donc nécessaire de la stabiliser pour éviter les transformations cristallines. La stabilisation de la forme hexagonale par substitution atomique, notamment par du rubidium à hauteur de 5 % atomique a été la solution retenue. Concernant le composite à matrice BAS, le choix de fibres d'alumine est motivée par la compatibilité physico-chimique BAS / alumine. Diverses voies d'élaboration de la matrice BAS et du composite BAS / alumine ont été explorées. La voie d'élaboration par « reactive spark plasma sintering » (R-SPS) apporte un gain important en termes de réduction du temps d'élaboration et de rendement. Ce gain de temps évite donc l'exposition du BAS aux hautes températures et le risque de transformation de la phase hexagonale en monoclinique. Cependant la mise en forme par SPS de matériaux oxydes, dont le BAS, est confrontée à l'existence de gradients thermiques importants au sein de l'échantillon. C'est pourquoi, la mise en œuvre d'un moule chauffant est développée comme une alternative au SPS. Ce système, en cours d'évaluation, devrait permettre l'utilisation de cycles thermiques équivalents à ceux du SPS, tout en limitant fortement les gradients thermiques.

Abstract

The main purpose of the present work is to propose a new $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (BAS) composite reinforced with alumina fibers exhibiting similar physical properties but a higher refractoriness than $\text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$ composites. The hexagonal crystal form of BAS is the stable one at high temperatures. However, it is metastable below 1590°C and it is therefore necessary to stabilize it in order to prevent crystalline transformations. The stabilization of the hexagonal form by atomic substitution, including rubidium at 5 atomic % has been chosen. Regarding the matrix BAS composite, the alumina fibers selection has been justified by their low physical and chemical reactivity with this material. Several elaboration methods of the BAS matrix and of the BAS / alumina composite have been investigated. The development by "reactive spark plasma sintering" (R-SPS) brings an important benefit in terms of reduced elaboration time and yield. This saving time thus limits the BAS exposure to high temperatures and the risk of transformation into monoclinic. Nevertheless, the SPS shaping of oxide materials, including the BAS, is confronted with the presence of important thermal gradient within the sample. This is why shaping in a heating mold is currently in progress, as an alternative to the SPS. This system should allow the use the same thermal cycles as for SPS, but with lower thermal gradient.



Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire des Composites Thermostructuraux qui est une Unité Mixte de Recherche entre le CNRS, le CEA, SAFRAN - Herakles et l'université de Bordeaux (LCTS UMR5801). Ces trois années de thèse ont été très enrichissantes d'un point de vue scientifique et humain. Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué à la réussite de ces travaux.

En premier lieu, je remercie Francis TEYSSANDIER, directeur du LCTS, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de m'avoir permis de réaliser ma thèse dans d'excellentes conditions.

Je remercie chaleureusement mes deux encadrants de thèse, Yann LE PETITCORPS, professeur des universités, et Alexandre ALLEMAND, ingénieur chercheur pour le CEA Le Ripault. Merci pour votre soutien, vos conseils et votre confiance qui ont assuré une bonne ambiance tout au long de ces trois années. Je remercie également Thierry PIQUERO, ingénieur chercheur au CEA Le Ripault pour son intérêt, son suivi et son implication dans ce travail.

J'exprime ensuite ma reconnaissance à Claude ESTOURNES, directeur de recherche au CIRIMAT, et à Philippe BELLEVILLE, directeur de recherche au CEA Le Ripault, qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse. Je les remercie également pour leur aide, leurs encouragements et leurs précieux conseils dans le domaine, respectivement, du SPS et du Sol-Gel.

Cette thèse a bénéficié de diverses collaborations au sein du LCTS et avec d'autres laboratoires de recherche pour des besoins de caractérisation ou d'élaboration. C'est avec un pincement au cœur que je remercie Patrick WEISBECKER, ingénieur de recherche au LCTS, qui nous a malheureusement quitté trop tôt. J'aurai aimé pouvoir le remercier de son vivant pour son aide, sa sympathie, son investissement et toutes les connaissances qu'il m'a transmises notamment en matière de caractérisation microstructurale et plus particulièrement pour la méthode de Rietveld. Merci également à Jean GALY, professeur émérite au LCTS, pour toutes les discussions cristallographiques très enrichissantes ainsi que les représentations spatiales de mon matériau. J'adresse ma reconnaissance à Eric LEBRAUD, assistant ingénieur à l'ICMCB, François SENOCQ, chercheur au CIRIMAT, Renaud BELIN et Romain VAUCHY, ingénieurs chercheurs au CEA Cadarache, qui ont essayé de caractériser mon matériau par DRX en température. Un immense merci est adressé à Jean Hugues LE GALOU, ingénieur chercheur

au CEA Le Ripault, pour avoir réalisé les mesures diélectriques dans des délais très serrés et pour l'attention toute particulière qu'il y a apporté. Je remercie aussi Marie-Anne DOURGES, Laurinne LAPUYADE et Christine PICARD, respectivement ingénieure de recherche, ingénieure d'étude et assistante ingénieure au LCTS pour les formations et conseils sur les machines de caractérisation ATG-DSC, dilatométriques, porosimétrie à l'eau et d'infra-rouge.

J'adresse un très grand merci aux équipes de SPS, notamment à Alain LARGETEAU et U-Chan CHUNG SEU, tous deux ingénieurs de recherche à l'ICMCB, mais aussi à Geoffroy CHEVALIER, personnel technique et scientifique du CIRIMAT. Leurs efforts pour me faciliter l'accès aux machines de SPS ont été très appréciables. Bien qu'arrivant un peu tard dans la thèse, je remercie Jean François LEON, directeur de la société Galtenco, pour m'avoir donné une perspective de mise en forme très prometteuse par moule chauffant pour mon matériau. Je remercie également Samuel COUILLAUD, ingénieur chercheur à Galtenco, pour avoir initié le montage de ce nouveau moyen d'élaboration.

Une thèse c'est l'occasion de faire de nouvelles rencontres et elles peuvent parfois s'avérer très surprenantes. J'ai ainsi pu rencontrer Marina BOYER, doctorante au CEMHTI, que je remercie pour sa bonne volonté hors du commun, son enthousiasme débordant et surtout pour les échantillons de BAS réalisés par fusion laser.

Une thèse c'est aussi avoir l'opportunité d'encadrer un(e) stagiaire. Je remercie donc Maëva ALBERT pour tout l'aspect sol-gel concernant le BAS mais aussi pour sa bonne humeur quotidienne. Je remercie également les autres stagiaires qui ont partagé momentanément mon bureau pour leur excellente convivialité : Amandine LORIAUX et Emilie PERRET

Bien évidemment je remercie l'ensemble du personnel du LCTS et plus particulièrement les doctorants qui ont partagé mon quotidien depuis 3 ans : Charlotte CHANSON, Alexandre MARCHAIS, Loïs DUQUESNE et Guillaume LADUYE. Sans oublier tous les autres doctorants / post-doctorants qui sont partis plus tôt ou qui sont venus par la suite.

Pour clôturer ces remerciements, j'ai une dernière pensée pour tous les membres de ma famille qui ont su me montrer leur soutien indéfectible.

Table des matières

Résumé	I
Abstract.....	I
Remerciements	III
Table des matières	VII
Liste des figures.....	X
Liste des tableaux	XIV
Introduction générale.....	1
I. Bibliographie	7
1. Composites oxyde / oxyde	9
2. Composites BAS	11
2.1 Composite BAS / SiC	11
2.2 Composite BAS / C.....	12
2.3 Composite BAS / Si ₃ N ₄	12
3. L'aluminosilicate de baryum BaAl ₂ Si ₂ O ₈ (BAS) et son polymorphisme... 14	
3.1 Le paracelsian	17
3.2 Le celsian (monoclinique)	17
3.3 L'hexacelsian	18
3.4 L'orthorhombique	19
3.5 Mécanisme de transformation hexacelsian-orthorhombique.....	19
3.6 Mécanisme de transformation hexacelsian-celsian.....	20
4. Méthodes de synthèse	24
4.1 Voie vitreuse	24
4.2 Procédé Sol-Gel	24
4.3 Frittage réactionnel à partir d'un mélange ternaire.....	29
4.4 Réaction en deux temps	32
4.5 Précurseurs métalliques	33

4.6	Zéolithe	34
4.7	Synthèse par SPS	34
4.8	Perspectives sur les méthodes de synthèse	39
5.	Positionnement du sujet	40
II.	Matériaux et méthodes.....	43
1.	Elaboration.....	45
1.1	Matière première.....	45
1.2	Préparation des mélanges.....	47
1.3	Préparation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ à partir de AlCl_3	47
1.4	Sonificateur.....	47
1.5	Zétamétrie	48
1.6	Four tubulaire.....	50
1.7	Sol-Gel.....	51
1.8	SPS.....	53
1.9	Moule chauffant.....	57
2.	Caractérisation microstructurale	61
2.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	61
2.2	Quantification par analyse d'image	61
2.3	Diffraction des Rayons X	61
3.	Caractérisation physique	65
3.1	Four à induction pour choc thermique.....	65
3.1	Pesée hydrostatique.....	67
3.2	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et Analyse Thermogravimétrique (TGA).....	67
3.3	Mesures radioélectriques	68
III.	Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS	71
1.	Elaboration conventionnelle en four tubulaire.....	73

1.1	Synthèse du BAS	73
1.2	Stabilisation et modification de la structure cristalline du BAS	78
1.3	Conclusion sur l'élaboration conventionnelle en four tubulaire du BAS	84
2.	Elaboration Sol-Gel	86
2.1	Comparaison des deux méthodes de synthèse du BAS par voie sol-gel .	86
2.2	Elimination des résidus de silicate et aluminate de baryum issus de la méthode hybride	89
2.3	Diminution de la quantité de mullite	90
2.4	Conclusion	92
3.	Elaboration par Spark Plasma Sintering	94
3.1	Transposition de la voie conventionnelle au SPS	94
3.2	Optimisation de la dispersion	104
3.3	Optimisation du cycle thermique	106
3.4	Stabilisation	111
3.5	Réalisation du composite	113
3.6	Eprouvette de flexion	117
3.7	Conclusion sur l'élaboration par Spark Plasma Sintering	119
IV.	Comportements physiques du BAS et du composite BAS / fibre _{Al2O3}	123
1.	Comportement thermique	125
1.1	Essai haute température	125
1.2	DRX en température	127
2.	Comportement diélectrique	129
	Conclusion générale	135
	Références bibliographiques	141
	Annexe	151

Liste des figures

Figure 1 : Tuiles HRSI sous la navette Atlantis au Kennedy Space Center (janvier 2015)	9
Figure 2 : Projection du liquidus dans le ternaire BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (% massique) [35]	15
Figure 3 : Diagramme binaire du système BaAl ₂ Si ₂ O ₈ / Al ₂ O ₃ [36]	16
Figure 4 : Diagramme binaire du système BaAl ₂ Si ₂ O ₈ / 3Al ₂ O ₃ , 2SiO ₂ [36]	16
Figure 5 : Projections selon [100], [001] et [010] de BaAl ₂ Si ₂ O ₈ monoclinique I2/c [47]	17
Figure 6 : a) Vue en perspective du réseau H- BaAl ₂ Si ₂ O ₈ et b) sa projection selon [001] [47]	18
Figure 7 : Passage de la forme hexagonale (gauche) à la forme monoclinique (droite) [55]	20
Figure 8 : Les différents produits issus de la méthode sol-gel [64]	25
Figure 9 : Développement de la structure d'un gel de silice [64]	27
Figure 10 : Protocole de synthèse du BAS par voie sol-gel selon Ye [13]	28
Figure 11 : Protocole de synthèse du BAS par voie sol-gel selon Tredway [66]	28
Figure 12 : Chemins de réactions à partir de poudres de BaCO ₃ , SiO ₂ et Al ₂ O ₃	31
Figure 13 : Schéma de principe de la double couche et de la DLVO [107]	49
Figure 14 : Profil thermique du four tubulaire utilisé pour une consigne de 1200 °C	51
Figure 15 : Protocole de synthèse du BAS par voie sol-gel hybride entre la méthode de Tredway (rouge) et la méthode de Puig (bleu)	52
Figure 16 : Poste de travail en boîte à gant	53
Figure 17 : Schéma de principe du SPS	54
Figure 18 : Installation de SPS à l'ICMCB (gauche) et au CIRIMAT (droite)	55
Figure 19 : Élément chauffant inférieur (à gauche) et supérieur (à droite)	58
Figure 20 : Profil de température envisagé	59
Figure 21 : Modélisation en coupe du moule chauffant	60
Figure 22 : Schéma présentant les différentes parties du four à induction	65
Figure 23 : Cycle thermique dans le four à induction	66
Figure 24 : Suscepteur en carbone du four à induction	66
Figure 25 : Montage pour pesée hydrostatique	67
Figure 26 : Tore APC7	68

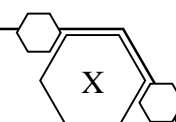


Figure 27 : Synoptique des différents procédés suivant le diagramme ternaire BaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	73
Figure 28 : Diffractogramme du silicate de baryum à l'issue du traitement thermique à 1150 °C entre le BaCO ₃ et SiO ₂	74
Figure 29 : Micrographie du BAS élaboré selon la méthode n°1	75
Figure 30 : Diffractogramme de l'aluminate de baryum à l'issue du traitement thermique à 1150 °C entre le BaCO ₃ et Al ₂ O ₃	76
Figure 31 : Micrographie du BAS élaboré selon la méthode n°2	76
Figure 32 : Micrographie du BAS élaboré selon la méthode n°3	77
Figure 33 : Comparaison des diffractogrammes de DRX selon la méthode d'élaboration	78
Figure 34 : Diffractogramme du BAS dopé à 1, 3, 5 et 10 % atomique de rubidium ..	80
Figure 35 : Diffractogramme du silicate de baryum dopé au plomb (1 et 5 % atomique) à l'issue du traitement thermique à 1150 °C entre BaCO ₃ , PbO et SiO ₂	81
Figure 36 : Diffractogramme du BAS dopé à 1 et 5 % atomique de plomb	82
Figure 37 : Diffractogramme du silicate de baryum dopé au germanium (1 et 5 % atomique) à l'issue du traitement thermique à 1150 °C entre BaCO ₃ , GeO ₂ et SiO ₂	83
Figure 38 : Diffractogramme du BAS dopé à 1 et 5 % atomique au germanium	83
Figure 39 : Evolution du paramètre c en fonction des éléments dopants	84
Figure 40 : Massifs et lit de poudre issus de la méthode hybride	86
Figure 41 : Diffractogramme selon la méthode de Ye	87
Figure 42 : Diffractogramme de la partie lit de poudre selon la méthode hybride	88
Figure 43 : Image MEB d'un massif synthétisé par la méthode hybride	88
Figure 44 : Diffractogramme de la partie massive selon la méthode hybride	89
Figure 45 : Diffractogramme comparatif entre des traitements thermiques à 1100 et 1400 °C	90
Figure 46 : Méthode Sol-Gel de synthèse du BAS avec mélange des trois précurseurs simultanément	90
Figure 47 : Gel obtenu après gélification des trois précurseurs mélangés simultanément	91
Figure 48 : Diffractogramme du mélange des trois précurseurs mélangés simultanément	91
Figure 49 : BAS obtenu par voie sol-gel après traitement à 1700 °C	92
Figure 50 : Cycle de SPS de référence	95

Figure 51 : Matériau fondu à 1200 °C à partir d'un mélange de BaCO ₃ , SiO ₂ et Al ₂ O ₃	96
Figure 52 : Cycle thermique de SPS à 1100 °C pour éviter la fusion du matériau	97
Figure 53 : Diffractogramme de BAS obtenu par SPS à partir de BaCO ₃ , SiO ₂ et Al ₂ O ₃ à 1100°C	97
Figure 54 : Micrographie de BAS obtenu par SPS à partir de BaCO ₃ , SiO ₂ et Al ₂ O ₃ à 1100 °C	98
Figure 55 : Analyse thermogravimétrique d'Al(OH) ₃	99
Figure 56 : Cycle thermique à 1100 °C pour l'utilisation de Al(OH) ₃ dans la synthèse du BAS	100
Figure 57 : Diffractogramme élaboration de BAS par SPS à partir de BaCO ₃ , Al(OH) ₃ et SiO ₂ à 1100°C	101
Figure 58 : Micrographie d'une élaboration de BAS par SPS à partir de BaCO ₃ , Al(OH) ₃ et SiO ₂ à 1100°C	101
Figure 59 : Cycle thermique de référence pour la synthèse du BAS par SPS avec l'utilisation d'hydroxyde d'aluminium	102
Figure 60 : Micrographie d'une élaboration de BAS par SPS à partir de BaCO ₃ , Al(OH) ₃ et SiO ₂ à 1200 °C	103
Figure 61 : Diffractogramme d'une élaboration de BAS par SPS à partir de BaCO ₃ , Al(OH) ₃ et SiO ₂ à 1200 °C	103
Figure 62 : Courbes de potentiel zêta des précurseurs seuls (gauche) et du mélange (droite) en fonction des valeurs de pH	104
Figure 63 : Micrographies de pastilles de BAS à partir d'un mélange dispersé à des valeurs de pH de 7 (gauche) et de 11 (droite) réalisé par SPS à 1200 °C	105
Figure 64 : Micrographie d'une pastille de BAS à partir d'un précurseur fraîchement préparé d'Al(OH) ₃ réalisé par SPS à 1200 °C	106
Figure 65 : Cycle thermique de fusion du BAS par SPS	107
Figure 66 : Cycles thermiques pour SPS. a) Cycle de référence, b) Cycle à plus haute température, c) Cycle interrompu au premier palier et d) Cycle court	108
Figure 67 : Micrographies correspondantes aux différents cycles SPS (a, b c et d)	109
Figure 68 : Flux de chaleur sur BAS dopé à 5% de Rb (en haut en rouge) et non dopé (en bas en bleu)	112
Figure 69 : Courbe dilatométrique sur du BAS pur et dopé au rubidium	113

Figure 70 : Cycles thermiques de densification du composite par SPS à 1100 et 1200 °C	114
Figure 71 : Composite BAS / Al ₂ O ₃ densifié par SPS à 1100 °C à partir de BAS élaboré par la voie conventionnelle	114
Figure 72 : Composite BAS / Al ₂ O ₃ densifié par SPS à 1200 °C à partir de BAS élaboré par la voie conventionnelle	115
Figure 73 : Cycle de traitement thermique pour la réalisation du composite BAS / Al ₂ O ₃ en une seule étape par SPS	116
Figure 74 : Composite BAS / Al ₂ O ₃ avec 5 (a), 10 (b) et 20 % volumique (c) de fibres et l'interface fibre / matrice (d)	116
Figure 75 : Moule graphite avant et après SPS	118
Figure 76 : Barrette élaborée par SPS	118
Figure 77 : Résultat après expérimentation en diamètre 60 mm (piston à gauche et matière éjectée à droite)	119
Figure 78 : Cycle thermique optimal pour la synthèse du BAS par SPS avec l'utilisation d'Al(OH) ₃	121
Figure 79 : Caractérisation avant (gauche) et après (droite) une montée rapide en température (2200 °C.min ⁻¹) jusqu'à 1700 °C sur composite BAS / Al ₂ O ₃	126
Figure 80 : Micrographies de BAS dopé à 5 % atomique en Rb avant (gauche) et après (droite) choc thermique à 1700 °C	127
Figure 81 : Diffractogramme en température d'un BAS pur (gauche) et d'un BAS dopé au rubidium (droite)	128
Figure 82 : Evolution du paramètre c en fonction de la température	128
Figure 83 : Evolution de la permittivité relative dans le domaine 0,5 - 16 GHz.....	131
Figure 84 : Histogramme comparatif entre les valeurs diélectriques expérimentales et calculées selon le modèle de Bruggeman.....	132
Figure 85 : analyseur de réseau vectoriel PNAL_5230 (10 MHz-20 GHz).....	154
Figure 86 : schéma en coupe d'une ligne coaxiale.....	154
Figure 87 : Schéma électrique équivalent d'un tronçon de câble.....	155
Figure 88 : Schéma de la présentation des champs en mode TEM dans une ligne coaxiale	155
Figure 89 : propagation de l'onde dans un guide	157

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physiques du BAS [29] [30] [31] [32]	14
Tableau 2 : Classement des éléments dopants en fonction de la température de transformation complète de la phase hexagonale en monoclinique après 4h de traitement thermique.....	21
Tableau 3 : Spécificités requises, comparées aux caractéristiques du composite silice/silice.....	40
Tableau 4 : Matières premières	46
Tableau 5 : Propriétés du graphite 2333 [110]	56
Tableau 6 : Schémas de moules et pistons pour SPS	56
Tableau 7 : Références pour l'indexation par DRX.....	62
Tableau 8 : Analyse quantitative par DRX des phases cristallisées, en % massique, d'échantillons frittés par SPS à partir des poudres de BaCO ₃ , SiO ₂ et Al(OH) ₃	110
Tableau 9 : Taux massique des différentes phases dans les échantillons a, b, c et d en tenant compte de l'alumine amorphe	110
Tableau 10 : Récapitulatif des compositions pour les essais diélectriques	129
Tableau 11 : Tableau comparatif des mesures diélectriques calculées et mesurées à 5 GHz	131

A decorative line consisting of a diagonal segment on the left and a horizontal segment extending across the page.

Introduction générale

Les domaines de l'aéronautique et du spatial sont très demandeurs de matériaux toujours plus performants. L'évolution des technologies et des procédés permet l'élaboration de ces nouveaux matériaux. Cette augmentation de performance peut être une amélioration des propriétés du matériau à une température donnée ou bien le maintien de ses propriétés à une température supérieure. Ainsi les systèmes polymères ont été remplacés par des métaux et ceux-ci tendent aujourd'hui à être remplacés par des composites thermostrostructuraux. L'étude des composites thermostrostructuraux est au cœur des travaux du LCTS. Ces composites sont essentiellement représentés par les Composites à Matrice Céramique (CMC). Les CMC les plus répandus contiennent du carbone, du carbure de silicium (SiC) et / ou du nitrure de bore (BN). Cependant leurs propriétés sont limitées par leur température maximale d'utilisation en atmosphère oxydante. L'oxydation du carbone débute dès 400 °C et celle du BN vers 1000 °C [1]. Parmi les composites oxyde / oxyde, les composites silice / silice ont été utilisés pour protéger les navettes spatiales pour des températures atteignant les 1200 °C. Ils se caractérisent également par une faible permittivité relative ($\epsilon_{rSiO_2} = 4$). L'utilisation de composites oxyde / oxyde pour des applications à très haute température (> 1400 °C) a été sérieusement envisagée depuis une vingtaine d'années, notamment avec le lancement du programme NOXICC (Novel OXIde Ceramic Composite) [2]. Les composites de ce programme étaient notamment constitués de matrices d'alumine renforcées par des fibres monocristallines d'alumine afin d'améliorer les propriétés mécaniques et la réfractarité [1] au détriment de la permittivité ($\epsilon_{rAl_2O_3} = 10$).

Parmi les matériaux oxyde, l'aluminosilicate de baryum ($BaAl_2Si_2O_8$) est particulièrement intéressant pour ses propriétés physico-chimiques. Pour des applications dans le domaine de l'électronique, sa température d'utilisation varie de la température ambiante jusqu'à quelques centaines de degrés. Dans ces conditions, il est nécessaire de travailler avec la forme monoclinique qui est stable entre la température ambiante et 1590 °C. L'autre forme cristalline stable à température ambiante est la forme orthorhombique mais elle se transforme en hexagonale métastable au-delà de 300 °C. La forme hexagonale est métastable entre 300 et 1590 °C et stable entre 1590 °C et 1750 °C. Cependant, quelle que soit la méthode de synthèse employée, la forme hexagonale se forme toujours en priorité. Ginzberg fut le premier à annoncer la synthèse artificielle d'hexacelsian en 1915 [3]. Depuis, de nombreux travaux ont cherché à déstabiliser la forme hexagonale au profit de la forme monoclinique pour des applications à basse température. Dans les travaux présentés dans ce manuscrit, l'objectif est d'élaborer un matériau pour des applications à des températures pouvant atteindre 1700 °C. Il

est donc impératif de travailler avec la forme hexagonale et de la stabiliser à basse température pour éviter sa transformation en monoclinique ou en orthorhombique.

Afin de stabiliser la forme hexagonale, il est choisi de substituer des éléments. L'effet de la substitution de Ba par Rb ou Pb ainsi que Si par Ge sera étudié. Le taux de substitution sera inférieur ou égal à 10 % atomique. Il est envisagé de bloquer les mécanismes de transformation de la forme hexagonale vers une autre forme cristalline grâce à ces substitutions. Dans le cas de la substitution de Ba, la stratégie est d'espacer au maximum les doubles feuillets pour empêcher le réarrangement des tétraèdres oxygénés autour des sites de Ba. Dans le cas de la substitution de Si, la stratégie est de générer suffisamment d'encombrement stérique afin d'empêcher la rotation des tétraèdres oxygénés au sein des doubles feuillets. Ces éléments de substitution sont ajoutés lors des étapes clés des différentes voies d'élaboration.

Différentes voies d'élaboration du BAS et du composite BAS / fibre Al_2O_3 ont été investiguées. Les voies connues de synthèse en four ou par sol-gel seront d'abord abordées pour servir de base de travail et ainsi déterminer les limites de ces méthodes d'élaboration. La technique de synthèse par SPS, en plein essor, permettra de mettre en avant de nouvelles possibilités de synthèse. Les avantages et inconvénients de toutes ces méthodes seront aussi évalués. Le $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (BAS) sous sa forme hexagonale renforcé par des fibres d'alumine a été retenu comme candidat pour le remplacement des composites $\text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$.

Ce mémoire de thèse s'articule autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre fait l'état de l'art sur les composites oxyde / oxyde et sur les composites contenant du BAS. Il servira également à décrire le BAS et son polymorphisme. Enfin, les différentes méthodes d'élaboration du BAS seront analysées.
- Le deuxième chapitre expose les différents matériaux et méthodes employés pour l'élaboration du BAS. Les méthodes de caractérisation microstructurale et physique seront également décrites.
- Le troisième chapitre traite des résultats de chacune des 3 méthodes d'élaboration retenues : la synthèse par voie conventionnelle en four tubulaire, la voie sol-gel et la voie SPS.
- La quatrième partie aborde les comportements physiques du matériau sous forme monolithique et composite. L'évolution du réseau cristallin en fonction

de la température ainsi que la mesure de permittivité en fonction de la fréquence seront détaillées.

I.Bibliographie

1. Composites oxyde / oxyde

Il existe une gamme très variée de composites oxyde / oxyde. Ici, ne seront présentées que deux des plus grandes familles que l'on trouve dans le domaine de l'aéronautique et spatial : les composites $\text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$ et les composites $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$.

Sur les parties les moins exposées mécaniquement et thermiquement des engins spatiaux, l'isolation est faite de composites $\text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$ essentiellement. Des tuiles de ce composite ont recouvert plus de 70 % de la surface des navettes Columbia et Challenger [4]. Une illustration des tuiles de type HRSI (High-temperature Reusable Surface Insulation tile) sur la navette Atlantis est présentée en Figure 1. La température maximale à laquelle sont soumises les navettes spatiales (hors bord d'attaque) est de l'ordre de 1260 °C [4]. La structure en aluminium à l'intérieur de la navette n'atteint pas la limite de conception de 177 °C [4] grâce à la très faible diffusivité thermique de ce composite. Les dimensions des fibres sont de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre pour 6 mm de long. Un prétraitement thermique permet de les nettoyer de l'ensimage et de toutes impuretés. Elles sont ensuite mélangées à de la silice pulvérulente par voie liquide. Puis, le composite est mis sous forme de blocs. Les blocs séchés sont alors frittés et découpés en petits cubes qui pourront ainsi être usinés aux cotes adéquates. Ce genre de composite était historiquement fabriqué par la société Lockheed [4].

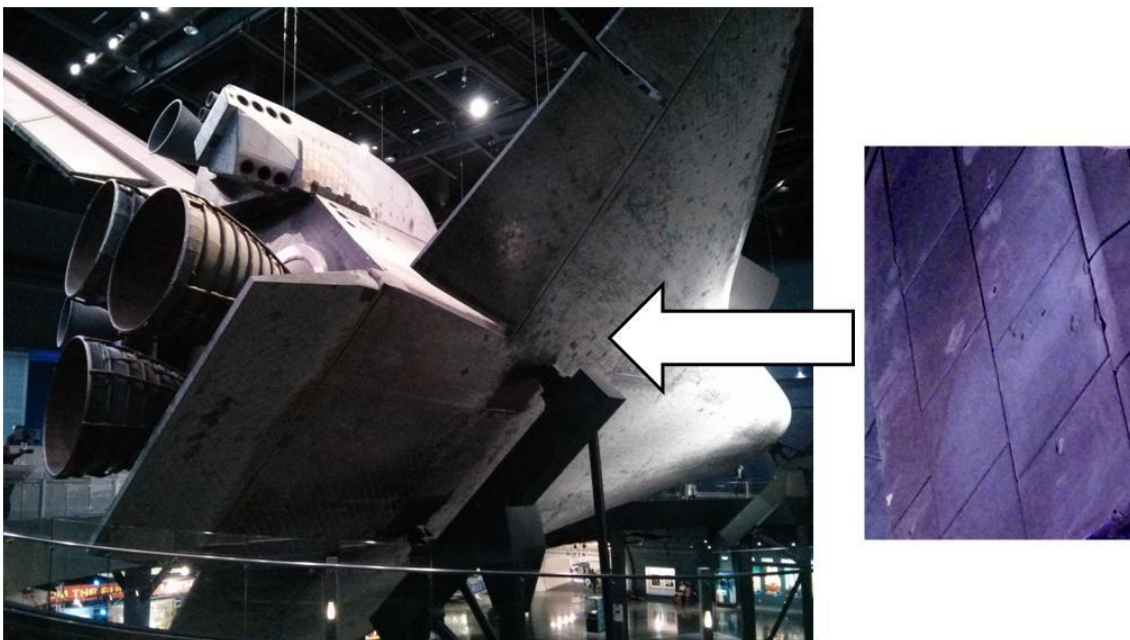


Figure 1 : Tuiles HRSI sous la navette Atlantis au Kennedy Space Center (janvier 2015)

Pour des parties plus techniques telles que les radômes ou les antennes, les composites $\text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$ sont intéressants pour leurs excellentes propriétés diélectriques. La permittivité

relative de ce type de composite est comprise entre 1 et 4 pour une tangente de perte diélectrique entre 0,0001 et 0,0005 [5] [6]. Des radômes avec ce type de composites ont été employés pour des missiles de Lockheed Missile et aussi sur les radômes de navettes spatiales telles que celles du programme Apollo [4]. Il est possible de faire varier la permittivité relative du matériau en variant le taux de porosité. De manière générale, plus la porosité sera importante et plus la permittivité relative sera faible. Des formes extrêmement poreuses (70 à 95 % de porosité) sont privilégiées pour servir d'écran thermique et permettre une meilleure dissipation de la chaleur par rayonnement.

Les composites $\text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$ ont une grande diversité microstructurale. Ils peuvent être denses comme très poreux, les renforts fibreux peuvent être plus ou moins organisés (fibres courtes ou longues, tissage, etc.). Les propriétés mécaniques sont alors très variables. Pour les composites les plus poreux et les moins organisés, la résistance en flexion est de l'ordre de 1 MPa [5] et elle peut atteindre les 50 MPa [7] pour un tissage complexe (2,5D et 3D) densifié. Afin de conserver ses propriétés mécaniques, thermiques et diélectriques, la température d'utilisation de ce composite est de l'ordre de 1400 °C [4] [5].

De la même manière que le composite $\text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$, le composite $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ peut remplir le rôle d'isolant thermique. Il a d'ailleurs une bien meilleure résistance en température face à l'air. Cependant, ses propriétés diélectriques sont moins bonnes. Leur permittivité relative est de l'ordre de 10. Néanmoins, il est possible de diminuer la permittivité relative de ce type de composite en augmentant le taux de porosité ou en ajoutant des charges céramiques adaptées (du nitrure de bore par exemple) [8]. La permittivité peut alors être au moins abaissée jusqu'à 3. Ce matériau diélectrique réfractaire peut être utilisé comme garniture dans des guides d'ondes. Il est fabriqué selon un procédé d'imprégnation liquide ou d'infiltration en phase vapeur [9]. Le projet Hermès de navette spatiale européenne, dans les années 90, aurait dû utiliser ce composite.

Les fibres d'alumine peuvent servir à renforcer de nombreux autres types de systèmes, essentiellement métaux et céramiques [10]. Leur composition n'est pas toujours pure et des ajouts d'oxyde de bore, silice et zircon sont fréquents. L'un des plus importants fournisseurs de fibres d'alumine est la société 3M avec sa gamme Nextel. Les fibres d'alumine pure ont la référence Nextel 610 (N610). Les fibres d'alumine sont amorphes et elles cristallisent dès 1350 °C [11].

2. Composites BAS

Lorsque le BAS est utilisé comme matrice, il est employé sous forme monoclinique pour éviter les changements de phase. La transformation de la phase hexagonale en orthorhombique à basse température ($< 300\text{ °C}$) ou en monoclinique à plus haute température ($< 1590\text{ °C}$) est un facteur rédhibitoire [12]. En effet, il est prévu d'utiliser le matériau à plus de 1600 °C et un changement de phase pourrait engendrer la ruine du matériau.

2.1 Composite BAS / SiC

Du BAS, réalisé par méthode sol-gel, peut être renforcé par des plaquettes de SiC pour améliorer les propriétés mécaniques [13]. Le mélange du BAS et des plaquettes de SiC s'effectue dans une barbotine. La barbotine est ensuite séchée puis frittée à 1370 °C pendant 30 min sous 10 MPa en atmosphère de N_2 à l'aide d'une presse à chaud. Il a été montré que l'optimum est de 30 % en volume de plaquettes de SiC dans une matrice de BAS monoclinique. Il permet d'atteindre une résistance en flexion de 180 MPa et une ténacité de $3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [13]. Ce renfort permet de doubler la ténacité du BAS utilisé seul.

Des variantes de la matrice avec remplacement partiel du baryum par du strontium peuvent exister, ce type de matrice est appelé BSAS. Dans ses travaux, Bansal [14] a réalisé du BSAS à partir d'une réaction en phase solide. Des fibres de SiC sont imprégnées dans une barbotine de BSAS puis enroulées. La bobine est découpée sous forme de plaque et le tout est assemblé pour faire un bloc. Le bloc est alors pressé à chaud à 1300 °C pendant 3 h sous 30 MPa. Ces résultats ont montré que du BSAS renforcé par des fibres de SiC (40 % en volume) permet d'atteindre un module d'élasticité entre 160 et 170 GPa et une résistance en traction comprise entre 400 et 470 MPa [14].

Le SiC et le BAS monoclinique ont des coefficients de dilatation compatibles, respectivement compris entre 3 [15] et 5 [16] et $2,2\cdot 10^{-6}\cdot\text{C}^{-1}$ (Tableau 1). En revanche, il sera moins compatible avec le BAS sous la forme hexagonale dont le coefficient de dilatation thermique est de $8\cdot 10^{-6}\cdot\text{C}^{-1}$ (Tableau 1). De plus, le SiC s'oxyde sous air pour former de la silice [17]. A haute température, cette couche passivante de SiO_2 se transforme en $\text{Si}(\text{OH})$ sous forme gazeuse. Le renfort risque donc de se dégrader très rapidement s'il entre en contact avec l'air dans les conditions d'utilisation.

2.2 Composite BAS / C

Un brevet indique que des fibres coupées de carbone peuvent servir de renfort à ce type de matrice [18]. Le composite présente de meilleures performances mécaniques, au choc thermique et à l'ablation que le BAS.

Il a été constaté, notamment au cours de ces travaux de thèse, que le carbone diffusait dans le BAS. Les propriétés physiques, et plus particulièrement les propriétés diélectriques, risquent d'être affectées par cette diffusion. Le carbone s'oxyde et se dégrade très facilement sous air. Il est peu souhaitable de travailler avec ce renfort pour une application à haute température sous air.

2.3 Composite BAS / Si₃N₄

Bandyopadhyay s'est intéressé aux réactions dans un composite BAS / Si₃N₄ [19]. Les proportions des précurseurs sont de 60 % en volume de BaCO₃, Al₂O₃ et SiO₂ pour 40 % en volume de Si₃N₄. Il a constaté que la phase hexagonale était plus difficile à déstabiliser que dans du BAS pur. Quander [20] et Ye [21] ont aussi synthétisé, respectivement en four et en SPS, un composite BAS/Si₃N₄ avec seulement 30 % en masse de BAS. Le Si₃N₄ est alors sous forme de grains aciculaires, entourés de BAS hexagonal. L'environnement de Si₃N₄ permet de réduire la déformation induite par la transformation de la phase hexagonale en orthorhombique vers 300 °C. La résistance en flexion est comprise entre de 600 et 1000 MPa, son module d'élasticité est compris entre 220 et 230 GPa et enfin la ténacité de ce composite varie entre 5 et 9 MPa.m^{1/2}.

Plus la quantité de BAS est faible, plus le composite semble satisfaire les auteurs. Le BAS semble aussi se stabiliser en hexagonal à mesure que le taux de Si₃N₄ augmente. La transformation hexagonale / orthorhombique est annoncée comme moins marquée mais il semble plus probable que ce soit lié à la diminution de la proportion de BAS plutôt qu'à une action physicochimique du Si₃N₄ sur le BAS. Les coefficients de dilatation du Si₃N₄ et du BAS monoclinique sont parfaitement compatibles. Cependant la différence entre les coefficients de dilatation du Si₃N₄ ($3.5 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ [16]) et du BAS hexagonal pourrait être défavorable lors d'une montée en température. Tout comme le SiC, Si₃N₄ s'oxyde sous air pour former de la silice [22].

Parmi les composites à base de BAS abordés dans la littérature, aucun renfort de type nitrure, carbure ou carbone n'a un coefficient de dilatation compatible avec la forme hexagonale. De plus, tous les renforts (SiC, C et Si₃N₄) présentent une oxydation sous air. Il est

I. Bibliographie

donc nécessaire de trouver un renfort dont le comportement dilatométrique soit compatible avec le BAS hexagonal et qui ne soit pas sujet à l'oxydation. C'est pourquoi les travaux se sont orientés vers des renforts de type oxyde. Le composite s'inscrit alors dans un système tout oxyde.

3. L'aluminosilicate de baryum $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (BAS) et son polymorphisme

Habituellement, le BAS est utilisé pour des applications en électronique (composant, radôme) à basse température. Il est choisi essentiellement en raison de ses propriétés diélectriques (Tableau 1). L'utilisation à basse température impose la forme monoclinique qui est la seule forme cristalline stable du BAS sur une large gamme de températures (température ambiante à 1590 °C). C'est pourquoi elle est largement préférée dans la littérature. Cependant, il apparaît que la forme cristalline hexagonale se forme toujours en premier quelle que soit la température ou le mode de synthèse [23] [13] [24] [25] [26] [27]. La formation de la phase métastable préférentiellement à la phase stable peut être expliquée par la règle d'Ostwald [28]. Cette règle stipule qu'un système chimique ne tend pas directement vers l'état le plus stable mais plutôt vers l'état métastable qui lui est le plus voisin. Bien qu'il existe de nombreux exemples satisfaisant cette règle, il y a aussi de nombreuses exceptions. A l'heure actuelle, personne n'est capable de proposer et de prouver un mécanisme qui expliquerait la formation prioritaire de la forme hexagonale en dehors de son domaine de stabilité.

Tableau 1 : Propriétés physiques du BAS [29] [30] [31] [32]

Module d'élasticité E (GPa)	Ténacité K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	Conductivité thermique λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Coefficient de dilatation α (10 ⁻⁶ .C ⁻¹)	Permittivité relative ϵ_r	Tangente de perte tan δ
138	1,56	3	Monoclinique : 2,29 Hexagonal : 8	7	2.10 ⁻⁴

D'après la littérature [33], le $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ est un composé défini à fusion congruente à 1750 ± 10 °C. Sa température de transition vitreuse est de 910 °C [31]. Selon la projection de liquidus du ternaire en Figure 2, l'aluminosilicate de baryum $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ est le seul composé ternaire dans le système BaO-Al₂O₃-SiO₂ [34]. Par abus de langage il est toujours appelé « BAS », il sera toujours dénommé « BAS » dans la suite de ce mémoire.

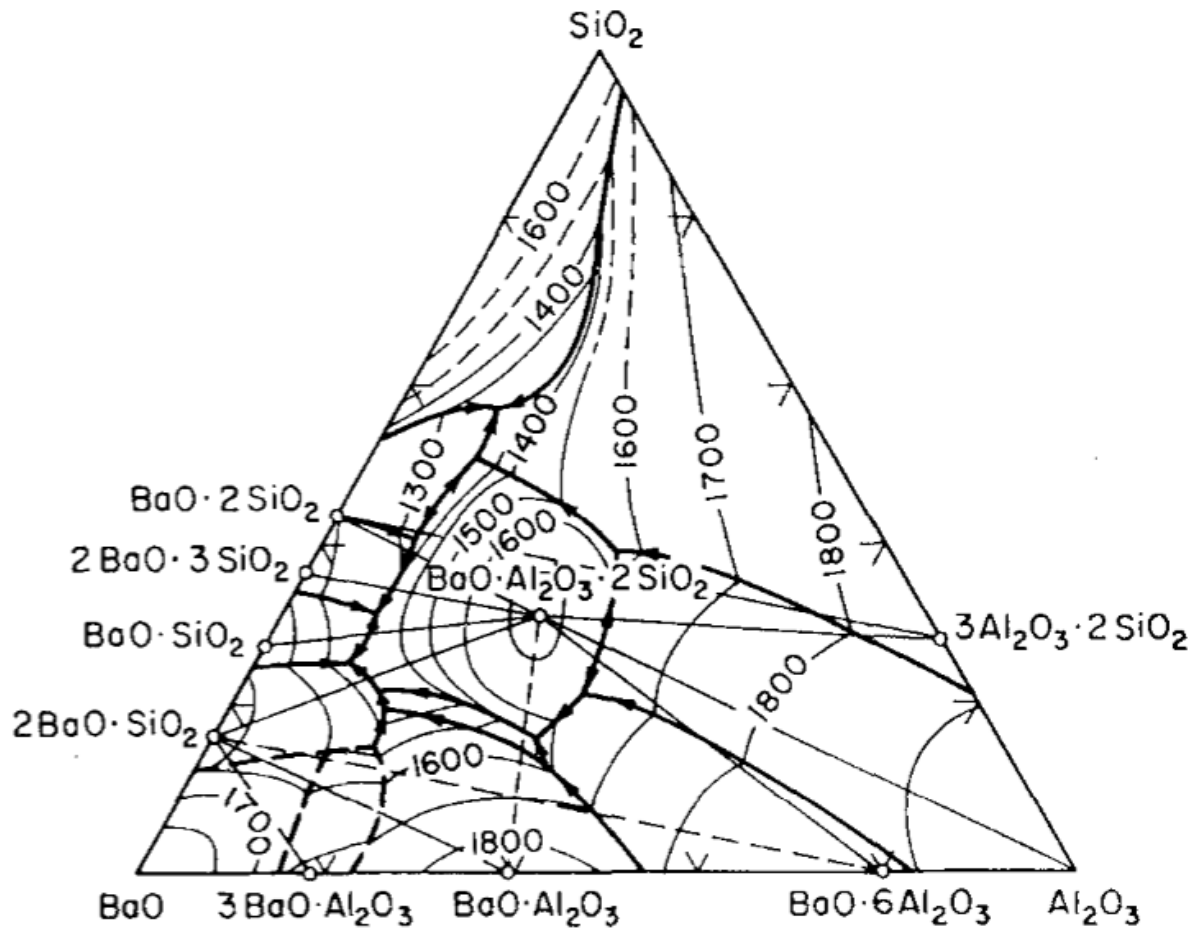


Figure 2 : Projection du liquidus dans le ternaire BaO-Al₂O₃-SiO₂ (% massique) [35]

D'après les diagrammes binaires en Figure 3 et en Figure 4, le BAS est en équilibre chimique avec l'alumine (Al₂O₃) et la mullite (3Al₂O₃, 2SiO₂). Cependant, la présence d'eutectiques impose la formation d'une phase liquide dès 1720 °C entre le BAS et l'alumine et seulement 1554 °C entre le BAS et la mullite. Ces deux températures limitent donc l'utilisation de composite BAS renforcé avec de l'alumine à 1720 °C et à 1554 °C pour un composite BAS renforcé avec de la mullite.

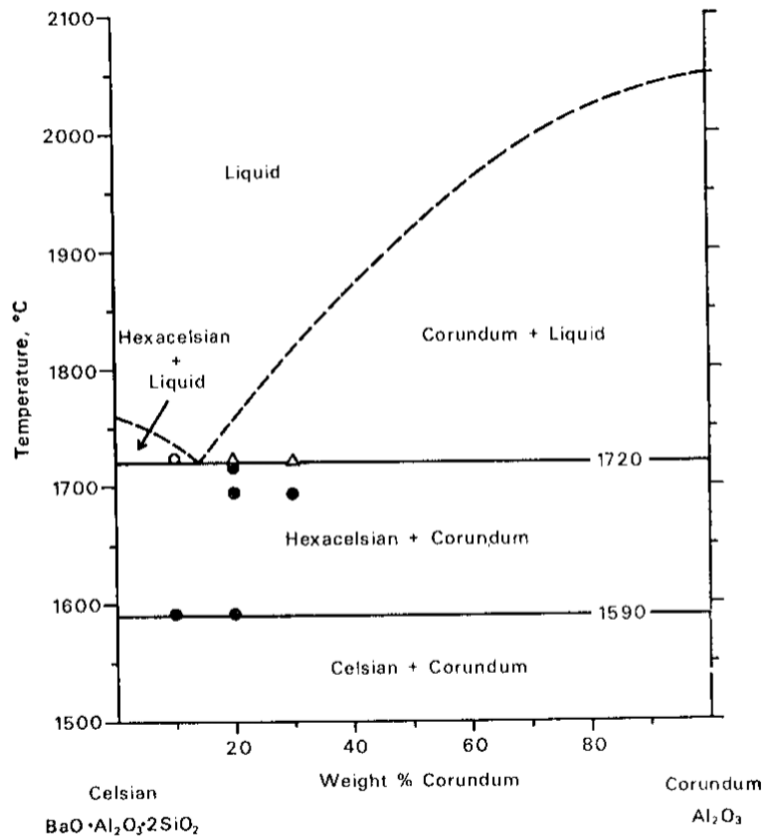


Figure 3 : Diagramme binaire du système $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 / \text{Al}_2\text{O}_3$ [36]

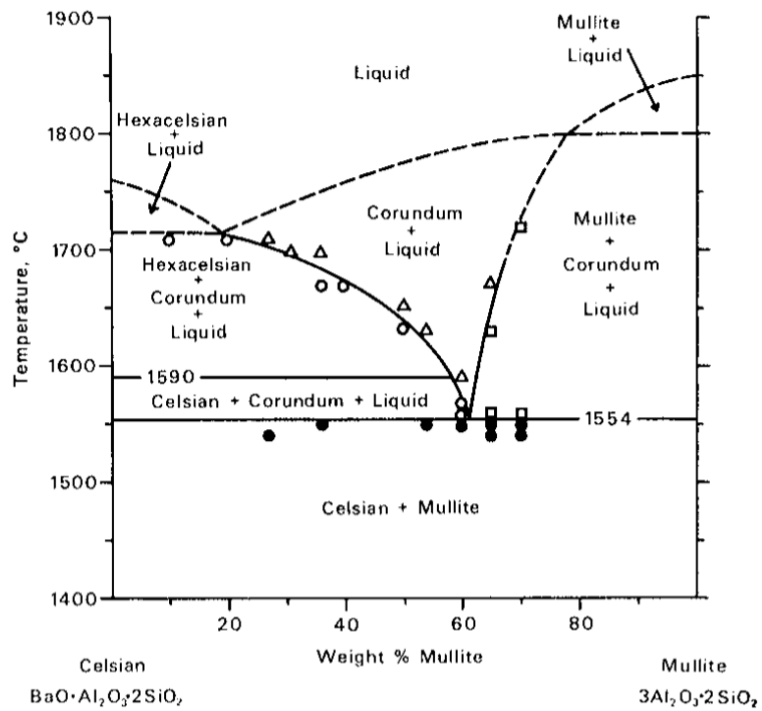


Figure 4 : Diagramme binaire du système $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 / 3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ [36]

Le BAS et ses variétés allotropiques ont été longuement étudiés par les minéralogistes [37] [38] [12] [39] [40] [36] [41] [35]. Quatre formes cristallines ont pu être définies : paracelsian, celsian, hexacelsian et orthorhombique.

3.1 *Le paracelsian*

La forme paracelsian est toujours métastable et il est rarement observé dans la nature [12] mais peut être synthétisé par voie hydrothermale. En absence de vapeur d'eau, le paracelsian a naturellement tendance à se transformer en hexacelsian ou celsian entre 500 et 1000°C [12].

3.2 *Le celsian (monoclinique)*

La structure cristallographique du BAS la plus étudiée dans la littérature est sa forme monoclinique [31] [12] [42] [43] [44]. En effet, cette forme est stable jusqu'à 1590 °C et bénéficie d'un faible coefficient de dilatation thermique ($2.29 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [45]. Ce faible coefficient de dilatation thermique le rend d'ailleurs compatible avec les matériaux tels que le SiC ou le Si₃N₄ [21]. La structure cristalline de BaAl₂Si₂O₈ monoclinique (M) a été déterminée par Newnham et Megaw [46]. Le groupe d'espace du BAS monoclinique est I2/c, les paramètres $a = 8,267 \text{ \AA}$, $b = 13,045 \text{ \AA}$, $c = 14,408 \text{ \AA}$ et $\beta = 115,14^\circ$, le volume $V = 1467 \text{ \AA}^3$ et la densité $d = 3,25$ induisant 8 unités formulaires par maille. Les atomes d'aluminium et de silicium, forment des tétraèdres AlO₄ et SiO₄ qui, associés par leurs sommets, forment un réseau tridimensionnel. La Figure 5 rassemble les vues en perspective selon les 3 axes cristallographiques.

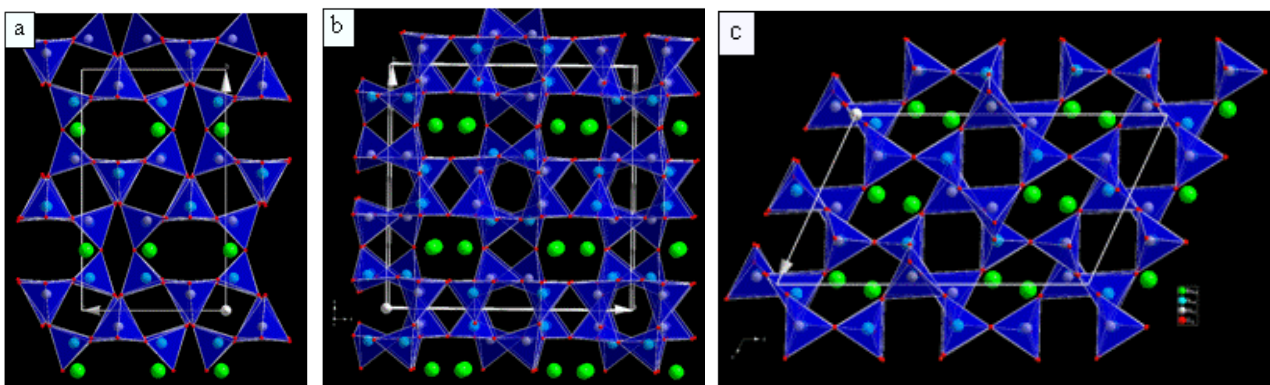


Figure 5 : Projections selon [100], [001] et [010] de BaAl₂Si₂O₈ monoclinique I2/c [47]

Ce réseau, comme le montre la Figure 5, ménage des sortes de tunnels oxygénés qui s'entrecroisent selon les 3 axes cristallographiques et dans lesquels sont insérés les atomes de

baryum. Il faut noter que les atomes de silicium et d'aluminium sont ordonnés. Les liaisons moyennes sont Al-O = 1,637 Å et Si-O = 1,715 Å.

3.3 L'hexacelsian

L'hexacelsian (structure hexagonale du celsian) se forme préférentiellement dans des conditions normales (i.e. sans ajouts). Il est stable entre 1590 et 1750 °C (son point de fusion) et devient métastable entre 300 et 1590 °C. Cette forme a un coefficient de dilatation bien plus important ($8.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) que le celsian, ce qui la rend compatible avec des renforts d'alumine par exemple. La transformation hexacelsian-celsian est lente car elle fait intervenir des changements cristallographiques importants [23]. De nombreuses liaisons doivent être rompues puis recombinaées. La variété hexagonale, retenue pour cette étude, cristallise avec le groupe d'espace $P6_3/mcm$. Les paramètres, $a = 5,292 \text{ Å}$, $c = 15,557 \text{ Å}$, $\gamma = 120^\circ$, conduisent à un volume $V = 377,3 \text{ Å}^3$ qui implique 2 unités formulaires par maille. Cette variété, appelée hexacelsian, est la variété haute température. Sa structure cristalline est très différente de la variété monoclinique comme le montre la Figure 6. Il n'y a plus d'ordre entre Si et Al, à cause de sa formation à température élevée. Le réseau cristallin est constitué de tétraèdres (Si,Al)O₄ associés par leurs sommets avec une liaison moyenne (Si,Al)-O = 1,651 Å.

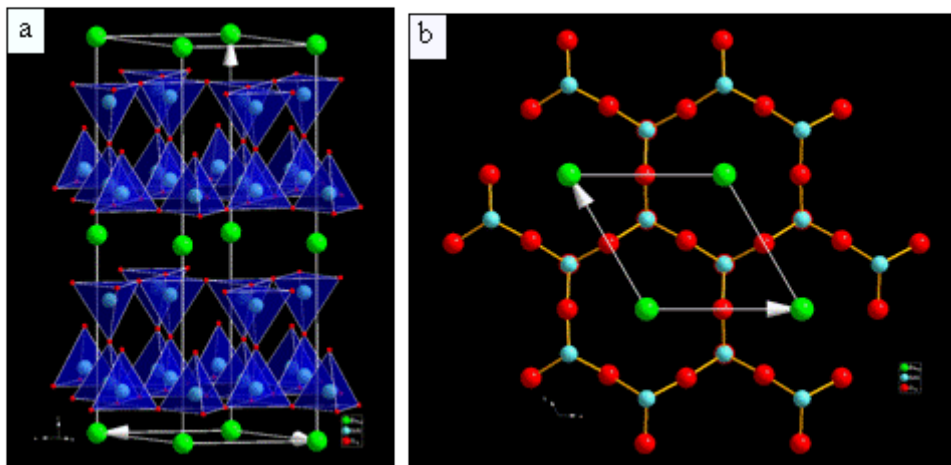


Figure 6 : a) Vue en perspective du réseau H- BaAl₂Si₂O₈ et b) sa projection selon [001] [47]

Le réseau de tétraèdres (Si,Al)O₄ associés par les sommets forme, parallèlement au plan (001), un assemblage hexagonal (Figure 6 b)). Le symétrique de ce réseau, via le miroir dans lequel se trouve l'apex oxygéné des tétraèdres, construit par cette mise en commun un double feuillet {Al₂Si₂O₈}_n. Ces feuillets, perpendiculaires à [001], sont associés entre eux par les atomes de baryum qui se disposent selon des plans parallèles à (001) (Figure 6 a)). Il est

également à noter qu'ils se situent sur l'axe du réseau hexagonal formé par les liaisons (Si,Al)-O du plan de base des doubles feuillets $\{Al_2Si_2O_8\}_n$.

3.4 *L'orthorhombique*

A partir de 300 °C, l'hexacelsian doit passer, de manière réversible, sous la forme orthorhombique [48]. Le groupe d'espace de l'orthorhombique est Immm qui est très similaire au groupe d'espace $P6_3/mcm$ de l'hexacelsian. Ces deux groupes d'espace font partie du sous groupe $P6/mmm$. Le passage d'une forme à l'autre n'est qu'une légère déformation du réseau. Ainsi, les diffractogrammes en diffraction des rayons X (DRX) de l'hexacelsian et de l'orthorhombique sont très similaires. Il n'est pas possible de faire de différence entre ces deux phases via cette méthode. Cependant la transformation hexacelsian / orthorhombique se fait avec une variation linéique de l'ordre de 0,2 % [49] qu'il est possible de mettre en évidence à l'aide de mesures dilatométriques. Le changement de volume serait alors de l'ordre de 0,6 % et pourrait être assez important pour introduire des contraintes résiduelles susceptibles de détériorer, voire endommager le produit final.

3.5 *Mécanisme de transformation hexacelsian-orthorhombique*

Une transition de phase réversible entre le BAS hexagonal et le BAS orthorhombique doit se produire vers 300 °C. Les travaux de Müller [50] et Kremenović [51] ont montré qu'une variation du rapport Si / Al pouvait influencer la température de transition. Lorsque le rapport s'éloigne de 1, la température de transition diminue. Müller ajoute aussi que les conditions de refroidissement peuvent empêcher, au moins partiellement, cette transformation hexagonal/orthorhombique. Selon lui, le BAS hexagonal est formé par le groupe d'espace $P6/mmm$. De $P6/mmm$ il se transforme en Immm à une température inconnue puis en $P6_3/mcm$ à 300°C pour devenir orthorhombique. Or, il n'est pas possible de passer directement du groupe d'espace $P6/mmm$ à $P6_3/mcm$. Ce serait alors la transition $P6/mmm$ en Immm qui dépendrait du rapport Si / Al.

Beall [52] a réussi à stabiliser des cristaux de BAS hexagonal dans une vitrocéramique à l'aide d'ajouts de MgO, TiO₂, ZnO et ZrO₂. Les courbes dilatométriques mettent en évidence l'absence de saut entre la température ambiante et 800 °C. Cependant les mécanismes de stabilisation de la phase hexagonale avec ces ajouts ne sont pas expliqués. Il n'est pas non plus indiqué si la réfractarité du matériau est affectée par ces ajouts.

3.6 Mécanisme de transformation hexacelsian-celsian

Afin d'éviter tout problème de changement de phase à basse température, le BAS sous forme monoclinique est la seule forme envisageable pour des applications en électronique [53] [54]. Pour passer de la forme hexagonale à la forme monoclinique, il y a un réarrangement des tétraèdres oxygénés autour des atomes de baryum (Figure 8). De nombreux auteurs ont cherché des solutions pour déstabiliser le plus rapidement possible la phase hexagonale en monoclinique [23] [25] [43] [55]. Les solutions envisagées sont, soit d'agir sur le traitement thermique, soit sur des mécanismes de substitution du baryum par des cations de plus petite taille.

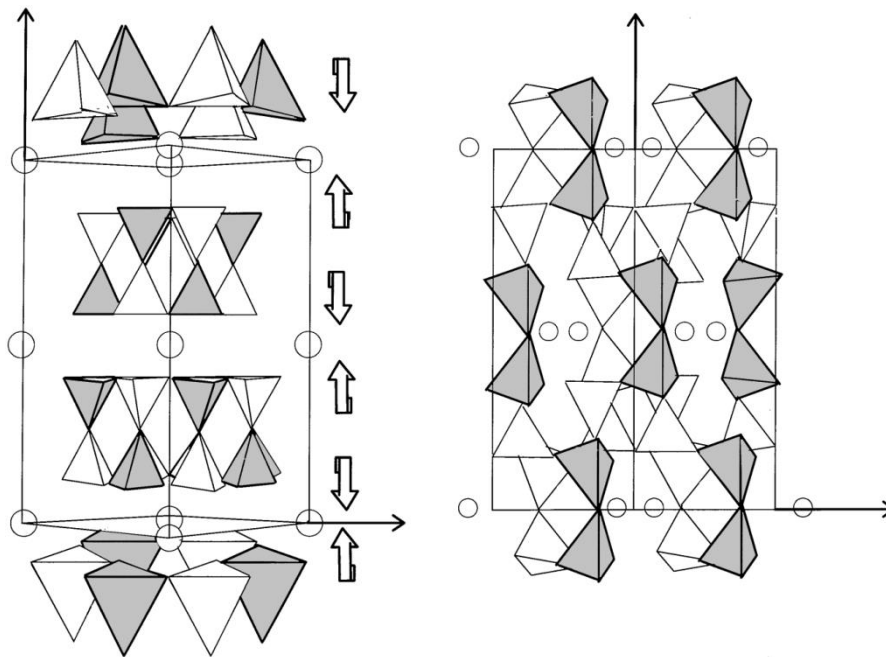


Figure 7 : Passage de la forme hexagonale (gauche) à la forme monoclinique (droite) [55]

a. Traitement thermique

La première méthode consiste simplement à apporter suffisamment d'énergie au BAS hexagonal métastable. Il suffit donc d'effectuer un traitement thermique à une température inférieure à 1590 °C. Cependant, ce genre de traitement est très long comme l'a montré Talmy [43]. Il faut au minimum 150 h à 1500 °C pour transformer complètement du BAS pur hexagonal en monoclinique.

b. Substitution de Ba pour favoriser la forme monoclinique

L'alternative est de jouer sur la composition chimique du matériau par l'intermédiaire d'ajouts. Ces ajouts peuvent être de même nature que le BAS ou bien des éléments dopants. Hoghooghi [56] a montré que l'ajout de germes de BAS monoclinique améliore grandement le taux de conversion hexagonal / monoclinique. Pour l'ajout d'élément de substitution, il doit

répondre aux règles de Goldschmidt [57]. Les critères suivants permettent de limiter les candidats possibles :

- 1) Le rayon ionique de l'atome de substitution ne doit pas différer de plus de 15 % avec l'atome à substituer. Entre 15 et 30 %, la substitution sera partielle. Il n'y aura pas de substitution si la différence de rayon ionique est supérieure à 30 %.
- 2) Lorsque 2 ions de même charge veulent occuper le même site, l'ion de plus petite taille sera incorporé plus facilement. En effet, un rayon ionique plus faible entraîne une liaison ionique plus forte.
- 3) Pour 2 ions de même rayon mais de charge différente voulant occuper un même site, l'ion dont la charge est la plus élevée sera incorporé avec plus de facilité. Plus la charge est élevée et plus la liaison ionique sera importante.

Pour les ions dont la charge diffère de 1, la substitution est possible tant que la neutralité électronique est maintenue. Cette neutralité peut être maintenue par un couplage de substitution. Dans le cas général, il n'y a pas de substitution lorsque la différence de charge est supérieure à 1 même si le rayon ionique est satisfaisant

Les travaux de Lee [25] résument la nature des éléments dopants utilisés pour favoriser la transformation en monoclinique par la substitution du baryum. Il a établi un ordre d'efficacité de ces dopants (Tableau 2). Il est intéressant de noter que la transformation a tendance à être d'autant facilitée que le cation est petit.

Tableau 2 : Classement des éléments dopants en fonction de la température de transformation complète de la phase hexagonale en monoclinique après 4h de traitement thermique.

Élément	Li ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Ti ⁴⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Be ²⁺	La ³⁺	Cr ³⁺	K ⁺
T (°C)	900	1100	1200	1250	1250	1300	1300	>1400	>1400	>>1400 0

Le rayon ionique de ces cations est plus petit que le baryum, à l'exception du potassium. Ainsi, lorsqu'ils se substituent au baryum, les doubles feuillets de la structure hexagonale peuvent se rapprocher. De plus, la différence de charge entre le cation Ba²⁺ et le cation de substitution peut engendrer des lacunes (dans les sites du baryum ou d'oxygène) et déformer le réseau cristallin. Ces déformations favorisent le réarrangement des tétraèdres et donc la transformation de la forme hexagonale en monoclinique. Sorrell [58] a aussi mis en évidence

l'influence de Pb^{2+} sur la déstabilisation de l'hexacelsian. Son efficacité est proche de celle du strontium. Les deux cations ont un rayon ionique très proche.

c. Substitution de Ba pour favoriser la forme hexagonale

L'utilisation de cations plus gros que Ba^{2+} , tel que Rb^+ et Cs^+ , est possible pour stabiliser la forme haute température à température ambiante comme le montre les travaux de Tabira [59]. Cependant de nouvelles phases peuvent aussi se former. D'après les travaux de Barrer [60], il est possible d'obtenir les phases $RbAlSi_3O_8$ et $CsAlSi_3O_8$. Les compositions étudiées par Tabira sont du $Ba_{0,986}Cs_{0,014}Al_{1,986}Si_{2,014}O_8$ et $Ba_{0,8}Rb_{0,2}Al_{1,8}Si_{2,2}O_8$. Le respect de la neutralité électrique peut se faire soit par un départ d'oxygène, soit par un ajustement du rapport Al / Si. S'il y a un départ d'oxygène, il y aura formation de lacunes. Ces lacunes déformeront le réseau cristallin et cela favorisera la déstabilisation de la forme hexagonale en monoclinique. Dans le cadre de la stabilisation de la phase hexagonale, il est donc nécessaire d'ajuster le rapport Al / Si. Il suffit de faire varier les proportions des précurseurs (Al_2O_3 et SiO_2 par exemple). Cet ajustement est possible car les sites de Al ou Si, à l'intérieur des tétraèdres oxygénés, sont équivalents.

Les clichés au Microscope Electronique en Transmission (MET) de l'échantillon de BAS dopé avec Rb présentent de nombreuses réflexions satellites caractéristiques de la déformation du réseau. La déformation marquée du réseau est due au taux de substitution très important du baryum par le rubidium (20 % atomique). Ce dopage important risque de détériorer de manière significative les propriétés physiques (température de fusion, propriétés mécaniques et permittivité) du matériau.

D'après les quatre règles de Goldschmidt [57], la différence de rayon ionique entre le césium et le baryum est trop importante pour permettre une substitution totale. Il y a nécessairement des phases résiduelles qui n'ont pas été mises en évidence. La phase résiduelle la plus probable serait du $CsAlSi_3O_8$. Son effet sur le BAS reste indéterminé.

Le dopage par le rubidium est une voie intéressante pour des taux de dopage plus faible. L'étude de cet élément sera vue plus en détail dans la partie expérimentale.

d. Substitution de Si et Al

Zaykoski [61] et Grebenshchikov [62] ont, quant à eux, envisagé la substitution de Al ou Si par, respectivement, Ge ou Ga. Ces auteurs ont déterminé qu'une substitution partielle en Ge et / ou Ga favorisait la transformation de la phase hexagonale en monoclinique. Dans la

structure $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, dès lors que le taux de substitution du silicium par du germanium ou de l'aluminium par le gallium atteint 15% atomique, la structure cristalline est entièrement sous forme monoclinique. Dans la structure $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$, si le taux de substitution de Ge et Ga par Si et Al est inférieur à 5 % atomique, alors la structure cristalline est sous forme paracelsian. L'auteur remarque aussi une baisse importante de la réfractarité du BAS à mesure que la substitution en Ge ou Ga augmente. Les points de fusion respectifs sont de 1760 °C pour le $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ pur et de 1275 °C pour le $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ pur. Le gallium a un effet plus important sur la baisse de réfractarité que le germanium à cause de sa plus faible énergie de liaison avec l'oxygène.

Pour des températures d'utilisation supérieures à 1590 °C, il ne peut être envisagé de travailler qu'avec la forme hexagonale du BAS. Cependant cette phase est métastable entre 300 °C et 1590 °C et se transforme en orthorhombique en dessous de 300 °C. Il faut alors trouver une astuce pour stabiliser cette phase jusqu'à basse température. Cette astuce est la substitution partielle du baryum par un cation de plus grande dimension, notamment le rubidium. La mise en pratique de cette solution découle essentiellement de la voie de synthèse adoptée.

4. Méthodes de synthèse

4.1 Voie vitreuse

Le BAS peut être obtenu après fusion du mélange des différents précurseurs (BaCO_3 , Al_2O_3 et SiO_2) dans les proportions choisies. La fusion des précurseurs s'effectue au-delà de 1800 °C à l'aide d'un four électrique [42]. Le verre fondu est ensuite recuit de manière à le cristalliser. Bahat [23] recuit le BAS amorphe à 1400 °C pendant une nuit pour le cristalliser. Il en résulte un BAS hexagonal en périphérie et un BAS monoclinique à cœur. De leur côté, Narrotam et Hyatt [42] ont montré que le BAS amorphe subsistait si la température de recuit n'excédait pas 950 °C . Des agents de germination, tel que ZnS , ont été utilisés par Bahat pour favoriser la cristallisation. La température de cristallisation peut ainsi être abaissée à 1000 °C à l'aide de 1% de ZnS . Ces agents de germination favorisent également la transformation de la phase hexagonale en monoclinique. La voie vitreuse est la méthode de synthèse qui a été retenue pour réaliser le diagramme ternaire $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ de Toropov [34].

Ce procédé assure une bonne homogénéité du matériau. Cependant le traitement de cristallisation fait apparaître la phase monoclinique qui n'est pas souhaitée.

4.2 Procédé Sol-Gel

Le procédé Sol-Gel a été mis au point à la fin du XIX^{ème} siècle [63]. Les principaux avantages de cette technique sont la grande homogénéité et pureté à des températures inférieures aux procédés conventionnels. Il est possible de produire des céramiques à l'aide de solutions d'alcoxydes ou de sels métalliques sans nécessiter de fusion ou de frittage de poudres. A partir d'une même solution, les conditions d'élaboration permettent l'obtention de nombreuses formes (Figure 8) : massif, poudre, fils...

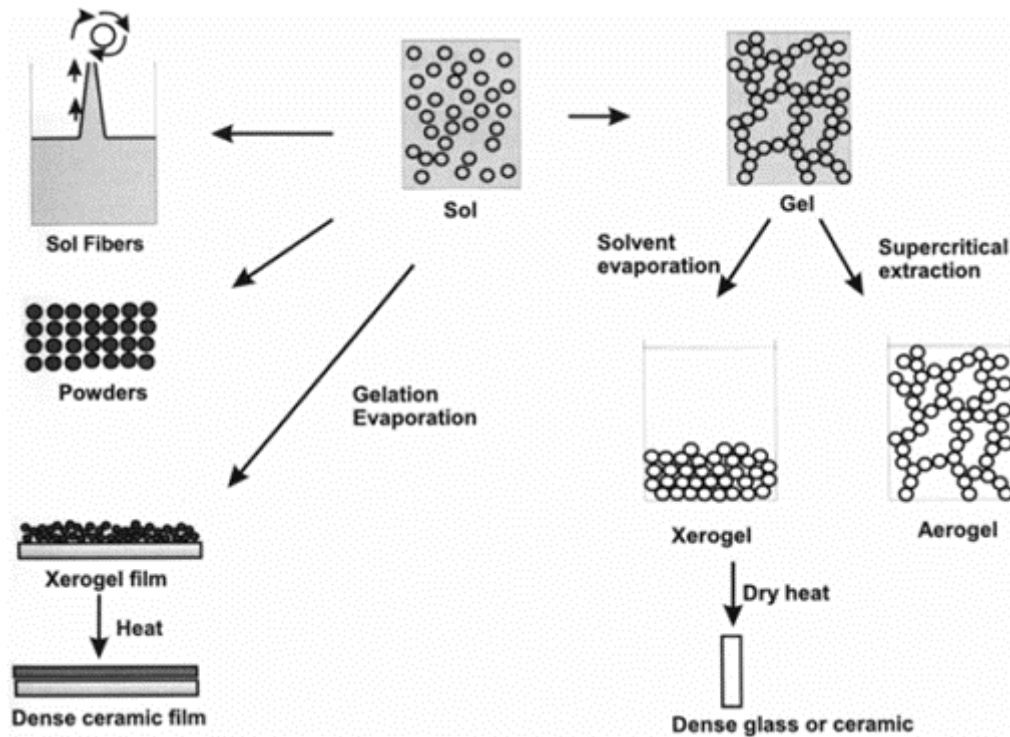
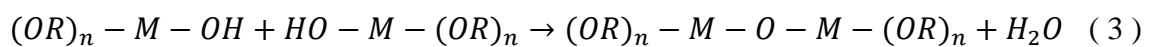
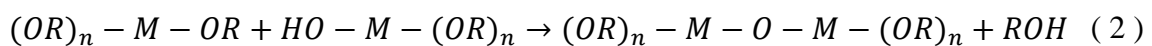
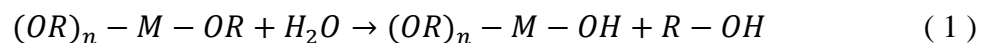


Figure 8 : Les différents produits issus de la méthode sol-gel [64]

a. Principe de la méthode

Deux étapes sont caractéristiques de la synthèse : l'hydrolyse (équation (1)) et la condensation par alcoxylation (équation (2)) ou par oxolation (équation (3)).



Dans les équations (1) à (3), M représente un cation métallique (silicium, aluminium, etc...) et R un groupe organique alkyle (i.e. un alcane ayant perdu un atome d'hydrogène).

A mesure que les agrégats se forment pendant la condensation, la viscosité augmente jusqu'à l'obtention d'un gel. Le temps de gélification est défini par le temps à partir duquel il est possible de retourner le récipient sans perte de fluide. Tous les fluides restants sont prisonniers du gel et le volume restera constant.

Les solvants prisonniers du gel n'ont pas fini leur réaction, une étape de vieillissement est alors indispensable. Pendant ce vieillissement, les particules et agglomérats de la phase

liquide continuent de réagir et de se condenser entre eux. Le réseau flexible permet aux branches proches de se condenser davantage. La compression ainsi générée va permettre d'extraire le liquide hors du gel dans les limites de flexibilité du réseau.

L'étape de séchage permet d'éliminer la phase liquide restante en la remplaçant par de l'air. Si la structure est maintenue, le matériau est appelé un aérogel et si au contraire la structure s'effondre, il sera appelé un xérogel. Lors d'un séchage conventionnel, la pression capillaire sera suffisante pour faire s'effondrer la structure. La flexibilité du réseau n'est pas suffisante pour éviter la formation de fissures ou même la formation de poudre.

b. Cinétique de réaction

Les alkoxydes des métaux de transition (Al, Ti, Zr,...) ont une cinétique d'hydrolyse et de condensation plus importante que les alkoxydes de silicium. Cette différence a d'importantes conséquences dans le choix des conditions expérimentales. Dans un solvant polaire, tel qu'un alcool, ses molécules peuvent s'associer à l'élément métallique du précurseur. Il en découle que l'alkoxyde a une complexité moléculaire plus faible dans un solvant parent que dans un solvant inerte apolaire. Cependant, lors de l'hydrolyse, les liaisons solvatées sont moins stables que les liaisons alkyles. Il peut être préférable de diluer dans un solvant inerte afin d'éviter la formation instantanée de précipités.

Seuls les alkoxydes de silicium peuvent être manipulés à l'air. Les autres alkoxydes métalliques s'hydrolysent au contact de l'humidité de l'air. Afin d'hydrolyser les alkoxydes de silicium, il faut ajouter au moins la même quantité moléculaire d'eau.

c. Catalyse

Lors de l'utilisation d'alkoxydes de silicium, il est très fréquent d'employer des catalyseurs acides ou basiques. Le mécanisme de croissance du réseau inorganique varie selon le type de catalyseur choisi (Figure 9). Les réactions de condensation en milieu acide se produisent en bout de chaîne. Les chaînes polymériques sont alors peu réticulées. En milieu basique, la formation d'agrégats condensés est fortement favorisée [65].

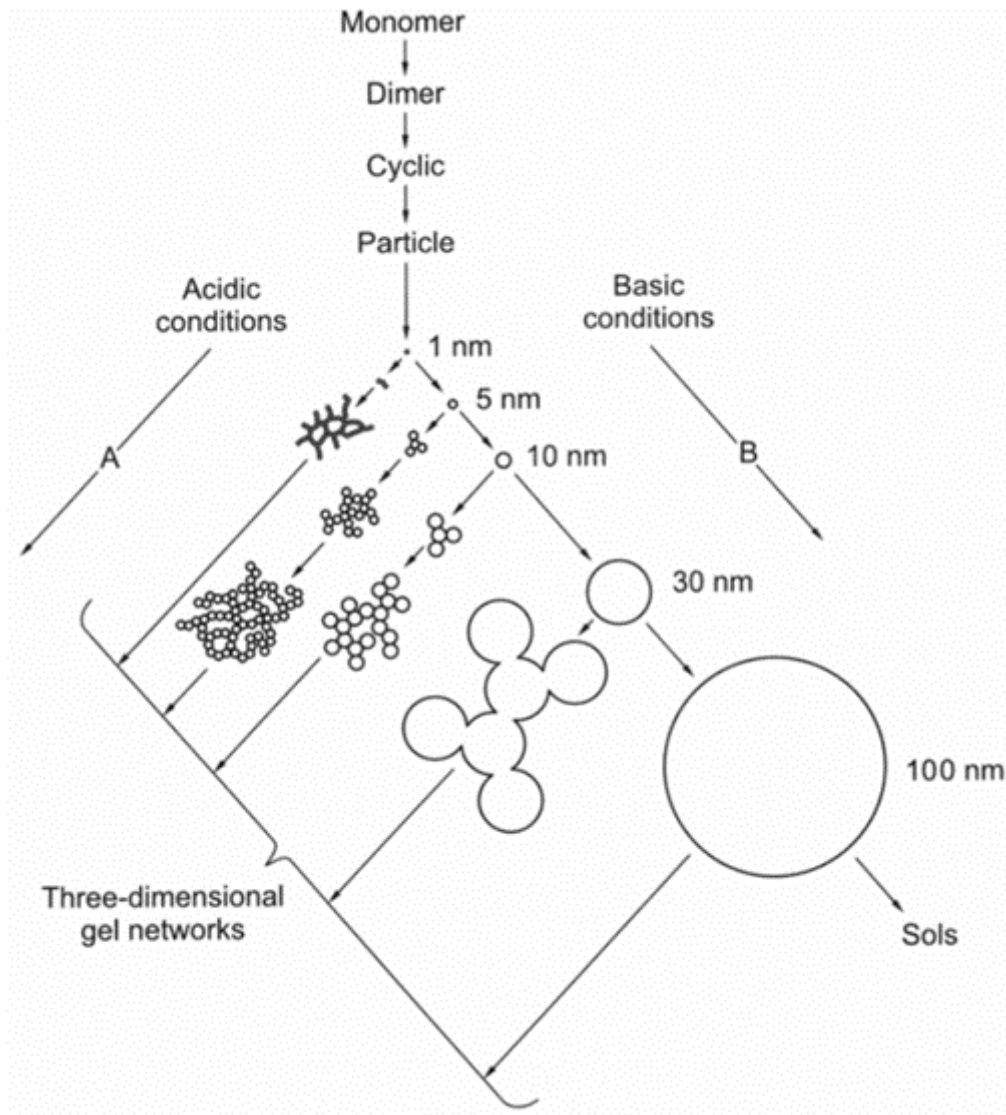


Figure 9 : Développement de la structure d'un gel de silice [64]

La méthode sol-gel a déjà été utilisée pour la synthèse du $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. La méthode de Ye [13] utilise comme précurseurs l'aluminium isopropoxide, l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et l'acétate de baryum. Le schéma du protocole est représenté en Figure 10. Après traitement thermique à $1100\text{ }^\circ\text{C}$, cette méthode permet d'obtenir uniquement du BAS sous forme hexagonale.

F. Ye et al. / Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 2203-2209

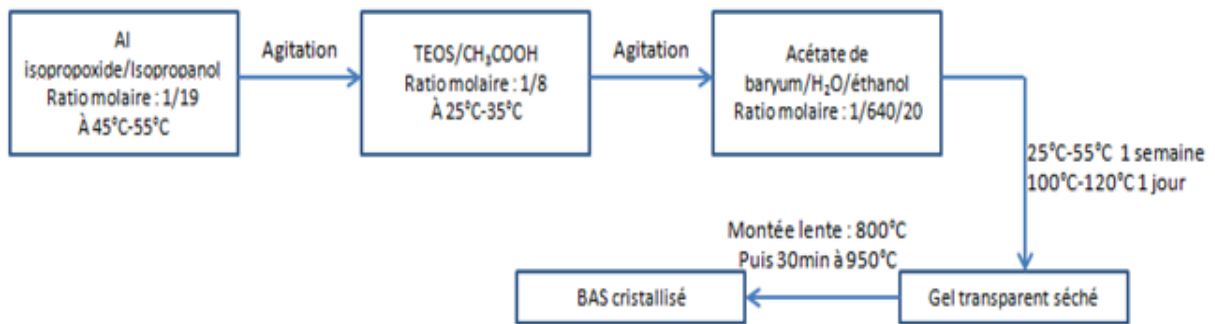


Figure 10 : Protocole de synthèse du BAS par voie sol-gel selon Ye [13]

Ye signale la présence de résidus de mullite à des températures inférieures à 950 °C. Cependant, la mullite est en équilibre chimique avec le BAS et aucune raison n'est mise en avant pour expliquer cette disparition à des températures supérieures à 950 °C.

La méthode de synthèse de Tredway [66] utilise les précurseurs de sec-butoxyde d'aluminium, d'acétate de baryum et d'orthosilicate de tétraéthyle. Seul le précurseur d'aluminium diffère avec la méthode précédente. La calcination à basse température (750 °C) ne permet pas la cristallisation du BAS.

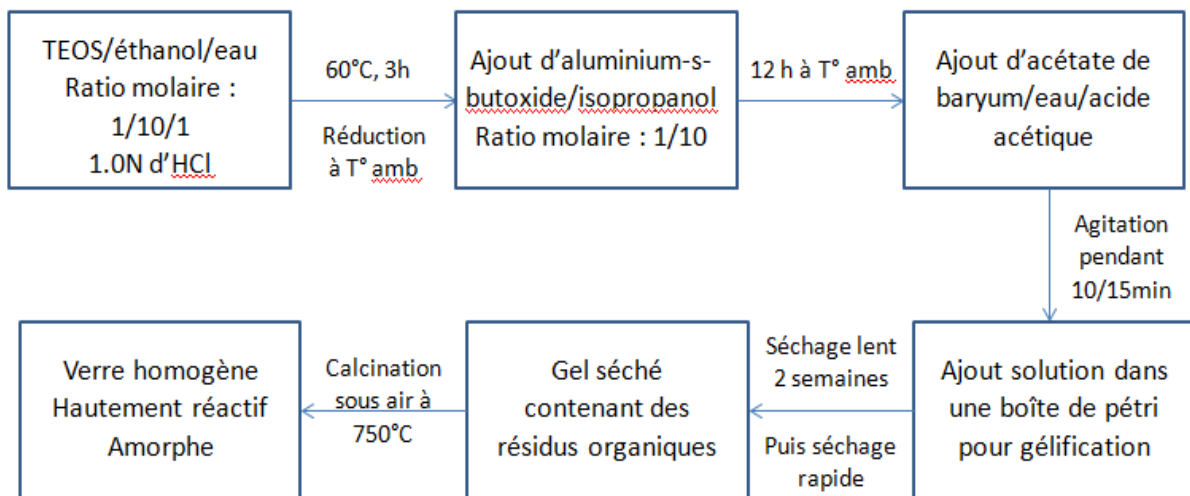


Figure 11 : Protocole de synthèse du BAS par voie sol-gel selon Tredway [66]

Cette méthode de synthèse est reprise par d'autres auteurs [67] [68]. Ils ont montré qu'il est possible de cristalliser ce BAS amorphe en BAS hexagonal avec des traitements thermiques à plus haute température, dès 950 °C. Il n'est fait mention d'aucune phase résiduelle avec cette méthode.

d. Imprégnation

La voie Sol-Gel est aussi envisageable pour imprégner des tissus et obtenir un composite [69]. L'utilisation de cette voie a l'avantage, par rapport aux voies conventionnelles de poudres ou de barbotines, d'avoir une température de densification plus basse et un contrôle de la composition de la matrice plus précis. La principale difficulté est le retrait très important lors du séchage, de l'ordre de 90 % en volume.

Fitzer et Gadow ont montré qu'il était possible de réaliser des composites oxyde / oxyde par imprégnation du sol dans des tissus [70]. La fraction volumique de fibres est de l'ordre de 70 %. Afin de minimiser le retrait, il est important de minimiser la quantité de solvant. Il est aussi possible de charger le sol avec des particules pour limiter le retrait. L'imprégnation s'effectue sous vide et la calcination à une température comprise entre 400 et 900 °C. La calcination entraîne une fissuration résultant du retrait important. Une succession de cycles peut néanmoins permettre de combler partiellement la porosité restante. La porosité étant de plus en plus faible, Fitzer et Gadow préconisent d'augmenter la quantité de solvant pour diminuer la viscosité du gel. Ainsi, à chaque étape de l'imprégnation successive, il faut rechercher un nouveau compromis entre la viscosité et le retrait.

Le procédé Sol-Gel permet la synthèse de BAS entièrement sous forme hexagonale. La pureté des précurseurs pourrait expliquer l'absence de monoclinique. Cependant, la présence de mullite dans les stades intermédiaires pourrait être problématique à haute température à cause de l'eutectique avec le BAS à 1554 °C (Figure 4). Par ailleurs, la voie sol-gel est entièrement sous forme liquide contrairement à la voie barbotine qui présente en plus des particules. La voie sol-gel permet une imprégnation là où les particules d'une voie barbotine ne pourraient pénétrer. Le potentiel d'imprégnation est donc meilleur par voie sol-gel et il est possible d'envisager des imprégnations à volume de fibres élevé. Toutefois, l'important retrait observé après séchage conduira à augmenter le nombre de cycles d'imprégnation.

4.3 Frittage réactionnel à partir d'un mélange ternaire

La synthèse du $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ peut se faire par frittage réactionnel à partir de poudre de BaCO_3 , Al_2O_3 et SiO_2 . Planz et Müller-Hesse [24] ont étudié le système BaCO_3 , Al_2O_3 et SiO_2 ainsi que ses 3 sous-systèmes $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$, BaO-SiO_2 et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Dans l'optique de synthétiser du BAS, les rapports molaires intéressants pour ces sous-systèmes sont respectivement 1:1, 1:2 et 1:2. Dans le sous-système $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$, la proportion molaire 1:1 permet d'obtenir du BaAl_2O_4 dès 700°C. Si le rapport molaire n'est pas 1:1, BaAl_2O_4 sera la

première phase formée. Cette phase réagira ensuite avec le précurseur en excès. La réaction entre BaAl_2O_4 et BaO formera du $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ dès 900°C et la réaction entre BaAl_2O_4 et Al_2O_3 formera du $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ dès 1400°C . Dans le sous-système BaO-SiO_2 , il y a une chaîne de réactions pour former des silicates de baryum de plus en plus riches en silice. Les composés sont formés entre 600 et 900°C dans l'ordre suivant : Ba_2SiO_4 , BaSiO_2 , $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$, $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ et BaSi_2O_5 . Dans cet environnement, le BaCO_3 est entièrement consommé dès 850°C [71]. Dans le sous-système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) se forme au-delà de 1000°C . Dans le système ternaire $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ avec un rapport molaire de 1:1:2, BaCO_3 réagit avec la silice amorphe pour former les silicates comme dans le sous-système BaO-SiO_2 . Au-delà de 800°C , l'alumine se dissout partiellement dans ces silicates. Planz n'observe pas de réaction directe de l'alumine avec le carbonate de baryum ou la silice amorphe. En revanche, lorsque le système implique de la silice sous forme de quartz, la réaction entre BaCO_3 et le quartz est plus lente et permet la réaction entre BaCO_3 et Al_2O_3 pour former de l'aluminate de baryum. Le BAS commence à se former vers $900 - 1000^\circ\text{C}$. L'analyse thermodynamique des réactions par Lee [25] a permis de mettre en avant un ordre dans les réactions possibles (Figure 12).

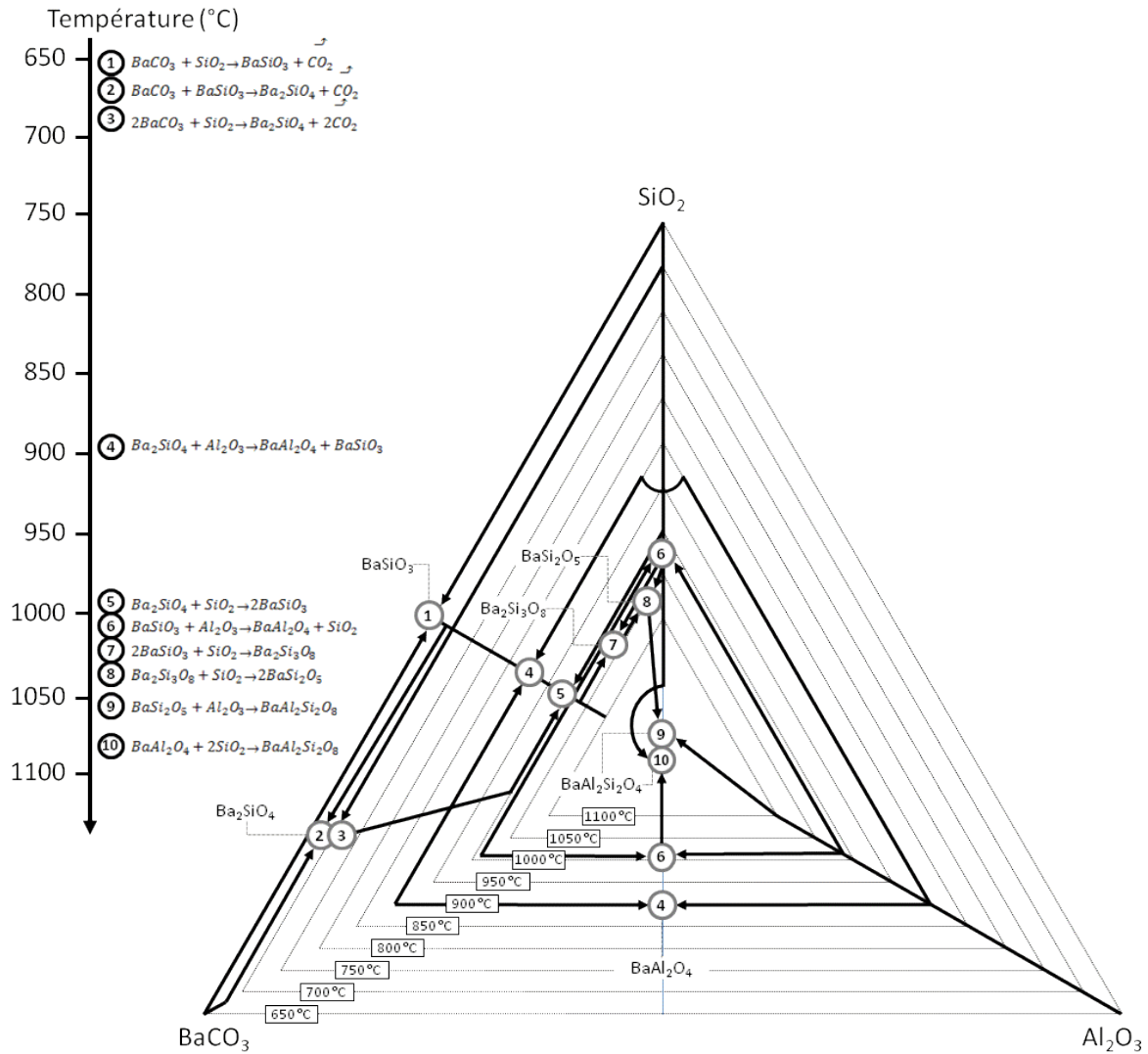


Figure 12 : Chemins de réactions à partir de poudres de BaCO₃, SiO₂ et Al₂O₃

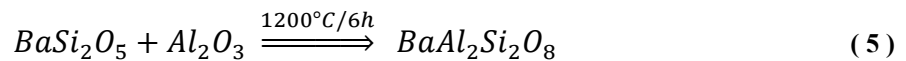
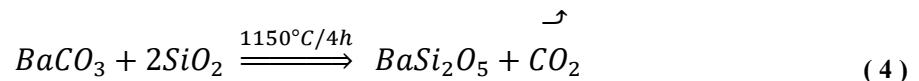
Talmy [43] a réussi la synthèse d'un BAS monoclinique pur à partir de poudres de BaCO₃, Al₂O₃ et SiO₂. Les précurseurs ont été pressés à chaud pendant 150 h à 1500 °C. Il a ainsi montré la nécessité d'opérer avec des traitements extrêmement longs à très haute température pour éliminer les résidus provoqués par ce mélange ternaire.

Le mélange ternaire induit la formation de nombreuses espèces intermédiaires dont certaines sont peu réactives (notamment les aluminates de baryum : Ba₃Al₂O₆, BaAl₂O₄ et BaAl₁₂O₁₉). La combinaison d'une température élevée et d'un temps de traitement long est indispensable pour obtenir un mélange homogène de BAS. Cette méthode conduit inévitablement, au moins en partie, à la forme monoclinique du BAS.

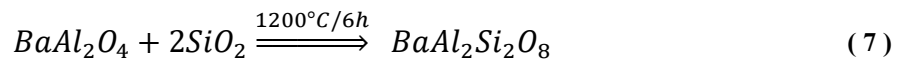
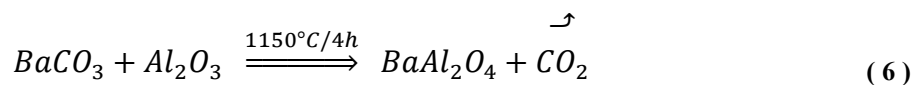
4.4 Réaction en deux temps

Au lieu de faire réagir directement le mélange des 3 précurseurs (BaCO_3 , Al_2O_3 et SiO_2) en une seule étape, il est possible de procéder en deux étapes. La première étape consiste à faire réagir 2 précurseurs pour former un composé intermédiaire. Ce composé intermédiaire est ensuite mélangé au dernier précurseur pour finalement obtenir le BAS. L'intérêt est de mieux maîtriser les réactions impliquées.

- Lee [25] propose de réaliser la première étape par un mélange des poudres de BaCO_3 et de SiO_2 et de traiter ce mélange à 1150°C pendant 4 h. Le résultat est un silicate de baryum de formule BaSi_2O_5 qui est ensuite mélangé à l'alumine pour former le BAS à 1200°C . Lorsqu'aucun ajout n'est utilisé, le BAS présente une forte majorité de phase hexagonale et une minorité de phase monoclinique. Habituellement, le dernier traitement thermique (à 1200°C) est relativement long (> 6 h) pour transformer la forme hexagonale en monoclinique. La première réaction fait intervenir BaCO_3 et SiO_2 (équations (4)) et la seconde Al_2O_3 (équations (5)).

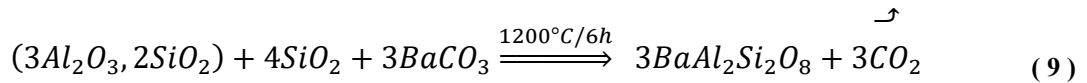
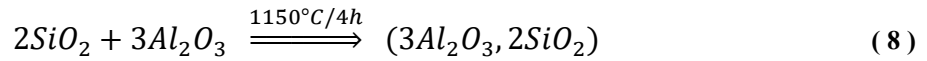


- Une alternative est de mélanger BaCO_3 et Al_2O_3 en première étape. Ce mélange est ensuite traité à 1150°C pendant 4 h pour former BaAl_2O_4 (6). L'aluminate de baryum est enfin mélangé à la silice et traité à 1200°C pendant 6 h (7). Cependant, d'après Lee et Aswath [72], la présence de BaAl_2O_4 réduit fortement la cinétique de formation du BAS.



- La dernière alternative est de débiter avec les éléments les plus réfractaires : SiO_2 et Al_2O_3 (8). Long-González [73] a pour source de précurseurs des cendres volantes et du BaCO_3 . Les cendres volantes, issues des laitiers de sidérurgie, sont constituées d'un mélange de mullite, de quartz et d'impuretés (Fe_2O_3 et CaO). Il peut donc s'affranchir de la synthèse de mullite (première étape). La deuxième étape est un mélange de mullite, de BaCO_3 et d'un peu de silice pour combler le déficit en Si (9). Il est alors possible d'obtenir du BAS essentiellement sous forme monoclinique après un traitement thermique à 1300°C pendant 5 h. Comme le

souligne Long-González, la présence d'impureté de CaO dans les cendres volantes est probablement responsable du haut taux de transformation de l'hexagonal en monoclinique (> 60 % à 1200 °C).



Il est plus pertinent de commencer par le mélange BaCO₃ et SiO₂ puis d'ajouter Al₂O₃. Mais dans notre cas il conviendrait de réduire au maximum la durée du dernier traitement thermique pour limiter le plus possible la formation de monoclinique. L'alternative présentée dans le second point conduit à la formation de BaAl₂O₄. La cinétique de réaction étant plus lente, il faut donc un traitement thermique final plus long. La formation de monoclinique est alors favorisée. La dernière alternative ne favorise pas non plus la conservation de la forme hexagonale.

4.5 Précurseurs métalliques

Schmutzler et Sandhage [26] ont synthétisé du BAS monoclinique à partir de précurseurs métalliques : Ba, Al et Si. Les 3 précurseurs sont broyés et mélangés sous forme de poudre puis mis en forme de bandes. Ces bandes sont ensuite oxydées sous un gaz de dioxygène. Il y a d'abord un traitement à 300 °C pour oxyder uniquement le baryum. Le palier suivant, à 500 °C, permet la réaction entre le peroxyde de baryum (BaO₂) et le silicium pour former un silicate de baryum de formule Ba₂SiO₄. Entre 700 et 1150 °C, il y a oxydation de l'aluminium et du silicium résiduel. Ces oxydes d'aluminium et silicium réagissent à leur tour avec Ba₂SiO₄ pour former un BAS majoritairement hexagonal. Les derniers traitements à 1200 °C pendant 54 h puis 1260 °C pendant 48 h permettent la transformation complète en BAS monoclinique.

Cette synthèse est particulièrement intéressante lorsqu'il faut éviter tout type de dégazage. Il est possible de citer comme exemple les travaux de Antony et Sandhage [74] sur des composites BaTiO₃/métal noble laminés. La formation de gaz provoquerait la délamination du composite. Dans le cas de la synthèse du BAS ou de BaTiO₃, il n'y a plus la décomposition de BaCO_{3(s)} en BaO_(s) et CO_{2(g)}.

L'utilisation de précurseurs métalliques ne permet pas d'obtenir du BAS purement hexagonal. De plus, la formation de l'oxyde à partir de métaux nécessite des cycles thermiques complexes et des précautions importantes pour éviter les réactions parasites.

4.6 Zéolithe

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés avec une structure ouverte. Il est possible de les représenter de manière générique par la formule suivante : $M_{2/n} Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$. M représente un cation de valence n , x est généralement supérieur ou égal à 2 et y peut varier entre 0 et 10. Le cation M a une liaison faible et peut être partiellement ou totalement remplacé par un échange d'ion. Leur capacité d'échangeur d'ion permet d'obtenir presque toutes les compositions d'aluminosilicates sans avoir besoin de traitement thermique à haute température. Elles peuvent être utilisées comme précurseur pour réaliser des céramiques pour l'électronique [27].

Hoghooghi a obtenu du BAS à partir d'une zéolithe $Na_{86}Al_{86}Si_{106}O_{384} \cdot H_2O$ et d'une solution de nitrate de baryum [56]. La zéolithe échangée au baryum est ensuite traitée thermiquement. Elle devient amorphe entre 800 et 900 °C. La phase hexagonale cristallise au-delà de 950 °C. La transformation complète en monoclinique s'effectue à une température de 1550 °C pendant plus de 20 h.

Plus récemment, Kremenović a utilisé les formes au sodium des zéolithes LTA (Linde Type A) et FAU (Faujasite) pour synthétiser le BAS [51] [75]. Les zéolithes LTA permettent d'avoir un rapport Si / Al de 1 alors que les zéolithes FAU permettent un rapport Si / Al de 1,34.

L'échange d'ion conduit inévitablement à une pollution, même minime, avec le cation M. De plus, la différence de valence entre le cation M et le baryum peut induire des lacunes sur les sites du baryum ou de l'oxygène. Il sera vu dans la partie 3.6 que ce genre de résidus et la formation de lacunes ne sont pas souhaitables. Ils tendent tous les deux à déstabiliser la forme hexagonale.

4.7 Synthèse par SPS

La technique de synthèse par Spark Plasma Sintering (SPS) est une technique de densification non conventionnelle de poudres de nature diverse (polymères, métalliques, céramiques) sous l'effet combiné d'un champ électrique, d'une pression unidirectionnelle et d'une température élevée. Cette technique est apparue dans les années 60 sous le nom de Spark Sintering. Les travaux d'Inoue [76] [77] sont considérés comme le véritable point de départ. Cependant, il y avait assez peu de domaines d'applications à cette époque. Les plus grosses difficultés allant à l'encontre de l'émergence du SPS étaient l'industrialisation du moyen, le coût des équipements et l'efficacité du frittage. La seconde génération de SPS est apparue dans

le milieu des années 80. Les machines étaient équipées de presses de 5 T et de générateur allant jusqu'à 800 A. L'émergence de ce procédé est finalement apparue dans le courant des années 90 avec la troisième génération. Ces nouveaux systèmes peuvent appliquer entre 10 et 100 T et délivrer un courant pulsé entre 2000 et 20000 A [78]. Le principe de fonctionnement des machines de SPS sera détaillé dans le paragraphe a. de la partie 1.8 du chapitre II.

Par synthèse, il convient de distinguer deux cas : la densification seule et la réaction chimique accompagnée d'une densification. Les premiers travaux de SPS, dans la littérature, concernent uniquement des densifications de matériaux. C'est seulement au cours des 15 dernières années que sont apparues les synthèses réactives par SPS (R-SPS).

a. Synthèse classique par SPS

En ce qui concerne la densification seule par SPS, la liste des matériaux utilisés est très large. Il ne sera présenté ici que les matériaux et applications les plus représentatifs selon la review de Suárez [78] :

- Les matériaux à duretés élevées, utilisés en tant qu'outils de coupe, ont généralement une température de fusion élevée. L'utilisation du SPS a été particulièrement efficace pour densifier des carbonitrides, et plus particulièrement les composés à base de Ti(C, N). Ils sont traditionnellement synthétisés par pressage à chaud sous vide entre 1700 et 2400 °C à des pressions pouvant aller jusqu'à 5 GPa [79]. Ce type de matériaux est difficilement densifiable mais, grâce au SPS, il est possible d'obtenir des résultats similaires (95 – 96 % de densification) et à plus basse température (100 à 200 °C de moins) et sous une pression bien inférieure (100 – 200 MPa) [80]. Le même gain est observable sur des composites de type Ti-Si-N / Si₃N₄ [81] ou encore Al₂O₃ / SiC [82].

- La finesse des grains est un point clé pour le domaine des céramiques transparentes. Le SPS est une technique de choix pour conserver une granulométrie très fine (nanométrique). Les alumines transparentes ont d'ailleurs reçu beaucoup d'attention en raison des propriétés optiques et mécaniques supérieures [83]. L'alumine est traitée entre 1300 et 1400 °C pendant 3 min sous une pression de 80 MPa [84] pour obtenir une céramique transparente. Parmi les céramiques transparentes, le grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG) [85] ainsi que la zircone [86] sont largement étudiés par SPS. Leur gamme de traitement est aussi très similaire au traitement de l'alumine.

- L'hydroxyapatite est la référence dans le domaine du biomédical. A haute température (900 – 1000 °C) elle se décompose. Ainsi, la consolidation via les techniques de

frittage habituelles tend à dégrader ses propriétés mécaniques. La durée de maintien en température très courte, qu'il est possible d'atteindre en SPS, limite ces effets néfastes. Gu [87] a montré qu'il était possible de densifier ce matériau (99,5 %) sans dégrader ses propriétés avec un palier final à 950 °C pendant 5 minutes.

- Les applications dans le domaine du nucléaire ne sont pas en reste et plus particulièrement le confinement des oxydes radioactifs (UO_2 , PuO_2 , AmO_2). Pour assurer le confinement des déchets, il est indispensable d'assurer la tenue mécanique de ces matériaux. Il est donc primordial d'éviter une croissance granulaire excessive. Les temps de maintien en température très court en SPS permettent d'éviter cette croissance. Des travaux [88] ont ainsi montré la faisabilité d'encapsulation de PuO_2 et AmO_2 à l'aide du SPS.

- Le dernier grand domaine d'application est celui des matériaux à faible coefficient de dilatation thermique. Les aluminosilicates de lithium (LAS) sont exceptionnels dans ce domaine puisqu'ils présentent un coefficient négatif ($-4.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Associés avec d'autres matériaux ils peuvent, par loi des mélanges, avoir globalement une dilatation proche de 0. Cependant, l'intervalle de frittage très étroit et la formation de phase vitreuse rendent difficile la synthèse d'un tel matériau par les voies de synthèse classiques. De plus, les propriétés mécaniques, tel que le module d'Young, sont faibles à l'issue des synthèses classiques. Au contraire, il a été montré [89] qu'avec le SPS il est possible de densifier un composite LAS / alumine proche de sa densité théorique et ayant un coefficient de dilatation thermique proche de 0. Ces composites sont typiquement traités entre 1100 et 1200 °C pendant 2 min et sous une charge de 16 kN.

La diversité des applications met en valeur les oxydes. Pourtant, les métaux, carbures, nitrures et les matériaux conducteurs sont les plus étudiés en SPS. En effet, il est beaucoup plus facile de travailler avec les matériaux conducteurs ou faiblement résistifs. Dans le cas des matériaux conducteurs, le courant passe directement à travers l'échantillon et le chauffe de l'intérieur. Au contraire, les matériaux isolants (par exemple les oxydes) empêchent le passage du courant au sein de l'échantillon. Le courant circule uniquement à travers la matrice et le chauffage se fait par conduction thermique [90]. Cette configuration entraîne une mauvaise répartition du champ électrique et donc l'apparition de gradients thermiques[91]. Il est ainsi plus difficile de traiter les matériaux oxydes à grande échelle à cause de gradients thermiques importants. La présente étude mettra d'ailleurs en évidence cette difficulté.

b. Synthèse réactive par SPS

La synthèse réactive par SPS est une approche différente du SPS classique. Il n'est pas nécessaire de partir de poudres nanométriques pour obtenir une structure ultrafine. En effet, il y a nucléation à l'interface des grains micrométriques. Si la croissance granulaire est limitée alors la structure pourra être nanométrique [92]. Il y a donc une compétition entre cinétique chimique, densification et croissance granulaire. Pour trouver le meilleur compromis, il faut alors agir sur la nature des précurseurs, la température et le temps de maintien. Bien que la pratique de R-SPS soit assez récente, de nombreux matériaux ont déjà été étudiés. Il y a les systèmes tels que les carbures avec les phases MAX [92] [93], les borures [94], les siliciures [95] mais aussi les oxydes. Le cas des oxydes est exposé plus en détail dans les deux points suivants.

- Certains oxydes comme l'alumine sont très intéressants pour leurs propriétés structurales. Il existe des dérivés comme l'oxyde Al_2TiO_5 . Il a été synthétisé à partir d'un mélange d' Al_2O_3 et TiO_2 préparé de différentes manières (co-gélification, gélification séparée, co-précipitation, broyage...) [96]. Selon le mode de préparation, la température de réaction totale varie entre 1100 et 1300 °C. La finesse des grains de départ, notamment via une méthode sol-gel, permet d'accroître la réactivité. Le temps de maintien est fixé à 10 min et la pression à 45MPa. Il est aussi possible d'utiliser l'alumine dans un composite, par exemple Al_2O_3 / TiN [97]. Pour réaliser ce composite, les précurseurs de départ sont des poudres de Ti, AlN et TiO_2 broyées et mélangées. Le cycle thermique prévoit une pression de 60 MPa et une température de traitement à 1400 °C pendant 6 min. Wang a comparé avec une densification par SPS directement avec Al_2O_3 et TiN et il n'a constaté aucune différence notable. La densité du matériau et les propriétés mécaniques sont sensiblement identiques. La réaction en SPS n'a donc pas d'influence notable et peut potentiellement faire gagner des étapes d'élaboration.

- Seul Ye et son équipe ont travaillé sur des matériaux composites proches de cette étude avec une élaboration réactive par SPS. Trois systèmes ont été mis en valeur : BAS / Si_3N_4 [21], BAS / α -SiAlON (plus spécifiquement $\text{TR}_{1/3}\text{Si}_{10}\text{Al}_2\text{ON}_{15}$ où TR signifie un élément des Terre Rare) [98] et BAS / SiC [99]. Dans les trois systèmes considérés, le BAS est la phase minoritaire, il représente 30 % en masse dans le système BAS / Si_3N_4 et BAS / SiC et seulement 5 % en masse dans le système BAS / α -SiAlON. Le BAS est formé *in situ* en phase liquide à partir de poudres de BaCO_3 , Al_2O_3 et SiO_2 . Les cycles ont typiquement des rampes de montée en température comprises entre 100 et 150 °C/min, une température de palier final entre 1800 et 1900 °C pour une durée de 5 min et la pression appliquée se situe entre 25 et 35 MPa. Le

BAS peut être amorphe lorsqu'il est en contact avec Si_3N_4 , hexagonal et monoclinique avec SiAlON et seulement hexagonal avec le SiC . La forme cristalline du BAS dépend des éléments de renfort. Bien que les auteurs ne proposent pas de mécanisme, il semble raisonnable de proposer un mécanisme similaire à l'épitaixie en phase liquide à partir du BAS en fusion.

c. Conclusion sur la technique SPS

La diversité des matériaux et des réactions chimiques mettent en évidence la difficulté à généraliser. Chaque système a ses particularités. Néanmoins, il y a une tendance à allonger la durée des cycles par rapport au SPS classique. Les cinétiques de réaction peuvent être assez lentes. Cependant, le premier exemple met en évidence la possibilité de limiter les opérations d'élaboration et donc de réduire globalement le temps d'élaboration. Dans le second exemple, la synthèse par SPS en passant par la voie liquide est risquée vis-à-vis du moyen expérimental. La proportion de BAS ne peut probablement pas être augmentée pour cette raison. De plus, le choix des couples semble peu judicieux d'un point de vue mécanique. Les coefficients de dilatation des renforts sont nettement inférieurs à celui de la matrice sous forme hexagonale. Le BAS sous forme hexagonale a un coefficient de dilatation de $8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Tableau 1) alors qu'il est de $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour le Si_3N_4 , $5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour le SiC [16] et compris entre $2 \cdot 10^{-6}$ et $4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour les SiAlON [100].

La littérature met en évidence les points forts et les points faibles de la technique SPS. Les points forts les plus importants sont les suivants :

- Les rampes de température sont élevées. Elles sont typiquement de l'ordre de $100 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ mais peuvent monter jusqu'à $700 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ [101]. Le temps de traitement global est ainsi fortement réduit par rapport aux méthodes conventionnelles en fours. Par exemple, pour un cycle conventionnel de 2 h, il faut compter 5 min par SPS. La croissance granulaire est donc fortement réduite.
- L'application de pression pendant le traitement thermique permet d'améliorer la densification et d'abaisser la température de densification d'environ $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [102].
- Le champ électrique a pour effet de purifier et d'activer de la surface des poudres mais aussi de favoriser la diffusion ionique permettant ainsi des réactions plus rapides entre les particules [78].

Cette technique présente également les points faibles suivants :

- Les gradients thermiques sont accentués par les matériaux peu ou non conducteurs [103] ainsi que par les formes complexes [104]. Des hétérogénéités morphologiques sont donc à prévoir.
- L'environnement autour de l'échantillon peut conduire à une réduction et à une diffusion du carbone dans le matériau [105]. Un recuit peut s'avérer nécessaire pour inverser ces deux effets.
- Une alimentation pour le SPS nécessite une forte intensité électrique [101]. Ce type d'appareil est donc actuellement très onéreux.

4.8 Perspectives sur les méthodes de synthèse

La synthèse, en deux étapes, présentée par Lee [25] est la plus simple à mettre en œuvre. Les temps de chauffage relativement longs pourraient être un facteur rédhibitoire vis-à-vis de la formation non désirée de la forme monoclinique du BAS. La synthèse par SPS apporte une cinétique thermique qui pourrait être déterminante pour maintenir la forme hexagonale. Par ailleurs, la haute pureté d'une synthèse par sol-gel limiterait la déstabilisation due à des cations de pollution. Elle pourrait, en plus, être utilisée avantageusement pour la réalisation de composites avec des préformes complexes.

5. Positionnement du sujet

Le but de ces travaux est d'élaborer un composite qui présente des propriétés physiques similaires au composite $\text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$ tout en étant plus réfractaire. Les propriétés physiques visées sont une bonne résistance à l'oxydation, de bonnes propriétés diélectriques (faible permittivité relative et tangente de pertes faible) et une ténacité suffisante (Tableau 3). En ce qui concerne le caractère réfractaire, la température minimale du point de fusion a été fixée à 1700 °C. Les spécificités requises sont résumées dans le tableau ci-après.

Tableau 3 : Spécificités requises, comparées aux caractéristiques du composite silice/silice

	Température de fusion T (°C)	Ténacité K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	Permittivité relative ϵ_r
Spécificités requises	> 1700	> 0,5	< 10
Composite $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$	1650	~ 0,6	1 - 4
BAS	1750	1,56	7

Les propriétés de l'aluminosilicate de baryum $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ correspondent parfaitement aux spécificités requises (Tableau 3). Cependant, le BAS présente l'inconvénient majeur de n'avoir aucune phase stable de la température ambiante à la température d'utilisation maximale comprise entre 1600 et 1700 °C. Il conviendra de stabiliser le BAS sur cette gamme de température à l'aide de substitutions atomiques.

Bien que la ténacité du BAS monolithique soit suffisante, il est pertinent de l'augmenter pour permettre l'élaboration d'un matériau poreux. Le taux de porosité permet notamment d'ajuster la permittivité. La littérature met en avant des renforts (SiC , C et Si_3N_4) adaptés à la forme monoclinique du BAS et à son coefficient de dilatation. Le coefficient de dilatation du BAS hexagonal étant plus élevé, il faut donc revoir la nature du matériau de renfort. Par ailleurs, la nature chimique des renforts, vus précédemment dans les systèmes contenant du BAS, n'est pas idéale vis-à-vis de l'oxydation. Parmi les matériaux de renfort, compatibles chimiquement, ayant un point de fusion suffisamment élevé et dont le coefficient de dilatation est voisin du BAS hexagonal, il existe deux candidats : l'alumine et la mullite. Or, la mullite forme un eutectique avec le BAS dès 1554 °C. Seule l'alumine est considérée comme matériau de renfort possible.

Parmi les nombreuses méthodes d'élaboration du BAS existantes, le chapitre III débutera par une méthode conventionnelle d'élaboration en four tubulaire par réaction à l'état solide. Cette partie met en évidence les limites de ce procédé. Il a été montré dans la littérature que la voie Sol-Gel pouvait être une option pour former uniquement la forme hexagonale du BAS, cette voie est abordée dans la partie 2. Par ailleurs, la technique d'élaboration de type Spark Plasma Sintering (SPS) fait l'objet de la partie 3. Les cinétiques courtes de cette technique sont mises en avant. Cette partie traite aussi des améliorations au niveau des précurseurs et de leur préparation. Enfin, l'aspect mise en forme (existence de gradients thermiques résultant de formes complexes et / ou de grandes dimensions) est un élément clé de ce procédé.

II. Matériaux et méthodes

1. Elaboration

Quatre méthodes d'élaboration ont été retenues pour cette étude. Trois réactions en phase solide (four tubulaire, SPS et chauffage par conduction) et une voie sol-gel.

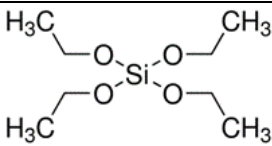
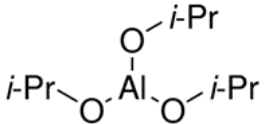
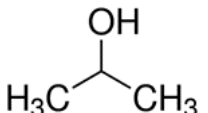
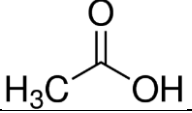
1.1 Matière première

Les poudres utilisées pour la synthèse en phase solide du BAS sont du carbonate de baryum pulvérulent (Sigma Aldrich, pureté $\geq 99\%$, $d_{50} < 10\ \mu\text{m}$), de la silice pulvérulente sous forme de quartz (Sigma Aldrich, pureté $\approx 99\%$, $d_{50} \approx 1\text{-}5\ \mu\text{m}$), de l'alumine pulvérulente (Sigma Aldrich, pureté $99,7\%$, $d_{50} = 10\ \mu\text{m}$) et un hydroxyde d'aluminium de formule $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Alfa Aesar, pureté $> 76,5\%$, d_{100} granulé $< 250\ \mu\text{m}$). L'hydroxyde d'aluminium peut remplacer l'alumine dans les compositions afin d'obtenir un mélange plus réactif. Pour assurer l'homogénéité du mélange des poudres, elles sont mises en suspension dans un solvant. Ce solvant pouvant être de l'éthanol ou de l'eau avec ajout d'ammoniaque NH_4OH (Sigma Aldrich, pureté $28,0\text{ - }30,0\%$) ou d'acide nitrique (TraceSELECT, pureté $\geq 69,5\%$). Les ajouts d'ammoniaque ou d'acide nitrique permettent d'ajuster le pH de la suspension. Comme il est expliqué dans la partie 1.5, le pH est un facteur clé pour moduler les répulsions électrostatiques.

Les précurseurs de la voie sol-gel sont de l'acétate de baryum $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Sigma Aldrich, pureté 99% , poudre submillimétrique), l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Sigma Aldrich, pureté 99% , liquide), l'isopropoxyde d'aluminium $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ (Sigma Aldrich, pureté 98% , liquide) et le sec-butoxyde d'aluminium $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$ (Sigma Aldrich, pureté 97% , liquide visqueux). Les solvants sont de l'isopropanol $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (Sigma Aldrich, pureté $99,99\%$, liquide) et de l'eau distillée. De l'acide nitrique HNO_3 (Sigma Aldrich, pureté $69,5\%$, liquide) sert à catalyser la réaction d'hydrolyse du TEOS. L'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (Sigma Aldrich, pureté $99,8\%$, liquide) permet de réguler le pH du mélange acétate de baryum / eau et d'éviter la formation de précipités.

Le renfort choisi est constitué de fibres d'alumine Nextel 610 (3M). L'alumine des fibres est sous forme amorphe. Le diamètre moyen des fibres est de $10\ \mu\text{m}$. Les fibres du tissu sont découpées à l'aide d'un scalpel pour obtenir des fibres courtes de $1\ \text{mm}$ de longueur. La couche de PVA recouvrant les fibres est éliminée à l'aide d'un traitement thermique à $600\ ^\circ\text{C}$ sous air pendant $2\ \text{h}$.

Tableau 4 : Matières premières

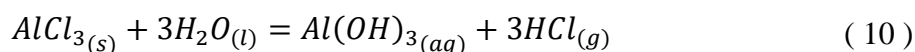
Produit	Formule chimique	Forme	Pureté	Fournisseur
Carbonate de baryum	BaCO ₃	poudre < 10 µm	≥ 99 %	Sigma Aldrich
Silice	SiO ₂	poudre 1-5 µm	99 %	Sigma Aldrich
Alumine	Al ₂ O ₃	poudre 10 µm	99,7 %	Sigma Aldrich
Hydroxyde d'aluminium	Al(OH) ₃	granule < 250 µm	76,5 %	Alfa Aesar
Chlorure d'aluminium	AlCl ₃	Solide millimétrique	99,9%	Fluka
Acétate de baryum	$\left[\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- \right]_2 \text{Ba}^{2+}$	poudre submillimétrique	99 %	Sigma Aldrich
Orthosilicate de tétraéthyle		liquide	99 %	Sigma Aldrich
Isopropoxyde d'aluminium		liquide	98 %	Sigma Aldrich
Sec-butoxyde d'aluminium	$\left[\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{O}^- \right]_3 \text{Al}^{3+}$	liquide	97 %	Sigma Aldrich
Isopropanol		liquide	99,99 %	Sigma Aldrich
Ammoniaque	NH ₄ OH	liquide	29 %	Sigma Aldrich
Acide nitrique	HNO ₃	liquide	69,5 %	Sigma Aldrich
Acide acétique		liquide	99,8 %	Sigma Aldrich
Fibre d'alumine	Al ₂ O ₃	fibre diamètre 10 µm	> 99 %	3M

1.2 Préparation des mélanges

La préparation des mélanges commence par une pesée des différentes poudres dans un même récipient. Les masses sont déterminées de manière à obtenir la composition stoechiométrique du BAS. Toutes les masses sont indiquées en gramme et l'erreur est de $\pm 0,001$ g. Un solvant est ajouté pour obtenir une suspension. Le solvant peut être de l'éthanol ou de l'eau avec ou sans ajout d'acide ou de base. La suspension est homogénéisée à l'aide d'un sonificateur (partie 1.4) pendant 4 minutes à 30 % de puissance avec 2 secondes d'activité et 2 secondes d'arrêt. La suspension est ensuite séchée sur une plaque chauffante à 120°C pendant 2 heures.

1.3 Préparation de $Al(OH)_3$ à partir de $AlCl_3$

Les morceaux de $AlCl_3$ sont dissous dans environ 50 fois leur masse en eau distillée sous agitation magnétique. Il se produit la réaction chimique présentée dans l'équation (10)



Une partie du gaz de HCl se dissout dans l'eau et acidifie le milieu. En milieu acide $Al(OH)_3$ devient Al^{3+} . Afin de faire précipiter $Al(OH)_3$, il faut ajouter NH_4OH . Le pH doit être ajusté pour se situer dans le domaine d'existence du solide ($3 < pH < 11,5$), idéalement proche d'une valeur de pH 7 pour favoriser la sédimentation. La suspension est mise au repos pendant 4 h. Le surplus d'eau contenant les ions Cl^- et NH_4^+ (~80 % du volume total) est remplacé par de l'eau distillée. Le mélange est ensuite mis sous agitation magnétique pendant 30 min avant de répéter l'opération de nettoyage 3 fois de plus.

Après la dernière élimination du surplus d'eau, la suspension est prête pour recevoir les autres poudres et faire le mélange.

1.4 Sonificateur

Un sonificateur vibrocell 75401 a été utilisé pour disperser et mélanger des poudres en voie liquide. Le principe de la dispersion repose sur le phénomène de cavitation. Le sonificateur transforme l'énergie électrique en vibrations mécaniques. La sonde transmet ces vibrations mécaniques dans le liquide qui crée alors des ondes de compression et de dépression. Les phases de dépression génèrent de microbulles qui implosent lors des phases de compression. C'est ce phénomène qui est appelé la cavitation. L'énergie d'implosion des bulles est suffisante pour casser les agrégats. Les déplacements de matière sont suffisants pour assurer le mélange.

1.5 Zétamétrie

Les mélanges de poudres sont réalisés par voie liquide puis séchés. Lors d'un mélange de particules fines en milieu liquide, il y a naturellement un phénomène de floculation (i.e. formation d'amas) [106]. Ce phénomène s'explique par la création d'une interface liquide / solide étendue présentant un fort excès d'énergie libre. A priori, ce genre de système instable doit évoluer vers un système plus stable par, notamment, une diminution des interfaces liquide / solide via la floculation. Deux facteurs physiques sont liés à la déstabilisation des suspensions. Le premier facteur est la gravité qui conduit à la sédimentation des particules. La sédimentation peut être limitée par la viscosité du milieu. Le second facteur est le mouvement brownien qui favorise la floculation à cause des collisions entre les particules et les molécules du liquide [106].

Une bonne dispersion et stabilisation de la suspension sont indispensables pour éviter la formation d'amas et d'hétérogénéité dans le matériau final. Une dispersion stable se décrit par une quantité et une distribution de taille de particules constantes au cours du temps. Afin d'empêcher la floculation, il convient de limiter les collisions entre les particules. Deux modes de répulsion peuvent être envisagés. Le premier mode est la répulsion électrostatique qui consiste à modifier les propriétés électriques superficielles des particules solides. La variation du pH peut conduire à une telle modification. Le second mode est la répulsion stérique où il y a adsorption de molécules polymères à la surface des particules solides. L'utilisation de polymères ajoute une quantité de risque de pollution trop importante pour être envisagée dans cette étude, seul le premier mode est retenu.

Tout matériau se charge spontanément à sa surface lorsqu'il est en contact avec un fluide polaire (l'eau par exemple). Généralement, l'interface dans l'eau déionisée est négative. Ce phénomène s'explique par la non saturation des liaisons de surfaces. De la chimisorption (capture d'entités chimiques étrangères) peut alors se produire en surface. Lorsque le solide est plongé dans l'eau ou un électrolyte, il y a un développement des charges de surface provenant de la dissolution du solide, de l'ionisation de surface (par des groupements OH^- généralement) et / ou de la substitution d'ions dans le réseau cristallin. L'électroneutralité est conservée grâce à la présence de contre-ions en solution. Ainsi, il se crée une double couche électrique (Figure 13). La double couche est composée de la couche rigide, formée par adsorption des ions, du solvant et de la couche diffuse, formée par le reste des charges réparties au sein de la solution. La répartition des charges dans cette double couche induit une évolution du potentiel électrique

entre la surface de la particule et la solution. Le potentiel correspondant à la limite entre la couche rigide et la couche diffuse est le potentiel zêta (ζ).

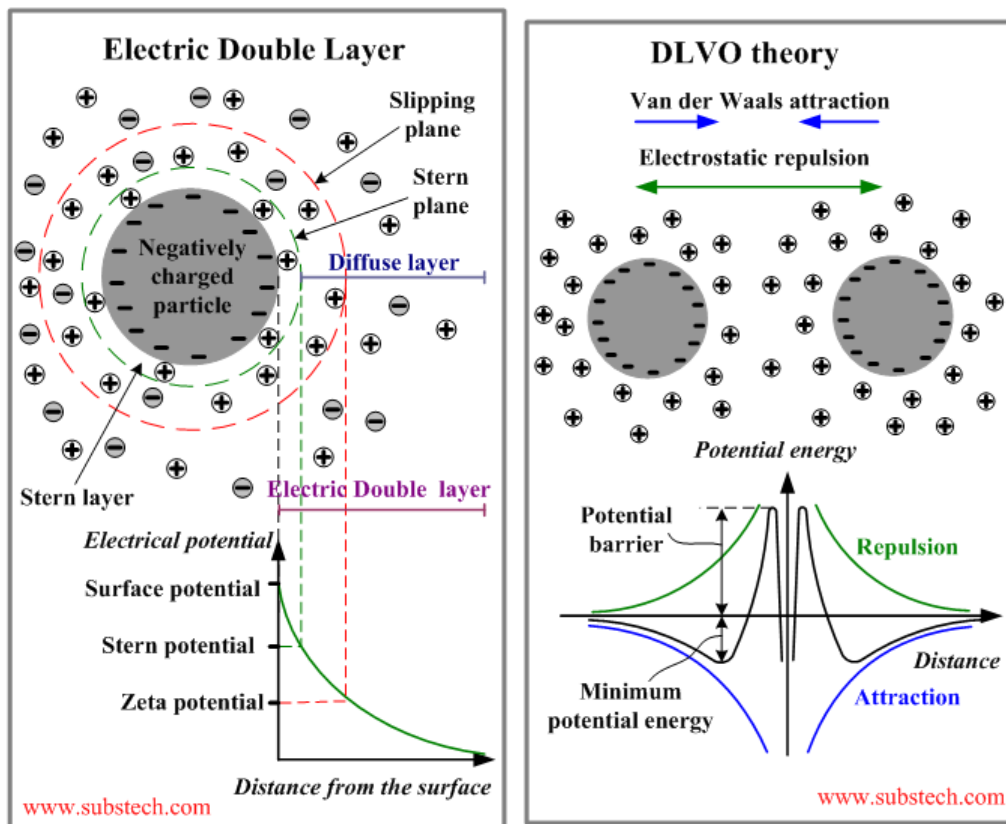


Figure 13 : Schéma de principe de la double couche et de la DLVO [107]

La théorie DLVO (qui tire son nom de ses auteurs : Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) permet d'établir le principe de stabilisation d'une suspension par répulsion électrostatique. Elle stipule que la charge de surface dépend des ions adsorbés et que toutes les particules ont la même charge pour une adsorption uniforme. Une répulsion coulombienne se manifeste alors entre les particules dont l'intensité dépend directement du potentiel de répulsion V_r . Par ailleurs, les particules sont soumises à des forces d'attraction de Van der Waals. Le potentiel d'attraction V_a est inversement proportionnel à la distance séparant les particules. Il n'y a de stabilisation que si les forces répulsives sont plus intenses que les forces attractives. La résultante de V_r et V_a permet de dégager un maximum et deux minimums d'énergie. Le maximum d'énergie V_{max} est la barrière énergétique qui s'oppose à la rencontre des particules. Le minimum primaire V_{pmin} et le minimum secondaire V_{smin} sont deux états stables de formation d'agrégats. Le puits de potentiel étant plus important pour V_{pmin} , il sera plus facile de redisperser les agrégats formés à une distance V_{smin} que V_{pmin} [108].

Les mesures de potentiel zêta sont réalisées à l'aide d'un ZetaProbe de Colloidal Dynamics. Il permet de faire des mesures de potentiel zêta en même temps qu'une titration automatisée. Un volume de 150 mL de suspension est introduit dans un bécher de 250 mL. La suspension est mise sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté dont la vitesse de rotation est fixée à 300 tours par minute. L'acide utilisé est l'acide nitrique à 1 mol.L^{-1} et la base utilisée est l'ammoniaque à 1 mol.L^{-1} . La mesure de potentiel zêta est réalisée à chaque pas de 0,5 en valeur de pH. Il est communément admis qu'une suspension stable a une valeur de potentiel zêta supérieure, en valeur absolue, à 20 mV [109]. Sous cette valeur, la suspension est considérée comme instable.

1.6 Four tubulaire

Une partie des traitements thermiques a été réalisée dans le four tubulaire Carbolite « STF - High Temperature Single Zone Tube Furnaces ». Ce four est muni d'un tube en quartz. La température maximale de consigne est de $1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La montée en température est assurée par le rayonnement des éléments chauffants en carbure de silicium disposés symétriquement autour du tube de quartz. La cartographie thermique du four a été réalisée à l'aide d'un thermocouple S pour les températures de $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Le four est d'abord stabilisé à sa température de consigne pendant 2 heures. Puis la température est mesurée tous les centimètres après une stabilisation de 5 minutes. La zone chaude, où l'écart de température est inférieur à $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, représente environ 10 cm à l'intérieur du tube (Figure 14). La température réelle dans le four est de $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ supérieure à la température de consigne. Cet écart est pris en compte pour les valeurs de température mentionnées dans ce document. Ainsi, par exemple, lorsqu'il est mentionné qu'un traitement thermique est réalisé à $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, la température de consigne est fixée à $1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Les échantillons sont placés dans des nacelles en alumine Alsint (99.7 %) de type bateau 87 x 17 x 9 mm. Tous les traitements sont effectués sous air.

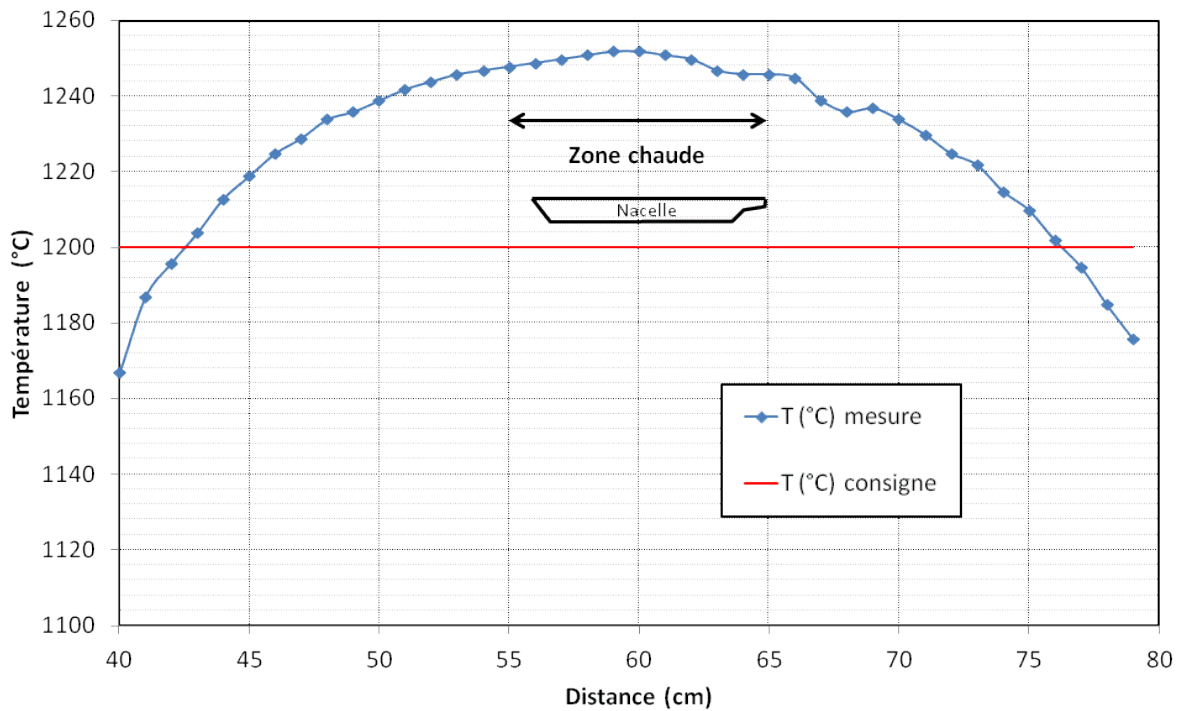


Figure 14 : Profil thermique du four tubulaire utilisé pour une consigne de 1200 °C

1.7 Sol-Gel

Deux méthodes de synthèse sont considérées dans ces travaux. La première méthode de synthèse reprend les travaux de Ye [13] alors que la seconde méthode est une méthode hybride inspirée des travaux de Tredway [66] et de Puig [68].

Avec la méthode de Ye [13], la solution de TEOS / CH₃COOH est ajoutée à celle d'isopropoxyde d'aluminium / isopropanol (chauffée au préalable à 50 °C) sous agitation. Le chauffage va permettre la pré-hydrolyse du TEOS car ce produit possède une cinétique de réaction plus lente que celle du précurseur d'aluminium. Par la suite, la solution d'acétate de baryum / eau / éthanol est additionnée. Après agitation constante pendant quelques minutes, le sol est placé dans une étuve à 40 °C pendant une semaine afin de suivre le processus de gélification. Une fois l'étape de gélification terminée, le gel est mis à sécher à 100 °C pendant une journée. S'agissant d'un séchage conventionnel, un effondrement de la structure est donc attendu. Une poudre de taille submillimétrique est alors récupérée et est broyée dans un mortier en agate. Le gel séché est traité thermiquement jusqu'à 800 °C afin d'éliminer les composés organiques résiduels. Ensuite, le traitement est poursuivi jusqu'à 1100 °C pour cristalliser le BAS sous forme hexagonale.

La seconde méthode est inspirée des travaux de Tredway [66] et des travaux de Puig [68] selon le protocole hybride présenté en Figure 15. Le principal intérêt de combiner ces deux méthodes est de réduire très significativement le temps de gélification et de séchage.

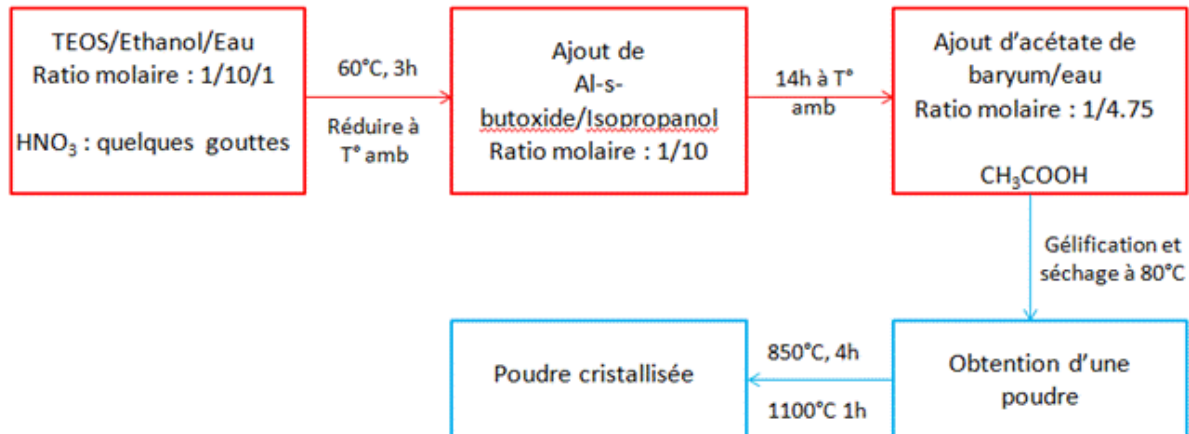


Figure 15 : Protocole de synthèse du BAS par voie sol-gel hybride entre la méthode de Tredway (rouge) et la méthode de Puig (bleu).

Tout d'abord, un mélange de TEOS / éthanol / eau est réalisé puis quelques gouttes d'acide nitrique sont ajoutées afin de catalyser la réaction. L'utilisation d'un catalyseur acide permet d'obtenir une densification plus importante lors du séchage du gel. Le mélange est chauffé à reflux à 60 °C pendant 3 h afin de pré-hydrolyser le TEOS. La réalisation de la solution de sec-butoxyde d'aluminium et d'isopropanol se fait en boîte à gant (Figure 16) sous atmosphère d'argon car l'Al sec-butoxide réagit facilement au contact de l'humidité contenue dans l'air. Cette solution est ensuite ajoutée à la préparation contenant le TEOS. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant 14 h, toujours sous balayage d'argon.

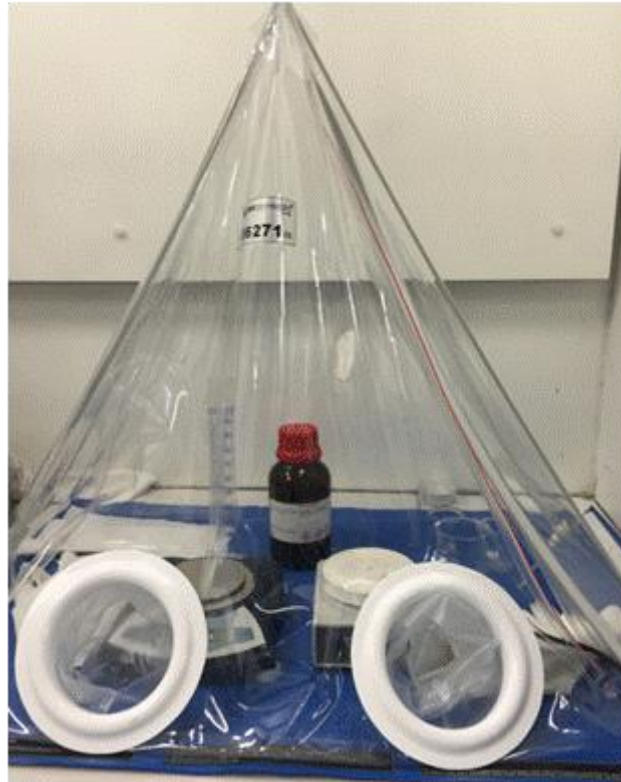


Figure 16 : Poste de travail en boîte à gant

La dernière étape est la dissolution de l'acétate de baryum dans l'eau. L'acétate de baryum est peu soluble dans l'eau pour une valeur de pH de 7. Des ajouts d'acide acétique sont nécessaires pour diminuer la valeur de pH à 3. Dans ces conditions, il n'y a pas formation d'un précipité lors de l'ajout de cette solution au mélange précédent. Une fois les 3 solutions mélangées de manière homogène, le sol est gélifié entre la température ambiante et 100 °C pendant une journée. Puis ce gel translucide est séché deux jours supplémentaires entre 50°C à 100 °C. Les massifs et poudres obtenus sont alors broyés et calcinés à 850 °C pendant 4 h afin d'éliminer les résidus organiques encore présents. Puis un traitement à 1100 °C est effectué pour cristalliser la poudre récupérée.

1.8 SPS

a. Principe de fonctionnement

Le principe du frittage par Spark Plasma Sintering (SPS), aussi appelé frittage Flash, implique l'action simultanée d'une pression et d'un courant électrique (Figure 17). Le matériau, sous forme de poudre, est placé dans un moule en graphite. Il est chauffé sous l'effet d'un courant pulsé. Ce courant électrique circule par le moule et plus ou moins dans le matériau selon sa conductivité. Une pression est appliquée tout au long du chauffage mais peut être variable. Les caractéristiques principales de ce procédé sont la rapide montée en température,

l'application d'une pression et l'effet du courant. Cette technique peut être comparée au pressage à chaud. La différence réside dans la méthode de chauffage particulière du SPS. Il permet le chauffage grâce à l'effet Joule. Le nom de la technique SPS évoque la formation d'un plasma au sein du matériau mais à l'heure actuelle personne n'a réussi à le démontrer [102]. L'application d'une pression permet de réarranger les particules et donc d'améliorer le frittage. Le rôle exact du champ électrique dépend du procédé et des matériaux [102] [103]. Sur des métaux, le courant a un rôle très important dans le transport des espèces. Contrairement à ce qu'il pourrait être supposé, l'orientation du courant ne joue pas un rôle prépondérant dans le sens du transport de matière [102]. La littérature est riche en exemples où l'utilisation du SPS à la place de méthodes conventionnelles a permis d'améliorer les propriétés finales du matériau (mécanique, résistance à l'oxydation, optique, électrique...) (partie 4.7, chapitre I). Ces améliorations sont probablement dues à l'obtention d'une densité plus importante et d'une taille de grain plus fine.

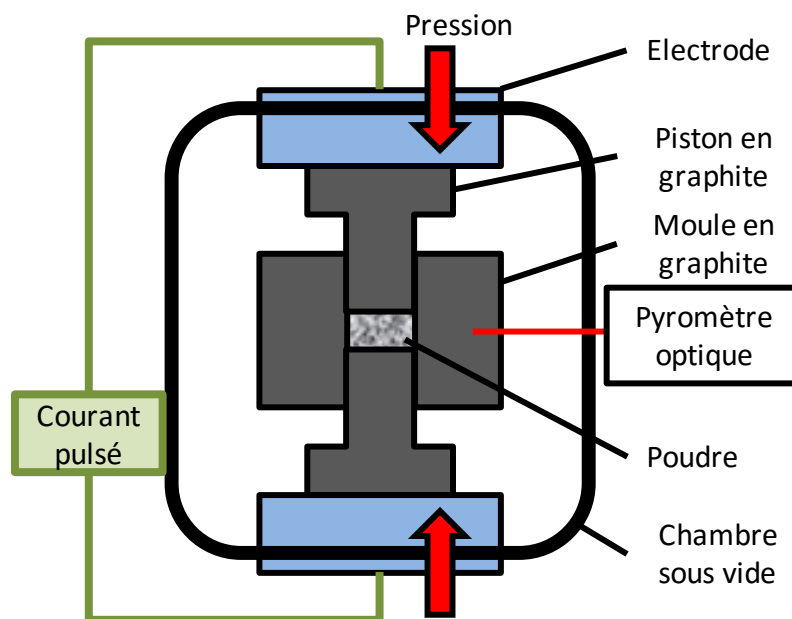


Figure 17 : Schéma de principe du SPS

b. Description des installations

Deux machines de SPS ont été utilisées lors de cette étude : celle de l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) et celle du CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux).

L'ICMCB est équipé d'un modèle SPS-511S (DR. SINTER LAB) (voir Figure 18) pouvant délivrer une intensité maximale de 1000 A et monter jusqu'à 2500 °C sous une charge

maximale de 5 T. Le diamètre intérieur maximal des matrices ne dépasse pas les 50 mm. Il est possible de travailler sous vide ou sous gaz d'argon ou d'azote. Dans le cadre de ces travaux, il est choisi de travailler sous vide. Cet appareil de « petite » puissance est utilisé pour réaliser les pastilles de petite dimension (10 et 15 mm).

La *Plateforme Nationale de Frittage Flash* du CIRIMAT à Toulouse, est équipée d'une machine SUMITOMO 2080 (Société Syntex) (voir Figure 18) capable de délivrer 8000 A et monter jusqu'à 2000 °C sous une pression maximale de 20 T. Le diamètre intérieur des matrices peut atteindre jusqu'à 100 mm. Il est également possible de travailler sous vide ou sous gaz (N₂ ou Ar). Cet appareil est utilisé pour les essais de grande dimension (diamètre 60 mm).



Figure 18 : Installation de SPS à l'ICMCB (gauche) et au CIRIMAT (droite)

c. Les paramètres d'essais

La vitesse de chauffage par SPS est typiquement comprise entre 50 et 700 °C.min⁻¹. Il a été montré que cette vitesse n'avait pas d'influence sur la densité finale du matériau [101]. Sur un matériau conducteur, il n'y a pas non plus d'effet sur la taille des grains. Au contraire, la taille des grains d'un matériau non conducteur dépend de la vitesse de chauffage. Les grains seront d'autant plus fins que la vitesse sera élevée. Cependant, plus la vitesse de chauffage est importante et plus les gradients de température au sein du matériau le seront aussi. Il est important de noter que le courant circule préférentiellement dans les matériaux conducteurs et donc préférentiellement dans le moule en graphite. Cet effet est d'autant plus amplifié si le matériau à fritter est un mauvais conducteur électrique. Ainsi, le gradient formé est tel que le contour est généralement plus chaud que l'intérieur. Il en résulte alors une certaine incertitude

sur la température de l'échantillon effectuée au pyromètre optique. En effet la mesure est effectuée à la surface du moule et non au cœur du matériau [103].

- Les différents moules et pistons

Trois types de moules et pistons en graphite de nuance 2333 (Tableau 5) ont été utilisés pour les essais de SPS : deux moules cylindriques de 10 et 15 mm de diamètre intérieur et un moule de forme oblongue. Les schémas des moules sont représentés dans le Tableau 6. Le moule de diamètre 10 est dédié pour tous les essais de SPS de manière générale. Le moule de diamètre 15 est réservé pour la réalisation de pastilles qui sont ensuite usinées sous forme de tores APC7 (partie 3.3, chapitre III). La forme rectangulaire est dédiée à la synthèse de barrettes de flexion pour les essais mécaniques (partie 3.6, chapitre III).

Tableau 5 : Propriétés du graphite 2333 [110]

Propriété	Unité	Valeur
Masse volumique	g.cm^{-3}	1,86
Porosité	%	6
Dureté	Rockwell	95
Résistance à la flexion	MPa	76
Résistance à la compression	MPa	167
Coefficient de dilatation	$\cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	6,0
Résistivité électrique	$\mu\Omega.\text{cm}$	1,600
Conduction thermique	$\text{W.m}^{-1}.\text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	81
Taille de grain	μm	5

Tableau 6 : Schémas de moules et pistons pour SPS

Moule 10 mm	Moule 15 mm	Moule pour barrettes

- Préparation de l'échantillon dans les moules

Pour chaque essai, deux disques et un carré sont découpés dans une feuille de papyex de 0,5 mm d'épaisseur. Les dimensions sont à adapter en fonction du moule utilisé. Les feuilles de papyex servent à protéger le moule et empêcher l'adhésion du matériau. Le papyex est recouvert d'une couche de BN sur les zones qui seront en contact avec la poudre. La couche de BN est déposée à l'aide d'une bombe aérosol. La couche de BN limite la diffusion du carbone dans le matériau. La feuille carrée de papyex est roulée puis insérée dans la matrice. Un piston est inséré dans la matrice jusqu'à mi-hauteur. Un disque de papyex est déposé contre le piston. La surface recouverte de BN est à l'opposé du piston. La poudre est versée et tassée manuellement. Le second disque de papyex est inséré de manière à mettre en contact la poudre avec la face recouverte de BN. Le second piston est introduit pour fermer le système. Une légère pression (≈ 3 kN) est appliquée sur les pistons afin d'assurer le contact et d'éviter des déplacements trop importants pendant le cycle thermique. La position des pistons doit être ajustée pour qu'ils ressortent de manière équivalente de chaque côté de la matrice. L'ensemble est placé dans la machine de SPS.

- Les conditions du traitement thermique

Il est possible de faire varier de très nombreux paramètres lors d'une élaboration par SPS. Il a été décidé de travailler sous vide avec une pression de 40 MPa pendant toute la durée du cycle. La périodicité des pulses de courant est fixée à 12 ms en mode ON pour 2 ms en mode OFF. L'utilisation d'un pyromètre optique impose le début du cycle jusqu'à 600 °C. La montée en température est ajustée pour être comprise entre 80 et 100 °C.min⁻¹. Les paliers du cycle thermique dépendent de la nature des poudres et des propriétés recherchées. Les cycles seront explicités pour chaque échantillon dans la partie 3 du chapitre III.

1.9 Moule chauffant

La technique de SPS présente un point faible majeur vis-à-vis des oxydes. Le courant électrique ne peut pas les traverser et le chauffage engendre alors des gradients thermiques importants (partie 4.7.c, chapitre I). Une solution envisagée pour contrer ce point faible est le moule chauffant conçu par la société GALTENCO. C'est un nouveau moyen d'élaboration dont le transfert thermique s'effectue par conduction. Il est capable des mêmes performances que le SPS en terme de vitesse de chauffage. Il est conçu de manière à pouvoir être intégré dans une presse à chaud. Les mesures de température se font à l'aide de trois thermocouples (type C) situés dans le moule, au plus près de l'échantillon. L'acquisition se fait à l'aide d'un boîtier

Omega qui permet la lecture et l'acquisition simultanée des trois thermocouples. La régulation est manuelle et une feuille de route déterminée à l'aide de lois de pilotage est prévue à cet effet. Il faut régler les potentiomètres des alimentations en fonction du temps. Les alimentations électriques nécessaires au chauffage du moule sont de faible puissance (2 kW au maximum).

Le moule est conçu à partir d'un assemblage de différents blocs de matériaux résistant à des températures supérieures à 1650 °C. Un point clé de la conception est de garantir la stabilité de la colonne sous charge et en température homogène jusqu'à une pression de 40 MPa au niveau de l'échantillon. Les matériaux utilisés sont essentiellement à base de carbone et d'alumine.

Le chauffage est assuré par plusieurs résistances électriques planes, faites en papyex, intégrées entre les différents blocs de graphites qui composent la partie chaude du moule (cf Figure 19). Les résistances en papyex sont isolées par 2 feuilles d'alumine (marque Zircar) qui assurent une isolation électrique jusqu'à 1650 °C. Les extrémités des bandes de papyex sont prolongées et connectées à l'alimentation dans l'enceinte sous vide.

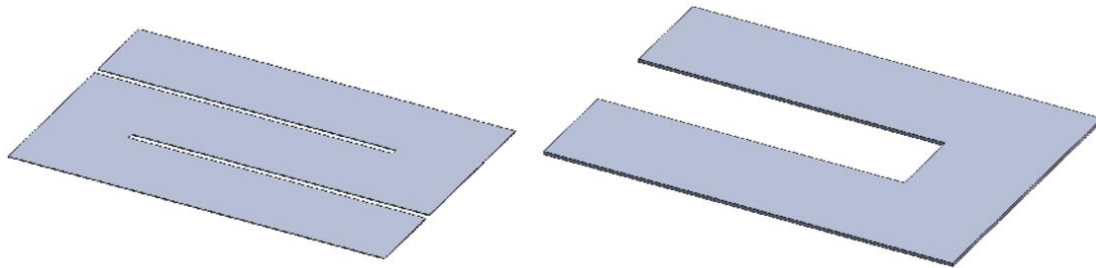


Figure 19 : Elément chauffant inférieur (à gauche) et supérieur (à droite)

Chaque élément résistif peut dissiper 1 kW thermique en continu avec une densité de puissance inférieure à 15 W.cm⁻². La recommandation de Mersen pour l'utilisation de papyex comme élément résistif dans des fours industriels est de 20 W.cm⁻². Chaque élément ou paire d'éléments est connecté à une alimentation électrique spécifique. La puissance thermique délivrée par chaque élément est contrôlée indépendamment des autres. La partie chaude en graphite du moule est entourée d'éléments isolants en alumine fibreuse (Zircar ou équivalent). La base du moule est en papyex épais de 10 mm d'épaisseur. Deux plaques de Mica-Silicone servent d'interface avec la platine en acier de la presse en bas et le piston en acier en haut. La température maximum de ces plaques n'excède jamais 600 °C. Les éléments cylindriques creux sont remplis de fibre d'alumine afin de bloquer le rayonnement radiatif dans ces éléments. Le moule est conçu pour se monter et démonter à froid facilement.

Pour permettre un pilotage manuel, l'algorithme retenu sera du type « une alimentation pour un thermocouple ». Ce type d'algorithme n'est pas forcément optimal mais suffit pour satisfaire au cahier des charges et permet un pilotage manuel. Il faut suivre le profil de température indiqué en Figure 20 sur chaque thermocouple. Pour cela, chacun de ces thermocouples est associé à une alimentation dont il convient d'augmenter ou de réduire la puissance pour suivre au plus près la courbe recherchée. Idéalement, les trois thermocouples sont à la même température pendant toute la durée de l'expérience.

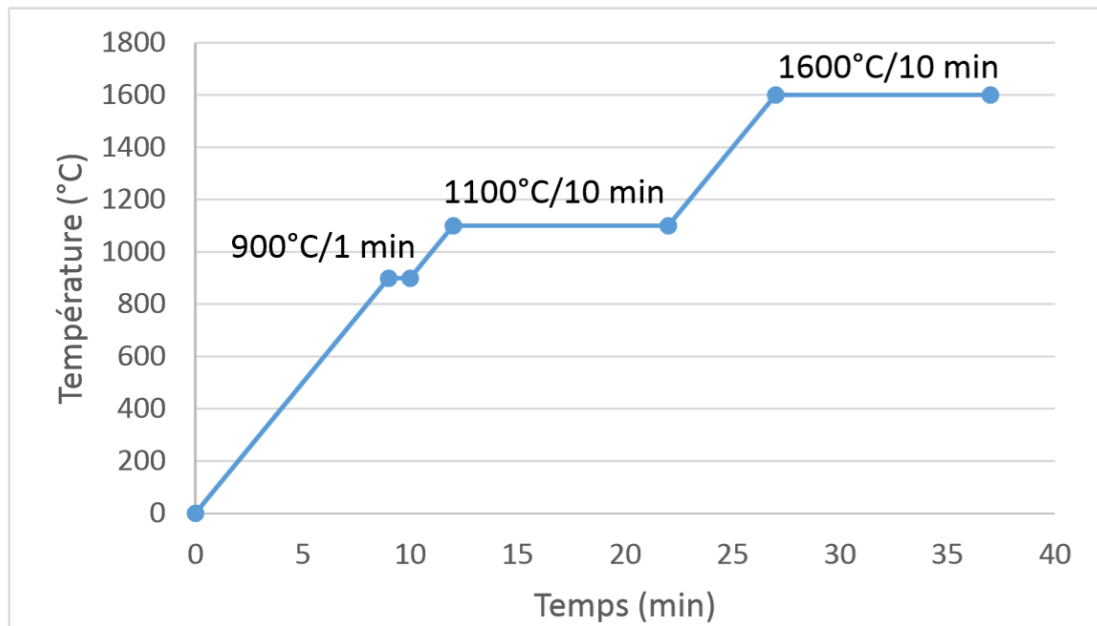


Figure 20 : Profil de température envisagé

La Figure 21 est une simulation d'un exemple représentatif de moule chauffant (coupe longitudinale) et une carte de température correspondant au palier à 1600 °C. La température maximale dans le moule est de 1650 °C. La base de la presse et le piston en acier (non représentés ici) sont refroidis.

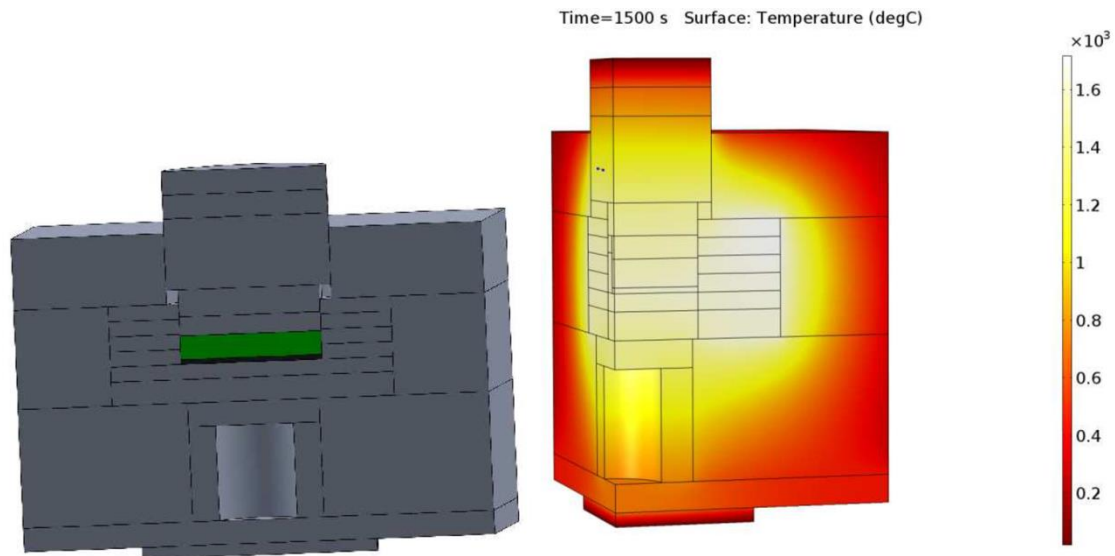


Figure 21 : Modélisation en coupe du moule chauffant

La puissance totale nécessaire est de 5 kW, utilisée à 50 % pendant les paliers et distribuée dans 5 alimentations indépendantes de puissance variant entre 2 kW pour la plus importante et 500 W pour la plus faible. Deux alimentations ont une contribution uniquement passive (« On » au début d'expérimentation et « Off » à la fin). Les conducteurs chauds et thermocouples sont insérés dans la presse via une connectique appropriée (raccord Jaeger ou Pfeiffer) qui permet de maintenir un vide primaire dans l'enceinte. Les connectiques sont contraintes par les spécifications de la presse à chaud. Un point de masse, identifié dans l'enceinte sous vide, reçoit les connections de masse de toutes les résistances chauffantes. Les connecteurs et fils sont dimensionnés par rapport aux intensités conduites dans le respect des normes en vigueur. Les connecteurs et autres pièces fragiles thermiquement ($T_{\text{spec}} < 150 \text{ }^\circ\text{C}$) seront protégés du rayonnement thermique du moule par des écrans thermiques en acier et intégrés dans l'enceinte de la presse elle-même refroidie à l'eau.

Comme il est évoqué dans la partie 1.8, le gradient thermique en SPS est trop important pour la réalisation des barrettes de flexion. Au contraire, le moule chauffant devrait garantir un gradient thermique faible ($10 \text{ }^\circ\text{C}$ au maximum) sur tout l'échantillon. Il pourrait alors permettre la réalisation de ces éprouvettes de flexion.

2. Caractérisation microstructurale

2.1 *Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*

Les matériaux réalisés sont caractérisés au microscope électronique à balayage (MEB Quanta 400 FEG de FEI). Il est équipé de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Le détecteur d'électrons secondaires permet d'analyser la topologie alors que le détecteur d'électrons rétrodiffusés permet d'observer la composition des différentes phases. Un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) est aussi monté sur le MEB et il permet de cartographier les éléments ainsi que d'en déterminer la teneur de manière semi-quantitative.

La tension d'accélération est fixée à 15 kV afin d'exciter les électrons du baryum. La taille du spot est définie à 3.5 et le diaphragme objectif à 4 pour obtenir un temps mort adapté (entre 30 et 40 %) aux mesures EDS. Lors d'une observation d'un échantillon dopé au rubidium, il est nécessaire d'augmenter la tension d'accélération à 30 kV pour exciter ses électrons. La taille du spot est alors de 3 et le diaphragme objectif de 5.

Le MEB est ici essentiellement utilisé pour identifier la morphologie des différentes phases, leur répartition ainsi que leur composition.

2.2 *Quantification par analyse d'image*

A partir des images MEB, il est possible d'estimer la quantification de chaque phase présente. Le logiciel utilisé pour l'analyse d'image est ImageJ. Dans ces travaux, il est particulièrement utilisé pour quantifier les phases d'alumine résiduelles et les porosités du matériau. Un grandissement $\times 1000$ est utilisé pour toutes les quantifications par analyse d'image. Un seuillage en fonction du contraste permet d'avoir une estimation précise à 5 % près.

2.3 *Diffraction des Rayons X*

Deux types d'appareils de diffraction des rayons X (DRX) ont été utilisés lors des travaux de cette étude. Un diffractomètre fonctionnant à température ambiante et deux diffractomètres pouvant fonctionner à haute température.

Le diffractomètre D8 Advance du constructeur Bruker a servi pour toutes les mesures à température ambiante. Il est muni d'une anticathode de cuivre et d'un détecteur linéaire Lynxeye™. Les mesures ont été réalisées avec la configuration Bragg-Brentano en mode θ / θ . Les acquisitions ont été faites sur la plage angulaire 10-80° avec un pas de 0,01° et un temps d'acquisition de 2 secondes par pas. Il a été choisi de travailler en fente fixe de 0,6°.

Tableau 7 : Références pour l'indexation par DRX

Notation	Phase	N° fiche
H	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ hexagonal	01-072-7502
C	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ monoclinique	01-074-6635
s ₁	BaSiO ₃	01-070-2112
s _{2o}	BaSi ₂ O ₅ orthorhombique	04-009-1824
s _{2m}	BaSi ₂ O ₅ monoclinique	04-009-1825
s ₃	Ba ₂ Si ₃ O ₈	04-012-8807
s ₄	Ba ₂ Si ₄ O ₁₀	01-083-1446
s ₈	Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	01-072-8433
a ₂	BaAl ₂ O ₄	04-013-0781
a ₄	Ba ₆ Al ₄ O ₁₂	04-013-8064
a ₁₁	Ba _{0.79} Al _{10.9} O _{17.14}	04-009-3914
A	Al ₂ O ₃	04-004-2852
M	Mullite	04-009-6556

Les mesures en température sont réalisées sur le diffractomètre du CIRIMAT. C'est un diffractomètre D8 Advance (Bruker). Il est équipé d'une anticathode de cuivre et fonctionne en configuration Bragg-Brentano (θ / θ). La partie chauffante est assurée par un montage de MRI PhysikalischeGeräte GmbH TC-Radiation. La poudre est disposée sur un support en platine et l'atmosphère de l'enceinte est de l'argon. Il n'est pas possible de dépasser 1400 °C avec cet appareil. La rampe de température est de 5 °C.min⁻¹.

Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld consiste à ajuster un profil calculé au profil expérimental en minimisant l'écart entre les profils par la méthode des moindres carrés. Il est alors possible de déterminer les quantités des phases présentes dans un mélange ou d'ajuster la structure d'un cristal via un jeu de paramètres. Cette méthode a été développée en 1969 par H. M. Rietveld [111].

Avant de mettre en application cette méthode, il est nécessaire de bien choisir à la fois les paramètres instrumentaux et ceux d'ajustement [112] :

- La fente de divergence doit être suffisamment étroite afin de ne pas exposer le porte échantillon et limiter l'élargissement instrumental.
- Une bonne statistique de comptage est indispensable, notamment aux grands angles. Etant donné que la résolution instrumentale est de $0,05^\circ$ aux bas angles et qu'il faut un minimum de cinq pas par pic, un pas de $0,01^\circ$ a été utilisé.
- Limitation des orientations préférentielles. Celles-ci conduisent à des intensités de pics incorrectes. Il est possible de tenir compte de ces orientations lors de l'analyse mais l'approche la plus précise est de soigner la préparation de l'échantillon et de ne pas trop presser la poudre.
- Bon ajustement du bruit de fond; un polynôme de degré 5 a été utilisé pour l'ajuster. Les recouvrements de pics sont importants aux grands angles et un mauvais ajustement du bruit de fond peut résulter des facteurs d'agitation thermique erronés.
- Les pics ont été ajustés avec une fonction de type Pearson VII qui est apparue comme la plus adaptée pour décrire les pics du $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (une fonction de type pseudo Voigt a été évaluée également).

Lors de l'ajustement, les paramètres sont libérés de manière progressive :

- Bruit de fond et facteurs d'échelle,
- Formes des pics (fonction de Caglioti),
- Paramètres de maille et erreur de positionnement, l'ajout d'un étalon interne de paramètre de maille certifié (étalon de type NIST SRM) est préférable pour une meilleure précision des résultats,
- Facteur de température,
- Position et taux d'occupation des sites (il y a une forte corrélation entre le taux d'occupation d'un site et le facteur de température).

Dans le cadre de cette étude, le nombre de phases présentes et les superpositions de pics étant importants, il a été choisi de ne pas ajuster les facteurs de température individuels des sites, ni les positions des atomes. Un facteur de température global a cependant été utilisé.

La différence entre le profil simulé et l'expérimental permet de suivre l'évolution de l'affinement des paramètres. Cette différence peut être calculée sous la forme d'un facteur de confiance R. Il existe différentes manières de calculer R mais une seule méthode a été retenue.

Il s'agit du facteur de confiance, bruit de fond soustrait, cR_{wp} (conventional Rietveld weighted profile factor). Le facteur de confiance cR_{wp} est calculé à l'aide de l'équation (11).

$$cR_{wp} = \left\{ \sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2 / \sum_i w_i [y_i(obs)]^2 \right\}^{1/2} \quad (11)$$

Où $y_i(obs)$ est l'intensité observée, $y_i(calc)$ est l'intensité calculée, w_i est le poids au pas i . Par convention, si cR_{wp} est inférieur à 10, il est considéré comme bon alors que si cR_{wp} supérieur à 20, il est considéré comme mauvais. Pour tout résultat supérieur à 20, il est nécessaire de poursuivre l'affinement des paramètres. Par ailleurs il n'est pas raisonnable d'espérer obtenir un cR_{wp} inférieur à 10 pour des échantillons trop complexes (i.e. cristallisation incomplète, nombreuses phases, etc...)

De nombreux logiciels permettent de faire des ajustements selon la méthode Rietveld. Dans le cadre de cette étude, il a été décidé d'utiliser deux logiciels. Le logiciel TOPAS sert essentiellement à déterminer les paramètres de mailles et les tailles de cristallites. Fullprof [113] (FullProf.2k) est utilisé pour déterminer les fractions massiques des phases.

3. Caractérisation physique

3.1 Four à induction pour choc thermique

Les matériaux élaborés doivent être soumis à un essai de montée rapide en température de type choc thermique. Cet essai sert à simuler ce que le matériau est supposé subir lors de son utilisation.

Ces essais sont réalisés avec un four à induction (voir Figure 22). C'est un four inductif à parois froides. Il est constitué d'une enceinte à double paroi, de deux hublots permettant la visée pyrométrique (Ircon MODLINE 5) ainsi que la capture d'image, d'un porte-échantillon, d'un générateur (Five Celes MP 3) haute fréquence d'une puissance de 12 kW et d'une pompe à vide. Le banc de manipulation est qualifié pour des températures maximales de 1800 °C. Cette température n'est pas limitée par le générateur HF mais par les mesures de sécurité et le système de refroidissement du four inductif.

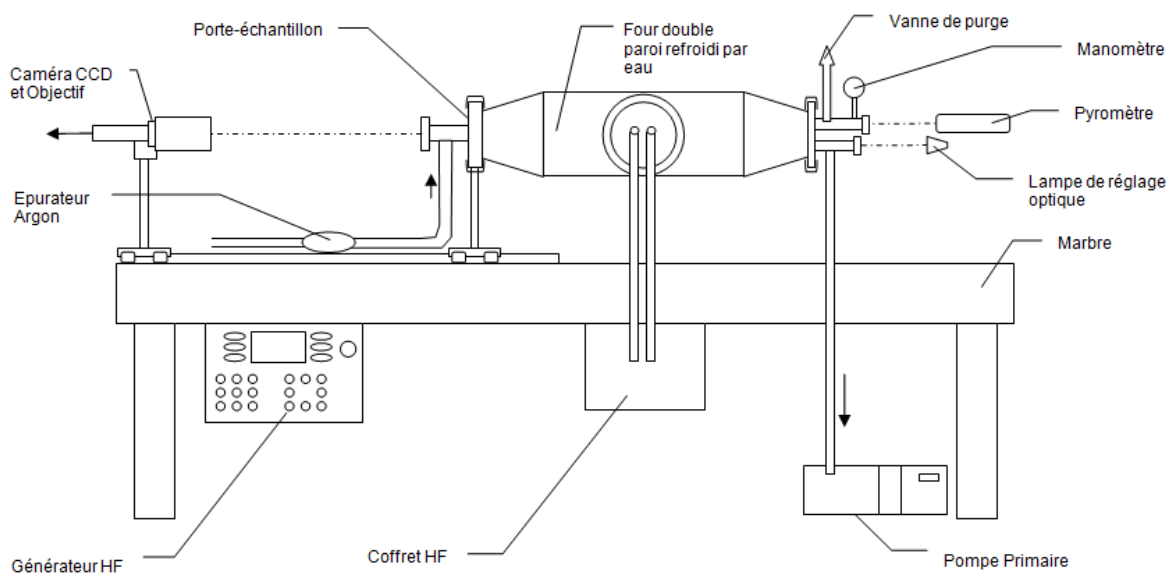


Figure 22 : Schéma présentant les différentes parties du four à induction

Le refroidissement des parois du four est assuré par un circuit d'eau froide. Le four peut travailler sous atmosphère statique d'argon, balayage d'argon ou bien sous vide primaire. Il a été choisi de travailler sous balayage d'argon. La puissance du générateur permet d'atteindre 1800 °C en 40 s, soit une rampe de montée en température de 2700 °C.min⁻¹. Le refroidissement n'est pas linéaire : dès la fin du palier, la température va diminuer de 800 °C en 30 s et ensuite ralentir (Figure 23).

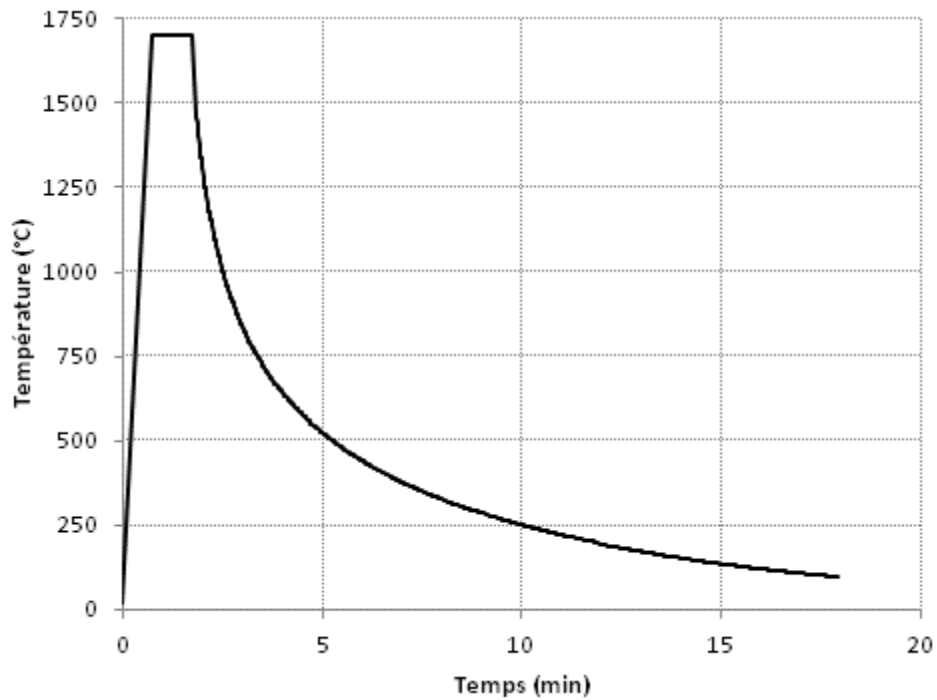


Figure 23 : Cycle thermique dans le four à induction

L'échantillon est placé sur une pastille d'alumine au centre d'un suscepteur en carbone (Figure 24), lui-même disposé au centre de la bobine d'induction lorsque le four est fermé. L'échantillon ne doit pas dépasser 7 mm de haut et 14 mm de diamètre. Le cycle thermique est composé d'une rampe de température de l'ordre de $2200\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($\approx 40\text{ s}$), un palier à $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1 min puis un refroidissement selon l'inertie du four (Figure 23).



Figure 24 : Suscepteur en carbone du four à induction

Cet essai permet de mettre en évidence le comportement du matériau pendant son utilisation et notamment s'il y a un risque de ruine (fusion, fissuration, explosion...).

3.1 *Pesée hydrostatique*

La pesée hydrostatique consiste à appliquer le principe d'Archimède. Le montage en Figure 25 est celui utilisé au laboratoire pour les pesées hydrostatiques.



Figure 25 : Montage pour pesée hydrostatique

L'échantillon est d'abord pesé à sec afin de déterminer sa masse sèche (noté M_{sec}). Il est ensuite plongé dans l'eau et mis sous vide dans un dessiccateur pendant environ 1 heure. L'eau peut ainsi s'infiltrer dans la porosité ouverte. L'échantillon est ensuite pesé tout en restant immergé dans l'eau. La masse immergée est noté M_{im} . L'échantillon est ensuite retiré de l'eau et l'excédent d'eau est éliminé à l'aide d'un papier humide. Il ne faut pas sécher l'échantillon. La dernière pesée permet d'obtenir la masse totale (noté M_{tot}) de l'échantillon et de l'eau contenue dans les pores. Il est alors possible de déterminer les valeurs de densité apparente (d_a), densité vraie (d_v) et la porosité ouverte (p_o) à l'aide des équations (12), (13) et (14).

$$p_o = \frac{M_{tot} - M_{sec}}{M_{tot} - M_{im}} \quad (12)$$

$$d_v = \frac{M_{sec}}{M_{sec} - M_{im}} \quad (13)$$

$$d_a = \frac{M_{sec}}{M_{tot} - M_{im}} \quad (14)$$

3.2 *Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et Analyse Thermogravimétrique (TGA)*

Différentes poudres ont été caractérisées par le calorimètre différentiel à balayage LABSYS evo de SETARAM. Cet appareil permet de coupler les mesures DSC ainsi que les

mesures thermogravimétriques. Il est équipé d'une canne Platine-Rhodium permettant des mesures de l'ambiante jusqu'à 1600 °C. Les creusets sont en alumine et ont une capacité de 90 μ L. Toutes les caractérisations ont été effectuées sous air reconstitué. Le principe de la mesure DSC repose sur la mesure des différences d'échange de chaleur entre le creuset contenant l'échantillon et un creuset de référence. La mesure TGA consiste en un suivi de la masse de l'échantillon au cours de sa sollicitation en température.

Les variations observées permettent de déterminer des températures et énergies associées aux transitions vitreuses, cristallisations, fusions et réactions. Dans le cadre de cette étude, l'analyse par ATG-DSC permet de déterminer les réactions entre les précurseurs. Il est alors possible d'utiliser ces données pour optimiser le cycle thermique.

3.3 Mesures radioélectriques

Le principe de mesure est basé sur la méthode de réflexion / transmission permettant d'extraire les paramètres S (Scattering parameters). Les mesures sont réalisées à l'aide d'analyseur de réseau vectoriel (Figure 85 en Annexe), pilotés par un logiciel développé par le CEA Le Ripault. Ce logiciel permet de calculer, à partir des paramètres S, les caractéristiques radioélectriques de l'échantillon telles que la permittivité (ϵ) et la perméabilité (μ), de visualiser, d'archiver et d'imprimer les résultats. Ces mesures radioélectriques peuvent être effectuées dans la bande de fréquence de 150 MHz à 20 GHz sur des échantillons homogènes et isotropes, dimensionnés aux cotes APC7 (Amphenol Precision Connector 7 mm) (Figure 26).

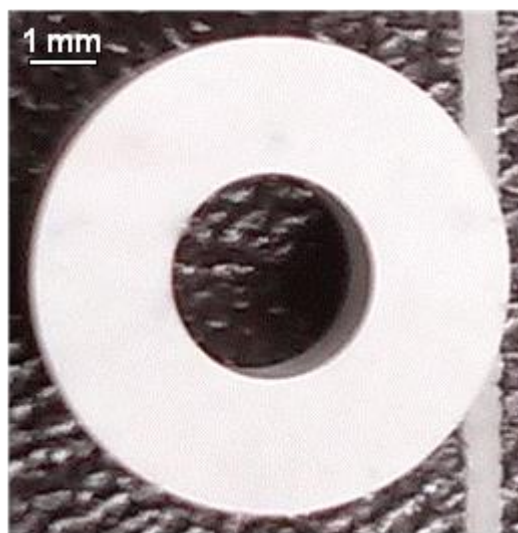


Figure 26 : Tore APC7

Toutes les mesures radioélectriques, et plus particulièrement les mesures de permittivité, sont réalisées au CEA Le Ripault.

La permittivité effective est calculée par l'approximation de Bruggeman [114] (15) et permettra de corréler la valeur mesurée pour vérifier la proportion d'alumine et de porosité.

$$\sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} = 0 \quad (15)$$

Où

f_i est la fraction volumique de la phase i

ε_i est la permittivité de la phase i

ε est la permittivité effective du matériau

**III. Etudes des différentes voies permettant
l'élaboration du BAS**

1. Elaboration conventionnelle en four tubulaire

Le matériau étudié pour ces travaux est le $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (BAS) car il répond aux spécifications requises présentées dans la partie 5 du chapitre I. Dans un premier temps, il convient de se familiariser avec ce matériau en utilisant des méthodes de synthèse simples et connues. Cette première partie fait l'objet de l'élaboration du BAS en four tubulaire.

1.1 Synthèse du BAS

Les travaux de thèse ont débuté en reprenant les voies de synthèse du BAS par réaction solide à partir du mélange des trois précurseurs BaCO_3 , SiO_2 et Al_2O_3 , tel qu'il ressort de l'état de l'art exposé dans le chapitre I. Quatre méthodes de synthèse du BAS sont envisageables à partir de ces poudres brutes. La plus simple des méthodes consiste à mélanger toutes les poudres et à traiter thermiquement le mélange (méthode 0). La méthode 0 est la méthode employée par Talmy [43] mais elle n'est pas retenue car elle génère trop de résidus et nécessite un traitement long à 1500°C pendant 150 h (partie 4.3 du chapitre I). La Figure 27 montre le synoptique des trois autres méthodes.

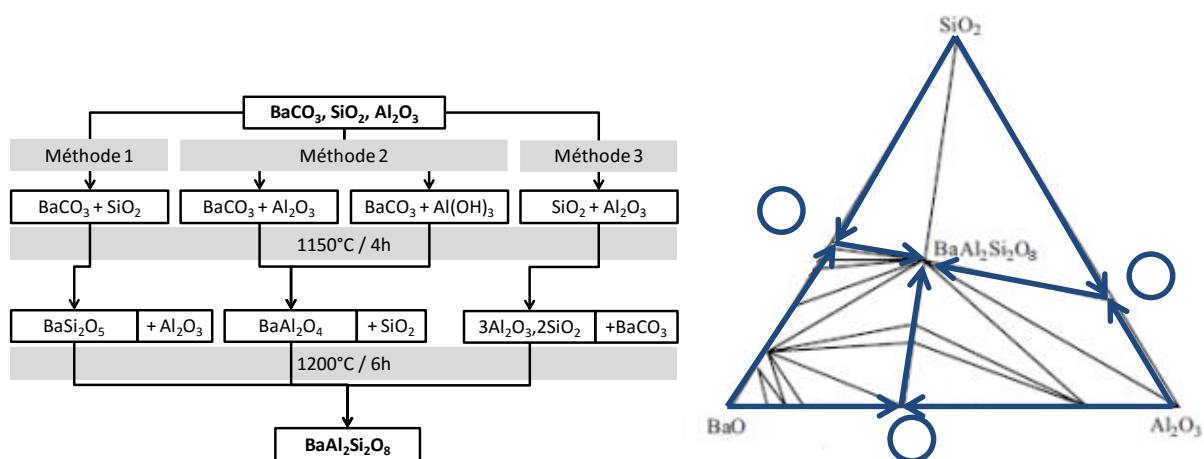


Figure 27 : Synoptique des différents procédés suivant le diagramme ternaire $\text{BaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

a. Méthode de synthèse n°1 : passage par le silicate de baryum

La méthode n°1 est la plus répandue et la plus abordée dans la littérature pour synthétiser le $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (partie 4.4, chapitre I). Elle se décompose en deux étapes. La première étape consiste à mélanger BaCO_3 et SiO_2 pour les faire réagir lors du traitement thermique vers 1150°C pendant une durée de 4 h. Le mélange s'effectue dans de l'éthanol et à l'aide d'une sonotrode. Le résultat est du silicate de baryum (Figure 28). Il est majoritairement de formule BaSi_2O_8 (95 % massique) et minoritairement de formule $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ (5 % massique). Ces silicates de baryum sont ensuite mélangés à l'alumine pour former le BAS à 1200°C . Cette approche permet d'obtenir une quantité appréciable de BAS (60 % massique) en présence de

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

résidus de silicates de baryum (20 % massique) et de résidus d'alumine (20 % massique). Sur la Figure 29, le BAS est représenté par la phase grise, les résidus de silicates de baryum sont représentés par la phase claire et les résidus d'alumine sont représentés par les grains sombres. Cependant, les analyses par DRX (voir Figure 33) ne permettent pas de détecter distinctement s'il y a présence ou non de la phase monoclinique du BAS. Les silicates de baryum présentent de nombreux pics aux mêmes angles que le BAS monoclinique.

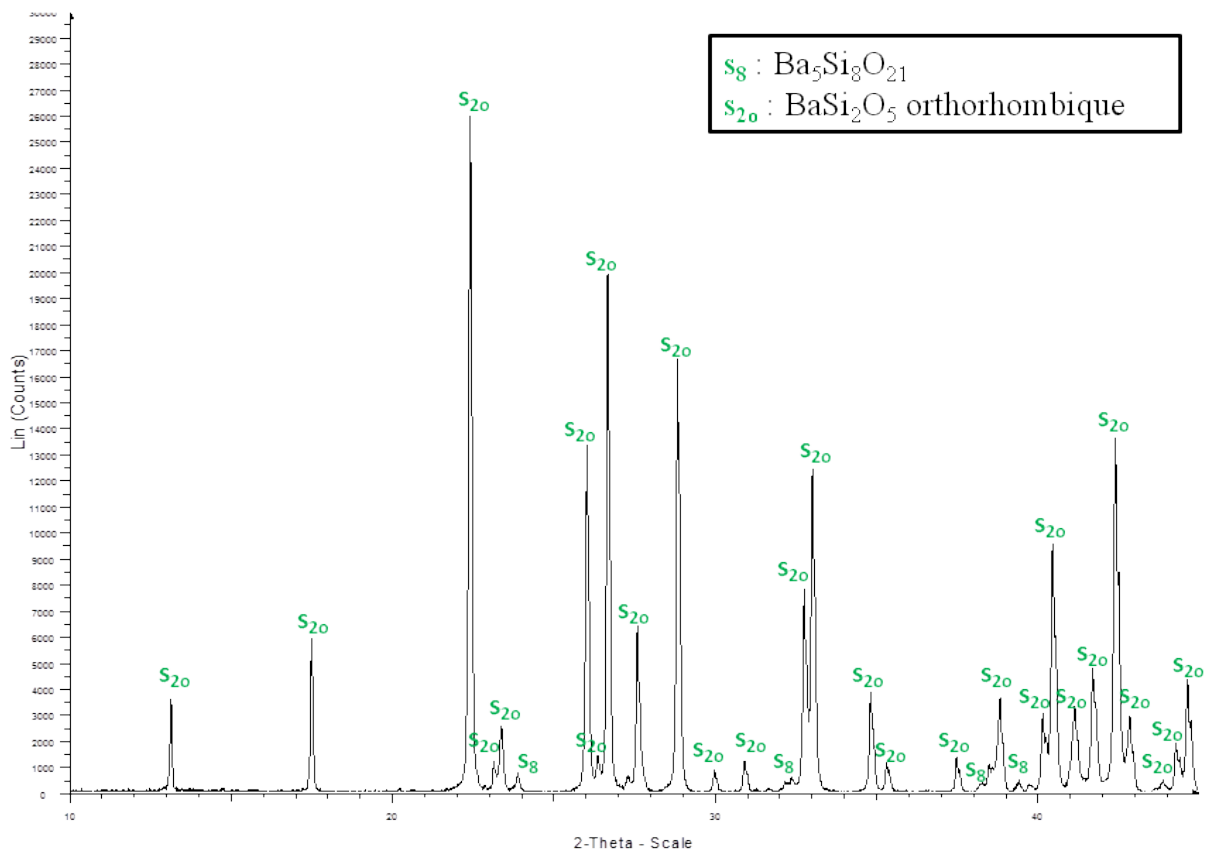


Figure 28 : Diffractogramme du silicate de baryum à l'issue du traitement thermique à 1150 °C entre le $BaCO_3$ et SiO_2

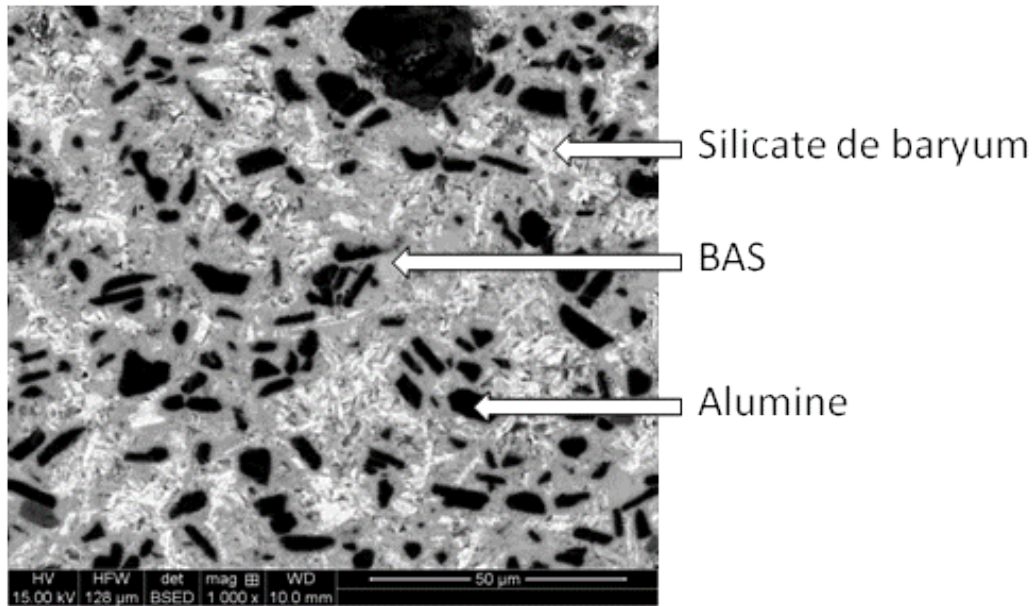


Figure 29 : Micrographie du BAS élaboré selon la méthode n°1

b. Méthode de synthèse n°2 : passage par l'aluminate de baryum

La méthode n°2 reprend le principe des deux étapes de la méthode n°1 mais en commençant par un mélange BaCO_3 et Al_2O_3 . Le produit de la première étape est de l'aluminate de baryum (Figure 30). Il est constitué à 94 % massique de BaAl_2O_4 , de 5 % massique de $\text{Ba}_6\text{Al}_4\text{O}_{12}$ et de 1 % de résidus d'alumine. Le produit est ensuite mélangé à la silice dans de l'éthanol et à l'aide d'une sonotrode. Après traitement thermique, le BAS formé est sous forme hexagonale (88 % massique), la forme monoclinique n'est pas détectable dans le bruit de fond. Il y a néanmoins des résidus de BaAl_2O_4 (5 % massique), Al_2O_3 (6 % massique) et de silicates de baryum (~ 1 % massique). Sur la Figure 31, le BAS est représenté par la phase grise, les résidus de silicates de baryum sont les grains clairs, les résidus d'alumine correspondent aux grains sombres alors que l'aluminate de baryum est présent sous la forme d'un fin liseré clair autour des grains d'alumine.

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

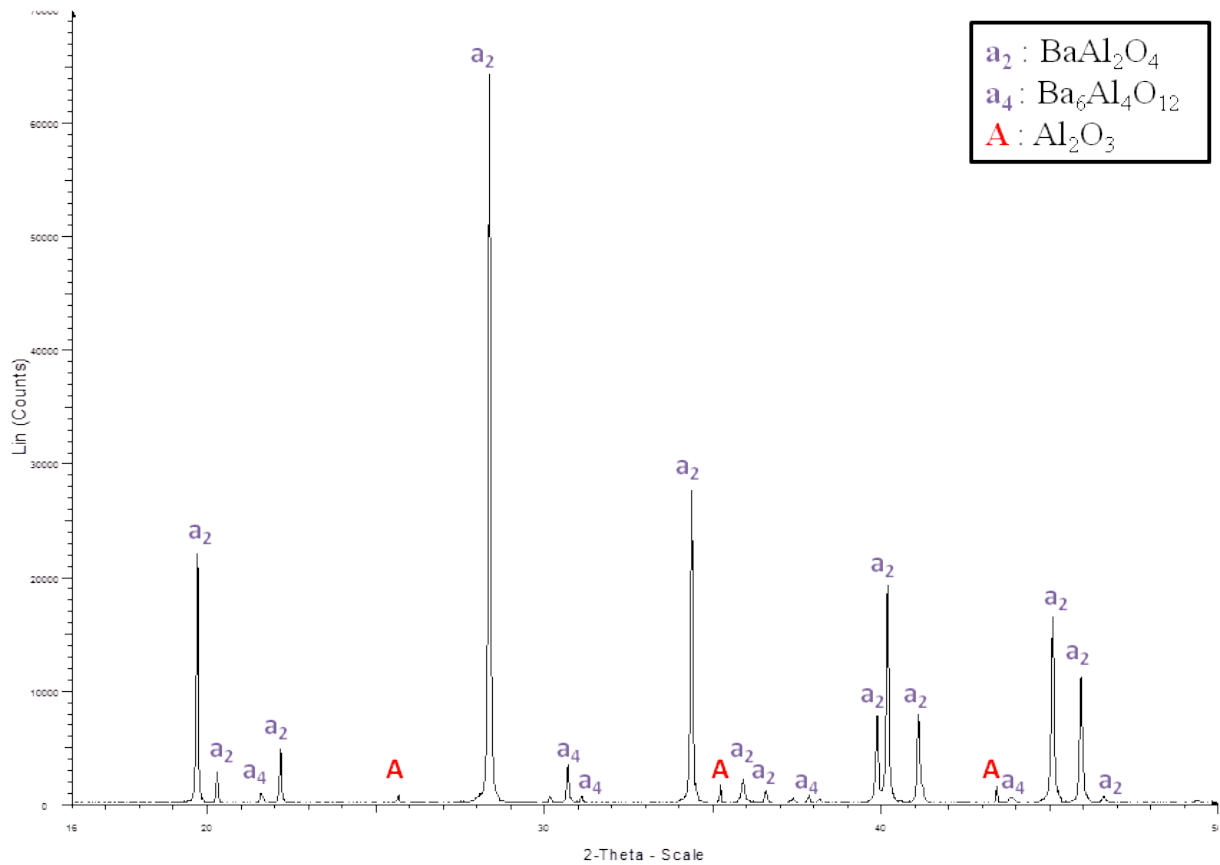


Figure 30 : Diffractogramme de l'aluminat de baryum à l'issue du traitement thermique à 1150 °C entre le $BaCO_3$ et Al_2O_3

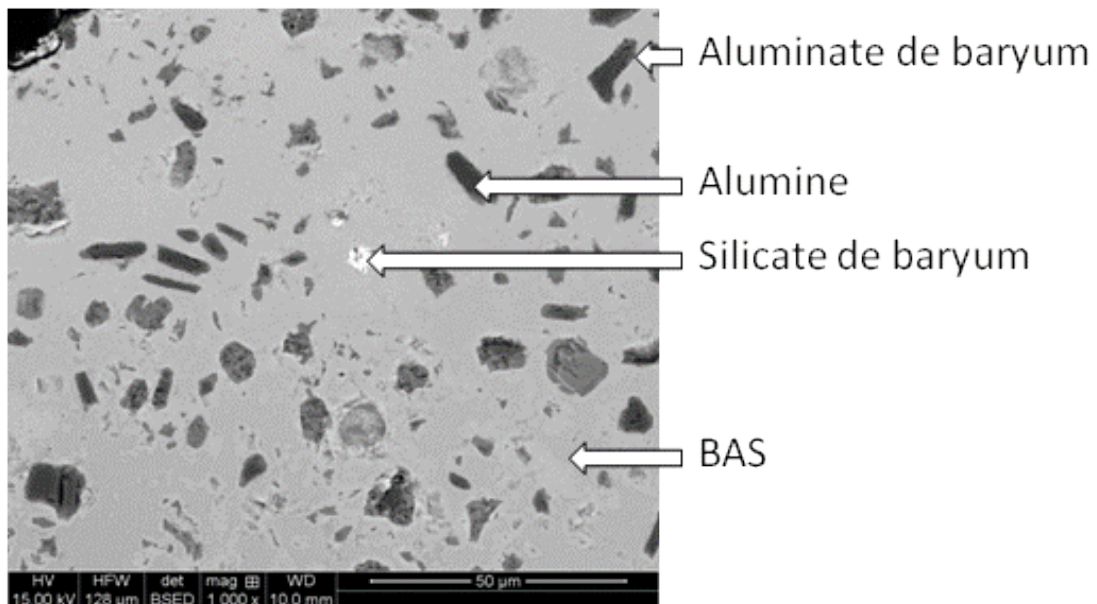


Figure 31 : Micrographie du BAS élaboré selon la méthode n°2

c. Méthode de synthèse n°3 : passage par la mullite

La méthode 3 consiste cette fois à faire réagir les éléments les plus réfractaires (SiO_2 et Al_2O_3) en priorité. La première étape n'est pas réalisée, une poudre commerciale de mullite sert

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

directement de précurseur pour la seconde étape. La mullite est mélangée avec le reste des constituants dans de l'éthanol et à l'aide d'une sonotrode. Le mélange séché est ensuite traité à 1200 °C pendant 6 h. Il y a formation de BAS hexagonal (40 % massique) mais il reste encore de la mullite (30 % massique), des silicates de baryum (30 % massique) et des traces d'aluminates de baryum. Sur la Figure 32, le BAS est représenté en clair, les grains sombres sont la mullite et les silicates de baryum sont autour de ces grains.

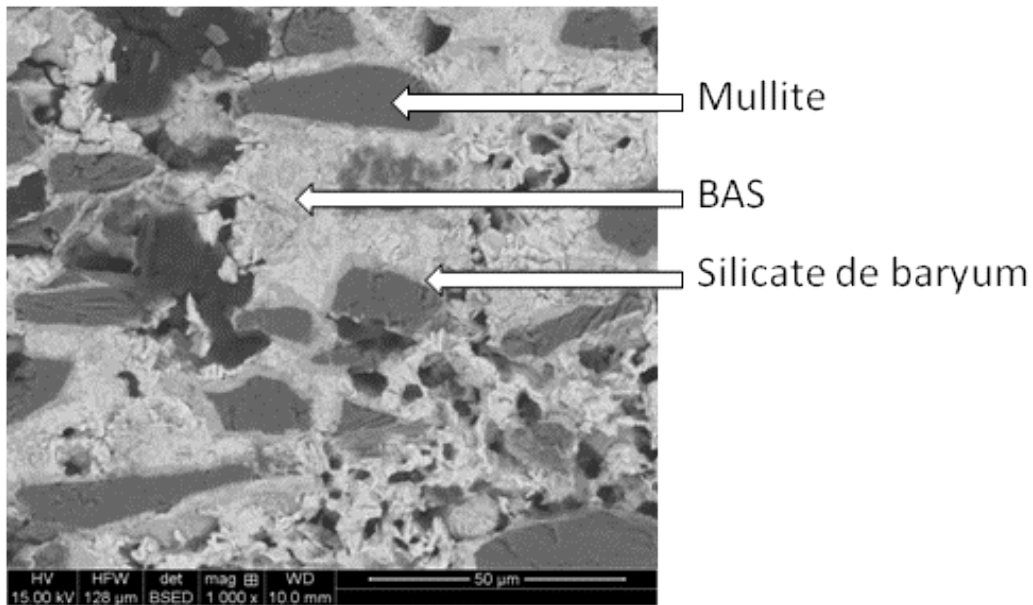


Figure 32 : Micrographie du BAS élaboré selon la méthode n°3

Toutes ces méthodes d'élaboration en four tubulaire entraînent un taux de résidus très important (Figure 33). La méthode n°3, où il faut passer par la mullite, est celle qui produit le moins de BAS. La microstructure la plus homogène est celle obtenue à l'aide de la méthode n°2, où il faut commencer par le mélange BaCO_3 et Al_2O_3 . La méthode n°1 est intermédiaire entre les autres méthodes. Le tableau ci-dessous résume les proportions massiques des constituants issus des trois méthodes.

Valeurs en % massique	Méthode n°1	Méthode n°2	Méthode n°3
BAS	60	88	40
Silicates de baryum	20	1	30
Aluminates de baryum	-	5	Traces
Alumine	20	6	-
Mullite	-	-	30

Ce système manque de réactivité, plusieurs solutions sont envisageables pour achever la réaction. Il est possible d'augmenter la température et / ou d'allonger la durée de traitement pour favoriser les diffusions et les interactions. Cependant, le risque de déstabiliser la forme hexagonale est d'autant plus élevé. Il est aussi possible de rebroyer ces matériaux et leur faire subir à nouveau le cycle final. Mais cette étape ajoute aussi un risque de déstabilisation du BAS hexagonal déjà présent.

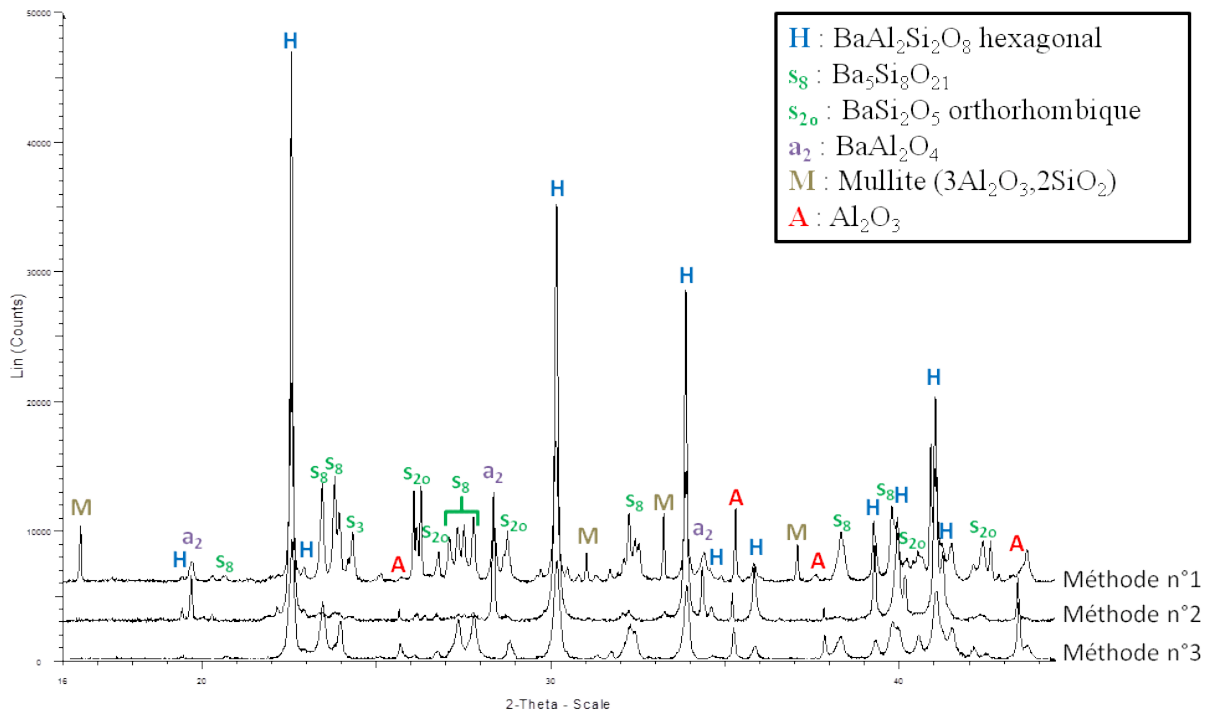


Figure 33 : Comparaison des diffractogrammes de DRX selon la méthode d'élaboration

1.2 Stabilisation et modification de la structure cristalline du BAS

Pour cette étude, les applications à hautes températures (jusqu'à 1700 °C) imposent la stabilisation de la phase hexagonale du BAS dans tout le domaine de température étudié. Cependant, l'idée la plus développée est de substituer le cation de baryum (Ba^{2+}) situé entre les feuillets d'aluminosilicates par un cation plus petit (partie 3.6, chapitre I). Cette substitution réduit la distance inter-feuillet, donc facilite la transformation de l'hexagonal vers le monoclinique. Il a donc été choisi de prendre à contre-pied les mécanismes de stabilisation de la phase basse température (i.e. la phase monoclinique). Ainsi, au lieu de minimiser l'espace entre les doubles feuillets de la forme hexagonale, il a été décidé d'augmenter cet espace par la substitution de l'atome de baryum par un atome de plus grand rayon ionique. Une alternative envisageable est de générer un encombrement stérique dans les doubles feuillets qui empêcherait la rotation des tétraèdres. Cet encombrement pourrait être dû à la substitution de Si par Ge. Les éléments de substitution doivent répondre aux quatre critères des règles de

Goldschmidt [57]. Pour la substitution du baryum, les seuls candidats répondant à ces quatre critères sont le rubidium (sous forme Rb^+) et le radium (sous forme Ra^{2+}). Le cas du radium ne sera pas traité à cause de son caractère radioactif. Bien que, en moyenne, le rayon ionique du cation Pb^{2+} ne soit pas plus gros que Ba^{2+} , son nuage électronique déformé par ses paires non liantes en fait un candidat potentiel. Cette propriété a déjà été utilisée comme dopant dans la structure BaTiO_3 [115]. Pour la substitution au sein des doubles feuillets, seul le cas de la substitution de Si par Ge sera abordé.

a. Substitution du baryum par le rubidium

Le rubidium est employé sous sa forme de carbonate (Rb_2CO_3). Cette forme lui permet d'être réactif en température sans être altéré significativement par l'air. Il est aussi non dangereux à manipuler, contrairement à sa forme oxyde et métallique. Le rubidium a été ajouté à hauteur de 1, 3, 5 ou 10 % atomique par rapport au baryum. Il est monovalent alors que le baryum est bivalent. Il est alors nécessaire d'équilibrer les charges. Or les sites à l'intérieur des tétraèdres sont parfaitement équivalents. La proportion entre Al^{3+} et Si^{2+} peut varier en fonction du taux de Rb^+ . La formule générale est alors $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$. Les compositions sont donc réalisées en une seule étape et traitées successivement à 1150 °C pendant 4 h puis 1200 °C pendant 6 h. Il a été constaté une baisse de la réfractarité. Les échantillons au rubidium présentent des signes de fusion après le traitement à 1200 °C. Les pastilles de BAS sont recouvertes d'un nappage vitreux. Il est d'autant plus important que le taux de rubidium est élevé. D'après les diffractogrammes (Figure 34), la seule phase cristalline présente est du BAS sous forme hexagonale. Les pics d'alumine proviennent de la nacelle. Il y a une exception sur le diffractogramme correspondant à 3 %. Des pics de silicates de baryum sont détectés. Il est fort probable que la persistance de ces résidus soit le résultat d'un mauvais positionnement de la nacelle dans le four et donc d'une température de traitement trop faible.

L'analyse des diffractogrammes permet aussi de déterminer la distance interréticulaire du paramètre c (Figure 39) de la maille hexagonale du BAS. Le paramètre c est directement lié à l'espacement entre les feuillets. Ainsi, l'augmentation de cet espace devrait être un indicateur de la stabilisation du réseau cristallin de la phase hexagonale (partie 3.6.c, chapitre I). La représentation graphique de ces mesures (Figure 39) indique que le seuil, à partir duquel la valeur de c augmente, est compris entre 3 et 5 % atomique de substitution. Bien que l'espacement soit significatif à partir de 5 % atomique, il n'est pas possible d'évaluer si la phase hexagonale est devenue plus stable à température ambiante. La proportion de monoclinique à

température ambiante n'est pas détectable quel que soit le taux de dopage. Des essais en température avec et sans ajout de rubidium seront abordés dans la partie 1 du chapitre IV.

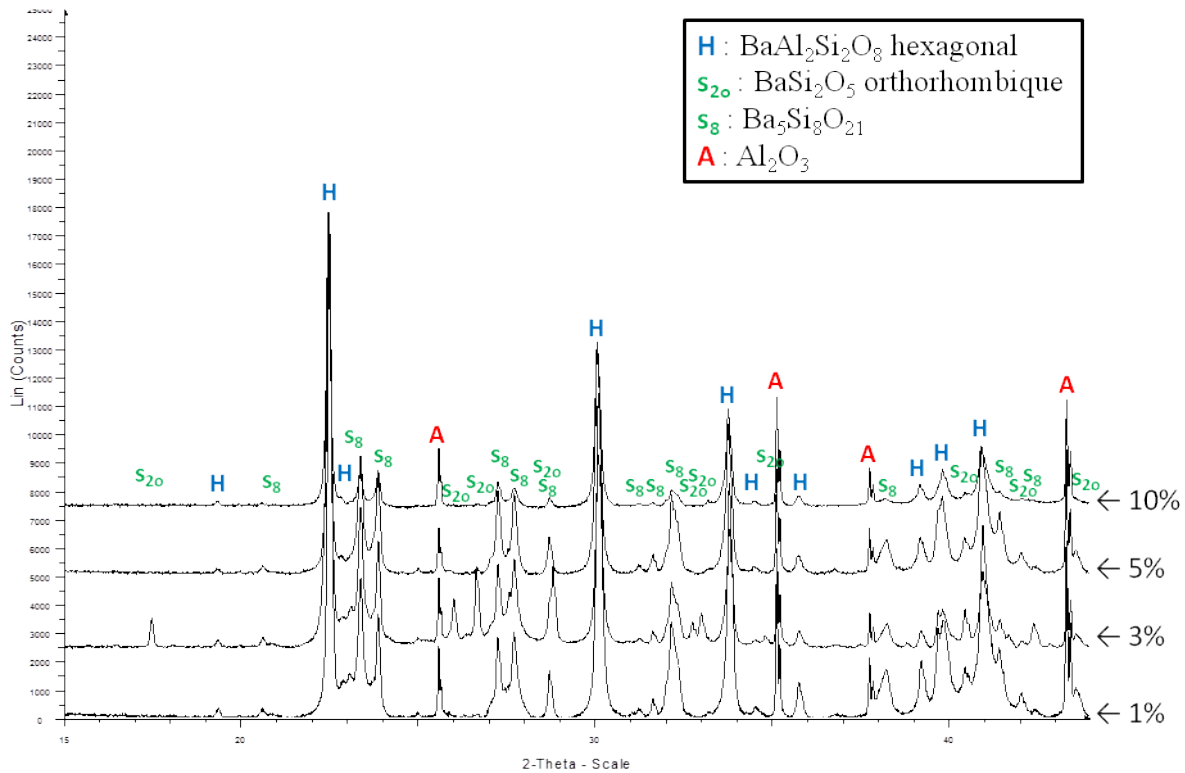


Figure 34 : Diffractogramme du BAS dopé à 1, 3, 5 et 10 % atomique de rubidium

b. Substitution du baryum par le plomb

Le plomb existe sous de nombreuses formes d'oxydes mais c'est la forme PbO qui a été retenue pour être le plus similaire possible de BaO . Sa valence étant de +II, il n'engendrera pas de défauts cristallins. Il peut également exister sous forme de carbonate (PbCO_3) mais risquerait de former les différents oxydes de manière incontrôlée. Le plomb a été ajouté à hauteur de 1 ou 5 % atomique. Il est ajouté lors de la première étape, c'est-à-dire avec le mélange de BaCO_3 et SiO_2 . Le mélange est traité une première fois à $1150\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h. A l'issue de ce traitement avec 1 % de plomb, le diffractogramme de la Figure 34 permet de déterminer qu'il y a formation de deux silicates de baryum : BaSi_2O_8 (60 % en masse) et $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ (40 % en masse). Avec 5 % de Pb, il y a uniquement formation de BaSi_2O_5 (Figure 35) lors de ce premier traitement. De l'alumine est ensuite ajoutée et le tout est traité une seconde fois à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 h. Dans les deux cas, il y a formation de BAS hexagonal, de résidus silicatés et d'alumine (Figure 36). Le rapport d'intensité en DRX permet de déterminer que la proportion de BAS hexagonal est d'un tiers dans le cas du BAS dopé à 1 % de Pb alors qu'il représente la moitié dans le cas du BAS dopé à 5 % de Pb. $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$, est moins réactif que BaSi_2O_8 sa présence dans la

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

première étape explique la proportion de BAS plus faible pour le dopage à 1 %. Il n'y a cependant pas de différence notable entre les paramètres c des composés substitués avec les deux taux de plomb (Figure 39). Il en est alors déduit que le nuage électronique du cation Pb^{2+} , déformé par ses paires non liantes, n'a pas d'effet comme il a été possible de l'observer dans le cas d'un dopage de $BaTiO_3$ [115].

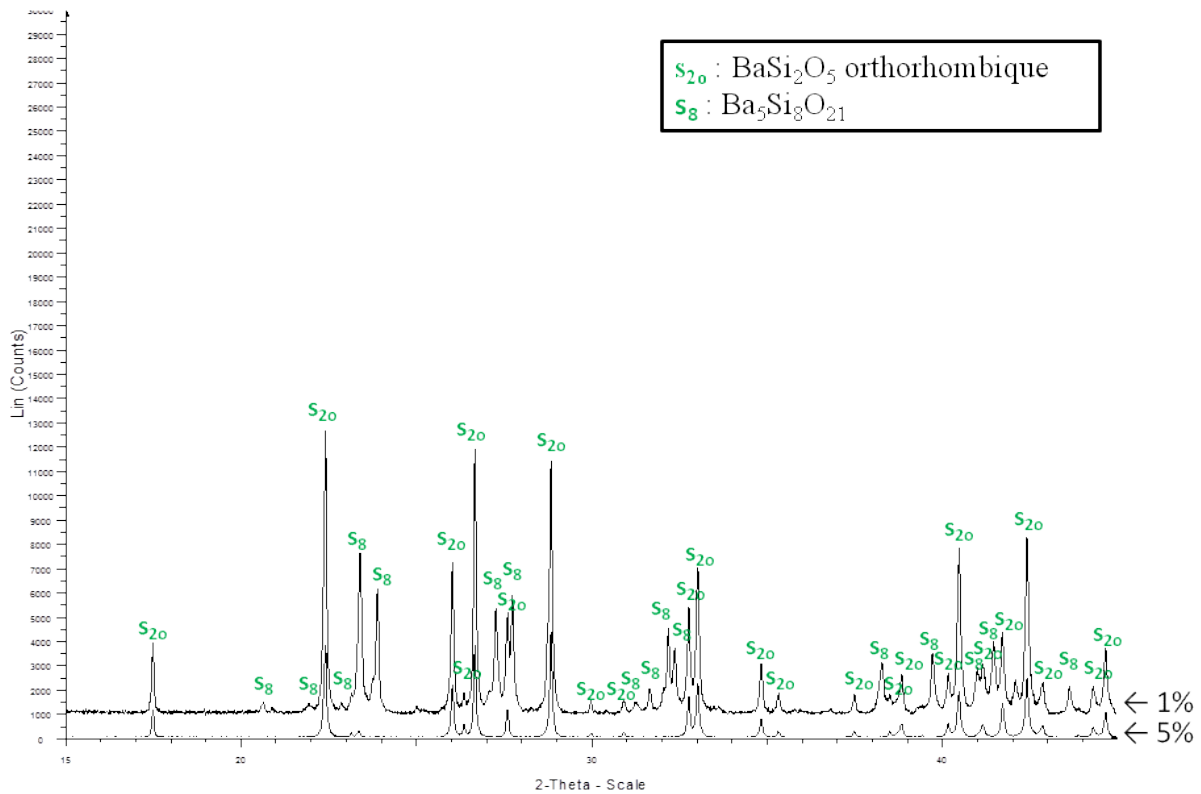


Figure 35 : Diffractogramme du silicate de baryum dopé au plomb (1 et 5 % atomique) à l'issue du traitement thermique à 1150 °C entre $BaCO_3$, PbO et SiO_2

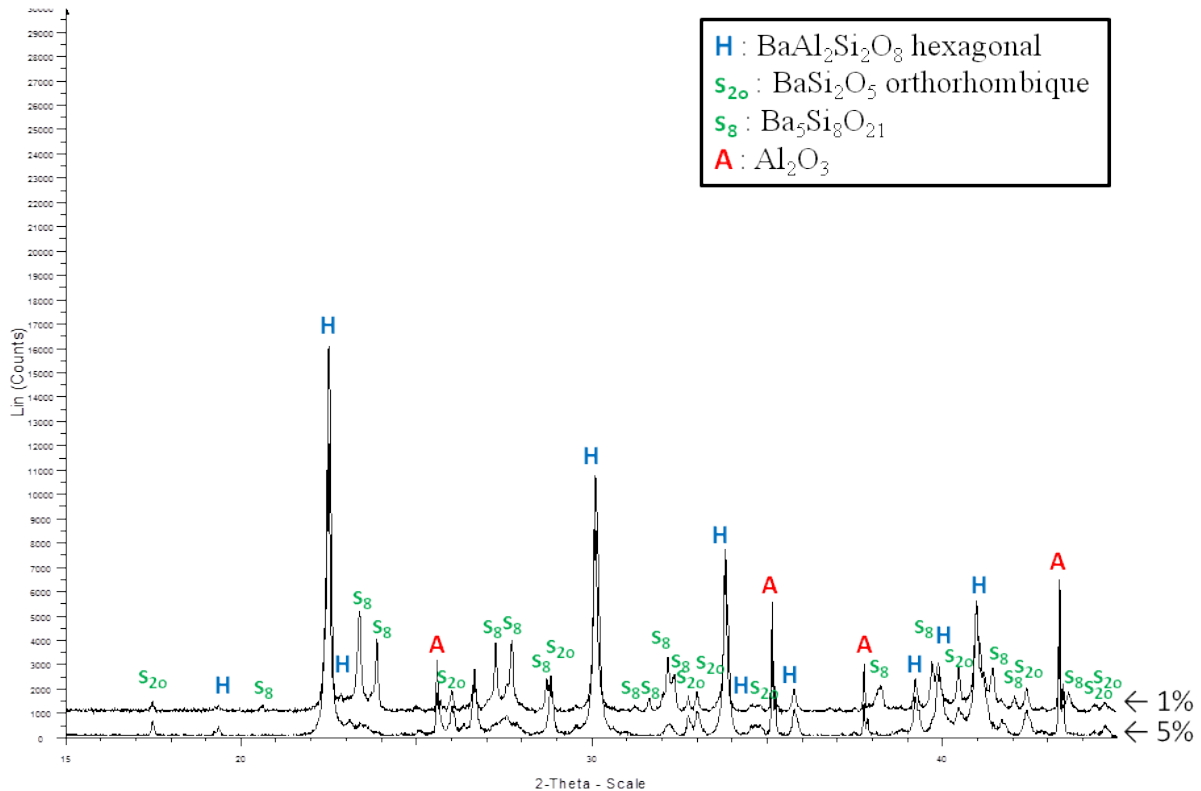


Figure 36 : Diffractogramme du BAS dopé à 1 et 5 % atomique de plomb

c. Substitution du silicium par le germanium

Par ailleurs, il a été envisagé de générer de l'encombrement stérique à l'intérieur des feuillets pour bloquer le mécanisme de transformation hexagonal / monoclinique en substituant des atomes de silicium par des atomes de germanium plus gros. Le germanium, sous forme oxyde (GeO_2), est employé pour remplacer le silicium initialement sous la forme SiO_2 . Des préparations avec 1 et 5 % atomique en germanium en substitution du silicium ont été réalisées. A l'issue de la première étape de synthèse, il y a formation de silicate de baryum de la même manière que la synthèse sans germanium (Figure 37). Après la seconde étape de synthèse, le BAS dopé à 1 % de germanium présente un début de formation de monoclinique alors qu'il est entièrement sous forme monoclinique avec 5 % de germanium (Figure 38). Dans les deux cas, il y a des résidus de silicates de baryum et d'alumine qui ressortent sur les diffractogrammes. Le germanium ne semble pas probant pour stabiliser la forme hexagonale du BAS.

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

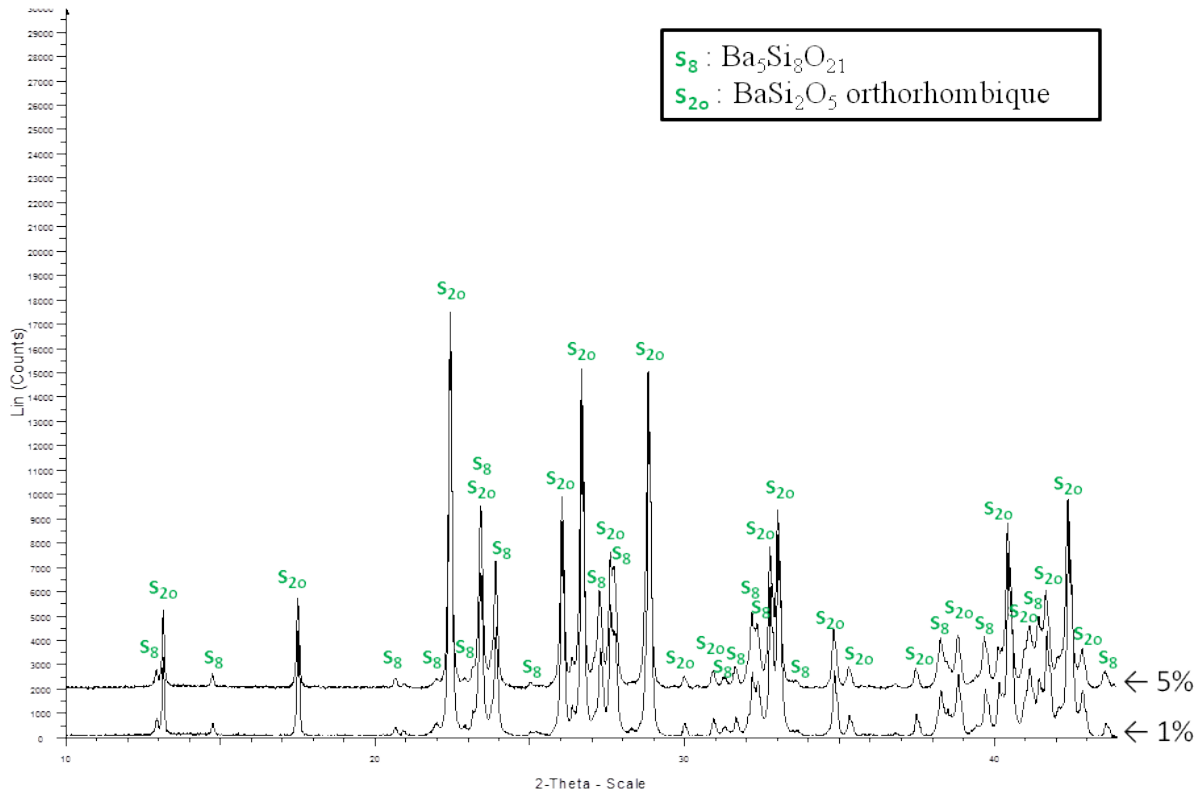


Figure 37 : Diffractogramme du silicate de baryum dopé au germanium (1 et 5 % atomique) à l'issue du traitement thermique à 1150 °C entre $BaCO_3$, GeO_2 et SiO_2

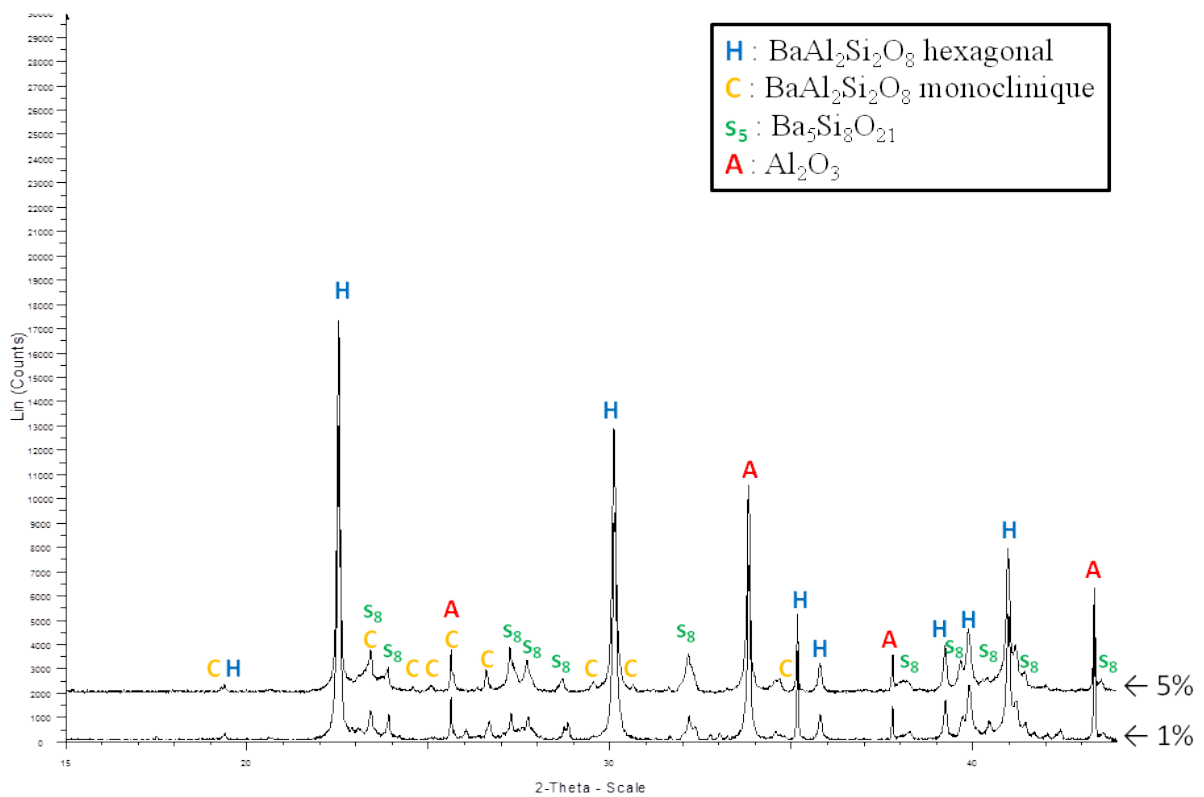


Figure 38 : Diffractogramme du BAS dopé à 1 et 5 % atomique au germanium

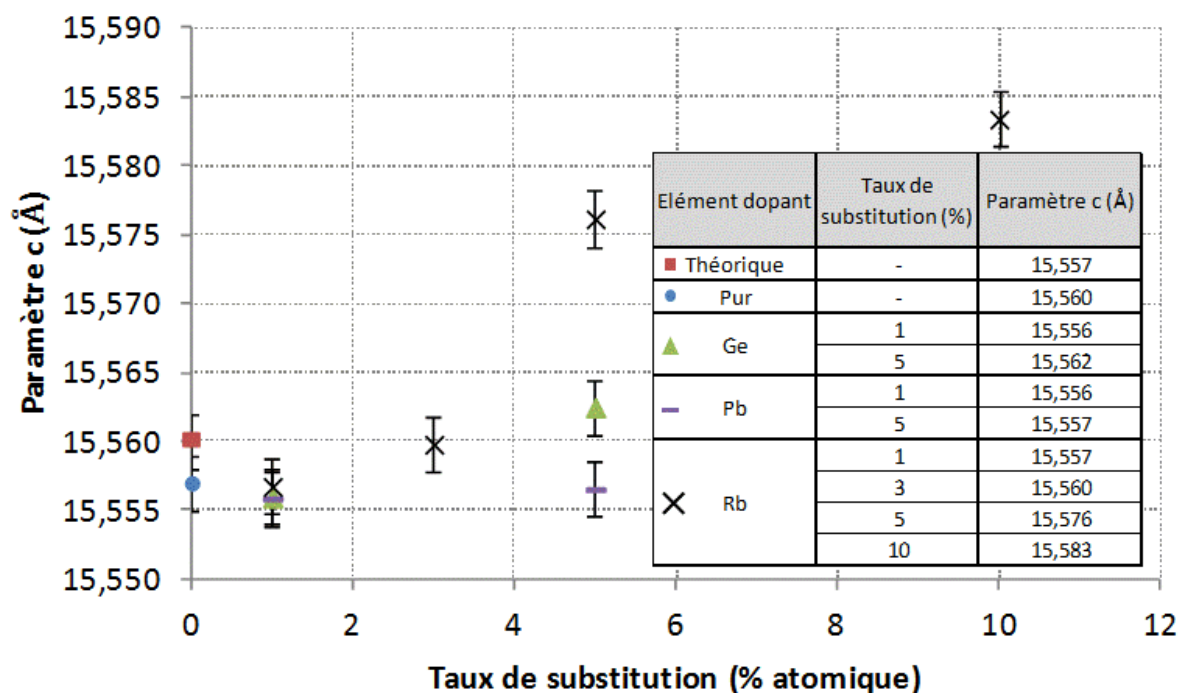


Figure 39 : Evolution du paramètre c en fonction des éléments dopants

Parmi les mécanismes et éléments de substitution envisagés (Ba par Rb ou Pb, Si par Ge), seule la substitution du baryum par le rubidium permet d'obtenir des résultats significatifs pour la stabilisation de la forme hexagonale du BAS. Le paramètre c de la maille hexagonale est significativement augmenté à partir d'un taux de substitution de 5 % atomique. Afin de ne pas dégrader les autres propriétés du BAS, il n'est pas envisagé de substituer davantage le baryum par le rubidium. Les essais de stabilisation avec substitution atomique sont donc limités par la suite à 5 % atomique de rubidium.

1.3 Conclusion sur l'élaboration conventionnelle en four tubulaire du BAS

Parmi les différentes méthodes d'élaboration conventionnelles en four tubulaire du BAS à partir de BaCO_3 , SiO_2 et Al_2O_3 , la méthode n°2 est la plus efficace. Ainsi, commencer par faire réagir BaCO_3 et Al_2O_3 pour former BaAl_2O_4 et ensuite faire réagir avec SiO_2 permet d'obtenir plus de 80 % en masse de BAS. Cependant, les résidus d'aluminates de baryum sont connus pour avoir une faible réactivité comparativement aux silicates de baryum (partie 4.4, chapitre I). Il n'est donc pas envisageable d'augmenter le taux de BAS via cette méthode. Avec la méthode n°1, la quantité de BAS est insuffisante (60 % en masse). Toutefois, la bonne réactivité des silicates de baryum rend envisageable l'augmentation du taux de baryum. Il conviendrait d'augmenter la durée et / ou la température des cycles thermiques avec le mélange initial ou bien rebroyer le matériau pour lui faire subir un nouveau cycle avec l'inconvénient majeur de déstabiliser la phase hexagonale en faveur de la phase en monoclinique.

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

La stabilisation du réseau cristallin devrait se traduire par une modification significative des paramètres de maille. Ainsi, seul le dopage au rubidium produit cet effet. A partir de 5 % atomique de substitution de Ba par Rb, il y a une évolution significative du paramètre c de la maille hexagonale. Il est donc le seul à avoir un effet potentiellement bénéfique sur la stabilisation de la forme hexagonale du BAS. Le rubidium, à un taux de 5 % atomique, sera donc conservé dans la suite de ces travaux.

2. Elaboration Sol-Gel

Dans la perspective d'améliorer le rendement et la pureté du BAS, il a été décidé de procéder à son élaboration par voie Sol-Gel.

2.1 Comparaison des deux méthodes de synthèse du BAS par voie sol-gel

La méthode de synthèse du BAS par voie sol-gel présentée dans les travaux de Ye [13] et la méthode hybride présentée dans la partie 1.7 du chapitre II ont été reproduites.

Après gélification à 80 °C, les gels produits par les deux méthodes sont translucides. Cependant, des particules sont détectables dans le gel avec la méthode hybride.

Après séchage à 80 °C, la méthode de Ye permet d'obtenir des morceaux de taille millimétrique. La méthode hybride contient deux types de population : un lit de poudre et des massifs millimétriques (Figure 40). Ces deux populations sont séparées manuellement avant d'être broyées et traitées thermiquement.

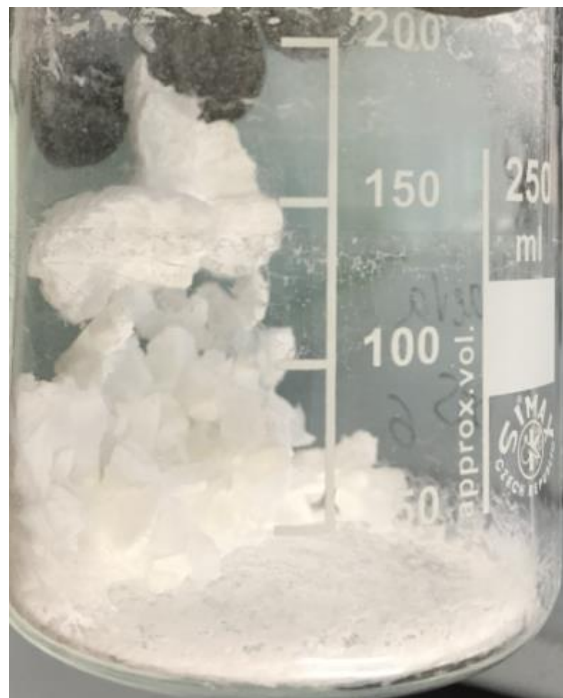


Figure 40 : Massifs et lit de poudre issus de la méthode hybride

Après le traitement thermique à 1100 °C, la méthode de Ye produit du BAS sous forme hexagonale et des résidus de silicates de baryum (BaSi_2O_4 et BaSiO_3), d'aluminate de baryum (BaAl_2O_4) et de mullite (Figure 41). L'analyse par la méthode de Rietveld permet de déterminer que le BAS hexagonal représente 75 % en masse. La partie issue du lit de poudre de la méthode hybride est composée essentiellement (90 % massique) de composés intermédiaires de type

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

aluminate et silicates de baryum (Figure 42). Seulement 10 % massique de BAS hexagonal est présent dans le matériau issu du lit de poudre. A contrario, le matériau issu des massifs est essentiellement du BAS hexagonal (80 % massique) avec des résidus de mullite (20 % massique) (Figure 44). Si les silicates et l'aluminate de baryum sont encore présents, ils sont sous le seuil de détection par DRX (< 1 % massique). L'observation au MEB des massifs non broyés mais traités thermiquement (Figure 43) met en évidence la présence d'une pellicule non adhésive et friable, riche en impuretés. Les impuretés sont les points noirs observables sur la Figure 43. L'analyse par la sonde EDX du MEB permet de mettre en évidence que ces impuretés contiennent Ba, Al et O ou bien Ba, Si et O. Ce sont donc les silicates et aluminate de baryum.

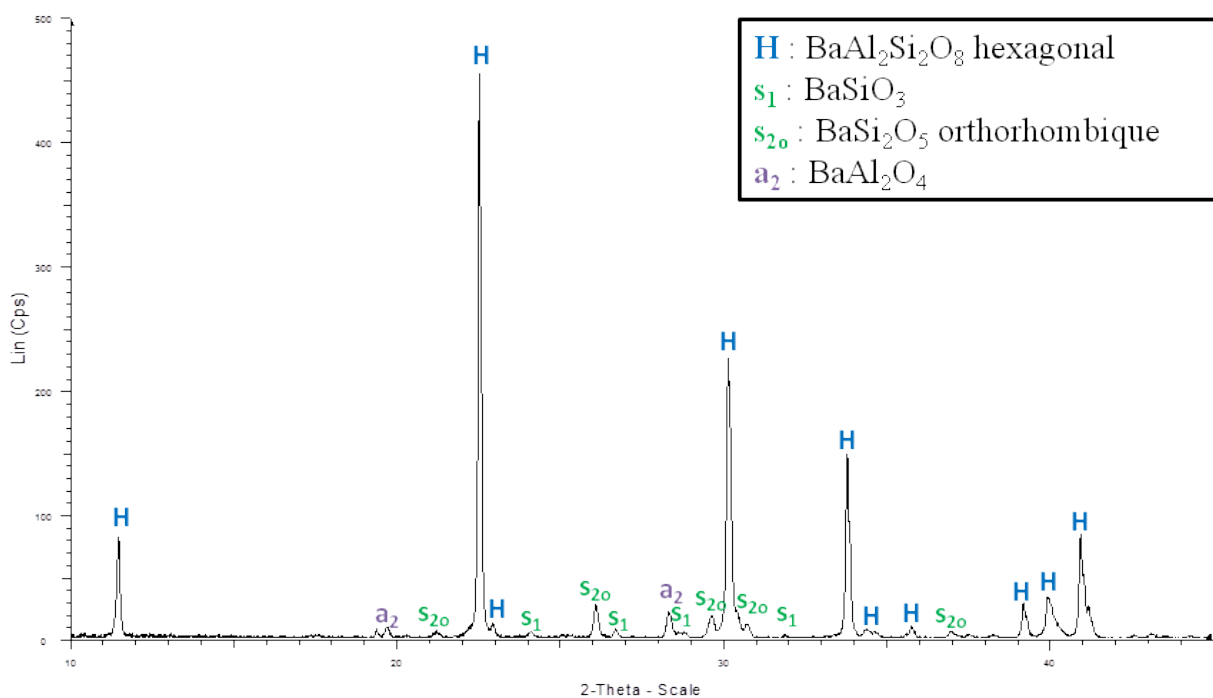


Figure 41 : Diffractogramme selon la méthode de Ye

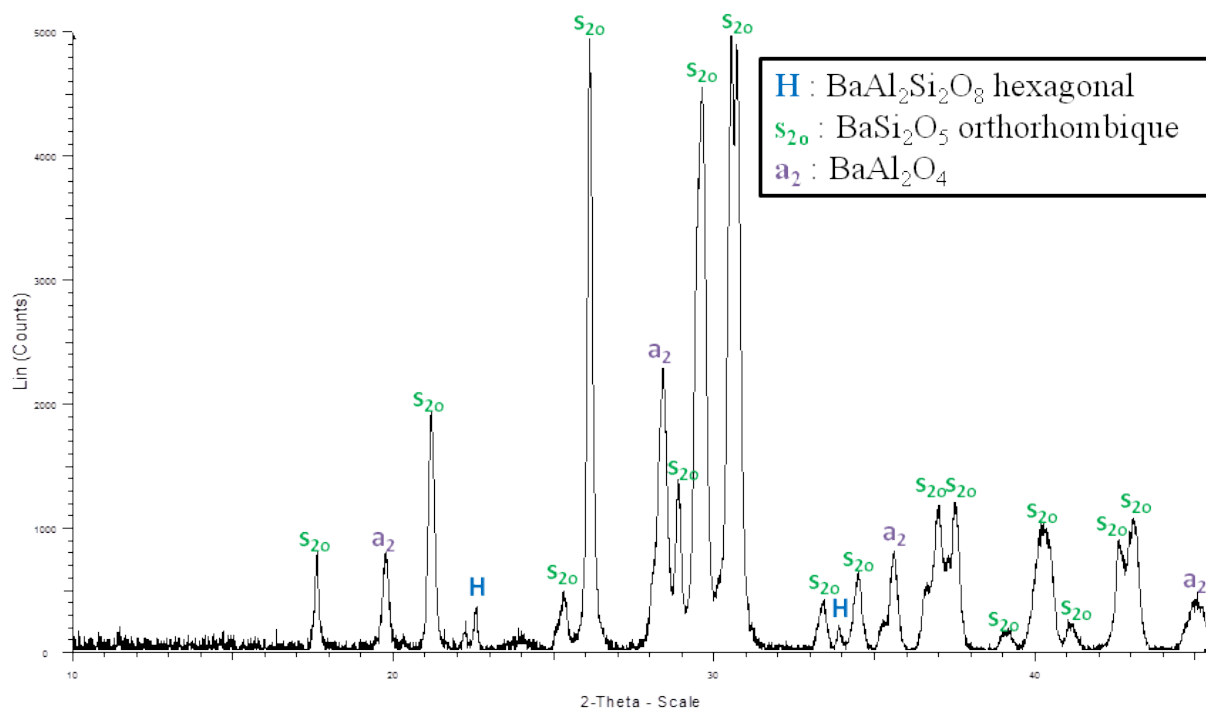


Figure 42 : Diffractogramme de la partie lit de poudre selon la méthode hybride

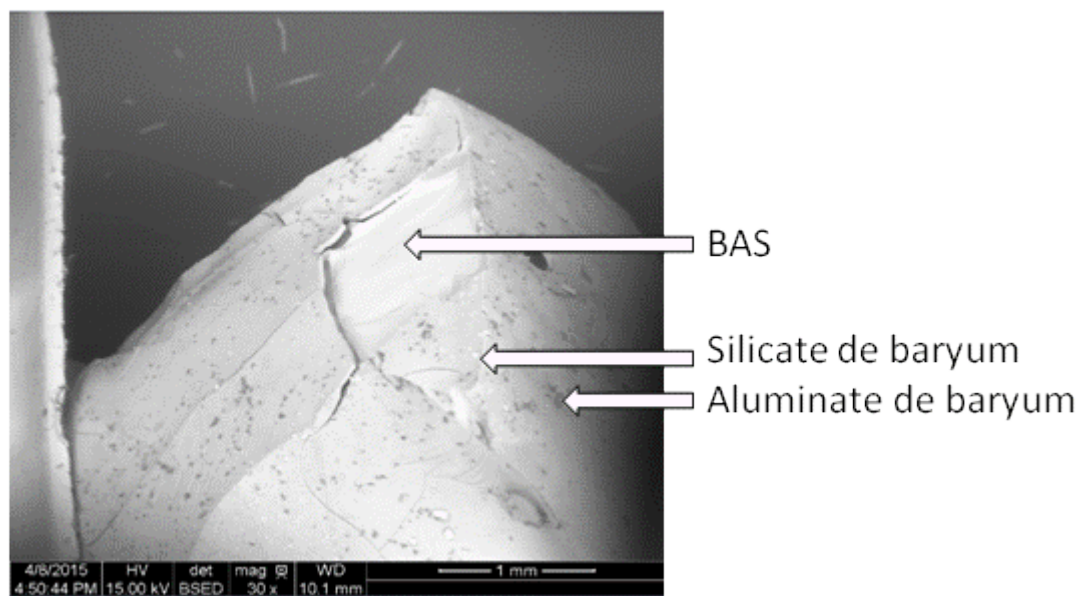


Figure 43 : Image MEB d'un massif synthétisé par la méthode hybride

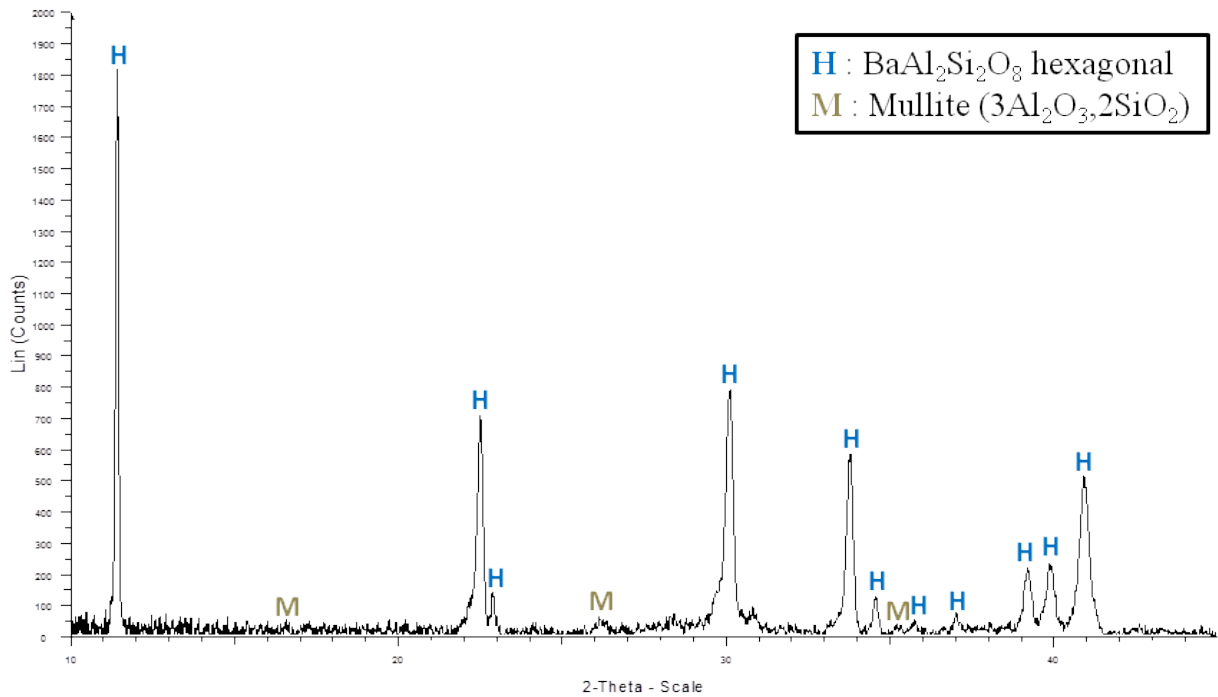


Figure 44 : Diffractogramme de la partie massive selon la méthode hybride

Les deux méthodes de synthèse présentent des résidus (mullite, silicates et l'aluminate de baryum) en quantité non négligeable. Cependant, la méthode hybride permet une séparation mécanique aisée. Les parties massives peuvent être séparées du lit de poudre par tamisage. En conséquence, seule la méthode hybride sera utilisée pour la suite de ces travaux.

2.2 *Élimination des résidus de silicate et aluminate de baryum issus de la méthode hybride*

La présence de résidus de silicates ou d'aluminate de baryum n'est pas souhaitable. D'après le diagramme ternaire du BAS (Figure 2), les résidus de silicates de baryum, d'aluminate de baryum et la mullite doivent réagir pour former du BAS. La température de traitement thermique a été augmentée à 1400 °C (au lieu de 1100 °C). Le produit (massif et lit de poudre) a été intégralement broyé afin d'avoir un mélange tenant compte de tous les résidus. Le diffractogramme comparatif (Figure 45) permet de constater la disparition intégrale des résidus de silicates et d'aluminate de baryum ainsi qu'une réduction des résidus de mullite. Le calcul par la méthode de Rietveld montre que les proportions massiques sont alors 95 % de BAS hexagonal pour 5 % de mullite après un traitement thermique à 1400 °C.

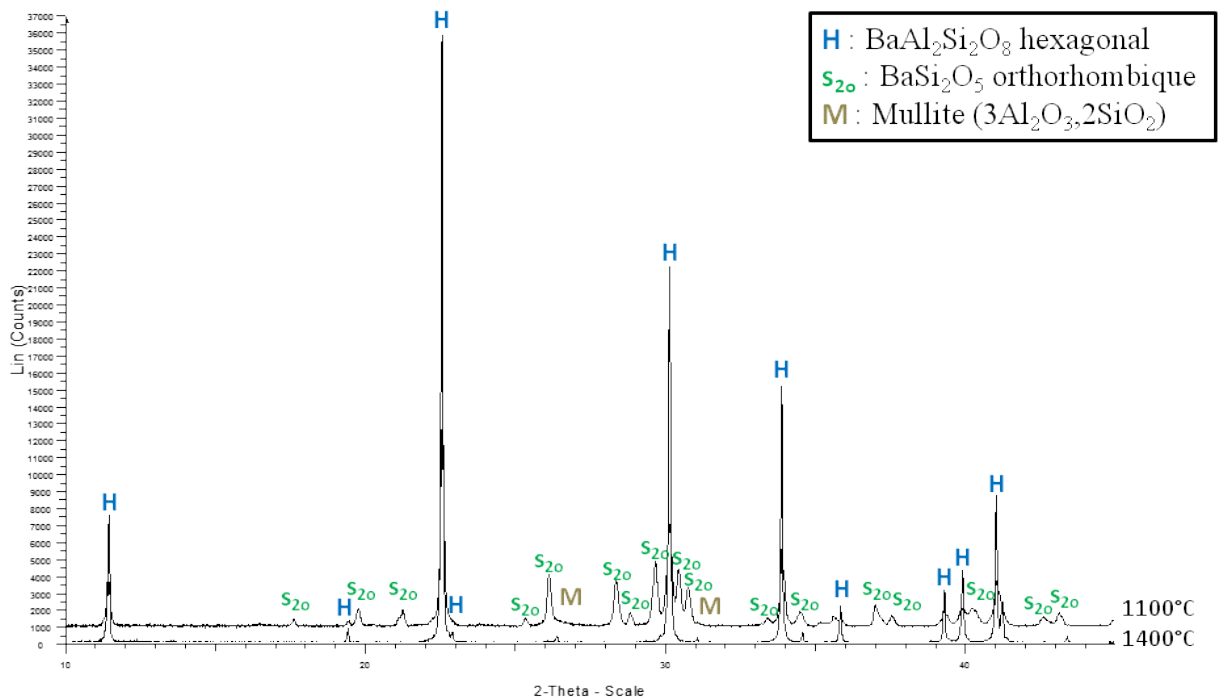


Figure 45 : Diffractogramme comparatif entre des traitements thermiques à 1100 et 1400 °C

Ce résidu de mullite n'est pas souhaitable compte tenu de l'existence de l'eutectique BAS / mullite à 1554 °C (Figure 4).

2.3 Diminution de la quantité de mullite

La formation de mullite pourrait s'expliquer par le mélange intime entre les précurseurs de Si et Al pendant 14 h lors de la seconde étape du protocole de synthèse du BAS (Figure 15). Cette étape est alors supprimée et tous les précurseurs sont mélangés au même moment pendant 14 h. La solution est gélifiée à température ambiante, séchée à 80 °C puis calcinée à 1100 °C (Figure 46).

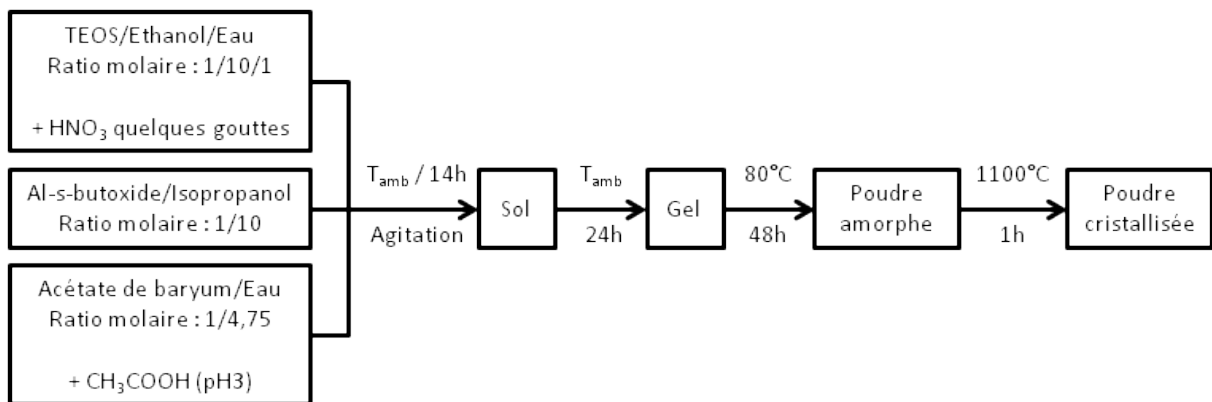


Figure 46 : Méthode Sol-Gel de synthèse du BAS avec mélange des trois précurseurs simultanément

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

L'opacité du gel obtenu (Figure 47) suggère la formation de précipités. Après le traitement thermique à 1100 °C (Figure 48), la quantité de résidus est plus faible que celle obtenue par le protocole de la Figure 15 (partie 1.7, chapitre II). Le calcul par la méthode de Rietveld montre qu'il y a 94 % massique de BAS hexagonal et 5 % massique d'aluminate de baryum. La mullite est à peine détectable et représente entre 1 et 2 % massique.



Figure 47 : Gel obtenu après gélification des trois précurseurs mélangés simultanément

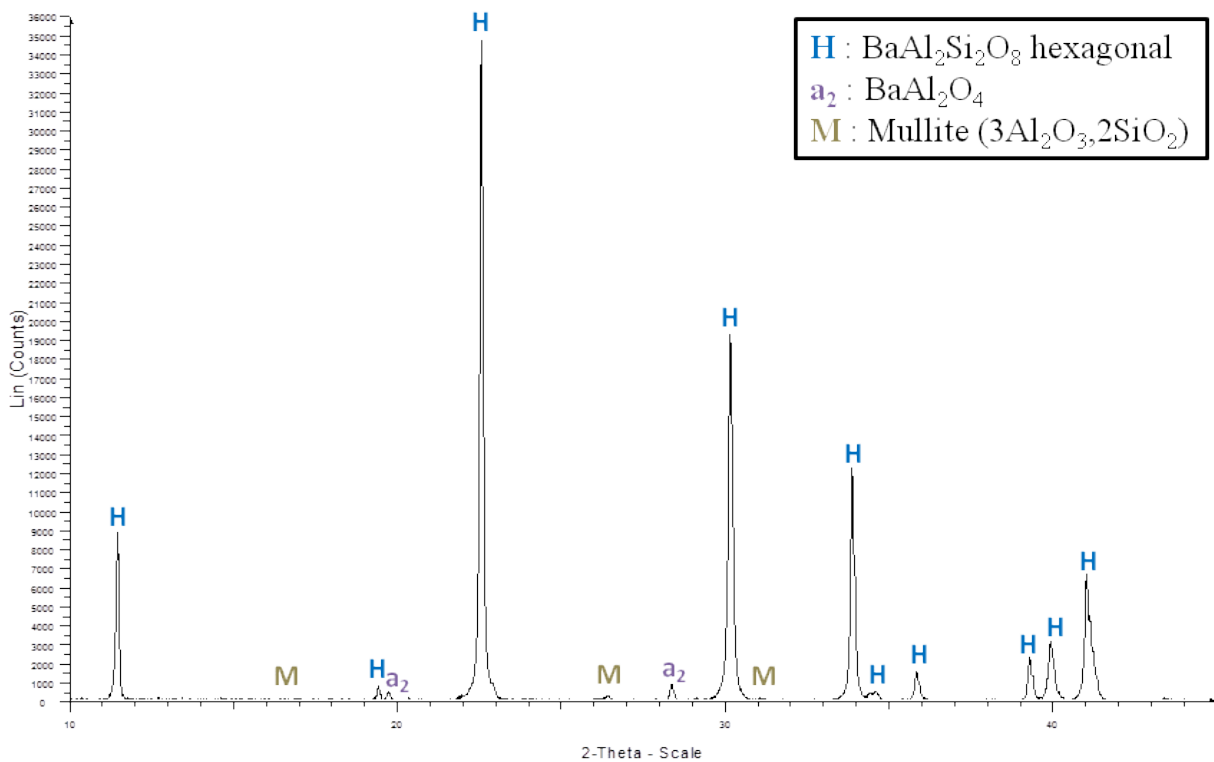


Figure 48 : Diffractogramme du mélange des trois précurseurs mélangés simultanément

La capacité de ce matériau à tenir en température est déterminée par l'essai de choc thermique à 1700 °C (partie 3.1, chapitre II). Un morceau d'environ 5 mm a été traité thermiquement dans le four à induction jusqu'à 1700 °C en 45 s. La structure s'effondre dès le début du palier d'une minute. La goutte formée se cristallise lors de la descente en température et sa structure devient aciculaire (Figure 49). Le BAS est contenu dans les aiguilles et il est supposé que les points sombres sont de la mullite. En effet, la sonde EDX indique que ces zones sont plus riches en Al et Si que le reste du matériau, sans toutefois pouvoir conclure, étant donné la taille relativement petite de ces zones. La différence de teinte entre les différentes aiguilles peut être due à la diffusion du graphite provenant du suscepteur en graphite utilisé dans le four à induction (partie 3.1, chapitre II).

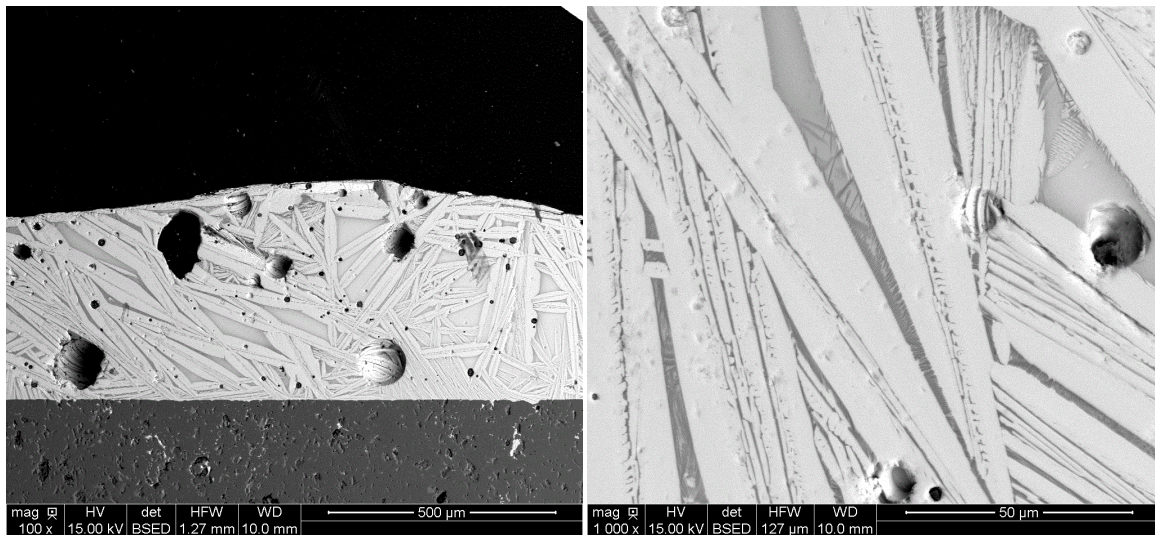


Figure 49 : BAS obtenu par voie sol-gel après traitement à 1700 °C

La fusion du matériau à cette température est cohérente avec le diagramme binaire BAS / mullite (Figure 4). Même une très faible proportion (quelques % massique) de mullite forme suffisamment de phase liquide.

2.4 Conclusion

La méthode de synthèse de Ye et la méthode hybride (Tredway / Puig) ne permettent pas l'obtention de BAS pur. Globalement les deux méthodes permettent d'obtenir 75 % massique de BAS hexagonal. Mais il est mécaniquement possible d'éliminer une partie des résidus de silicates et d'aluminates de baryum dans la méthode hybride. Il subsiste néanmoins des résidus de mullite à hauteur de 20 % en masse.

La présence des résidus de silicates et d'aluminates de baryum traduisent une cinétique de réaction trop lente des précurseurs. Afin d'éliminer complètement les résidus, il est possible

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

d'effectuer le traitement thermique à plus haute température. La température initiale de 1100 °C doit être augmentée à 1400 °C. Cependant la mullite ne semble pas affectée par ce traitement thermique.

La suppression de l'étape de mélange des précurseurs du silicium et de l'aluminium en faveur du mélange des trois précurseurs simultanément a permis de réduire significativement le taux de mullite. Le taux de mullite résiduelle passe ainsi de 20 à moins de 5 % massique avec cette nouvelle méthode. Néanmoins, ce taux peut engendrer une fusion partielle du matériau compte tenu de l'existence d'un eutectique entre le BAS et la mullite à 1554 °C. A 1700 °C, le matériau forme une goutte. Toutefois, un excès d'acétate de baryum pourrait permettre l'élimination complète de la mullite.

Bien que le matériau ne soit pas utilisable à haute température à cause de la présence de mullite résiduelle, il est tout de même envisageable de réaliser un composite BAS / fibre Al_2O_3 . L'intérêt du Sol-Gel est d'avoir une solution au lieu d'une suspension présente un potentiel d'imprégnation plus important. L'utilisation de tissus ou de préformes est envisageable par cette méthode à condition d'ajuster la dilution et la viscosité de la solution. En effet, une dilution faible réduira les effets du retrait (manque de matière, fissuration) alors que la diminution de la viscosité permettra une meilleure infiltration de la solution.

3. Elaboration par Spark Plasma Sintering

Il a été montré (partie 1 et 2, chapitre III) que les synthèses par voie classique en four tubulaire et par voie sol-gel n'étaient pas satisfaisantes. Les durées de traitement sont trop longues vis-à-vis de la déstabilisation de la phase hexagonale en monoclinique. Ainsi, il faut choisir entre la présence de résidus ou la coexistence des deux structures cristallines : monoclinique et hexagonale. L'un des avantages de la technique de Spark Plasma Sintering (SPS) est de réduire la durée de frittage de poudres, tout en conduisant à un même état de densification que les méthodes conventionnelles (partie 4.7, chapitre I). De ce fait, l'application de la technique SPS a pour but de limiter la durée d'exposition du BAS aux hautes températures. La phase hexagonale aura moins de probabilité de se déstabiliser en monoclinique dans ces conditions.

3.1 *Transposition de la voie conventionnelle au SPS*

Dans une perspective d'amélioration des cinétiques de réaction et du taux de BAS formé, il est décidé de transposer l'élaboration conventionnelle en une élaboration par SPS.

- a. Réalisation du cycle en une seule étape à partir des précurseurs de BaCO_3 , SiO_2 et Al_2O_3

Il est décidé de procéder en une seule étape et bénéficier ainsi au maximum du gain apporté par le SPS. Le cycle de traitement thermique de référence (Figure 50) se décompose en 4 parties. La première partie concerne la mise en chauffe de la machine de SPS jusqu'à la température d'utilisation du pyromètre de contrôle (600 °C). La seconde partie est la montée en température entre 600 et 1200 °C en 9 min. Cette rampe correspond à ce qui est habituellement utilisé en SPS pour la densification des poudres. La troisième étape est le palier dont la consigne est définie à la même température que lors de l'élaboration en four tubulaire (1200 °C) et est maintenue pendant 10 min. La durée du palier correspond au minimum habituellement utilisé en SPS réactif (partie 4.7, chapitre I). La pression est maintenue à 40 MPa pendant toute la durée du cycle. Cette valeur correspond au minimum qu'il est possible d'appliquer avec la machine de l'ICMCB. L'effet de la pression ne sera pas étudié ici.

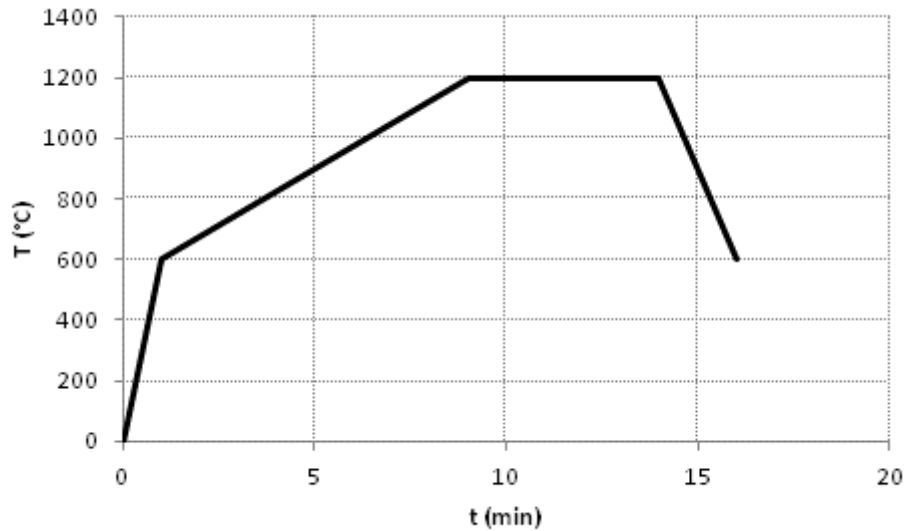
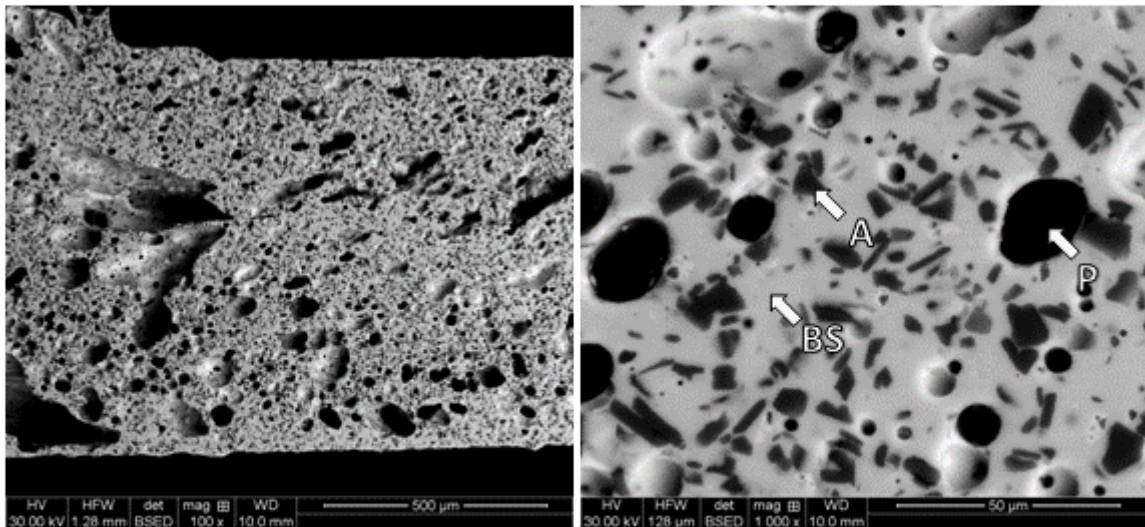


Figure 50 : Cycle de SPS de référence

Il est important de rappeler que la température de consigne est régulée à l'aide d'un pyromètre optique qui mesure la température à la surface du moule et non la température de l'échantillon (Figure 17). Un écart thermique est envisageable et cet aspect sera abordé plus en détail dans la partie 3.3.

Les précurseurs sont les mêmes que pour la synthèse conventionnelle (BaCO_3 , SiO_2 et Al_2O_3). Le mélange des 3 poudres est effectué dans l'éthanol. Le mélange sec est ensuite traité par SPS selon le cycle de référence (Figure 50). Dès le début du palier, il y a formation d'une phase liquide. Après solidification, le matériau présente des grains d'alumine dans une matrice de silicate de baryum. Sur la Figure 51, l'alumine est représentée par les grains sombres et la phase grise est la matrice en silicate de baryum. D'après la projection de liquidus du ternaire (Figure 2), les silicates de baryum ne devraient pas fondre avant 1380°C . Cette différence de comportement peut traduire un gradient thermique significatif, de l'ordre de 200°C , entre l'échantillon et la température à la surface du moule, mesurée à la visée pyrométrique. Cet écart thermique sera traité plus loin dans la partie 3.3.



A : Alumine
BS : Silicate de baryum
P : Porosité

Figure 51 : Matériau fondu à 1200 °C à partir d'un mélange de BaCO_3 , SiO_2 et Al_2O_3

Cette expérimentation met en avant une fusion du matériau probablement due à la combinaison d'une faible réactivité des précurseurs et d'un gradient thermique important.

b. Adaptation de la température de palier du cycle thermique

La coexistence de silicate de baryum et d'alumine est un indicateur d'une faible cinétique de réaction. La réactivité entre l'alumine et le silicate de baryum est trop faible pour le cycle choisi. La modification du cycle thermique pourrait permettre une réaction progressive entre le silicate de baryum et l'alumine pour former le BAS. Le palier de température est alors abaissé à 1100 °C et maintenu pendant 10 min (Figure 52).

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

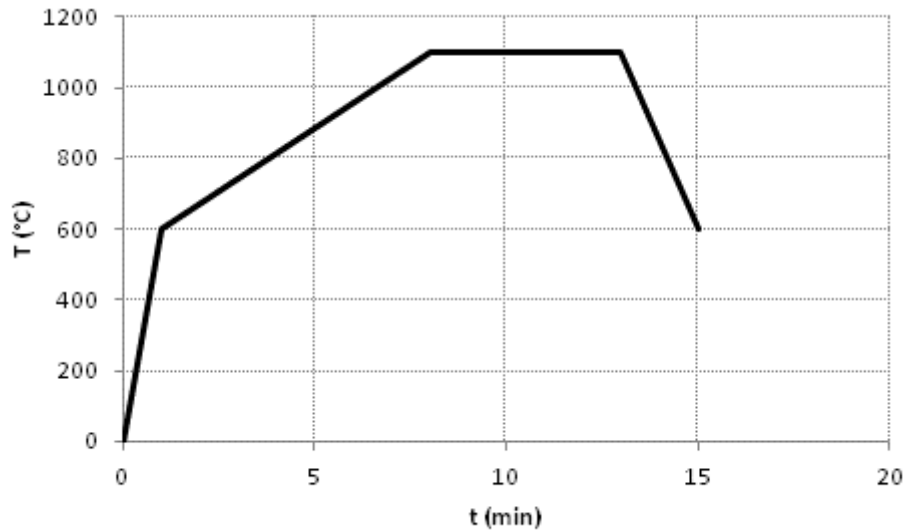


Figure 52 : Cycle thermique de SPS à 1100 °C pour éviter la fusion du matériau

Le matériau obtenu contient du BAS hexagonal mais aussi une grande quantité (> 50 % en masse) de résidus de silicates de baryum et de d'alumine (Figure 53). Sur la Figure 54, le BAS est représenté par la phase grise, les grains sombres contiennent les silicates de baryum et les grains les plus sombres sont de l'alumine.

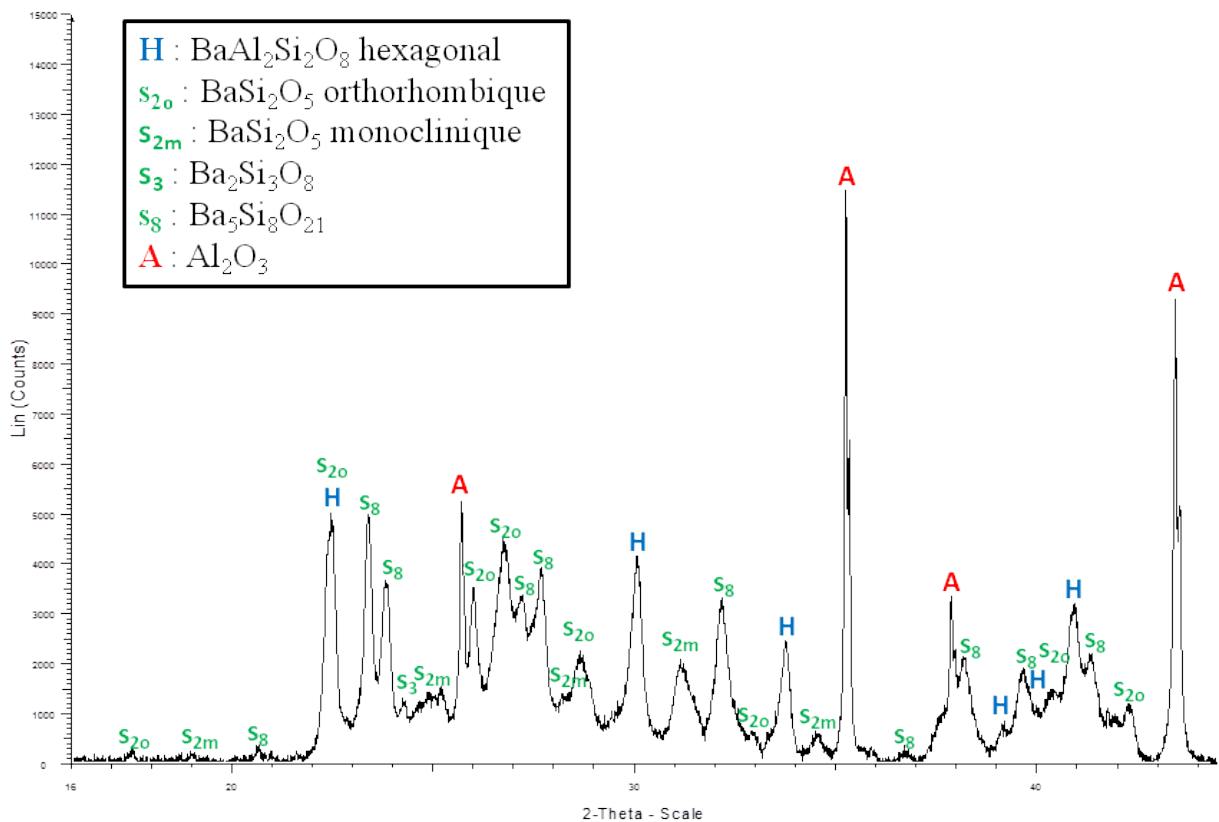
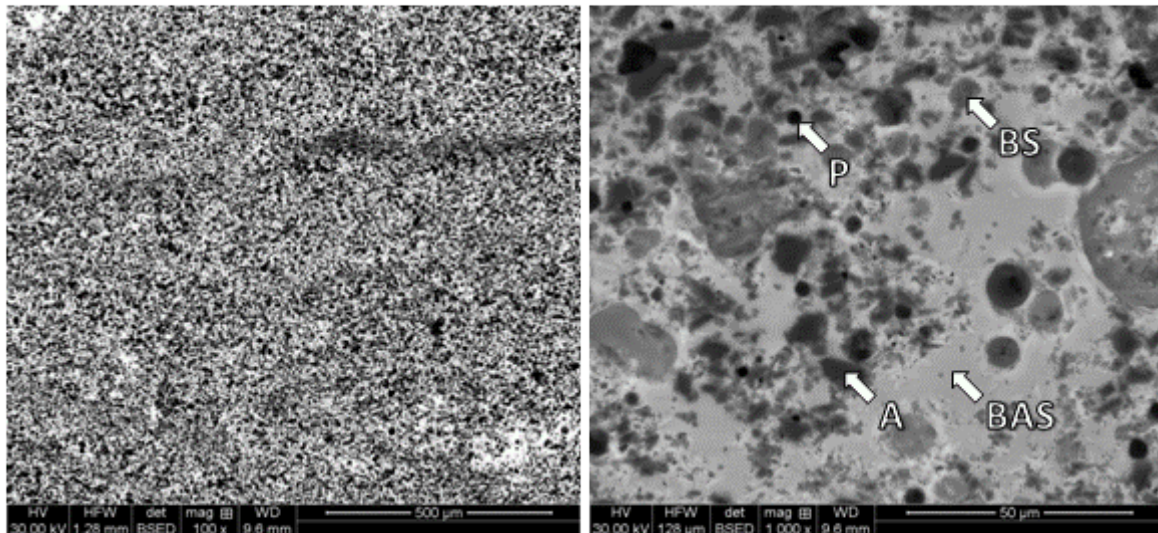


Figure 53 : Diffractogramme de BAS obtenu par SPS à partir de BaCO_3 , SiO_2 et Al_2O_3 à 1100°C



A : Alumine
BS : Silicate de baryum
BAS : Aluminosilicate de baryum
P : Porosité

Figure 54 : Micrographie de BAS obtenu par SPS à partir de BaCO_3 , SiO_2 et Al_2O_3 à $1100\text{ }^\circ\text{C}$

La diminution de la température de palier à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ permet d'éviter la fusion du matériau mais les réactions ne sont pas achevées. La fin de réaction peut être atteinte en augmentant fortement la durée du palier. Dans ce cas, le BAS hexagonal formé en début de réaction pourrait se déstabiliser en monoclinique avant que la réaction entre l'alumine et les silicates ne soit complète. Une autre voie consiste à modifier la réactivité des précurseurs. La coexistence de silicate de baryum et d'alumine laisse supposer qu'il faut augmenter la réactivité d'au moins l'un des deux constituants. Il n'est pas possible d'agir sur la réactivité du silicate de baryum puisque c'est un composé intermédiaire. Il est donc nécessaire d'améliorer la réactivité de l'alumine.

c. Amélioration de la réactivité de l'alumine

Afin d'améliorer la réactivité de l'alumine, il est possible de modifier les propriétés de surface ou d'utiliser un autre précurseur solide d'alumine. L'alumine de taille nanométrique possède une surface spécifique élevée permettant d'augmenter sa réactivité. L'utilisation d'une poudre nanométrique risquerait de poser des problèmes de mélange puisque le diamètre moyen des autres poudres est compris entre 1 et $10\text{ }\mu\text{m}$. De plus, l'utilisation de poudres nanométriques impose de prendre des précautions de sécurité difficilement compatibles avec une manipulation des moules de SPS (non hermétiques) à l'air libre. Il existe de nombreux précurseurs solides de l'alumine. Ils sont, par exemple, sous forme d'hydroxyde, de carbonate, de chlorate, de nitrate, etc. Afin de limiter au maximum l'introduction de nouveaux éléments chimiques dans la

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

composition, seulement le cas des hydroxydes a été pris en considération. L'hydroxyde d'aluminium est hydraté et devrait s'écrire : $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Par souci de simplification, cet hydroxyde sera seulement noté $\text{Al}(\text{OH})_3$ par la suite. Les différents précurseurs (BaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ et SiO_2) sont mélangés dans les proportions molaires 1 : 2 : 2 pour correspondre à la stoechiométrie du BAS. Le mélange est effectué dans de l'éthanol pour obtenir une suspension homogène. La suspension est ensuite séchée pour obtenir une poudre. Le cycle de SPS doit cependant être adapté à ce précurseur hydroxyde. En effet, la présence d'eau adsorbée et de constitution doit être évacuée. D'après une analyse ATG de l'hydroxyde d'aluminium (Figure 55), l'eau adsorbée est éliminée à 200 °C et l'eau de constitution est éliminée à 900 °C. Ainsi, un palier à 900 °C pendant 1 min est ajouté avant le palier à 1100 °C (Figure 56).

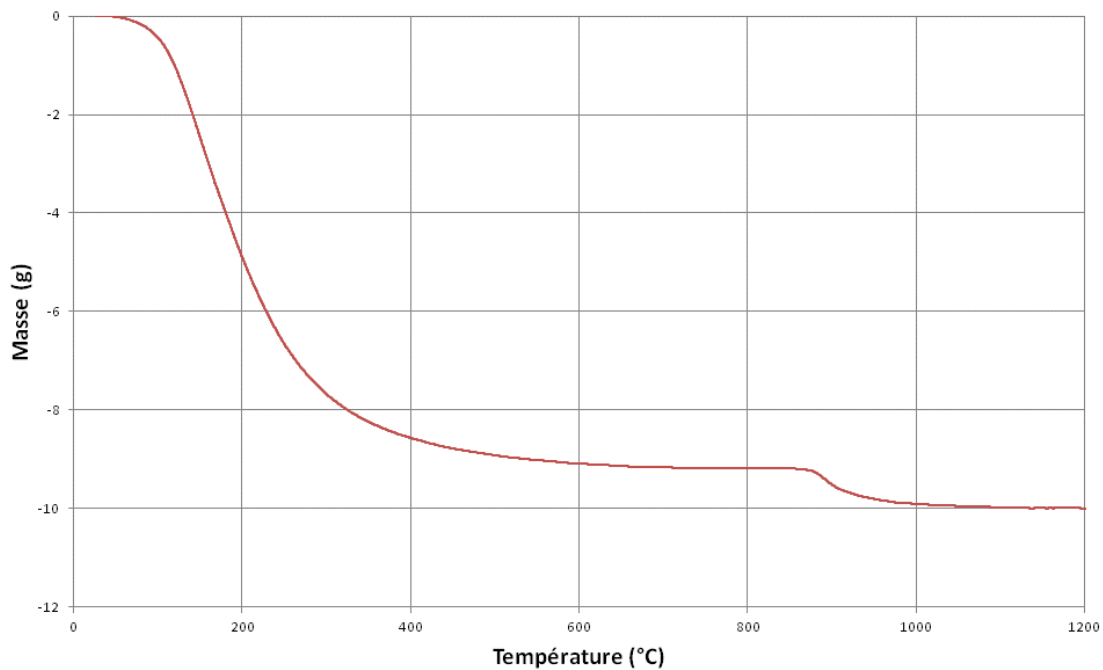


Figure 55 : Analyse thermogravimétrique d' $\text{Al}(\text{OH})_3$

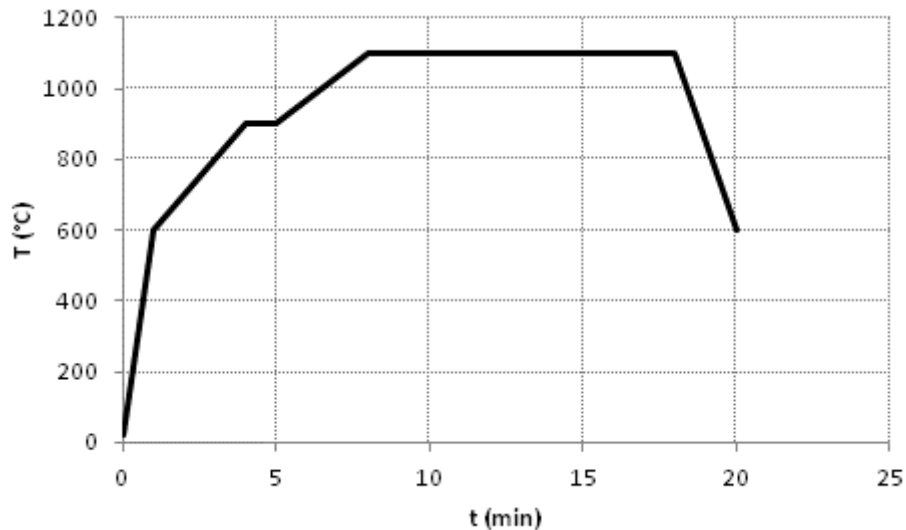


Figure 56 : Cycle thermique à 1100 °C pour l'utilisation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans la synthèse du BAS

Le matériau obtenu à 1100 °C à partir de BaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ et SiO_2 (Figure 57) contient nettement moins de résidus que le matériau obtenu à partir de BaCO_3 , Al_2O_3 et SiO_2 (Figure 53). Le rapport d'intensité sur le diffractogramme (Figure 57) permet d'estimer que plus de 50 % en masse du matériau est constitué de BAS sous forme hexagonale. La réactivité du précurseur d'alumine a donc bien été améliorée. De plus, la présence d'aluminate de baryum confirme aussi cette augmentation de réactivité du précurseur de l'alumine.

Sur la Figure 58, le BAS est représenté par la phase grise, les résidus de silicates de baryum sont dans la phase grise claire, l'alumine est sous la forme d'amas lenticulaires sombres et l'aluminate de baryum est dans les fins liserés autour des amas d'alumine. Cependant, les résidus alumineux sont sous forme d'amas d'une centaine de μm , traduisant une dispersion perfectible des précurseurs.

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

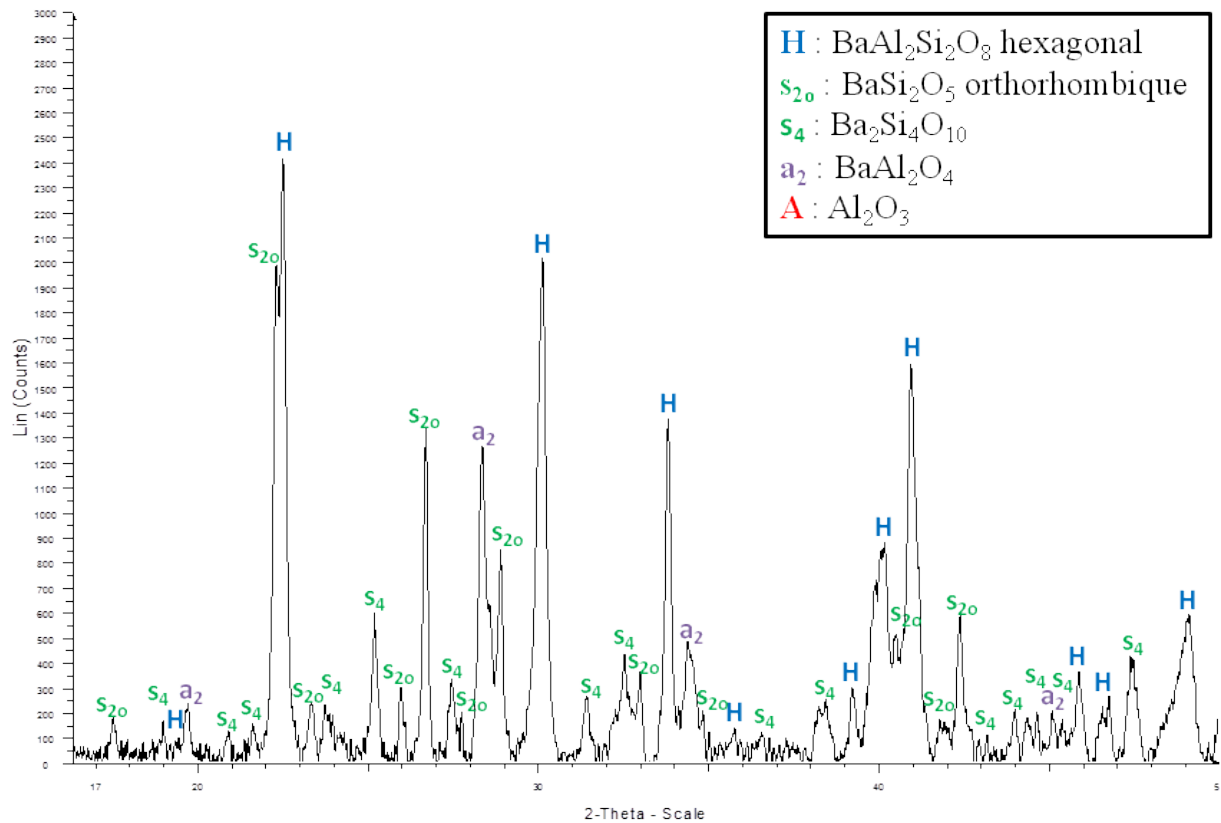
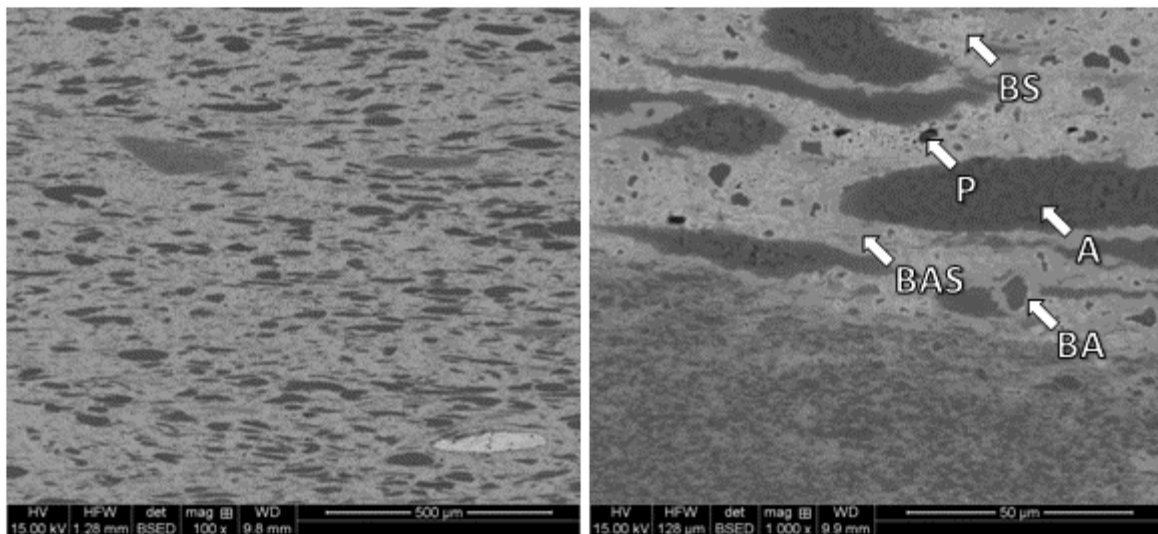


Figure 57 : Diffractogramme élaboration de BAS par SPS à partir de BaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ et SiO_2 à 1100°C



- A : Alumine
- BA : Aluminate de baryum
- BS : Silicate de baryum
- BAS : Aluminosilicate de baryum
- P : Porosité

Figure 58 : Micrographie d'une élaboration de BAS par SPS à partir de BaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ et SiO_2 à 1100°C

Le point à améliorer, à ce stade, est de compléter la réaction de synthèse du BAS. L'absence de fusion laisse supposer qu'une augmentation de température pour le palier final

est envisageable. Un palier à 1200 °C est alors introduit afin de se mettre dans les mêmes conditions qu'en four tubulaire (Figure 59).

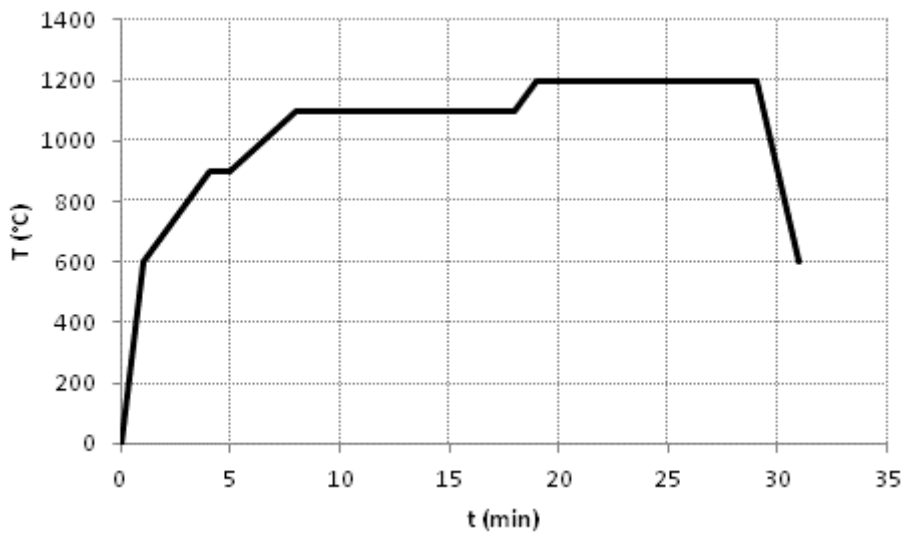
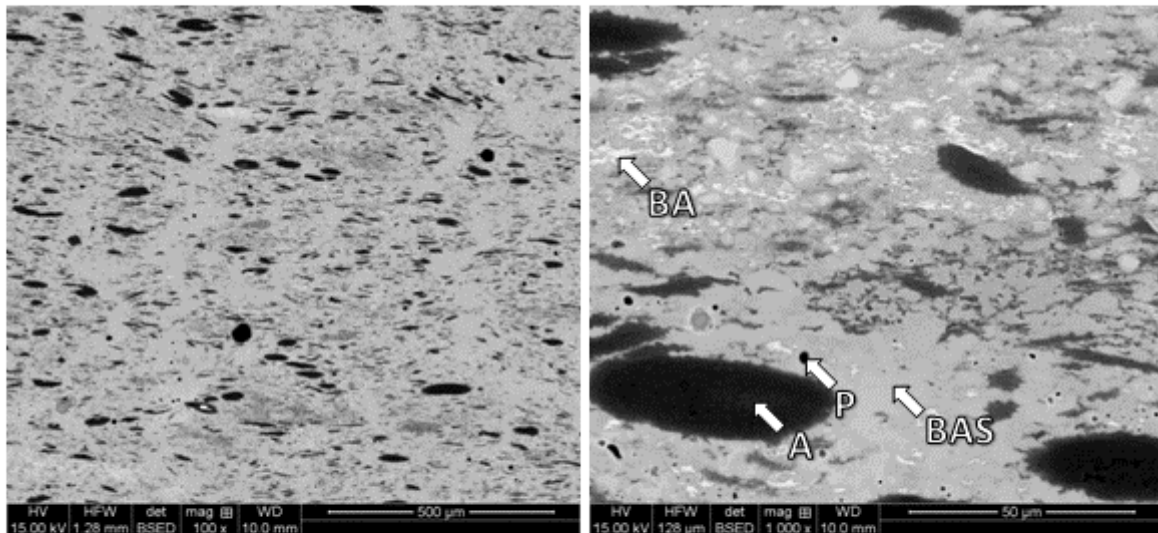


Figure 59 : Cycle thermique de référence pour la synthèse du BAS par SPS avec l'utilisation d'hydroxyde d'aluminium

L'analyse par DRX et le calcul par la méthode de Rietveld indiquent que, parmi les phases cristallisées, le BAS hexagonal représente 77 % en masse et des résidus d'aluminate de baryum représentent 23 % en masse. Cependant, les micrographies du matériau (Figure 60) mettent en évidence la présence d'amas sombres de 50 µm. La mesure à la sonde EDX indique un taux en Al et en O correspondant à Al_2O_3 . Ces amas ne sont pas détectés par DRX car ils sont amorphes. La méthode de l'étalon interne permet de déterminer que le taux de phase amorphe, donc d'alumine, est compris entre 23 et 32 % en masse. La présence d'un surplus d'alumine, sous forme d'amas, pourrait être due à sa mauvaise dispersion lors du mélange et à son caractère hygroscopique.

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS



A : Alumine
BA : Aluminate de baryum
BAS : Aluminosilicate de baryum
P : Porosité

Figure 60 : Micrographie d'une élaboration de BAS par SPS à partir de BaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ et SiO_2 à 1200°C

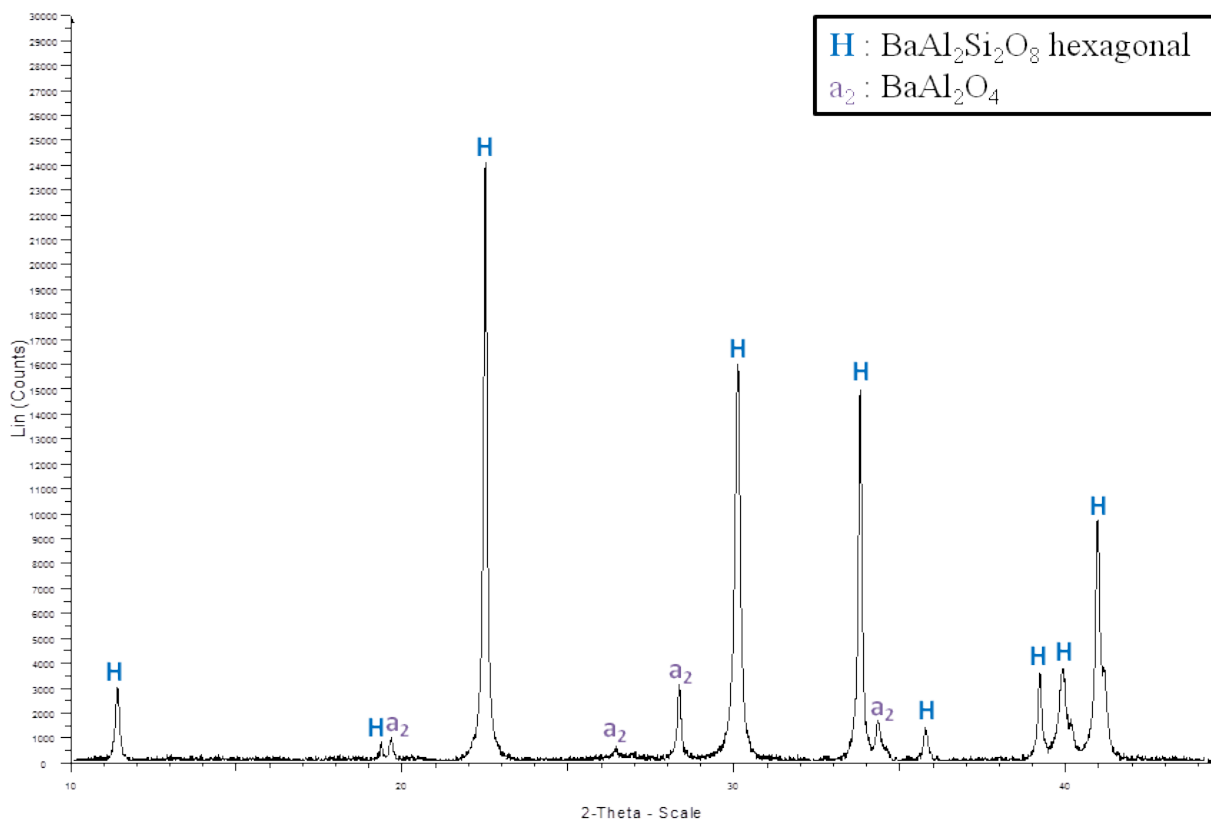


Figure 61 : Diffractogramme d'une élaboration de BAS par SPS à partir de BaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ et SiO_2 à 1200°C

L'hydroxyde d'aluminium, servant de précurseur de l'alumine, a une réactivité suffisamment élevée pour éviter la fusion du matériau. Cependant, sa dispersion est parfaite.

3.2 Optimisation de la dispersion

a. Influence du pH de la solution

Dans la partie 3.1, il a été vu que les résidus alumineux sont présents sous la forme d'amas de grande dimension (50 μm). Afin d'augmenter l'homogénéité du matériau et la réactivité du système, il est nécessaire d'améliorer au préalable la dispersion des précurseurs lors du mélange. Le mode de dispersion par répulsion électrostatique a été adopté afin d'éviter tout risque de pollution (partie 1.5, chapitre II). Ce mode étant contrôlé par le pH de la suspension, le mélange se fera en milieux aqueux. L'acide nitrique (HNO_3) et l'ammoniaque (NH_4OH) ont été retenus pour ajuster le pH, l'azote n'étant pas connu pour déstabiliser la forme hexagonale. Chaque précurseur (BaCO_3 , SiO_2 et $\text{Al}(\text{OH})_3$) ainsi que leur mélange ont été caractérisés par zétamétrie. Seuls l'hydroxyde d'aluminium et le mélange présentent un point isoélectrique pour une valeur de pH de 9. Le mélange a un pH naturel de 8 (Figure 62). Dans l'idéal, une suspension est dite stable lorsque le potentiel zêta est supérieur, en valeur absolue, à 20 mV (partie 1.5, chapitre II). Deux points de fonctionnement sont identifiés à des valeurs de pH de 7 et de 11. Il faut donc acidifier avec HNO_3 pour atteindre une valeur de pH de 7 et rendre basique avec NH_4OH pour atteindre une valeur de pH de 11.

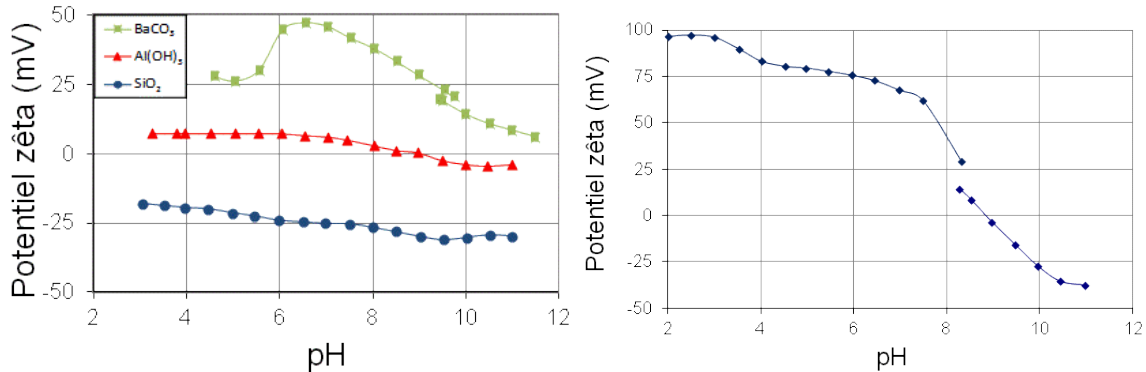


Figure 62 : Courbes de potentiel zêta des précurseurs seuls (gauche) et du mélange (droite) en fonction des valeurs de pH

Des mélanges séchés des précurseurs, obtenus à partir de solutions ayant pour valeurs de pH : 7 et 11, sont traités par SPS jusqu'à 1200 $^{\circ}\text{C}$ selon le cycle présenté en Figure 59 (partie 3.1). Dans les deux cas, la composition est du BAS sous forme hexagonale et de l'alumine. Les deux matériaux (Figure 63) présentent des amas d'alumine de l'ordre de 5 à 10 μm . La proportion d'alumine est déterminée par DRX à l'aide de la méthode de Rietveldt et est comprise entre 5 et 20 % en masse. Bien que la microstructure soit équivalente dans les deux cas, le mélange sec issu d'une suspension ayant une valeur de pH de 7 dégrade fortement les moules en graphite du SPS. Il semble que les résidus de HNO_3 , combinés aux vapeurs de H_2O

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

issus de la décomposition de $\text{Al}(\text{OH})_3$, forment un gaz corrosif. Un sillon d'environ 1 mm de profondeur se forme à la jointure de la feuille de papyex. Cette amorce fragilise le moule au point de le rompre lors de l'extraction de la pastille. Seuls les mélanges en milieu basique sont conservés pour la suite de l'étude.

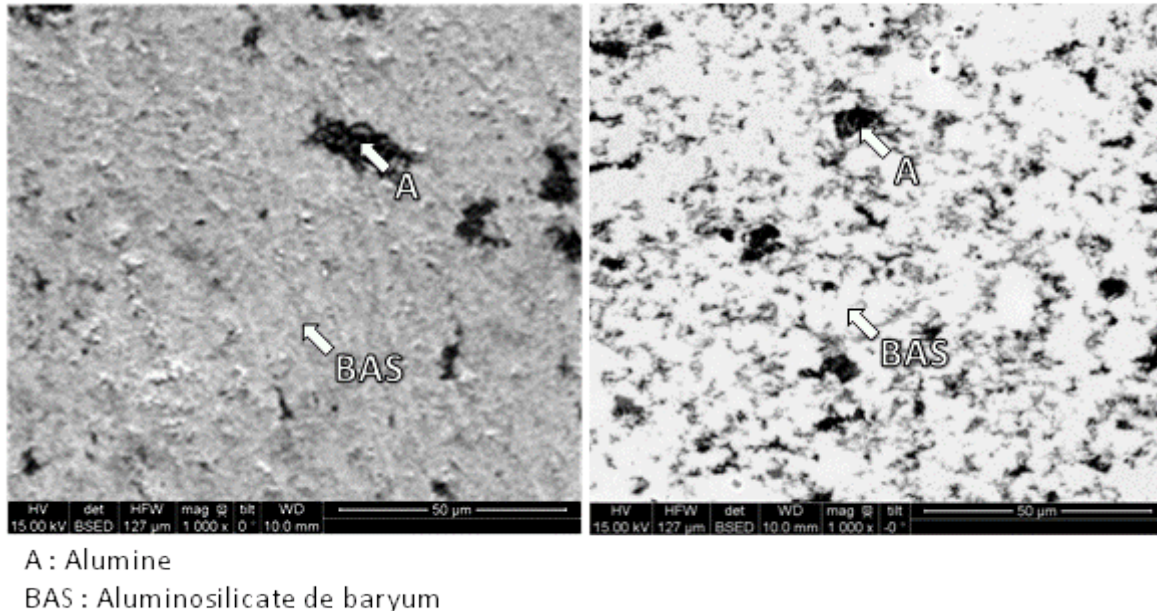


Figure 63 : Micrographies de pastilles de BAS à partir d'un mélange dispersé à des valeurs de pH de 7 (gauche) et de 11 (droite) réalisé par SPS à 1200 °C

Les propriétés hygroscopiques de l'hydroxyde d'aluminium obligent à anticiper le départ des molécules d'eau et ont amené à le surdoser, d'où la présence de résidus alumineux. Sa capacité à ajuster rapidement son eau adsorbée en fonction de l'humidité de l'air empêche d'avoir une bonne précision sur le taux d'hydroxyde sec introduit. Néanmoins, une alternative de synthèse d'hydroxyde d'aluminium à partir d'un précurseur, moins sensible à l'humidité de l'air ambiant, est envisageable. Du chlorure d'aluminium (AlCl_3) sert alors de précurseur à $\text{Al}(\text{OH})_3$.

b. Elaboration de BAS à partir de AlCl_3

Un échantillon de BAS est réalisé par SPS, jusqu'à 1200 °C selon le cycle de la Figure 59, à l'aide de $\text{Al}(\text{OH})_3$ fraîchement préparé à partir de AlCl_3 (partie 1.3, chapitre II). L'observation de la microstructure (Figure 64) permet de mettre en évidence que la matrice de BAS est la phase grise et que l'alumine et la porosité sont représentées par les zones sombres. La porosité est plus importante et la quantité de résidus alumineux est plus faible qu'avec l'utilisation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ commercial. La quantité d'alumine résiduelle ne peut pas être mesurée précisément par DRX à cause de sa forme amorphe. L'analyse d'image permet d'estimer le

taux d'alumine résiduelle ainsi que le taux de porosité. Dans l'échantillon utilisant $\text{Al}(\text{OH})_3$ fraîchement préparé, le taux d'alumine résiduelle représente $6 \pm 5 \%$ du volume et la porosité représente $10 \pm 5 \%$ du volume, alors que dans l'échantillon utilisant $\text{Al}(\text{OH})_3$ commercial, le taux d'alumine résiduel représente $14 \pm 5 \%$ et la porosité représente $6 \pm 5 \%$. Il est possible que les résidus de chlore favorisent la formation de porosité.

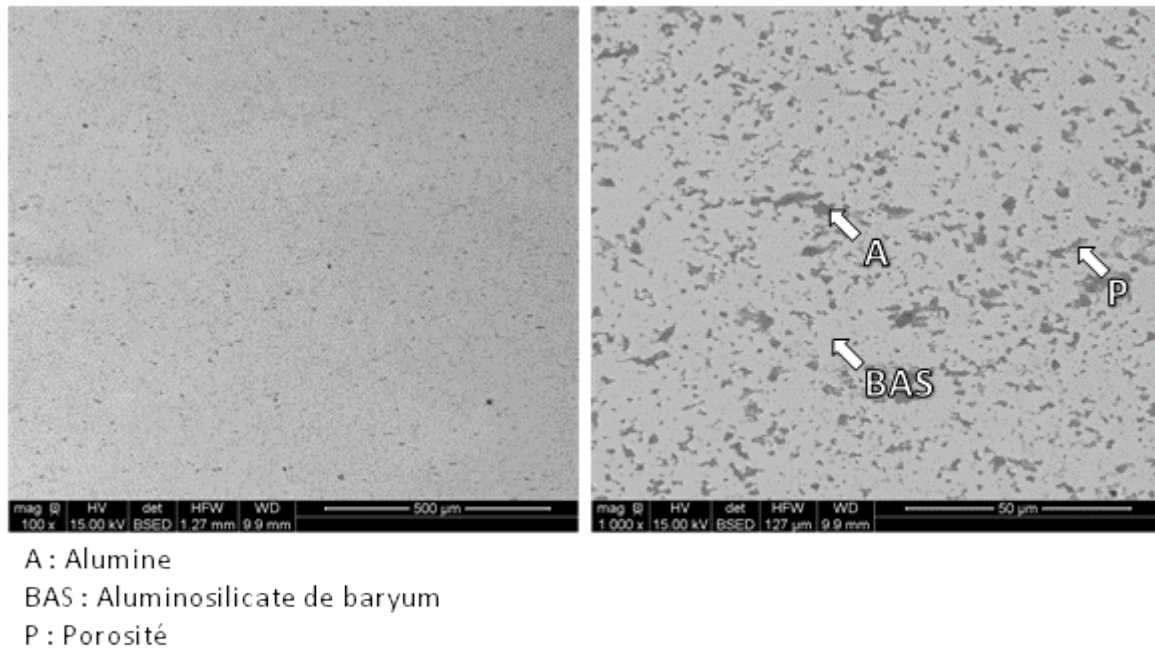


Figure 64 : Micrographie d'une pastille de BAS à partir d'un précurseur fraîchement préparé d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ réalisé par SPS à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$

L'utilisation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ fraîchement préparé à partir de AlCl_3 , au lieu de $\text{Al}(\text{OH})_3$ commercial, réduit de moitié le taux de résidus d'alumine et double la porosité. Cependant la présence d'alumine résiduelle n'est pas un critère rédhibitoire étant donné que le matériau final est un composite BAS / Al_2O_3 . L'utilisation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ commercial dans le procédé est donc conservé pour sa simplicité d'usage, bien que la synthèse de $\text{Al}(\text{OH})_3$ à partir de AlCl_3 soit plus prometteuse.

La réalisation de BAS par SPS à l'aide d'hydroxyde a fait l'objet d'un dépôt de brevet [116].

3.3 Optimisation du cycle thermique

a. Estimation du gradient thermique

L'optimisation de la microstructure dépend aussi du cycle thermique. La température mesurée au pyromètre optique est la température externe du moule en graphite et non celle de l'échantillon. Il est important d'évaluer l'écart de température entre ces deux zones. Une

température caractéristique est la température de fusion du matériau, théoriquement à 1750°C. Un essai de fusion par SPS est réalisé à partir d'un mélange de BaCO₃, SiO₂ et Al(OH)₃ dans des proportions molaires 1 : 2 : 2. Le mélange de poudres est placé dans un moule de 15 mm de diamètre. L'échantillon suit le cycle thermique (Figure 65) suivant jusqu'à sa fusion : il y a un premier palier à 900 °C pendant 1 min puis une montée en 3 min jusqu'à 1100 °C. Le palier à 1100 °C dure 10 min. La température augmente ensuite jusqu'à 1400 °C en 3 min puis la rampe de température est fixée à 5 °C.min⁻¹. L'essai est finalement arrêté lorsque le matériau entre en fusion.

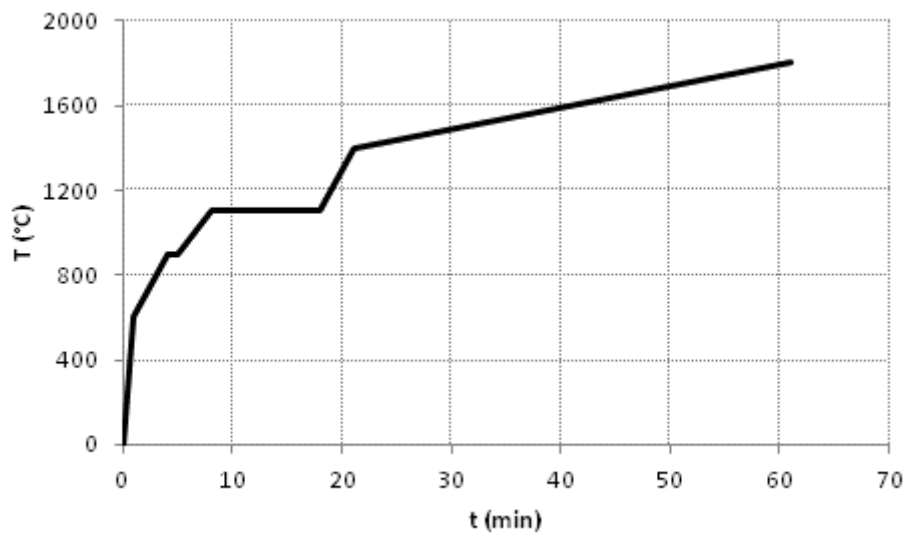


Figure 65 : Cycle thermique de fusion du BAS par SPS

La fusion du matériau par SPS se caractérise par un enfoncement brutal des pistons, accompagné d'un écoulement de matière hors du moule. Le point de fusion est observé pour une température au pyromètre de 1540 °C. Il y a donc un gradient thermique de l'ordre de 200 °C.

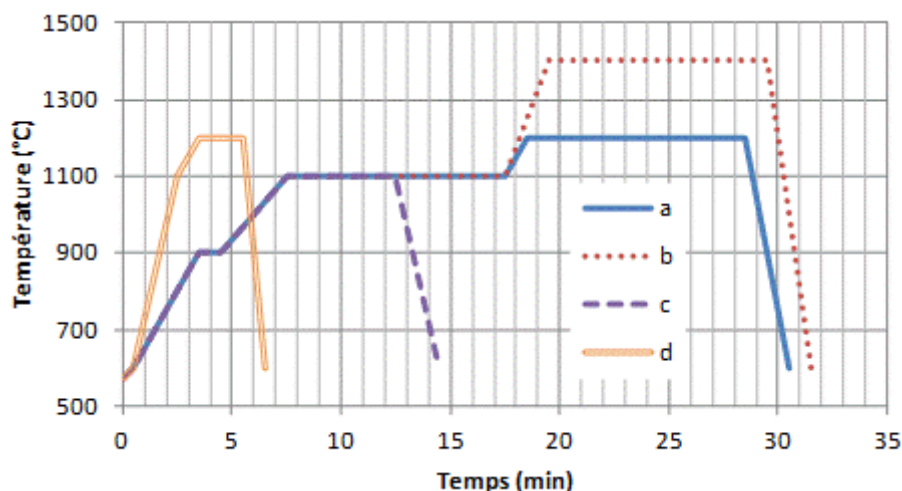


Figure 66 : Cycles thermiques pour SPS. a) Cycle de référence, b) Cycle à plus haute température, c) Cycle interrompu au premier palier et d) Cycle court

b. Optimisation du cycle thermique

Le cycle de référence présenté précédemment est représenté par la courbe « a » (Figure 66). Il consiste en un premier palier à 900 °C pour éliminer l'eau contenue dans $\text{Al}(\text{OH})_3$ et former une alumine native. Il est suivi d'un deuxième palier à 1100 °C pour former les espèces intermédiaires (i.e. silicates et aluminate de baryum) et enfin d'un palier à 1200°C pour achever la formation du BAS. Un cycle à 1400 °C de consigne (Figure 66, b) a été testé afin d'estimer l'influence de la température du palier final sur le taux de résidus. Sachant qu'il y a un gradient de 200 °C, une température de consigne à 1400 °C permet d'avoir une température de 1600 °C au niveau de l'échantillon. Le traitement thermique de l'échantillon « b » s'effectue donc dans le domaine de stabilité de la phase hexagonale. Le cycle « c », interrompu volontairement lors du palier à 1100 °C, sert à vérifier la présence ou non des phases intermédiaires lors de ce palier. Le cycle court « d » (Figure 66) supprime les paliers intermédiaires et combine une montée plus rapide, de l'ordre de $500\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, avec un palier final plus court. Toutes les descentes en température sont de 2 min entre le palier final et 600 °C et la vitesse de refroidissement est ensuite régulée par l'inertie du SPS jusqu'à la température ambiante.

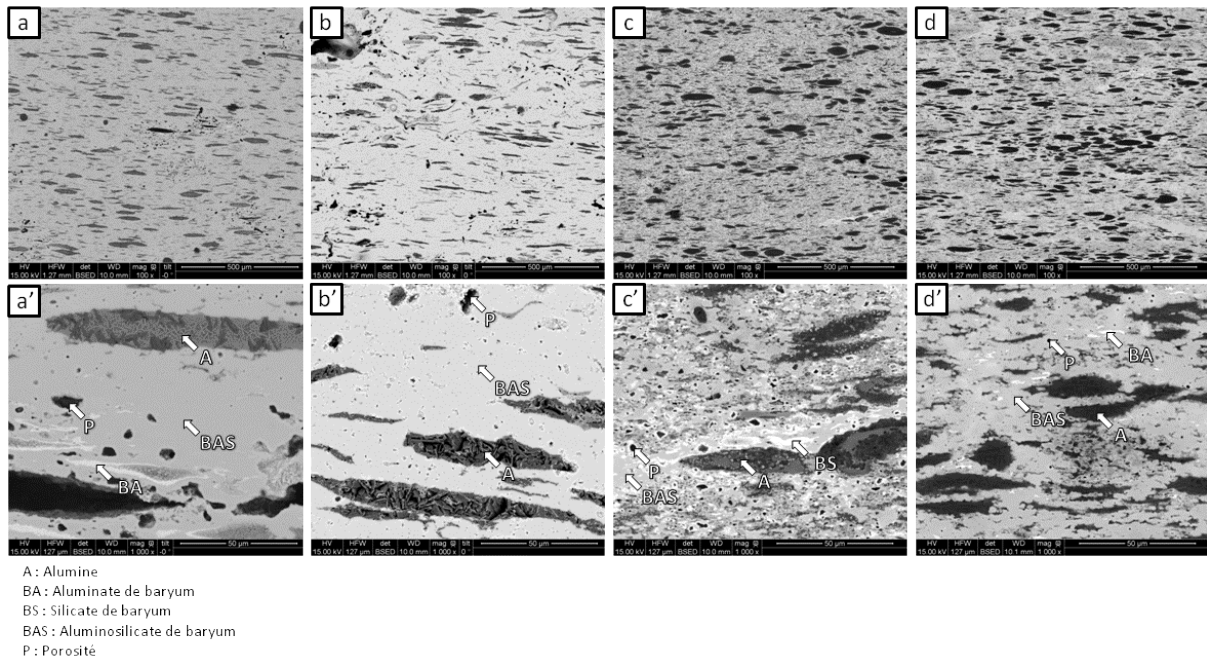


Figure 67 : Micrographies correspondantes aux différents cycles SPS (a, b c et d)

D'après l'analyse par DRX (Tableau 8), les phases cristallisées dans l'échantillon « a » sont constituées à 98 % en masse d'hexacelsian et 2 % en masse d'aluminate de baryum. Cependant, les micrographies (Figure 67) présentent 3 phases. Il y a une phase sombre sous forme d'amas lenticulaires d'une longueur de l'ordre de 50 μm. D'après les mesures effectuées à la sonde EDX sur ces amas, les éléments constitutifs sont Al et O dans les proportions de l'alumine. Un fin liseré clair autour des amas peut être observé. L'analyse EDX permet de déterminer que ce liseré est riche en Ba, Al et O. Enfin, la matrice a la composition du $BaAl_2Si_2O_8$ avec un léger déficit en oxygène, comme l'attestent les mesures EDX (Ba : 8,4 % ; Al : 16,4 % ; Si : 16,4 % ; O : 58,8 % atomique). L'analyse d'image permet de déterminer que le taux d'alumine sous forme d'amas amorphes est de 18 % en volume. Il faut noter que l'incertitude sur cette mesure est de $\pm 5\%$ à cause du faible contraste entre l'alumine et la porosité de l'échantillon. Ramené en masse, le taux est aussi de 18 %.

Les amas de l'échantillon « b » sont parfaitement cristallisés d'après la micrographie MEB (Figure 67). La température de consigne à 1400 °C permet de faire la synthèse à une température dans le domaine de stabilité de la phase hexagonale (1590 - 1760 °C) grâce à l'écart de température de 200 °C. D'après l'analyse par DRX (Tableau 8), il y a des résidus d'alumine mais aucune amélioration notable sur le taux de résidu d'aluminate de baryum ne peut être observée.

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

L'analyse par DRX confirme la présence des phases intermédiaires silicatées dans l'échantillon « c ». Les amas d'alumine amorphe sont aussi bien formés. Malgré l'interruption volontaire du traitement au cours du premier palier à 1100 °C, la réaction est suffisamment avancée pour obtenir majoritairement du BAS. Le BAS représente 81 % en masse des phases cristallisées (Tableau 8).

L'échantillon « d » est très similaire à l'échantillon « a ». Cet essai met en avant la faisabilité d'une réduction importante des temps de traitements thermiques. Toutefois, le dégazage s'effectue sur un intervalle de temps plus court.

Tableau 8 : Analyse quantitative par DRX des phases cristallisées, en % massique, d'échantillons frittés par SPS à partir des poudres de BaCO₃, SiO₂ et Al(OH)₃

Cycle thermique	Hexacelsian	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Silicates de baryum	Aluminates de baryum	cRwp
a	98	-	-	-	2	12,8
b	80	18	-	-	2	13,1
c	81	-	4	15	-	13,3
d	96	-	-	-	4	11,6

Quel que soit le cycle envisagé, tous contiennent de l'alumine mais sous différentes formes. Pour les cycles « a, c et d » l'alumine est amorphe mais pour le cycle « b » l'alumine est cristallisée. Cette différence contribue à fausser la quantification par DRX (Tableau 8). En effet, l'analyse par DRX ne prend pas en compte les phases amorphes puisqu'elles ne diffractent pas. Aux incertitudes de mesure près, les cycles « a, b et d » permettent donc d'obtenir un taux de BAS équivalent (Tableau 9). Le « c » n'ayant pas une température de traitement suffisante (i.e. ≥ 1200 °C), il est normal d'avoir un taux de BAS faible.

Tableau 9 : Taux massique des différentes phases dans les échantillons a, b, c et d en tenant compte de l'alumine amorphe

Ref	Hexacelsian	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Silicates de baryum	Aluminates de baryum
a	80	18	-	-	2
b	80	18	-	-	2
c	60	21	4	15	-
d	77	19	-	-	4

Le cycle « b » permet la cristallisation de toutes les phases. C'est le cycle le plus favorable pour la caractérisation par DRX. Il sera employé pour les expérimentations nécessitant une caractérisation poussée par DRX. En revanche, le cycle « a » permet d'obtenir des résultats similaires avec un gain de temps et d'énergie. Ce cycle est un meilleur compromis pour tout ce qui ne nécessite pas d'analyse cristalline particulière.

Les premiers résultats en cycle court (cycle « d ») sont encourageants puisqu'ils sont proches du cycle « a » de référence. Dans une perspective industrielle, le cycle « d » permet de diviser le temps de traitement par 4 sur des diamètres de 10 mm.

3.4 Stabilisation

Le BAS sous forme hexagonale présente l'inconvénient majeur d'avoir la possibilité de se déstabiliser en orthorhombique sous 300 °C ou en monoclinique entre 300 et 1590 °C (partie 3, chapitre I). Il est donc nécessaire de stabiliser cette forme cristalline. Il a été montré dans la partie 1.2 que le rubidium est le seul candidat identifié pour stabiliser la forme hexagonale du BAS. Le taux de substitution est fixé à 5 % atomique. Des échantillons de BAS et de BAS dopé au rubidium à hauteur de 5 % atomique sont réalisés par SPS à l'aide du cycle « b » à 1400 °C (partie 3.3) à partir des précurseurs BaCO₃, Al(OH)₃, SiO₂ et Rb₂CO₃. Ils ont ensuite été caractérisés par DSC. Le cycle thermique de DSC consiste en une montée de 10 °C.min⁻¹ jusqu'à 1400 °C suivi d'un palier de 10 min à cette température et enfin une baisse de température de 10 °C.min⁻¹ jusqu'à la température ambiante. Les courbes des flux de chaleur sur les deux échantillons sont représentées dans la Figure 68. La montée en température correspond aux courbes du bas et le retour aux courbes du haut. A 300 °C, sur la courbe du BAS non dopé, il y a distinctement présence du pic caractéristique de la transformation hexagonal / orthorhombique (Figure 68). Ce pic n'est pas détectable avec le BAS dopé au rubidium. Il est intéressant de noter que le pic au retour représente une surface 3 fois plus importante qu'à l'aller. La proportion d'orthorhombique a donc triplé.

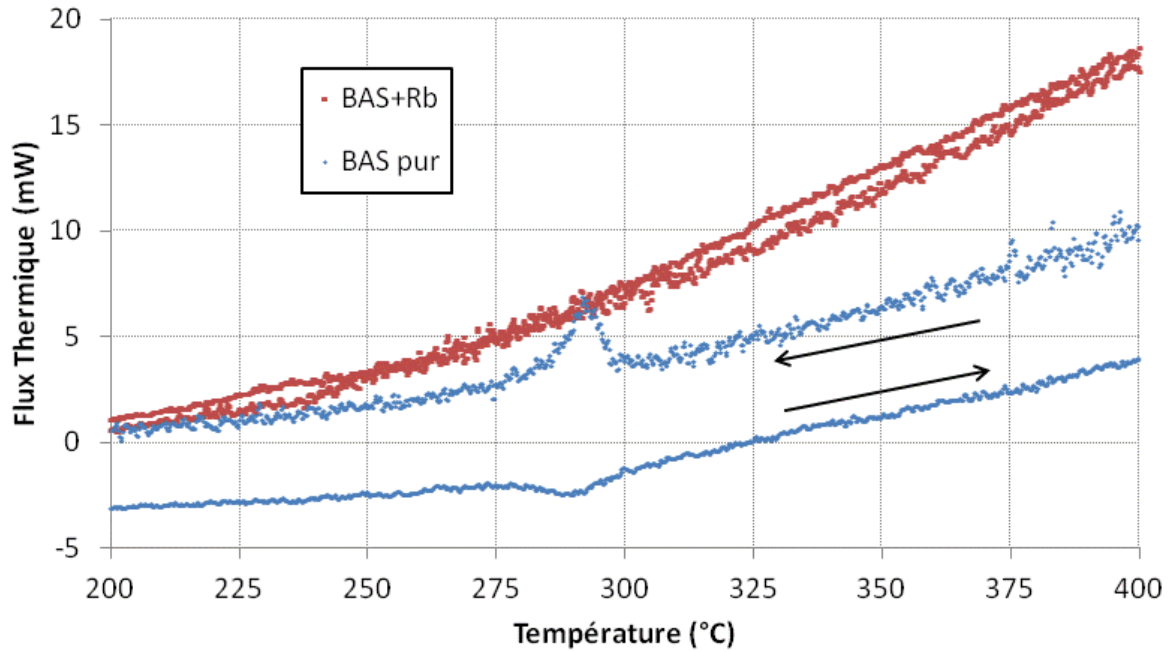


Figure 68 : Flux de chaleur sur BAS dopé à 5% de Rb (en haut en rouge) et non dopé (en bas en bleu)

Le premier point à retenir est que le refroidissement rapide lors de la synthèse par SPS limite la formation de la phase orthorhombique à partir de la phase hexagonale du BAS non dopé. Il y a un phénomène de trempe. Le second point à retenir est que le taux de substitution par Rb, à hauteur de 5 % atomique, semble suffisant pour stabiliser la phase hexagonale. En effet, le pic caractéristique de la transformation hexagonal / orthorhombique n'est pas détectable

L'étude dilatométrique (Figure 69) sur du BAS pur met aussi en évidence la transformation hexagonal / orthorhombique à 300 °C. Cette transformation entraîne une variation linéique de seulement 0,3 %. La mesure dilatométrique est cohérente avec les résultats obtenus par Yoshiki et Matsumoto [49]. Le dopage au rubidium, à hauteur de 5 % atomique, permet bien d'éliminer cette variation brutale de volume et donc d'empêcher la transformation hexagonal / orthorhombique. Ce résultat confirme ce qui avait été montré précédemment avec l'analyse en DSC.

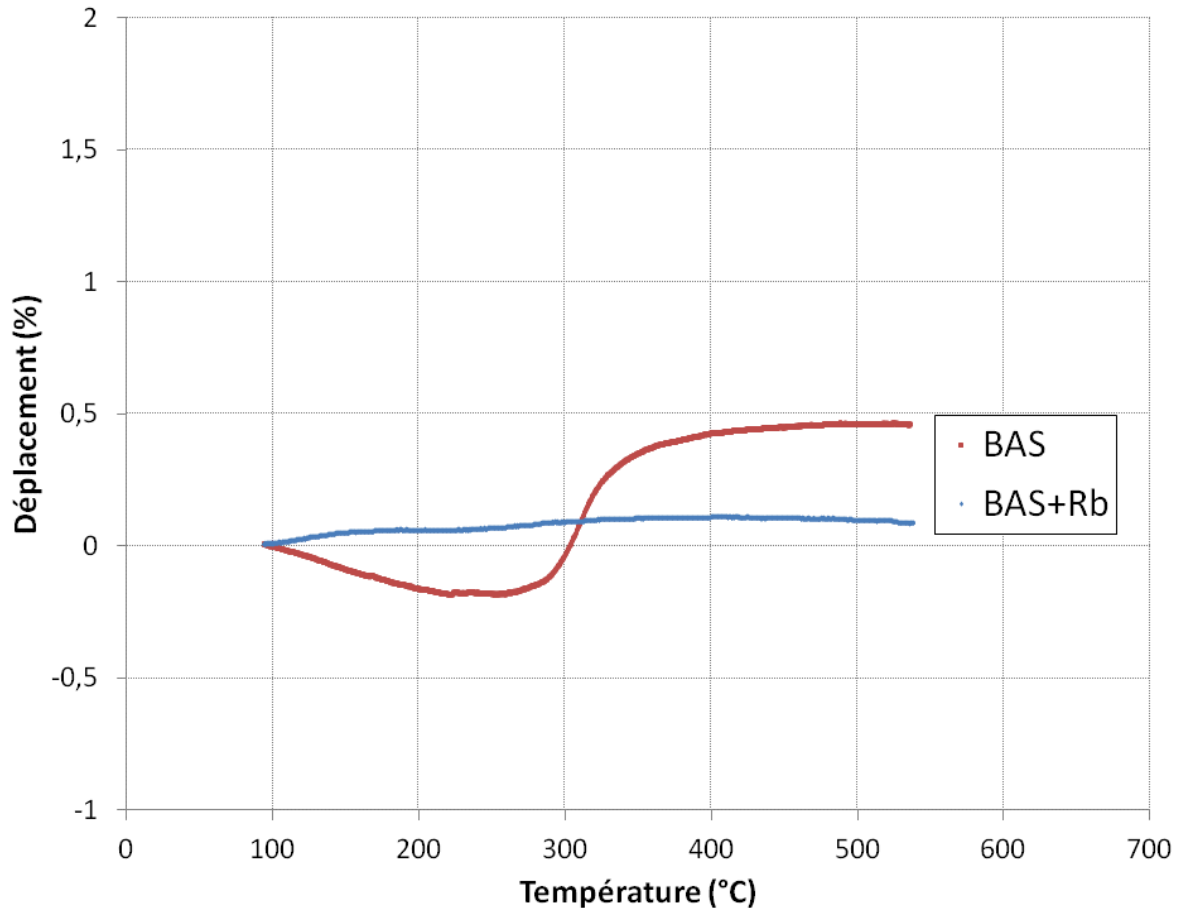


Figure 69 : Courbe dilatométrique sur du BAS pur et dopé au rubidium

Les caractérisations calorimétriques et dilatométriques ont montré que l'ajout de rubidium, à hauteur de 5 % atomique, permet d'empêcher la transformation de la phase hexagonale en orthorhombique. Il est important de vérifier que la phase hexagonale ne se déstabilise pas en monoclinique de manière significative et donc de vérifier sa stabilité à plus haute température (300 à 1590 °C). Le comportement thermique du BAS à haute température est traité dans la partie 1 du chapitre IV.

3.5 Réalisation du composite

Le BAS monolithique a une ténacité faible ($1,56 \text{ MPa.m}^{1/2}$, Tableau 1). Il peut avantageusement être renforcé par des fibres d'alumine.

- a. Composite BAS / Al_2O_3 à partir de BAS élaboré par voie conventionnelle (four tubulaire)

La matrice de BAS est synthétisée par voie conventionnelle selon la méthode n°1 abordée dans la partie 1.1 de ce chapitre. Le BAS est ensuite mélangé dans de l'éthanol avec 10 % volumique de fibres d'alumine (N610) coupées (longueur $\approx 1 \text{ mm}$) Le mélange est séché

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

à 100 °C avant d'être fritté par SPS. Le cycle de densification du composite par SPS consiste en une montée de l'ordre de 80 °C/min à partir de 600 °C suivi d'un palier de 5 min à 1100 ou 1200 °C (Figure 70).

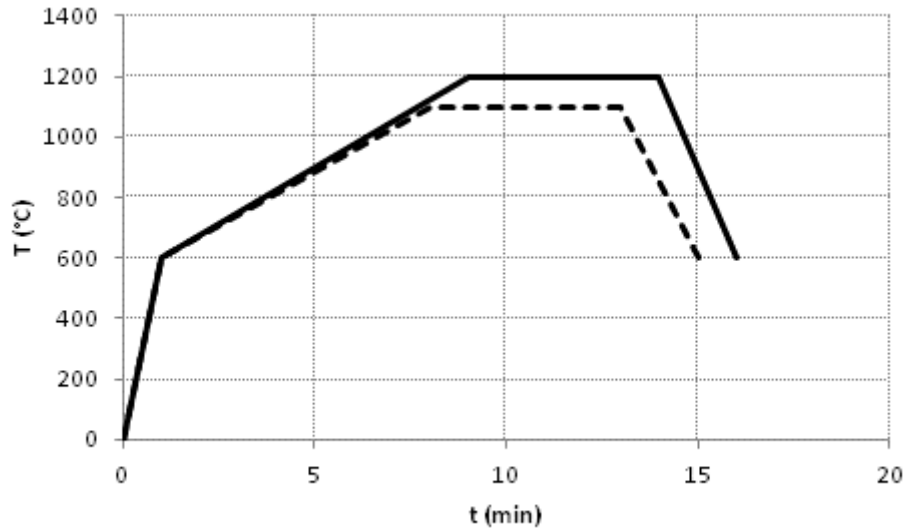
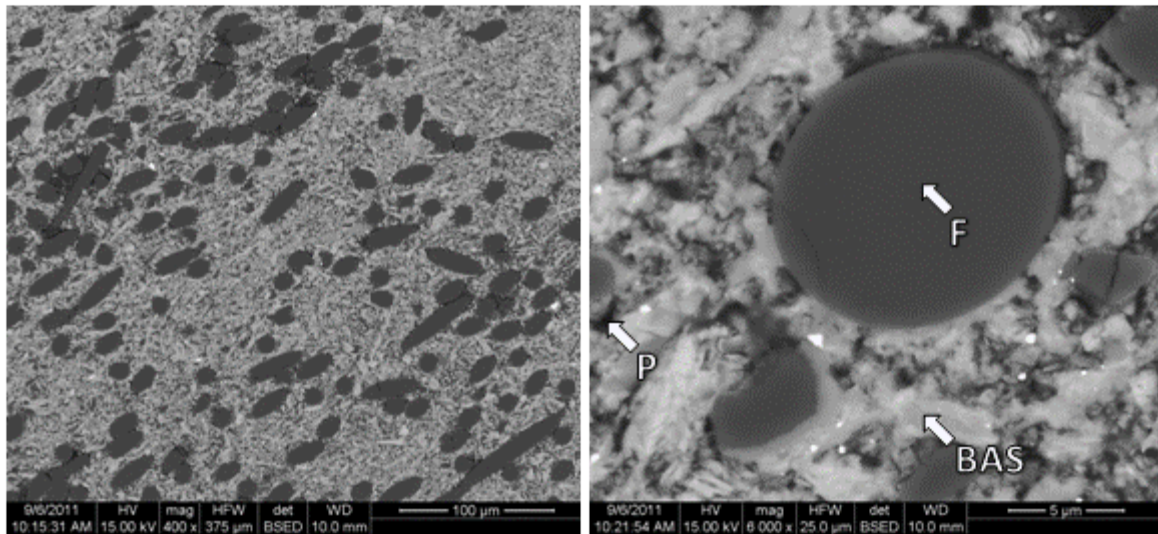


Figure 70 : Cycles thermiques de densification du composite par SPS à 1100 et 1200 °C

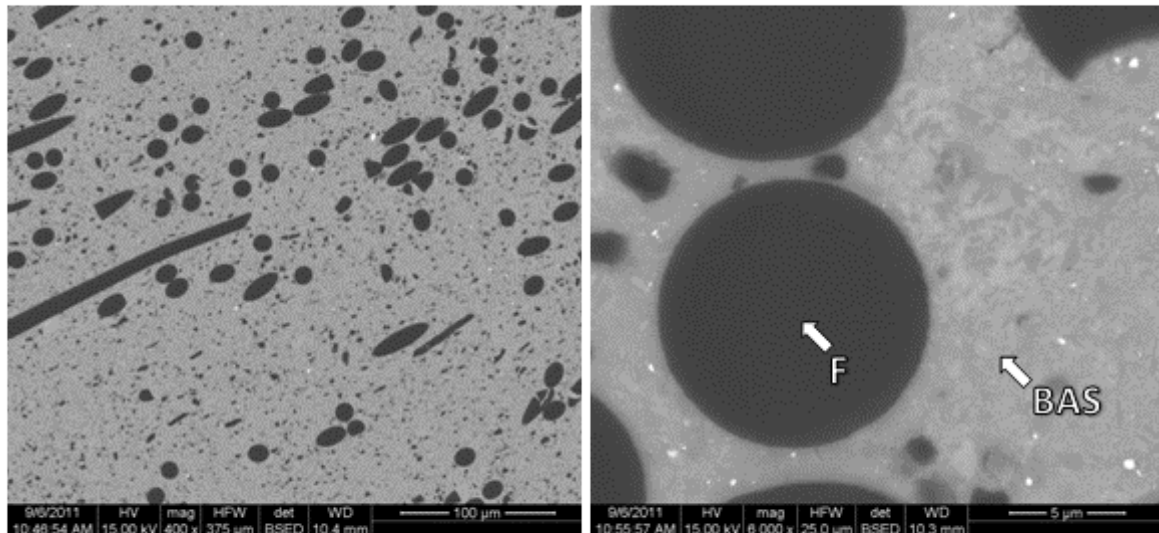


BAS : Aluminosilicate de baryum

F : Fibre

P : Porosité

Figure 71 : Composite BAS / Al₂O₃ densifié par SPS à 1100 °C à partir de BAS élaboré par la voie conventionnelle



BAS : Aluminosilicate de baryum
F : Fibre

Figure 72 : Composite BAS / Al_2O_3 densifié par SPS à 1200 °C à partir de BAS élaboré par la voie conventionnelle

Le composite densifié à 1100 °C est poreux (Figure 71). Au contraire, le composite élaboré à 1200 °C semble être complètement dense. Les micrographies (Figure 71 et Figure 72) ne montrent pas de dégradation des fibres après le frittage du composite. De même, il n'y a pas de signe de réactions à l'interface fibre / matrice entre les fibres d'alumine et le BAS et ses résidus. L'absence de réaction entre les renforts et les résidus silicatés permet de justifier l'élaboration par SPS du composite en une seule étape (précurseurs pulvérulents + fibres).

La réalisation du composite par SPS à partir d'une poudre de BAS et de fibre d'alumine a fait l'objet d'un dépôt de brevet [117].

b. Composite BAS / fibre Al_2O_3 élaboré en une seule étape par SPS

Dans cette partie, le composite est réalisé en une seule étape par SPS. Les poudres de BaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ et SiO_2 sont préparées dans les proportions molaires 1 : 2 : 2 et sont mélangées directement avec les fibres coupées (≈ 1 mm de long) d'alumine (N610). Lors du mélange à la sonotrode, des paquets de fibres se forment naturellement. Les paquets de fibres sont d'autant plus importants que le taux de fibres est élevé. Le cycle thermique reprend le cycle de référence « a » présenté dans la partie 3.3. Il comprend un premier palier à 900 °C pendant 1 min, suivi d'un deuxième palier à 1100 °C pendant 10 min et enfin d'un palier à 1200 °C pendant 10 min.

III. Etudes des différentes voies permettant l'élaboration du BAS

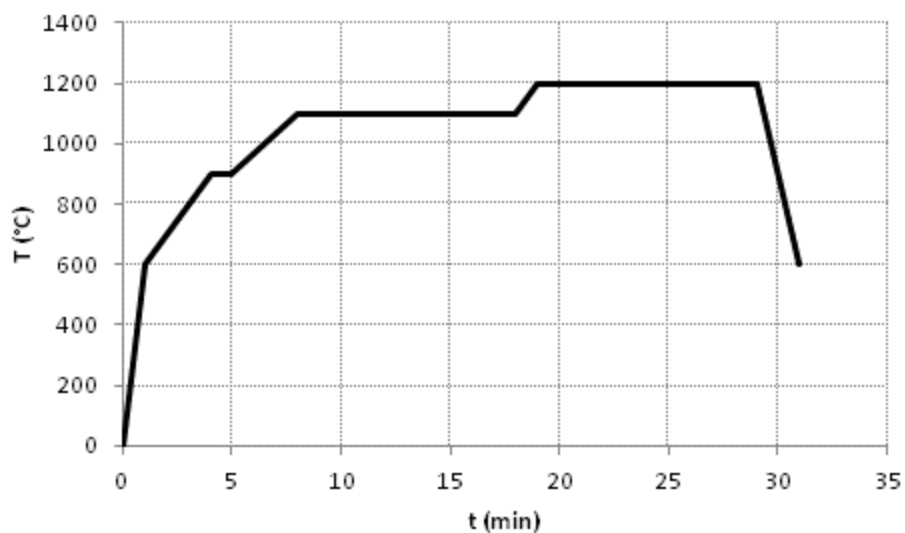
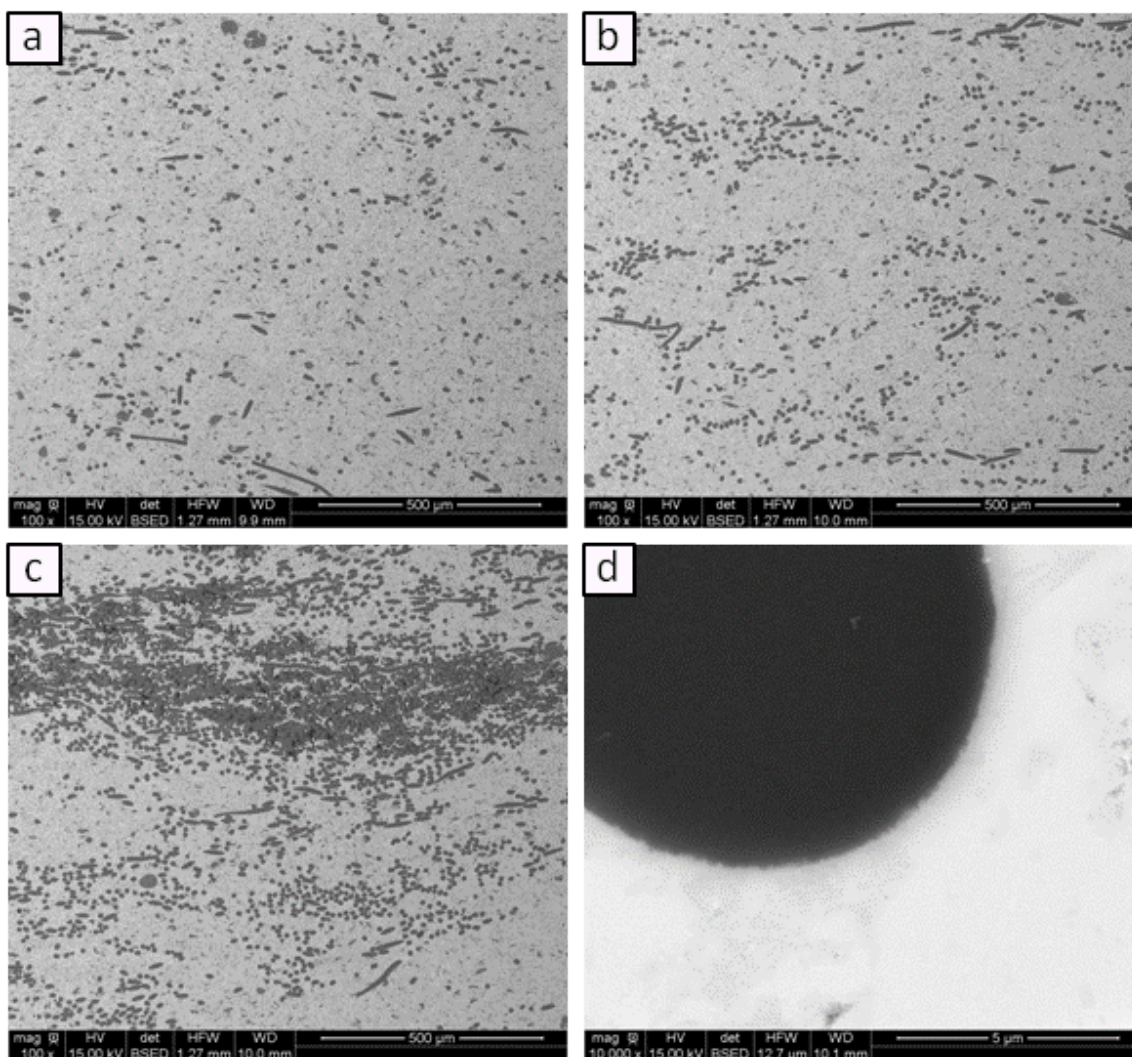


Figure 73 : Cycle de traitement thermique pour la réalisation du composite BAS / Al_2O_3 en une seule étape par SPS



Quel que soit le taux de renfort envisagé, la répartition des fibres est hétérogène. Les amas de fibres formés lors du mélange se retrouvent dans la microstructure. De plus, la majorité de la porosité se situe dans ces amas de fibres. La taille des pores correspond à la distance entre les fibres (2 – 5 μm). Cette distance est très inférieure à la taille des particules (10 μm) et explique l'absence de matière dans les amas de fibres. Au niveau de l'interface fibre / matrice, il n'y a pas eu formation d'une interphase. La réactivité de l'hydroxyde d'aluminium est donc bien supérieure à la réactivité des fibres d'alumine.

c. Conclusion

Les deux méthodes permettent d'obtenir des résultats équivalents. Les deux matrices sont constituées majoritairement de BAS et de quelques résidus. Dans le cas de la voie conventionnelle suivie par le SPS, les résidus sont des silicates de baryum alors que dans la voie tout SPS, les résidus sont des aluminates de baryum et de l'alumine. Bien qu'aucune réaction avec le renfort ne soit détectée pendant l'élaboration, les quelques résidus silicatés, dus à la réaction par la voie conventionnelle et à l'utilisation du précurseur Al_2O_3 , pourraient réagir avec les fibres lors de l'utilisation du matériau. De plus, l'élaboration du composite en une seule étape par SPS permet un gain de temps considérable par rapport à l'élaboration en deux étapes par la voie conventionnelle puis frittage SPS. Il faut 35 min au lieu de 24 h de cycle thermique.

3.6 *Eprouvette de flexion*

La réalisation d'essais mécaniques pour mesurer la ténacité nécessite une mise en forme particulière du matériau. Pour mesurer la ténacité, le matériau doit alors être mis sous forme de barrettes de flexion pour répondre à la norme ISO 23146 : 2008. D'après cette norme, la barrette doit faire plus de 45 mm de long, avoir une épaisseur de 4,0 mm et une largeur de 3,0 mm. Deux stratégies ont été envisagées pour réaliser ces éprouvettes directement par SPS. La première stratégie consiste à réaliser directement la forme désirée à l'aide d'un moule « rectangulaire ». La seconde stratégie est d'usiner les barrettes dans une pastille cylindrique de grande dimension.

La mise en place de la première stratégie a révélé deux points bloquants. Premièrement, le moule ne peut pas supporter des pressions supérieures à 3 kN sous peine de se rompre (Figure 75). La géométrie, le positionnement des pistons, la répartition de la poudre et la qualité de l'usinage sont les principaux facteurs de la faible résistance du moule en graphite 2333. Tous les essais ont alors été réalisés à une pression de 1 kN afin de préserver le moule.

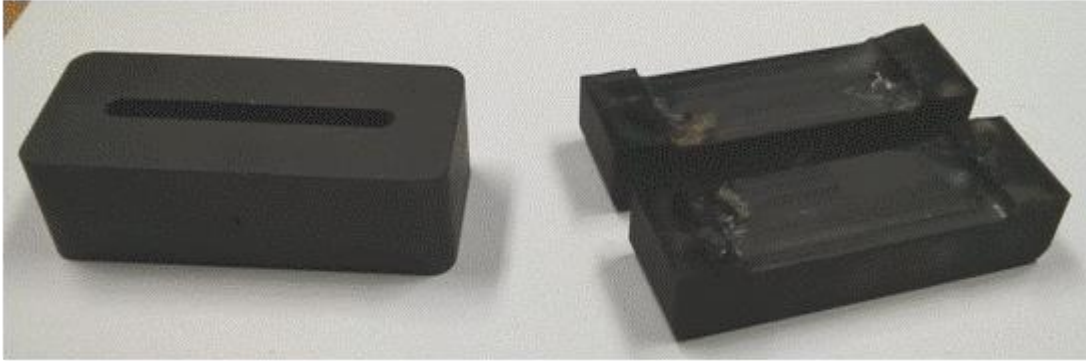


Figure 75 : Moule graphite avant et après SPS

Deuxièmement, des points chauds apparaissent aux deux extrémités du moule. Le matériau entre en fusion alors que la visée pyrométrique indique seulement 1330 °C au maximum. La formation d'une bulle à une extrémité de la barrette est clairement visible (Figure 76). La température était donc localement supérieure à 1760 °C. Il est rappelé que la visée pyrométrique est ciblée sur le trou central de la face du moule en graphite. La différence de température entre la surface du moule et l'extrémité du matériau est donc supérieure à 400 °C. Un tel gradient de température est inacceptable, il est supérieur au domaine de stabilité de la phase hexagonale et pour un traitement à partir de 1200 °C, une partie du matériau serait trop proche de la température de transformation hexagonal / monoclinique (1590 °C).



Figure 76 : Barrette élaborée par SPS

Il est possible de conclure de ces observations que la géométrie a une influence directe sur le chemin emprunté par le courant électrique dans le moule. La forme rectangulaire favorise l'accumulation d'énergie aux extrémités et y favorise l'apparition de points chauds. Le gradient généré au sein de l'échantillon est incompatible avec le matériau de l'étude. Il est alors envisagé d'utiliser une géométrie plus simple : le cylindre.

La forme cylindrique induit une répartition du courant homogène. Il est cependant nécessaire d'utiliser des moules cylindriques de grande dimension (60 mm de diamètre) afin d'obtenir de grandes pastilles pouvant ensuite être usinées pour obtenir les éprouvettes de flexion. Les essais réalisés avec ce moule de grande dimension entraînent la fusion du matériau (1750 °C) alors que la température visée au pyromètre n'excède pas les 1330 °C (Figure 77).

L'intégralité de la pastille est sous forme liquide et la pression exercée par les pistons est alors dirigée sur le plan horizontal, ce qui entraîne l'explosion de la matrice.



Figure 77 : Résultat après expérimentation en diamètre 60 mm (piston à gauche et matière éjectée à droite)

Les phénomènes de gradients thermiques importants par SPS sont connus [103] [104]. Ils peuvent donc expliquer cet écart de température important entre la consigne (1330 °C) et la température de fusion du matériau (1750 °C). Par ailleurs, l'application de forts courants électriques en SPS peut engendrer un phénomène d'électromigration [102]. Suivant la mobilité ionique dans le matériau, il peut donc s'établir un gradient de composition susceptible d'abaisser la température de fusion. Les traitements par SPS du BAS engendrent des gradients thermiques et / ou de composition trop importants pour réaliser des pièces de grande dimension ou de forme complexe. Une méthode alternative est alors à envisager pour réaliser les éprouvettes de flexion (partie 1.9, chapitre II).

3.7 Conclusion sur l'élaboration par Spark Plasma Sintering

L'utilisation de l'alumine pour former le BAS par SPS n'est pas satisfaisante. La faible réactivité de l'alumine permet l'existence prolongée des silicates de baryum dont le point de fusion peut être inférieur à la température de l'échantillon au palier final [118]. Il est alors préférable de remplacer l'alumine par l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) pour augmenter la cinétique de formation du BAS. La dispersion des précurseurs en milieu basique (pH 11) permet un mélange optimal. Le cycle thermique adapté à ce précurseur (Figure 59) permet de synthétiser du BAS hexagonal à plus de 80 % en masse. Les résidus sont uniquement sous forme d'alumine et ne sont pas réhhibitoires pour la suite de l'étude. De plus, des essais complémentaires de synthèse de l'hydroxyde d'aluminium à partir de sel d'aluminium (AlCl_3)

ont permis d'améliorer la dispersion du mélange des précurseurs et limiter le taux d'alumine résiduelle. Les résultats de synthèse du BAS par SPS à partir d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ ont été suffisamment satisfaisants pour faire l'objet d'un brevet [116].

Deux températures de palier final sont envisageables : 1200 et 1400 °C. Ces deux paramètres permettent d'obtenir des résultats proches. Les différences majeures concernent la cristallisation des résidus d'alumine et la diminution de la porosité à 1400 °C. Dans une perspective industrielle, le temps de traitement pourrait être divisé par 4 pour un résultat similaire à 1200 °C. Il faudrait cependant être vigilant sur la quantité de dégazage en fonction du volume à élaborer.

L'apport du SPS par rapport à la méthode conventionnelle en four tubulaire est très important. Des phénomènes chimiques, de type migration d'espèces sous l'effet du courant électrique, pourraient être activés par SPS comme le suggère Munir [102]. Par ailleurs, il se pourrait que l'augmentation importante de la vitesse de montée en température favorise une meilleure morphologie. Un moyen de discriminer serait de trouver une solution permettant une montée aussi rapide que le SPS mais sans que l'échantillon ne soit traversé par un courant électrique. Ce moyen est le moule chauffant mis au point par la société Galtenco (partie 1.9, chapitre II) et est actuellement en cours d'évaluation.

La substitution du baryum par du rubidium à hauteur de 5 % atomique permet de stabiliser la phase hexagonale du BAS. Les études DSC et dilatométrique ont montré qu'il n'y avait pas de transformation de la phase hexagonale en orthorhombique à basse température ($T < 600$ °C). Le comportement à plus haute température, jusqu'à 1400 °C est caractérisé par DRX en température dans la partie 1.2 du chapitre IV.

La voie de synthèse du composite, à partir de BAS et de fibre, densifié par SPS ou la synthèse du BAS en même temps que la densification du composite par SPS donnent des résultats satisfaisants. La synthèse directe du composite est tout de même privilégiée. En effet, cette voie d'élaboration permet de limiter le temps d'exposition du BAS hexagonal à de hautes températures qui pourraient le déstabiliser en monoclinique. Le composite réalisé en une seule étape par SPS à matrice BAS renforcé par des fibres coupées d'alumine présente une répartition des fibres hétérogène. Il serait possible d'optimiser la méthode de préparation notamment lors du mélange. Les amas de fibres contiennent une porosité fine (2 – 5 μm) qu'il serait possible de combler avec des précurseurs plus fins. Par ailleurs, les fibres ne présentent pas de signes de

réaction à leur interface. Trois taux de fibres sont retenus pour les caractérisations diélectriques : 5, 10 et 20 % volumique.

La voie optimale d'élaboration du composite BAS / fibres_{Al₂O₃} serait alors la suivante :

- Réaliser une suspension de Al(OH)₃ à partir de AlCl₃.
- Ajouter les poudres commerciales de BaCO₃, SiO₂ et éventuellement de Rb₂CO₃ ainsi que les fibres N610.
- Mélanger à la sonotrode et ajuster le pH à une valeur de 11.
- Sécher pour obtenir une poudre homogène
- Traiter par SPS dans le domaine de stabilité de la phase hexagonale, c'est-à-dire fixer la consigne à 1400 °C (Figure 78)

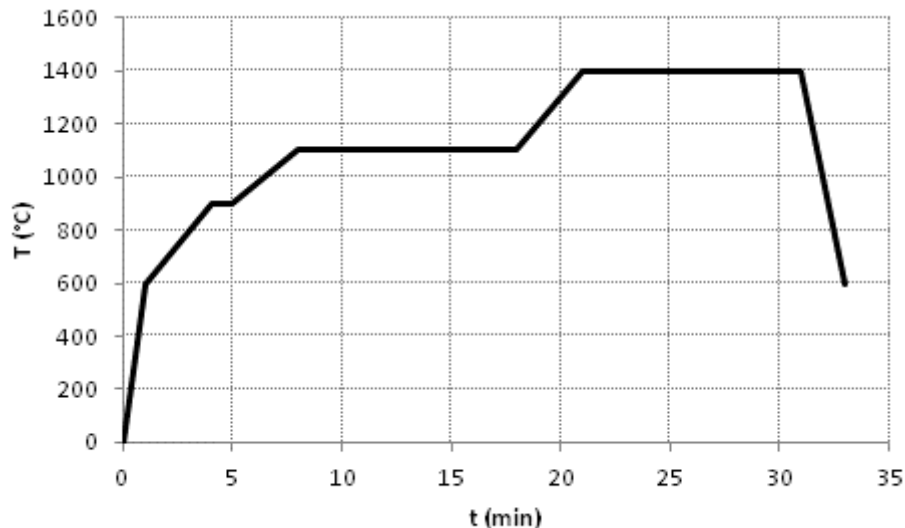


Figure 78 : Cycle thermique optimal pour la synthèse du BAS par SPS avec l'utilisation d'Al(OH)₃

La réalisation d'éprouvettes de flexion aux dimensions 45 x 4 x 3 mm selon la norme ISO 23146 : 2008 n'est pas possible par SPS. Les moules rectangulaires favorisent l'apparition de points chauds aux extrémités et ils ont une résistance mécanique trop faible. Les moules cylindriques de grande dimension (60 mm) entraînent un gradient thermique au sein du matériau de l'ordre de 200 °C. Ce gradient thermique est rédhibitoire pour la réalisation des éprouvettes de flexion. Il est nécessaire de passer par une méthode de synthèse n'entraînant pas des gradients thermiques excessifs pour ces éprouvettes. De nouveau, la méthode de synthèse par moule chauffant (partie 1.9, chapitre II) semble plus appropriée.

**IV. Comportements physiques du BAS et
du composite BAS / fibre_{Al₂O₃}**

1. Comportement thermique

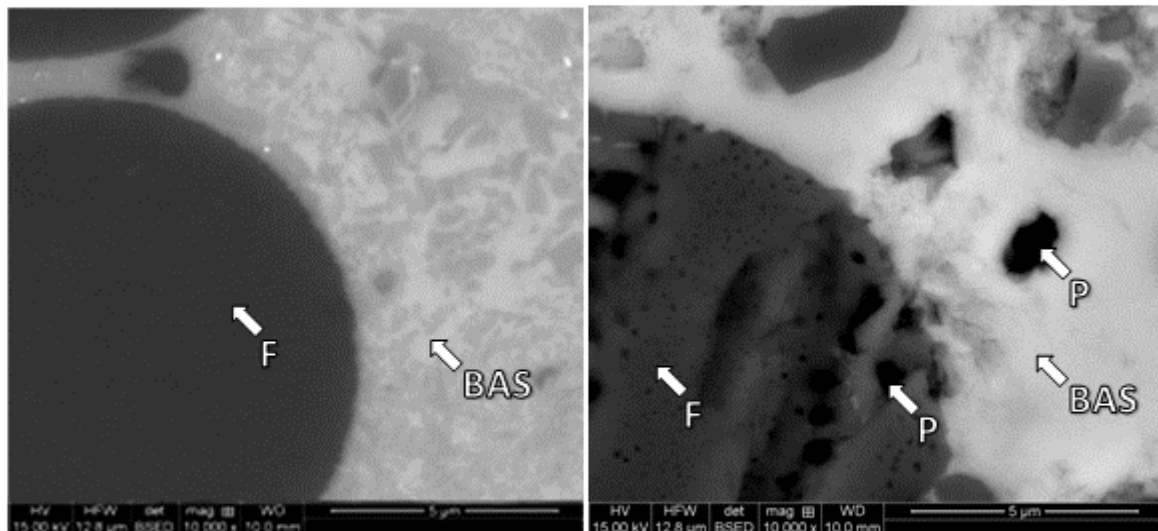
1.1 Essai haute température

Etant donné que la température de fusion du BAS est de 1750 °C, le BAS et le composite BAS / fibreAl₂O₃ doivent être capables de supporter un traitement thermique jusqu'à 1700 °C sans fondre. Cependant, il reste des incertitudes sur leur capacité à supporter un changement brutal de température pour les raisons suivantes :

- La transformation hexagonale / orthorhombique à 300 °C sur du BAS pur
- La transformation possible hexagonale / monoclinique entre 1400 °C et 1590 °C
- Le point de fusion du BAS dopé avec Rb n'est pas connu

Lors de l'utilisation du matériau, il sera soumis à des montées très brutales en température jusqu'à 1700 °C maximum. L'essai de choc thermique (partie 3.1, chapitre II) sert à simuler ces conditions d'utilisation, qui doivent alors être testées sur des échantillons modèles. D'une part, un composite BAS / fibresAl₂O₃ contenant 20 % en volume de fibres est élaboré dans les mêmes conditions que présentées dans la partie 3.5.a du chapitre III et à l'aide du cycle à 1200 °C (Figure 70). D'autre part, du BAS dopé au rubidium à hauteur de 5 % atomique est préparé dans les conditions présentées dans la partie 3.4 du chapitre III selon le cycle de SPS jusqu'à 1200 °C (cycle « a », Figure 66).

Macroscopiquement, le composite n'a pas fondu, il est exempt de fissuration. Ainsi, la transformation hexagonal / orthorhombique sur le BAS pur (matrice du composite) n'engendre pas de fissurations observables après l'essai de choc thermique. De plus il semble peu probable que la transformation hexagonal / monoclinique ait eu lieu pour la même raison. Lorsque l'échantillon est observé plus finement au MEB, l'échantillon avant choc thermique présente une matrice et des fibres sans porosité (voir Figure 79). Il n'y a pas de décohésion à l'interface fibre / matrice. Après le choc thermique à 1700 °C, de la porosité s'est formée au sein de la matrice et des fibres (Figure 79). Par analyse d'image, la porosité totale est estimée à 10 % en volume. Aucune fissuration n'a été observée. Avant et après l'essai haute température, la composition des phases cristallines, déterminée par DRX, est du BAS hexagonal et de l'alumine.



BAS : Aluminosilicate de baryum
 F : Fibre
 P : Porosité

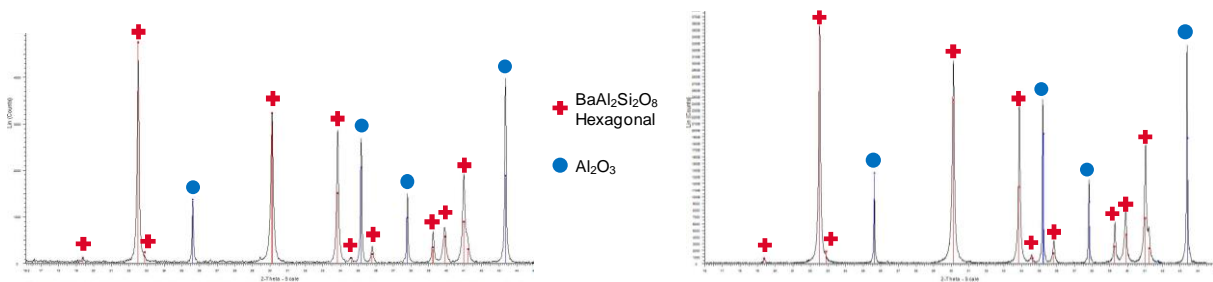


Figure 79 : Caractérisation avant (gauche) et après (droite) une montée rapide en température (2200 °C.min⁻¹) jusqu'à 1700 °C sur composite BAS / Al₂O₃

La cristallisation des fibres est conforme aux données du fournisseur [11]. Ce n'est cependant pas un problème car les fibres ne sont utiles qu'à basse température. Si l'application visée nécessitait de conserver les propriétés mécaniques du composite jusqu'à 1700 °C, une solution serait alors d'utiliser des fibres monocristallines, de type Saphikon®.

En ce qui concerne le BAS dopé avec 5 % atomique de Rb, il n'y a macroscopiquement pas de traces de fusion ou de fissuration après l'essai de choc thermique. L'observation au MEB ne permet pas non plus de mettre en évidence ces phénomènes (Figure 80). Tout comme la matrice de BAS pur, il semble peu probable que la transformation hexagonale / monoclinique ait eu lieu. Cependant, il y a une augmentation beaucoup plus importante que précédemment de la porosité. L'analyse d'image permet d'estimer que la porosité dépasse 30 % en volume.

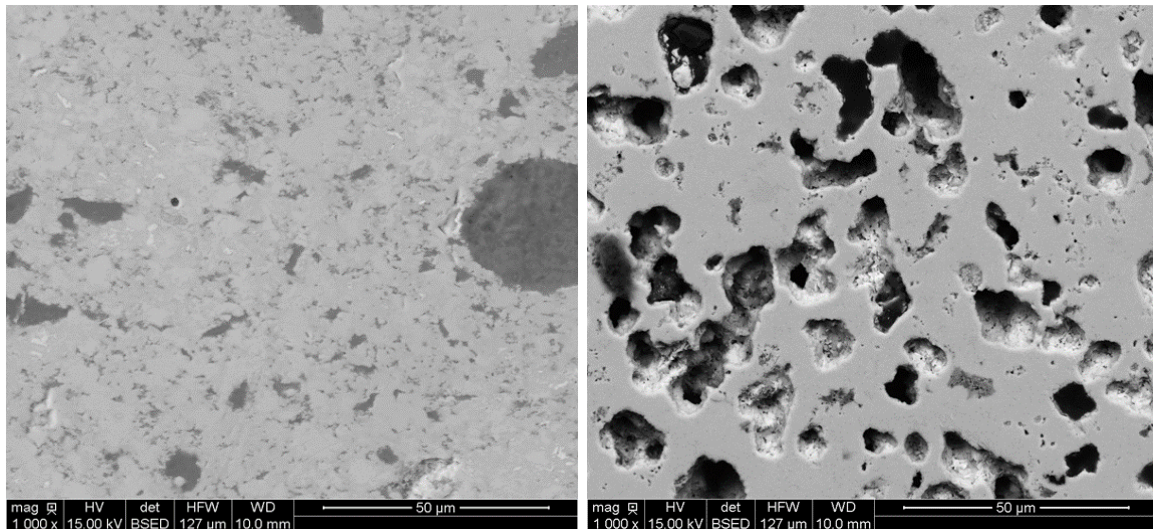


Figure 80 : Micrographies de BAS dopé à 5 % atomique en Rb avant (gauche) et après (droite) choc thermique à 1700 °C

Les compositions testées présentent une bonne résistance thermomécanique évitant leur fissuration et répondant ainsi aux spécifications requises. Cependant, les essais ont été menés sur des échantillons millimétriques. La suppression de la transformation hexagonale / orthorhombique, grâce à un ajout de Rb, pourrait s'avérer indispensable lorsqu'un changement d'échelle sera envisagé.

1.2 DRX en température

Un échantillon de BAS pur et un échantillon de BAS dopé avec 5 % atomique de Rb sont caractérisés par DRX en température jusqu'à 1400 °C. Un étalon d'alumine est ajouté pour quantifier un éventuel taux de transformation.

Bien que la montée en température, par cette méthode de caractérisation, soit très lente ($5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) comparée aux conditions d'utilisation, le BAS sous forme hexagonale ne se déstabilise pas en monoclinique (Figure 81) pour une température inférieure à 1400 °C. Le rubidium a pour effet d'augmenter le paramètre c de la maille hexagonale (Figure 82). Le paramètre c augmente de $0,03\text{ Å}$ par rapport au BAS non dopé. La variation du paramètre c en fonction de la température, sur les deux compositions, est alors uniquement due à la dilatation thermique du matériau.

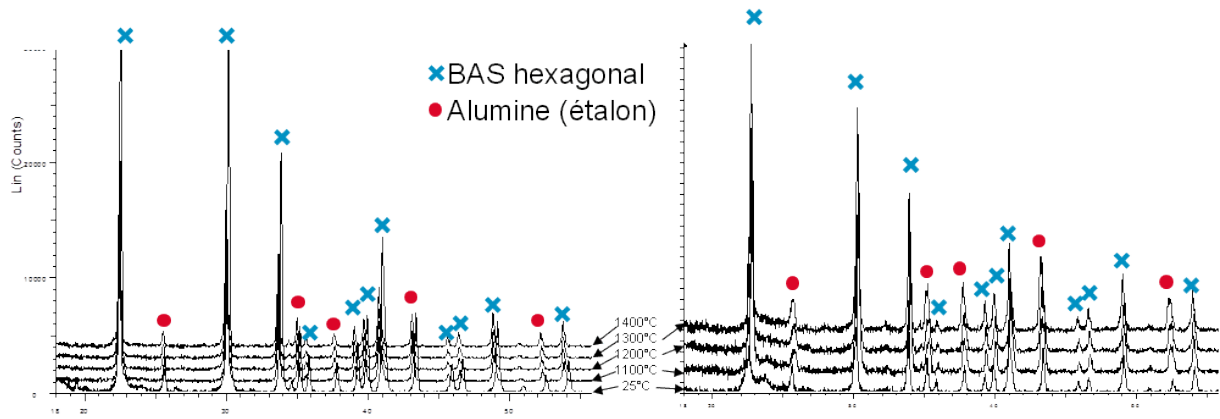


Figure 81 : Diffractogramme en température d'un BAS pur (gauche) et d'un BAS dopé au rubidium (droite)

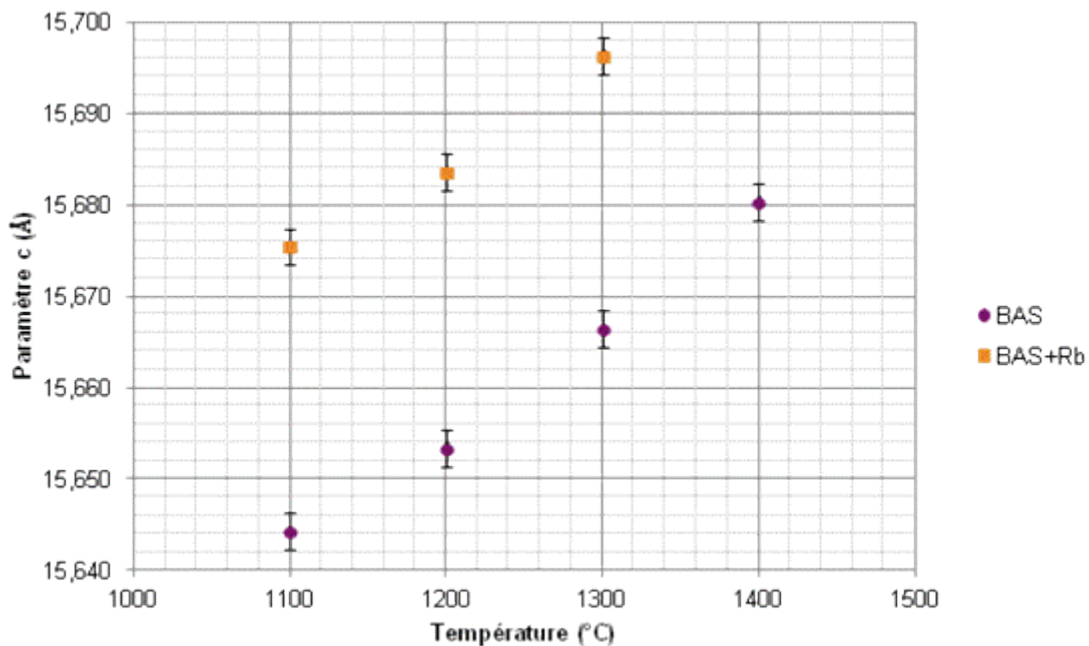


Figure 82 : Evolution du paramètre c en fonction de la température

Avec ou sans ajout de rubidium, la forme hexagonale se dilate jusqu'à 1400 °C sans apparition de la forme monoclinique. Il serait intéressant de faire des mesures de DRX en température jusqu'au domaine de stabilité de la phase hexagonale du BAS (1590 - 1750 °C) afin de quantifier l'effet stabilisateur du rubidium vis-à-vis de la transformation hexagonale / monoclinique . Cependant, il n'a pas été possible de faire des caractérisations de DRX en température au-delà de 1400 °C en raison d'opérations de maintenance sur les moyens appropriés.

2. Comportement diélectrique

L'un des objectifs de ce travail est de produire un matériau présentant une permittivité relative minimale. Les spécifications requises pour la valeur de permittivité relative est celle d'un composite SiO₂ / SiO₂, c'est-à-dire une valeur proche de 4. La valeur maximale ne doit pas dépasser la valeur de l'alumine qui est de 10. La mesure de permittivité est réalisée avec des échantillons sous forme de tores aux cotes APC7 (partie 3.3, chapitre II).

Les tores APC7 (Figure 26) sont usinés dans des pastilles réalisées par SPS (partie 3, chapitre III). Les compositions retenues pour les essais diélectriques sont répertoriées dans le Tableau 10. L'échantillon « BAS » est du BaAl₂Si₂O₈ de structure hexagonale. Les échantillons « f5% », « f10% » et « f20% » sont des composites avec une matrice de BAS hexagonal et des renforts de fibres Nextel 610 respectivement à hauteur de 5, 10 et 20 % volumique. L'échantillon « Rb » est du BAS hexagonal dopé avec 5 % atomique de rubidium. L'échantillon « Hydro » est du BAS hexagonal ayant pour précurseur un hydroxyde d'aluminium synthétisé au laboratoire. Les échantillons « BAS1700 » et « Rb1700 » ont la même composition que, respectivement, les échantillons « BAS » et « Rb » mais ont subi un choc thermique à 1700 °C tel que décrit dans la partie 3.1 du chapitre II. Il est intéressant de noter que tous les échantillons contiennent des résidus alumineux dans la matrice de BAS. Il y a environ 10 % en volume de résidus alumineux sauf pour le cas de l'échantillon contenant Al(OH)₃ fraîchement synthétisé (Hydro) où le taux d'alumine résiduelle est de seulement 6 % en volume. Les dimensions des tores ont été mesurées précisément avant les mesures diélectriques, il a donc été possible de remonter à la porosité totale par une approche géométrique (Tableau 11).

Tableau 10 : Récapitulatif des compositions pour les essais diélectriques

Référence	Taux de fibre (% vol)	Dopage Rb (% at)	Choc thermique 1700 °C
BAS	-	-	-
f5%	5	-	-
f10%	10	-	-
f20%	20	-	-
Rb	-	5	-
Hydro	-	-	-
BAS1700	-	-	oui
Rb1700	-	5	oui

Quelle que soit la composition, la permittivité est considérée constante sur la gamme 1 - 16 GHz. Il n'y a donc pas de phénomène physique de type polarisation qui entraînerait une

chute de permittivité relative à une fréquence donnée. Ainsi, l'intégralité de l'information sera conservée. La valeur de permittivité est globalement de l'ordre de 6 - 8.

Le BAS seul (BAS en Figure 83) a une permittivité de 7,1 à 5GHz. La valeur est très proche de la valeur théorique ($\epsilon_{\text{BAS}} = 7$, Tableau 1, partie 3, chapitre I). Cependant, il contient des résidus d'alumine et de la porosité. L'alumine aurait tendance à augmenter la valeur de permittivité alors que la porosité aurait tendance à la diminuer [4].

A mesure que le taux de fibre augmente (f5%, f10% et f20% en Figure 83), la permittivité augmente (respectivement 7,3, 7,4 et 7,5). Cette évolution de la permittivité est en accord avec le modèle prévisionnel de Bruggeman (partie 3.3, chapitre II). Les incertitudes expérimentales et théoriques sont de l'ordre de 10 %, les résultats entre les deux méthodes peuvent donc être considérés comme équivalents (Figure 84).

L'ajout de Rb (Rb en Figure 83) n'a pas d'influence notable sur la permittivité. La permittivité de l'échantillon avec Rb étant de 7,2, la distorsion du réseau cristallin ne semble pas modifier significativement la permittivité du BAS. Une fois que l'échantillon a subi le choc thermique à 1700 °C, la permittivité chute à 4,5. Cette faible permittivité s'explique essentiellement par l'augmentation de la porosité (33 % en volume). La conclusion est la même lorsque sont comparés le BAS et le BAS traité thermiquement à 1700 °C (respectivement BAS et BAS1700 en Figure 83).

Le BAS élaboré avec de l'hydroxyde d'aluminium synthétisé au laboratoire (Hydro en Figure 83) permet d'améliorer la dispersion et de diminuer le taux d'alumine résiduelle. En effet, à la vue du Tableau 11, le taux d'alumine l'échantillon « Hydro » est plus faible de 5 unités et sa porosité plus élevée de 5 unités par rapport au BAS. Ainsi, la permittivité de l'échantillon « Hydro » est de 6,8 et bien inférieure à la permittivité de l'échantillon « BAS ».

IV. Comportements physiques du BAS et du composite BAS / fibreAl2O3

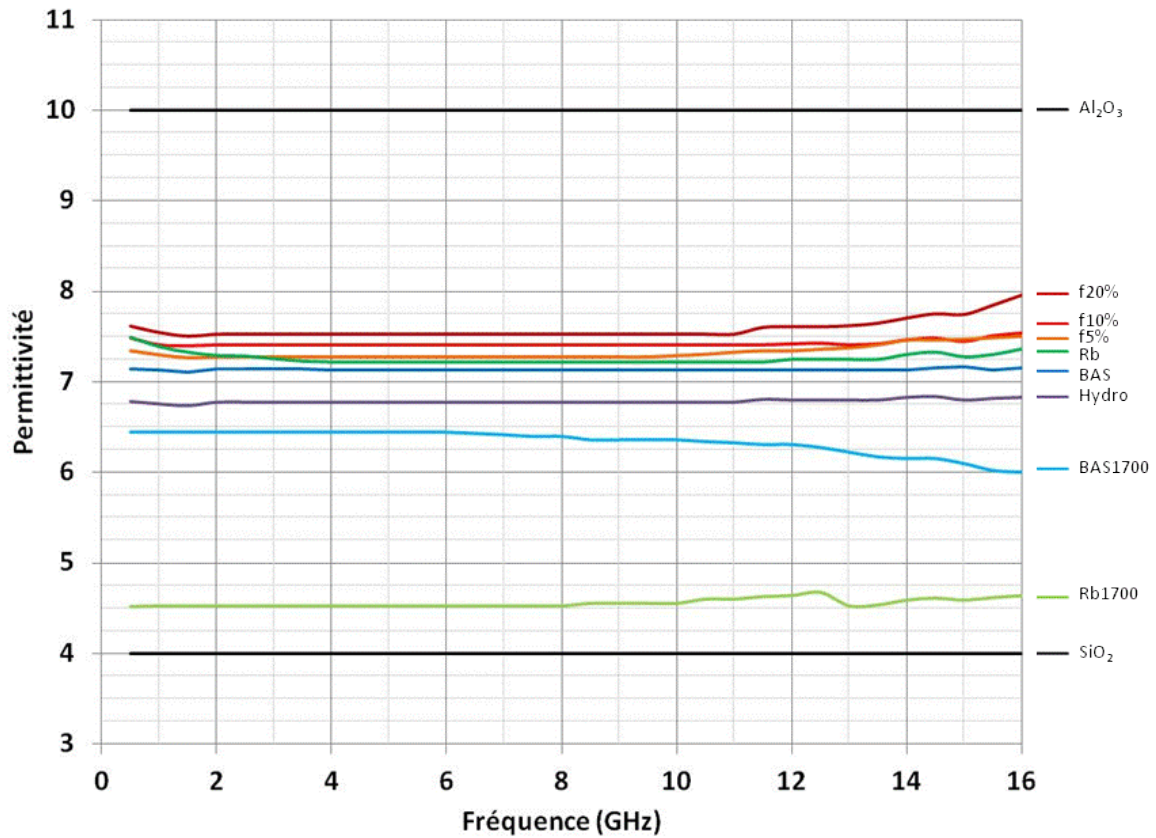


Figure 83 : Evolution de la permittivité relative dans le domaine 0,5 - 16 GHz

Tableau 11 : Tableau comparatif des mesures diélectriques calculées et mesurées à 5 GHz

Référence	Al ₂ O ₃ (%)	Fibre (%)	Porosité (%)	ϵ_r calculé	ϵ_r mesuré
BAS	11	0	6	6,8	7,1
f5%	9	5	7	6,8	7,3
f10%	9	10	7	6,9	7,4
f20%	10	20	8	7	7,5
Rb	10	0	8	6,6	7,2
Hydro	6	0	11	6,3	6,8
BAS1700	-	0	-	-	6,4
Rb1700	8	0	33	4,4	4,5

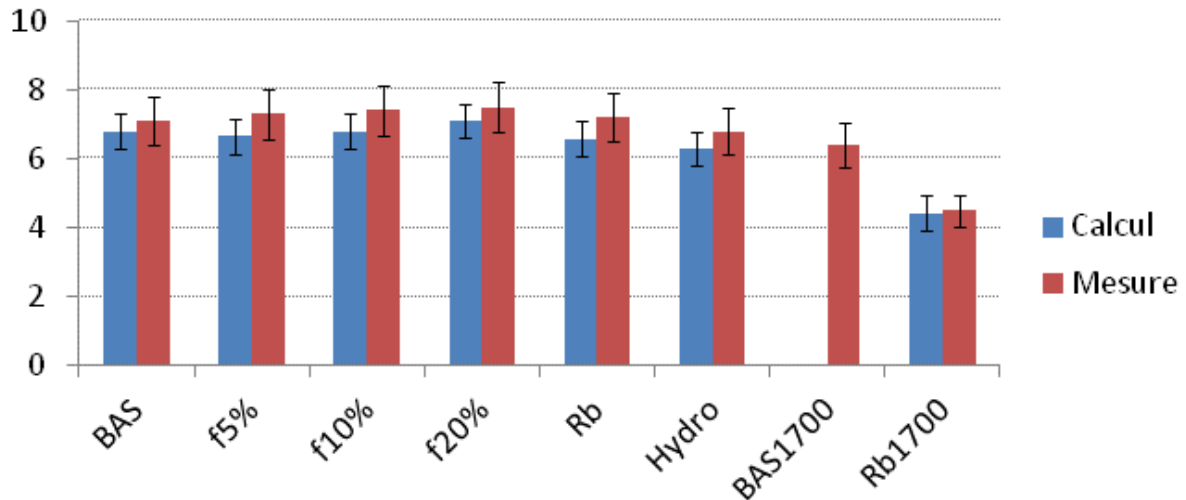


Figure 84 : Histogramme comparatif entre les valeurs diélectriques expérimentales et calculées selon le modèle de Bruggeman

Les mesures diélectriques sont conformes à ce qui était attendu. En effet, la littérature indique une valeur proche de 7 [32] pour la permittivité relative du BAS. La présence d'alumine résiduelle ou sous forme de fibre, ainsi que la présence de porosité, permet de moduler la valeur de permittivité. Ainsi, l'augmentation du taux d'alumine sous forme fibreuse peut être compensée par une augmentation de porosité.

L'utilisation du modèle de Bruggeman a permis de vérifier que les mesures du taux d'alumine résiduelle et de porosité étaient cohérentes avec les valeurs de permittivité relative mesurées. Il est ainsi envisageable de prévoir la permittivité relative de matériaux similaires à ceux élaborés dans ce travail et donc de déterminer les meilleurs compromis matrice / renfort / porosité.

Les chocs thermiques à 1700 °C diminuent la permittivité du matériau par une augmentation de la porosité. Il y a donc une évolution de la permittivité relative au cours de son fonctionnement. Cette variation n'est pas forcément un problème selon l'application visée.

A decorative line consisting of a diagonal segment on the left and a horizontal segment extending across the page.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux était d'élaborer un composite aux propriétés physiques similaires au composite $\text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$ mais qui soit plus réfractaire. Le critère de réfractarité est défini par une température de fusion supérieure à 1700 °C. Les propriétés physiques demandées sont une bonne résistance à l'oxydation, une faible permittivité relative et une ténacité suffisante vis-à-vis des spécifications requises. L'étude bibliographique a permis de sélectionner le BAS comme un candidat répondant théoriquement à ces critères. Sa température de fusion est de 1750 °C. De plus, sa nature d'oxyde lui confère une résistance à l'oxydation suffisante. Par ailleurs, sa permittivité relative théorique de 7 est presque deux fois supérieure à celle du composite $\text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$ ($\epsilon_{r\text{SiO}_2} = 4$) mais elle est tout de même considérée comme faible par rapport aux autres composés oxydes tels que l'alumine ($\epsilon_{r\text{Al}_2\text{O}_3} = 10$). Enfin, la ténacité connue du BAS ($K_{\text{IC}} = 1,56 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) est 3 fois plus importante que celle de la silice.

La synthèse du BAS par R-SPS (SPS réactif) n'a pas été possible à partir des précurseurs BaCO_3 , SiO_2 et Al_2O_3 à cause de la faible réactivité des grains de Al_2O_3 . L'utilisation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ comme précurseur de Al_2O_3 a permis d'augmenter suffisamment la réactivité pour former le BAS avant la fusion des silicates de baryum vers 1380 °C. Un cycle thermique par R-SPS, compatible avec $\text{Al}(\text{OH})_3$, a été mis en œuvre afin de permettre l'évacuation de son eau. Ce procédé par R-SPS apporte un réel gain de temps et de rendement par rapport à la méthode conventionnelle en four tubulaire. Au cours du cycle thermique par R-SPS, des phénomènes chimiques liés aux flux électriques sont très probables mais il faudrait découpler le passage du courant et le chauffage du moule pour les mettre en évidence. Outre l'élaboration du BAS, le composite BAS / fibre $_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ a aussi pu être réalisé par SPS. Il a même été montré qu'il est possible de combiner l'élaboration du BAS en même temps que la densification du composite. Cette méthode évite donc d'exposer la forme hexagonale à un traitement thermique supplémentaire qui pourrait favoriser sa déstabilisation en monoclinique.

Afin de stabiliser la forme hexagonale du BAS, il a fallu modifier son réseau cristallin. La stratégie envisagée a été d'augmenter la distance entre les doubles feuillets d'aluminosilicates du BAS. Pour espacer les feuillets, il a été choisi de substituer Ba^{2+} par Rb^+ qui est un cation de plus grande dimension. Une modification significative du paramètre c de la maille hexagonale a été observée à partir de 5 % atomique de substitution. Les caractérisations par DSC et dilatométrie ont montré que la substitution de Ba^{2+} par Rb^+ à hauteur de 5 % atomique permet d'empêcher la transformation hexagonale / orthorhombique à 300 °C. D'après la caractérisation par DRX en température jusqu'à 1400 °C, le réseau hexagonal du BAS pur ou dopé avec Rb à hauteur de 5 % atomique se dilate sans apparition de la phase

monoclinique. Le dopage avec Rb a donc bien un rôle stabilisateur pour la phase hexagonale à basse température mais il serait intéressant de faire des mesures de DRX en température jusqu'au domaine de stabilité de la phase hexagonale (1590 – 1750 °C).

Les mesures diélectriques sur le BAS pur, le composite BAS / fibre_{Al₂O₃} et le BAS dopé avec Rb sont très proches de la valeur de permittivité relative du BAS ($\epsilon_{rBAS} = 7$ [32]). Différents facteurs, tels que le taux d'alumine ou le taux de porosité, permettent de moduler la permittivité. Un compromis peut être établi entre le taux d'alumine et le taux de porosité présent dans le matériau final. La permittivité résultant de ce compromis peut facilement être prévue grâce au modèle de Bruggeman. Il faudra cependant faire attention à l'augmentation importante de porosité après un choc thermique à 1700 °C qui diminue de manière importante la permittivité relative.

Bien que la ténacité théorique du BAS soit satisfaisante, il a été envisagé de l'améliorer en renforçant ce matériau avec des fibres d'alumine. Il est cependant nécessaire de réaliser des éprouvettes suffisamment grandes pour obtenir des mesures représentatives. Le passage à de grandes dimensions par SPS pose des problèmes de fusion locale. Une méthode alternative par moule chauffant est actuellement en cours d'évaluation. Elle permettra, dans un premier temps, de s'affranchir de l'effet du courant électrique sur l'échantillon. Il sera alors possible de définir s'il y a réellement un phénomène physique lié au passage du courant en SPS sur le BAS. Dans un second temps, l'absence de gradient thermique significatif rendra possible l'élaboration d'éprouvettes de taille suffisante. Il sera alors possible de déterminer les propriétés mécaniques du BAS et du composite.

A decorative line consisting of a diagonal segment from the left edge to a point, followed by a horizontal segment extending across the page.

Références bibliographiques

- [1] M. Parlier et M. H. Ritti, « State of the art and perspectives for oxide/oxide composites », *Aerospace Science and Technology*, vol. 7, n° 3, p. 211-221, avr. 2003.
- [2] A. G. R. O. Sudre, « Alumina Single-Crystal Fibre Reinforced Alumina Matrix for Combustor Tiles », *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, vol. 19, p. 273 - 280, 2010.
- [3] A. S. Ginzberg, « О некоторых искусственных бариевых алюмосиликатах [On some artificial alumosilicates] », *Annales de l'institut Ploytechnique, Petrograd*, 1915.
- [4] S. M. Lee, *Handbook of Composite Reinforcements*. John Wiley & Sons, 1992.
- [5] Ceramiques Techniques Desmarquest, « High performance rigid fibrous ceramic materials », leaflet.
- [6] D. J. Kozakoff, *Analysis of Radome-enclosed Antennas*. Artech House, 2014.
- [7] Y. Liu, J. Zhu, Z. Chen, Y. Jiang, B. Li, L. Lin, T. Guan, X. Cong, et C. Li, « Mechanical behavior of 2.5D (shallow bend-joint) and 3D orthogonal quartzf/silica composites by silicasol-infiltration-sintering », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 532, p. 230-235, janv. 2012.
- [8] « Ultra-high frequency and high-temperature antenna, especially for a spacecraft. », EP0379434 (A1), 25-juill-1990.
- [9] R. Colmet, R. R. Naslain, P. Hagenmuller, et P. J. Lamicq, « Method of making a refractory-refractory type composite structure, and structure obtained. », EP0085601 (A1), 10-août-1983.
- [10] C. Zweben, « Composite Materials », in *Mechanical Engineers' Handbook*, John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [11] T. Mateen, H. Faisal, et A. Afzaal, « Overview of Nextel based structures for Space applications », *Journal of Space Technology*, vol. 1, n° 1, juin 2011.
- [12] H. C. Lin et W. R. Foster, « Studies in the system BaO-Al₂O₃-SiO₂: I. The polymorphism of celsian », *The American Mineralogist*, vol. 53, p. 134-144, 1968.
- [13] F. Ye, J. . Gu, Y. Zhou, et M. Iwasa, « Synthesis of BaAl₂Si₂O₈ glass-ceramic by a sol-gel method and the fabrication of SiCpl/BaAl₂Si₂O₈ composites », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, n° 13, p. 2203-2209, déc. 2003.
- [14] N. . Bansal et J. . Setlock, « Fabrication of fiber-reinforced celsian matrix composites », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, n° 8, p. 1021-1029, août 2001.
- [15] Z. Li et R. C. Bradt, « Thermal Expansion and Thermal Expansion Anisotropy of SiC Polytypes », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, n° 7, p. 445-448, juill. 1987.
- [16] J. F. Shackelford et W. Alexander, *CRC Materials Science and Engineering Handbook*. .
- [17] M. Balat, G. Male, G. Flamant, B. Armas, et M. Lebrun, « Oxydation de SiC sous oxygène atomique et moléculaire à haute température », *Journal de Physique Colloques*, vol. 51, n° C5, p. C5-411-C5-417, 1990.
- [18] « Short carbon fiber reinforced composite BaAl₂Si₂O₈ material and its prepn process », 21-mars-2007.
- [19] A. Bandyopadhyay et P. b. Aswath, « A phase transformation study in the BaO · Al₂O₃ · 2SiO₂ (BAS)-Si₃N₄ system », *Journal of Materials Research*, vol. 10, n° 12, p. 3143-3148, déc. 1995.
- [20] S. Quander, A. Bandyopadhyay, et P. Aswath, « Synthesis and properties of in situ Si₃N₄-reinforced BaO·Al₂O₃·2SiO₂ ceramic matrix composites », *Journal of Materials Science*, vol. 32, n° 8, p. 2021-2029, 1997.
- [21] F. Ye, L. Liu, J. Zhang, et Q. Meng, « Synthesis of 30 wt%BAS/Si₃N₄ composite by spark plasma sintering », *Composites Science and Technology*, vol. 68, n° 3-4, p. 1073-1079, mars 2008.

- [22] D. S. Fox, E. J. Opila, Q. N. Nguyen, D. L. Humphrey, et S. M. Lewton, « Paralineer Oxidation of Silicon Nitride in a Water-Vapor/Oxygen Environment », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 8, p. 1256-1261, août 2003.
- [23] D. Bahat, « Kinetic study on the hexacelsian-celsian phase transformation », *J Mater Sci*, vol. 5, n° 9, p. 805-810, sept. 1970.
- [24] J. E. Planz et H. Mueller-Hesse, « Solid-state reactions in the system BaO-Al₂O₃-SiO₂. II. The formation of celsian by solid-state reactions », *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, vol. 40, n° 3, p. 191-200, 1963.
- [25] K.-T. Lee, « Studies of hexacelsian and celsian barium aluminosilicates ». mai-1998.
- [26] H. J. Schmutzler et K. H. Sandhage, « Transformation of Ba-Al-Si precursors to celsian by high-temperature oxidation and annealing », *MMTB*, vol. 26, n° 1, p. 135-148, févr. 1995.
- [27] M. A. Subramanian, D. R. Corbin, et U. Chowdhry, « Better ceramic substrates through zeolites », *Bull. Mater. Sci.*, vol. 16, n° 6, p. 665-678, déc. 1993.
- [28] W. Ostwald, « Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 22, p. 289-330, 1897.
- [29] N. Miyagawa, N. Shinohara, et M. Okumiya, « Fabrication and Mechanical Properties of Dense Celsian Ceramics », *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 107, n° 1246, p. 555-560, 1999.
- [30] N. P. Bansal, *Handbook of Ceramic Composites*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [31] C. H. Drummond et N. P. Bansal, « Crystallization Behavior and Properties of BaO.Al₂O₃.2SiO₂ Glass Matrices ». févr-1990.
- [32] K. M. Nair, R. Guo, A. S. Bhalla, D. Suvorov, et S.-I. Hirano, *Advances in Dielectric Materials and Electronic Devices: Proceedings of the 107th Annual Meeting of The American Ceramic Society, Baltimore, Maryland, USA 2005, Ceramic Transactions*. John Wiley & Sons, 2012.
- [33] G. N. Shabanova, V. V. Taranenkova, A. N. Korogodskaya, et E. V. Khristich, « Structure of the BaO - Al₂O₃ - SiO₂ system (A review) », *Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)*, vol. 60, n° 1-2, p. 43-46, 2003.
- [34] N. A. Toropov, F. Y. Galakhov, et I. A. Bondar, « The diagram of state of the ternary system BaO-Al₂O₃-SiO₂ », *Russ Chem Bull*, vol. 3, n° 5, p. 647-655, sept. 1954.
- [35] C. E. Semler et W. R. Foster, « Studies in the System BaO-Al₂O₃-SiO₂: VI, The System Celsian-Silica-Alumina * », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, n° 11, p. 595-598, 1970.
- [36] C. E. Semler et W. R. Foster, « Studies in the System BaO-Al₂O₃-SiO₂: IV, The System Celsian-Alumina and the Join Celsian-Mullite », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, n° 12, p. 679-680, 1969.
- [37] J. D. Dana, *The System of Mineralogy of James Dwight Dana, 1837-1868: Descriptive Mineralogy*. J. Wiley & sons, 1892.
- [38] L. J. Spencer, « Barium-Felspars (Celsian and Paracelsian) from Wales », *Mineralogical Magazine*, vol. 26, n° 178, p. 231-245, 1942.
- [39] W. R. Foster et H. C. Lin, « Studies in the system BaO-Al₂O₃-SiO₂ II The binary system celsian (BaAl₂Si₂O₈)-Silica (SiO₂) », *American Journal of Science*, vol. 267, p. 134-144, 1969.
- [40] H. C. Lin et W. R. Foster, « Studies in the System BaO-Al₂O₃-SiO₂ III. The Binary System Sanbornite-celsian », *Mineralogical Magazine*, vol. 37, n° 288, p. 459-465, 1969.
- [41] H. C. Lin et W. R. Foster, « Studies in the System BaO-Al₂O₃-SiO₂: V. The Ternary System Sanbornite-Celsian-Silica * », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, n° 10, p. 549-551, 1970.

- [42] N. P. Bansal et M. J. Hyatt, « Crystallization kinetics of BaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses », *Ceram Eng Sci Proc*, p. 1485-1502, 1989.
- [43] I. G. Talmy et D. A. Haught, « Celsian-based (BaO-Al₂O₃-SiO₂) ceramics as candidates for radomes », présenté à Proceedings of the 14th conference on metal, carbon and ceramic composites, NASA Conf. Publ., 1990, vol. 3097, p. 239-250.
- [44] M. M. Krzmacz, M. Valant, et D. Suvorov, « The synthesis and microwave dielectric properties of Sr_xBa_{1-x}Al₂Si₂O₈ and Ca_yBa_{1-y}Al₂Si₂O₈ ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, n° 2-3, p. 1181-1185, 2007.
- [45] S. M. Allameh et K. H. Sandhage, « Synthesis of Celsian (BaAl₂Si₂O₈) from Solid Ba-Al-Al₂O₃-SiO₂ Precursors: I, XRD and SEM/EDX Analyses of Phase Evolution », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, n° 12, p. 3109–3126, 1997.
- [46] R. E. Newnham et H. D. Megaw, « The crystal structure of celsian (barium felspar) », *Acta Crystallographica*, vol. 13, n° 4, p. 303-312, avr. 1960.
- [47] R. Billard, « Stage: Composite oxyde/oxyde de type BaAl₂Si₂O₈ ». 23-sept-2011.
- [48] W. F. Müller, « Phase transitions and associated domains in hexacelsian (BaAl₂Si₂O₈) », *Phys Chem Minerals*, vol. 1, n° 1, p. 71-82, mars 1977.
- [49] B. Yoshiki et K. Matsumoto, « High-Temperature Modification of Barium Feldspar », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 34, n° 9, p. 283-286, sept. 1951.
- [50] W. F. Müller, « Phase transitions and associated domains in hexacelsian (BaAl₂Si₂O₈) », *Phys Chem Minerals*, vol. 1, n° 1, p. 71-82, mars 1977.
- [51] A. Kremenović, P. Norby, R. Dimitrijević, et V. Dondur, « Time—temperature resolved synchrotron XRPD study of the hexacelsian $\alpha \leftrightarrow \beta$ polymorph inversion », *Solid State Ionics*, vol. 101-103, Part 1, p. 611-618, nov. 1997.
- [52] G. H. Beall, H. J. Holland, et J. T. Kohli, « Glass-ceramic containing a stabilized hexacelsian crystal structure », US005910459, 08-juin-1999.
- [53] gerhard Solow, christa Koecher, manfred Wetzko, wolfgang Haessler, et klaus Steinacker, « Celsian Enthaltende, Glasig-Kristalline Isolations- Und Abdeckschichten Und Verfahren Zu Ihrer Herstellung », DD295825 (A5), 14-nov-1991.
- [54] T. Masaki, T. Kitagawa, A. Yoshimura, et K. Iwanaga, « Ceramic Green Sheet », WO9401377 (A1), 20-janv-1994.
- [55] P. Colomban, H. Courret, F. Romain, G. Gouadec, et D. Michel, « Sol-Gel-Prepared Pure and Lithium-Doped Hexacelsian Polymorphs: An Infrared, Raman, and Thermal Expansion Study of the β -Phase Stabilization by Frozen Short-Range Disorder », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, n° 12, p. 2974–2982, 2000.
- [56] B. Hoghooghi, J. McKittrick, C. Butler, et P. Desch, « Synthesis of celsian ceramics from zeolite precursors », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 170, n° 3, p. 303-307, juill. 1994.
- [57] K. C. Misra, *Introduction to Geochemistry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [58] C. A. Sorrell, « The solid state formation of barium, strontium and lead feldspars in clay-sulfate mixtures. », *The American Mineralogist*, vol. 47, 1962.
- [59] Y. Tabira, R. L. Withers, Y. Takéuchi, et F. Marumo, « Structured diffuse scattering, displacive flexibility and polymorphism in Ba-hexacelsian », *Phys Chem Min*, vol. 27, n° 3, p. 194-202, févr. 2000.
- [60] R. M. Barrer et N. McCallum, « Hydrothermal Chemistry of Silicates. Part IV. Rubidium and Cæsium Aluminosilicates », *Journal of the Chemical Society*, p. 4029-4035, 1953.
- [61] J. A. Zaykoski et I. G. Talmy, « Gallium and germanium substitutions in celsian », *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 15, n° 5, p. 779-786, 1994.

- [62] R. G. Grebenschikov, « Barium celsian alumo (gallo) silicates (germanates) of variable composition $\text{BaO} \cdot (\text{AlmGa}1\text{-m})2\text{O}_3 \cdot 2(\text{SinGe}1\text{-n})\text{O}_2$ », *Russ Chem Bull*, vol. 12, n° 2, p. 189-196, févr. 1963.
- [63] Ebelmen, « Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether », *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 57, n° 3, p. 319-355, janv. 1846.
- [64] C. J. Brinker et G. W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Academic Press, 1990.
- [65] « Films inorganiques et hybrides protecteurs obtenus par voie sol-gel - Chimie du procédé sol-gel | Techniques de l'Ingénieur ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-de-surface-des-metaux-en-milieu-aqueux-42359210/films-inorganiques-et-hybrides-protecteurs-obtenus-par-voie-sol-gel-m1722/chimie-du-procede-sol-gel-m1722niv10001.html>. [Consulté le: 06-juill-2015].
- [66] S. H. R. William K. Tredway, « Gel synthesis of glass powders in the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, n° 1-3, p. 278-283, 1988.
- [67] L. Zhien, H. Ying, et Y. Jianjun, « Study of the preparation process for $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ powders by a two-step method », *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 30, n° 2, p. 405-409, janv. 1995.
- [68] J. Puig, « Développement de verres de scellement par voie sol-gel en vue de l'élaboration d'une Serial Repeat Unit (SRU) pour piles à combustibles SOFC », phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.
- [69] *Ceramic Microstructures - Property control by processing / Springer*. .
- [70] E. Fitzer et R. Gadow, « Fibre Reinforced Composites Via the Sol/Gel Route », in *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics*, R. E. Tressler, G. L. Messing, C. G. Pantano, et R. E. Newnham, Éd. Springer US, 1986, p. 571-607.
- [71] T. Yamaguchi, H. Fujii, et H. Kuno, « Kinetic studies of the solid state reaction involving intermediate phases System $\text{BaCO}_3\text{-SiO}_2$ », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 34, n° 9, p. 2739-2745, sept. 1972.
- [72] K.-T. Lee et P. B. Aswath, « Enhanced production of celsian barium aluminosilicates by a three-step firing technique », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 71, n° 1, p. 47-52, août 2001.
- [73] D. Long-González, J. López-Cuevas, C. A. Gutiérrez-Chavarría, P. Pena, C. Baudin, et X. Turrillas, « Synthesis of monoclinic Celsian from Coal Fly Ash by using a one-step solid-state reaction process », *Ceramics International*, vol. 36, n° 2, p. 661-672, mars 2010.
- [74] M. m. Antony et K. h. Sandhage, « Barium titanate/noble metal laminates prepared by the oxidation of solid metallic precursors », *Journal of Materials Research*, vol. 8, n° 11, p. 2968-2977, 1993.
- [75] A. Kremenović, P. Colomban, B. Piriou, D. Massiot, et P. Florian, « Structural and spectroscopic characterization of the quenched hexacelsian », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, n° 11, p. 2253-2268, nov. 2003.
- [76] K. Inoue, « Spark discharge machining energy source », US3014155 (A), 19-déc-1961.
- [77] K. Inoue, « Apparatus for electrically sintering discrete bodies », US3250892 (A), 10-mai-1966.
- [78] M. Suarez, A. Fernandez, J. L. Menendez, R. Torrecillas, H. U., J. Hennicke, R. Kirchner, et T. Kessel, « Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials », in *Sintering Applications*, B. Ertug, Éd. InTech, 2013.
- [79] V. M. Frederic Monteverde, « Microstructure of hot-pressed Ti(C,N)-based cermets », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, p. 2587-2593, 2002.

- [80] O. Zgalat-Lozynskyy, M. Herrmann, et A. Ragulya, « Spark plasma sintering of TiCN nanopowders in non-linear heating and loading regimes », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, n° 5, p. 809-813, mai 2011.
- [81] P. Angerer, L. G. Yu, K. A. Khor, G. Korb, et I. Zalite, « Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, n° 11, p. 1919-1927, juill. 2005.
- [82] L. Gao, H. Z. Wang, J. S. Hong, H. Miyamoto, K. Miyamoto, Y. Nishikawa, et S. D. D. L. Torre, « Mechanical Properties and Microstructure of Nano-SiC–Al₂O₃ Composites Densified by Spark Plasma Sintering », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, n° 5, p. 609-613, mai 1999.
- [83] R. Apetz et M. P. B. van Bruggen, « Transparent Alumina: A Light-Scattering Model », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 3, p. 480-486, mars 2003.
- [84] X. Jin, L. Gao, et J. Sun, « 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, p. 1232-1236, mai 2010.
- [85] R. Chaim, M. Kalina, et J. Z. Shen, « Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, n° 11, p. 3331-3337, 2007.
- [86] S. R. Casolco, J. Xu, et J. E. Garay, « Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors », *Scripta Materialia*, vol. 58, n° 6, p. 516-519, mars 2008.
- [87] Y. W. Gu, N. H. Loh, K. A. Khor, S. B. Tor, et P. Cheang, « Spark plasma sintering of hydroxyapatite powders », *Biomaterials*, vol. 23, n° 1, p. 37-43, janv. 2002.
- [88] R. C. O'Brien, R. M. Ambrosi, N. P. Bannister, S. D. Howe, et H. V. Atkinson, « Safe radioisotope thermoelectric generators and heat sources for space applications », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 377, n° 3, p. 506-521, juill. 2008.
- [89] O. García-Moreno, A. Borrell, B. Bittmann, A. Fernández, et R. Torrecillas, « Alumina reinforced eucryptite ceramics: Very low thermal expansion material with improved mechanical properties », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, n° 9, p. 1641-1648, août 2011.
- [90] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, et M. Herrmann, « Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, n° 7, p. 830-849, juill. 2014.
- [91] G. Jean, T. Vanherck, V. Sciamanna, M. Gonon, M. Demuynck, et F. Cambier, « Effect of thermal gradient on the density distribution of macroporous ceramics obtained by Spark Plasma Sintering ». [En ligne]. Disponible sur: <https://docnum.umons.ac.be/Access/WebOpenAccess/GetDocument.aspx?GuidTicket=0fe53dda-8cdb-4e08-af6f-98daf55a0ff6>. [Consulté le: 09-juin-2015].
- [92] L. Wang, J. Zhang, et W. Jiang, « Recent development in reactive synthesis of nanostructured bulk materials by spark plasma sintering », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 39, p. 103-112, juill. 2013.
- [93] D. V. Dudina et A. K. Mukherjee, « Reactive Spark Plasma Sintering: Successes and Challenges of Nanomaterial Synthesis », *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, p. e625218, juill. 2013.
- [94] H. Wang, S.-H. Lee, et H.-D. Kim, « Nano-Hafnium Diboride Powders Synthesized Using a Spark Plasma Sintering Apparatus », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, n° 5, p. 1493-1496, mai 2012.
- [95] J. W. R. Orrù, « Synthesis of dense nanometric MoSi₂ through mechanical and field activation », *Journal of Materials Research*, vol. 16, n° 05, p. 1439 - 1448, 2001.

- [96] L. Stanciu, J. R. Groza, L. Stoica, et C. Plapcianu, « Influence of powder precursors on reaction sintering of Al_2TiO_5 », *Scripta Materialia*, vol. 50, n° 9, p. 1259-1262, mai 2004.
- [97] L. Wang, T. Wu, W. Jiang, J. Li, et L. Chen, « Novel Fabrication Route to Al_2O_3 -TiN Nanocomposites Via Spark Plasma Sintering », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, n° 5, p. 1540-1543, mai 2006.
- [98] F. Ye, L. Zhang, C. Liu, limeng Liu, et H. Zhang, « Thermal shock resistance of in situ toughened α -SiAlONs with barium aluminosilicate as an additive sintered by SPS », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, n° 23, p. 6368-6371, sept. 2010.
- [99] J. Ma, F. Ye, et Z. Hua, « Microstructure and mechanical properties of BAS/SiC composites sintered by spark plasma sintering », *Materials Characterization*, vol. 84, p. 100-104, oct. 2013.
- [100] I. Ganesh, « Development of β -SiAlON based ceramics for radome applications », *Processing and Application of Ceramics*, vol. 5, n° 3, p. 113-138, 2011.
- [101] V. K. LA Stanciu, « Effects of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of α - Al_2O_3 and MoSi_2 powders », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, n° 10, p. 2633-2638, 2001.
- [102] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, et M. Ohyanagi, « The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method », *J Mater Sci*, vol. 41, n° 3, p. 763-777, févr. 2006.
- [103] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, et Z. A. Munir, « 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, p. 139-148, mars 2005.
- [104] C. Manière, L. Durand, A. Weibel, et C. Estournès, « Spark-plasma-sintering and finite element method: From the identification of the sintering parameters of a submicronic α -alumina powder to the development of complex shapes », *Acta Materialia*, vol. 102, p. 169-175, janv. 2016.
- [105] T. šAlkus, I. Steins, M. Barre, A. Kežlonis, et A. F. Orliukas, « Preparation of superionic ceramics by spark plasma method », *Materials Science*, vol. 19, n° 3, sept. 2013.
- [106] R. J. Hunter, R. H. Ottewill, et R. L. Rowell, *Zeta potential in colloid science*. .
- [107] D. Kopeliovich, « Stabilization of colloids ». .
- [108] B. V. Derjaguin, N. V. Churaev, et V. M. Muller, « The Derjaguin—Landau—Verwey—Overbeek (DLVO) Theory of Stability of Lyophobic Colloids », in *Surface Forces*, Springer US, 1987, p. 293-310.
- [109] J.-M. Haussonne, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*. PPUR presses polytechniques, 2002.
- [110] MERSEN, « Speciality graphite materials for sintering ». 2015.
- [111] H. M. Rietveld, « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, n° 65, p. 65-71, 1969.
- [112] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, et P. Scardi, « Rietveld refinement guidelines », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, n° 1, p. 36-50, févr. 1999.
- [113] J. Rodríguez-Carvajal, « Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192, n° 1-2, p. 55-69, oct. 1993.
- [114] D. a. G. Bruggeman, « Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen », *Ann. Phys.*, vol. 416, n° 7, p. 636-664, janv. 1935.
- [115] J. Galy, « Discussion privée sur le dopage de BaTiO_3 par Pb », déc-2012.

- [116] R. Billard, A. Allemand, P. Belleville, et M. Dollé, « Procédé de préparation d'un matériau à base d'aluminosilicate, et procédé de préparation d'un matériau composite à matrice en aluminosilicate. », 15 50541.
- [117] R. Billard, A. Allemand, et P. Le, « Composite Material Having an Aluminosilicate Matrix, in Particular Made from Barium Aluminosilicate (bas) Reinforced with Metal Oxide Reinforcements, and Method for Preparing Same », WO2014079837 (A1), 30-mai-2014.
- [118] A. Romero-Serrano, A. Cruz-Ramirez, B. Zeifert, M. Hallen-Lopez, et A. Hernandez-Ramirez, « Thermodynamic modeling of the BaO-SiO₂ and SrO-SiO₂ binary melts », *Glass Phys Chem*, vol. 36, n° 2, p. 171-178, avr. 2010.
- [119] C. Paul, « Micro-ondes - Dunod ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.dunod.com/sciences-techniques/sciences-techniques-industrielles/electronique/master-et-doctorat/micro-ondes>. [Consulté le: 22-juin-2015].
- [120] A. M. Nicolson et G. F. Ross, « Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques », *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 19, n° 4, p. 377-382, nov. 1970.
- [121] W. B. Weir, « Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies », *Proceedings of the IEEE*, vol. 62, n° 1, p. 33-36, janv. 1974.



Annexe

Les propriétés électromagnétiques des matériaux sont définies à partir de deux paramètres :

- La permittivité (ϵ) traduit la réaction d'un milieu face à une excitation électrique.
- La perméabilité (μ) décrit le comportement du matériau lors d'une excitation magnétique.

Au niveau macroscopique, la permittivité d'un matériau est liée à la polarisation électrique des molécules (ou atomes) constituant le matériau. La permittivité d'un matériau est une grandeur tensorielle (la réponse du matériau peut dépendre de l'orientation des axes cristallographiques du matériau).

La permittivité et la perméabilité doivent être représentées par des valeurs complexes afin de tenir compte des effets dissipatifs (pertes) inhérents à tout matériau. Pour la permittivité, les pertes sont souvent très faibles. La partie imaginaire est donc très petite devant la partie réelle. L'angle de perte est l'angle formé par les vecteurs de champs électriques et de déplacement électrique dans le plan complexe et est défini par la tangente de perte (δ). Les formules associées à ces grandeurs sont définies par les équations (16) à (20).

$$\text{Permittivité du vide (F.m}^{-1}\text{)} \quad \epsilon_0 = \frac{1}{36\pi} 10^{-9} \quad (16)$$

$$\text{Permittivité relative complexe} \quad \epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (17)$$

$$\text{Perméabilité du vide (H.m}^{-1}\text{)} \quad \mu_0 = 4\pi 10^{-7} \quad (18)$$

$$\text{Perméabilité relative complexe} \quad \mu = \mu' - j\mu'' \quad (19)$$

$$\text{Tangente de perte} \quad \delta \approx \tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (20)$$

Preliminaire

Un analyseur de réseau est un analyseur de spectre électrique permettant l'analyse fréquentielle des lignes de transmission. Cet instrument mesure la performance d'un réseau de circuits tels que les selfs, condensateurs, résistances, transistors. Il est plus généralement utilisé dans le domaine des radiofréquences afin de caractériser filtres, câbles, amplificateurs,

antennes, etc... Les mesures sont réalisées sur un analyseur de réseau vectoriel (Figure 85), permettant la mesure de l'amplitude et de la phase en fonction de test à balayage de puissance et à balayage de fréquence. La terminologie analyseur de réseau désigne généralement les mesures de l'onde incidente (canal de référence). L'onde réfléchie est mesurée sur le port 1 (A) et l'onde transmise est mesurée sur le port 2 (B).

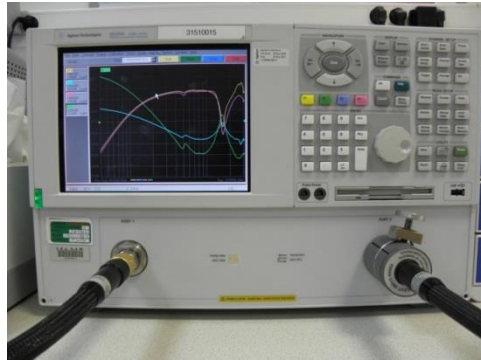


Figure 85 : analyseur de réseau vectoriel PNAL_5230 (10 MHz-20 GHz)

Le support de mesure est une ligne coaxiale (Figure 86). Elle se décrit par la nature du conducteur, le diamètre intérieur du conducteur extérieur (d_2), le diamètre extérieur du conducteur central (d_1) et la nature du matériau diélectrique (ϵ_r). Par convention, pour l'air $\epsilon_r = 1$.

Dimensions d'un
tore APC7 :

$d_1 = 3,04 \text{ mm}$

$d_2 = 7,00 \text{ mm}$

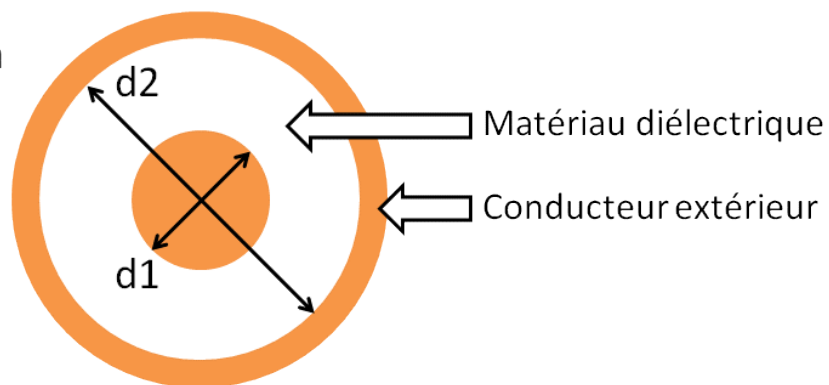


Figure 86 : schéma en coupe d'une ligne coaxiale

Les propriétés électriques du câble coaxial sont définies par l'impédance caractéristique Z_c (standardisée à 50Ω pour l'instrumentation) et sa constante d'affaiblissement (α pour une fréquence donnée) qui traduit les pertes dans la ligne.

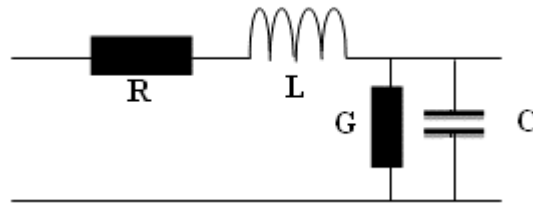


Figure 87 : Schéma électrique équivalent d'un tronçon de câble

Quatre grandeurs linéiques sont définies :

- La résistance : R
- L'inductance : L
- La conductance : G
- La capacité : C

Les seules lignes pour lesquelles il sera possible de calculer ces paramètres primaires (R , L , G , C), sans difficulté, sont les lignes dites T.E.M. (Transversal Electric and Magnetic fields). Sur ces lignes, les champs \vec{E} et \vec{H} se trouvent dans des plans perpendiculaires aux conducteurs (Figure 88) et il est possible d'en déduire les tensions et courants.

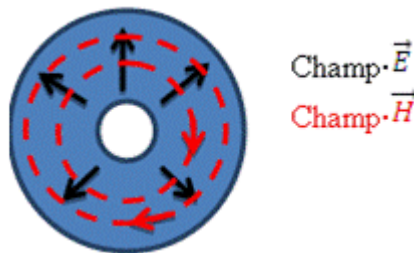


Figure 88 : Schéma de la présentation des champs en mode TEM dans une ligne coaxiale

Les câbles coaxiaux ont des pertes très faibles et peuvent être négligés. Il est alors admis que la résistance linéique et la conductance linéique sont nulles (i.e. $R = 0 \Omega$ et $G = 0 \Omega^{-1}$).

L'impédance caractéristique d'une ligne en transmission idéale est définie par :

$$Z_c = \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (21)$$

La détermination de L et C peut être effectuée à partir des lois fondamentales de l'électromagnétisme dans l'approximation des états quasi-stationnaires (Eqs (22) et (23)). En

effet, pour les lignes T.E.M., la répartition du champ dans un plan transversal est la même que l'on soit en régime stationnaire ou en régime variable [119].

$$C = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r}{\ln\left(\frac{d2}{d1}\right)} \quad (22)$$

$$L = \frac{\mu}{2\pi} \ln\left(\frac{d2}{d1}\right) \quad (23)$$

La formule de Z_c dépend alors de la permittivité du matériau ainsi que du rapport des diamètres :

$$Z_c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon_0\epsilon_r}} \ln\left(\frac{d2}{d1}\right) \quad (24)$$

Par simplification des constantes radioélectriques, la formulation est la suivante :

$$Z_c = \frac{60}{\sqrt{\epsilon_r}} \ln\left(\frac{d2}{d1}\right) \quad (25)$$

Concrètement, Z_c vaut environ 50Ω lorsque la ligne coaxiale pour connecteurs APC7 est remplie d'air (avec $d1 = 3,04$, $d2 = 7,00$ et $\epsilon_r = 1$).

La bonne transmission d'une information (c'est-à-dire pour une puissance maximale tout au long de la ligne) suppose un bon transfert d'énergie et donc une bonne adaptation des impédances à l'entrée et la sortie du câble. Cette bonne adaptation se produit quand l'impédance des terminaisons est égale à l'impédance caractéristique du câble. Dans le cas des connecteurs de type APC7 (Amphenol Precision Connector 7 mm), pour avoir une valeur d'impédance de 50Ω avec comme diélectrique interne de l'air ($\epsilon_r = 1$) le rapport des diamètres doit être de 2,3. Pour un diamètre externe $d2$ de 7,00 mm, le diamètre interne $d1$ doit faire 3,04 mm.

Mesure

Pour effectuer les mesures, un échantillon est inséré dans le guide d'onde. Le générateur émet un signal en direction de l'échantillon. L'échantillon est considéré comme un quadripôle. Il est caractérisé par une matrice S (2x2). Les paramètres mesurés sont les coefficients de réflexion, S_{11} et S_{22} , ainsi que les coefficients de transmission, S_{21} et S_{12} , quand l'onde incidente est envoyée sur le Port 1 puis sur le Port 2.

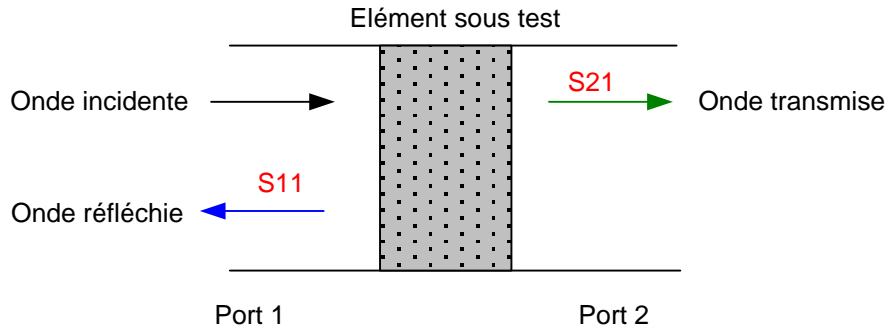


Figure 89 : propagation de l'onde dans un guide

Les mesures fournissent les paramètres S de l'échantillon. Or les caractéristiques radioélectriques intéressantes sont la permittivité (ϵ) et la perméabilité (μ) du matériau. Un calcul développé par Nicolson, Ross [120] et Weir [121] permet d'obtenir la permittivité et la perméabilité à partir de S_{11} et S_{21} .

L'impédance caractéristique de la partie contenant le matériau ($0 \leq x \leq l$) est définie par Z (Eq (26)) :

$$Z = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \times Z_c \quad (26)$$

Si l'épaisseur l est infinie, le coefficient de réflexion Γ à l'interface air-échantillon est donné par :

$$\Gamma = \frac{Z - Z_c}{Z + Z_c} = \frac{\sqrt{\mu/\epsilon} - 1}{\sqrt{\mu/\epsilon} + 1} \quad (27)$$

Pour l fini, le coefficient de transmission T entre les faces peut être écrit par :

$$T = e^{-j\frac{\omega}{c}\sqrt{\mu\epsilon} \times l} \quad (28)$$

Les paramètres de répartition S_{11} et S_{21} peuvent être calculés à partir des relations suivantes :

$$S_{11} = \frac{(1 - T^2) \times \Gamma}{1 - (\Gamma \times T)^2} \quad (29)$$

$$S_{21} = \frac{(1 - \Gamma^2) \times T}{1 - (\Gamma \times T)^2} \quad (30)$$

Il est alors possible de poser K :

$$K = \frac{1 + (S_{11}^2 - S_{21}^2)}{2S_{11}} \quad (31)$$

Le coefficient de réflexion Γ et le coefficient de transmission T peuvent alors être exprimés en fonction de S_{11} et de S_{21} .

$$\Gamma = K \pm \sqrt{K^2 - 1} \text{ avec } |\Gamma| \leq 1 \quad (32)$$

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21}) \times \Gamma} \quad (33)$$

Il est alors possible d'en déduire :

$$\frac{\mu}{\varepsilon} = \left(\frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \right)^2 = K_1 \quad (34)$$

$$\varepsilon\mu = - \left(\frac{c}{\omega l} \times \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right)^2 = K_2 \quad (35)$$

Ainsi sont obtenues les caractéristiques radioélectriques du matériau en fonction des coefficients de réflexion et de transmission.

$$\mu = \sqrt{K_1 K_2} \quad (36)$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \quad (37)$$