

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF1 UFAS (ALGERIE)

# THESE

Présentée à l'institut d'optique et mécanique de précision  
Pour l'obtention du diplôme de

## ***DOCTORAT EN SCIENCES***

Option: Optique et mécanique de précision

Présentée par : ***BENAISSA Salim***

<b><i>ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE NANOCERAMIQUE A USAGE OPTIQUE</i></b>
--

*Soutenue le : 14 / 02 / 2017    Devant le jury*

<b>N. DEMAGH</b>	<b>Pr</b>	<b>U.F.A. SETIF 1</b>	<b>Président</b>
<b>M. HAMIDOUCHE</b>	<b>Pr</b>	<b>U.F.A. SETIF 1</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>G. FANTOZZI</b>	<b>Pr</b>	<b>I.N.S.A LYON</b>	<b>Co-Rapporteur</b>
<b>H. BELHOUCHE</b>	<b>Pr</b>	<b>U. M.B M'SILA</b>	<b>Examineur</b>
<b>A. BOUZID</b>	<b>Pr</b>	<b>U. BORDJ BOU ARRERIDJ</b>	<b>Examineur</b>
<b>K. LOUCIF</b>	<b>Pr</b>	<b>U.F.A. SETIF 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. KOLLI</b>	<b>Pr</b>	<b>U.F.A SETIF 1</b>	<b>Invité</b>

## *Remerciements*

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire des Matériaux Non Métalliques MNM de l'université Ferhat ABBAS Sétif 1 et du laboratoire Matériaux Ingénierie Science MATEIS de l'INSA de Lyon pendant un séjour de 11 mois.

Au cours de mes travaux, j'ai été encadré par **Pr. M. HAMIDOUCHE** (Directeur de thèse), directeur de l'unité de recherche matériaux émergents, Pr émérite **G. FANTOZZI** (Co-Directeur), de l'INSA de Lyon. Je leur adresse mes respectueux remerciements pour leurs disponibilités et pour m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances scientifiques et de leurs conseils. A cette occasion, je salue leurs qualités humaines et les remercie pour avoir accepté d'encadrer ce travail de thèse.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble de l'équipe du laboratoire des matériaux non métalliques. Je remercie particulièrement le Professeur **N. BOUAOUADJA**, directeur du laboratoire, pour m'avoir accepté de travailler dans son laboratoire. Je salue aussi **Pr. K. LOUCIF** qui m'a donné l'opportunité de découvrir le domaine de la tribologie. Mes remerciements vont également au **Pr. M. KOLLI**, chef d'équipe à l'unité de recherche Matériaux émergents (Sétif), pour ses conseils et son aide durant toute la durée de la thèse.

Je remercie **Pr. N. DEMAGH**, directeur de l'unité de recherche en optique et photonique de Sétif qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. J'exprime mes profonds remerciements aussi au **Pr H. BELHOUCHE** de l'université de M'sila, **Pr. A. BOUZID** de l'université de Bordj Bou Arreridj, **Pr K. LOUCIF** et **Pr M. KOLLI** de l'université Ferhat ABBAS Sétif 1 qui ont accepté de juger ce travail et d'être examinateurs et membres du jury.

J'adresse mes remerciements également à l'ensemble de l'équipe du laboratoire de MATEIS, notamment son Directeur, **Pr. J. CHEVALIER**.

Un grand merci également à **V. GARNIER, S. CARDINAL, FLORIAN** et plus particulièrement **G. BONNEFONT** pour les échanges fructueux concernant le frittage SPS. Je remercie également tout le personnel du Laboratoire de MATEIS (Enseignants, Chercheurs, Techniciens, Secrétaires), qui ont facilité mon intégration au sein du groupe avec qui j'ai partagé ce séjour de 11 mois.

Et puis merci à ceux qui m'ont supporté au quotidien **AKRAM, AMINE** et **FOUZIA**.

Je ne saurais oublier ici tous les techniciens de l'atelier de mécanique (**Ilyes AGULI, Kader** et **Frederic**) pour leur aide.

Mes remerciements vont également à mes collègues du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA), en particulier mes collègues de l'unité de recherche en optique et photonique **URPO** de Sétif.

Un grand merci également à ma femme pour sa patience, son soutien et son courage de prendre la responsabilité de la famille lors du stage à L'INSA.

Enfin, j'exprime mes profonds remerciements à **Mr MEBARKIA .T** et **Mr BEL AMRI .M** responsables à l'unité "Injection plastique" du groupe **CONDOR** (Bordj Bou Arreridj).

# *Dédicaces*

Je dédie ce travail fruit de mes efforts a :

Celle qui été pour moi une vie de tendresse et d'amour ma mère.

Celui qui a été pour moi un ami qui m'a orienté vers le bien mon père.

\* A mes frères : **A. RACHID, KHALED.**

\* A toute ma famille

\* A mes sœurs : **NAIMA, KARIMA, INTISSAR, NAWEL, ASMA**

\* A ma chère famille : **ROUANE. S. et mes deux fils, IYED et ABDSSAMAD**

\* A tous mes amis et surtout à : **ISSAME, KHAIR, WALID, AHMED, NOUREDDINNE,**

**ILYES.**

## **Intitulé de la Thèse: Elaboration et caractérisation d'une nano-céramique à usage optique**

Doctorant : **BENAISSA Salim**

Encadreur: **Pr HAMIDOUCHE Mohamed**

Co-encadreur: **Pr FANTOZZI Gilbert**

### **Résumé de la thèse**

Les performances des instruments optiques, de plus en plus poussés, dépendent des matériaux de leurs composants. Les matériaux à usage optique sont classés en plusieurs familles: les verres, les polymères, les céramiques et les monocristaux.

L'intérêt d'obtenir des céramiques poly-cristallines transparentes, est donc évident car elles présentent de meilleures propriétés. Elles possèdent des indices de réfraction supérieurs à ceux des verres, de meilleures propriétés mécaniques (duretés très élevées) et de bonnes propriétés thermiques (résistent mieux à la chaleur). De plus, elles sont quasi-isotropes du point de vue optique et peuvent être élaborées par différents procédés avec un coût inférieur à celui des monocristaux. Contrairement à ces derniers, les poly-cristaux peuvent être dopés, offrant ainsi plus de possibilités d'application. Lorsqu'on combine à la fois les avantages des verres et des monocristaux, les céramiques transparentes apparaissent comme des matériaux prometteurs pour la réalisation de composants optiques.

La qualité, la pureté et la nature sans défaut des céramiques transparentes est une condition préalable à leurs applications technologiques. En effet, les céramiques nano-structurées transparentes sont fabriquées à partir de nano-poudres pures et possèdent une porosité résiduelle quasi nulle. Pour ce faire, des techniques appropriées sont utilisées. A titre d'exemple nous citons : le frittage sous charge, le frittage micro-onde, le frittage sous vide et le frittage flash. Toutes ces techniques sont basées sur le principe d'avoir une densification totale par frittage sans l'inconvénient du grossissement des grains lors de cette opération.

Le présent travail a pour but d'élaborer par frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering) des céramiques transparentes à base d'alumine et de spinelle, frittées à différentes températures et à partir de nano-poudres pures. Le frittage des échantillons été effectué à l'aide d'une machine de frittage SPS ((FCT System HPD25, Germany). Le traitement thermique a été effectué à différentes températures sous une pression de 73 MPa. Le cycle thermique a été réalisé comme suit : la vitesse de chauffe est de 100 °C/min jusqu'à 800 °C puis 10 °C/min jusqu'à 1100 °C et 1 °C/min jusqu'à la température finale de frittage. Les échantillons obtenus ont été polis avec une machine automatisée de type PRESI Mecatech

334. Le polissage passe par plusieurs étapes durant lesquelles, nous avons diminué progressivement la taille des grains abrasifs (40  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 0,25  $\mu\text{m}$ ). Pour optimiser la température de frittage, nous avons combiné les propriétés optiques et mécaniques des pastilles élaborées. Selon les conditions d'élaboration (nature des nanopoudres, les paramètres technologiques du frittage), une étude microstructurale a été menée en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB). L'analyse des spectres de diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier les phases présentes. Avec le microscope à force atomique (AFM), nous avons pu suivre les états de surface et la taille des grains selon les paramètres des différentes étapes de la fabrication des échantillons. Avec des méthodes non destructives nous avons étudié la transmission optique, le gap optique, l'absorption et la diffusion optique. Avec la technique d'indentation Vickers instrumentée, nous avons suivi l'évolution de la dureté  $H_v$ , de la ténacité  $K_{IC}$  et du module d'élasticité  $E$ . Nous avons, également, étudié le comportement tribologique en fonction de la température de frittage.

A travers cette étude, nous avons réussi à optimiser les conditions de fabrication des pastilles transparentes pour les deux matériaux (alumine alpha et spinelle) qui présentent à la fois les meilleures propriétés optiques et mécaniques.

**Mots clés :** Spinelle, frittage flash SPS, transparence, transmission optique, diffusion, comportement tribologique

## *Table des figures*

I.1	-Exemples des céramiques traditionnelles.....	22
I.2	-Applications des céramiques techniques [PALM 1986].....	23
I.3	-Variation du volume spécifique V ou l'enthalpie H avec la température T durant le refroidissement d'un liquide [ZARZ 1982].....	27
I.4	-(a) Réseau aléatoire tridimensionnel du verre de silice, (b) réseau aléatoire modifiés par les ions alcalins cas d'un verre dépolymérisés, (c) Unité de base de SiO <sub>2</sub> (tétraèdre SiO <sub>4</sub> ) [ZACH 1932] .....	28
I.5	-Ions dépolymérisant le réseau se regroupent en formant les canaux de Greaves....	29
I.6	-Principe de tirage par la méthode czochralscki [LAID 2010].....	31
I.7	-Schéma de principe de la CVD [CHOY 2000].....	32
I.8	- Schéma de principe de la PVD.....	32
I.9	-Phénomène de diffusion du flux incident : a) illustration du phénomène pour l'échantillon translucide (haut), transparent (en bas) et b) l'échantillon transparent (droite) et translucide (à gauche) [APET2003].....	35
I.10	-Les différentes causes de perte d'intensité lumineuse due à la diffusion [AUBR 2009].....	36
I.11	-Variation de la RIT du spinelle en fonction du diamètre et le pourcentage des pores.....	37
I.12	-RIT en fonction de la taille moyenne des particules d'alumine $\alpha$ pour $\lambda = 645$ nm et $d = 0.8$ mm.....	38
I.13	-Nombre de publication par année (à droite) et par pays (à gauche) sur les cristaux laser d'alumine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> d'après Source Scopus, ELSEVIER.....	40
I.14	-Principe du procédé brayer [CHAB 2010].....	41
I.15	-Structure cristalline rhomboédrique, a) le plan de base (les cercles noirs des cations Al <sup>+3</sup> et les grands cercles blanc sont des anions O <sup>-2</sup> , b) la maille cationique (les cercles noirs sont des cations Al <sup>+3</sup> et les petits cercles blanc sont des sites vacants [MOLN 2000].....	41
I.16	-Structure du spinelle en 3D, où les ions de magnésium occupent les sites tétraédriques et les ions d'alumine occupent les sites octaédriques, tandis que les atomes d'oxygène forment la structure cubique face centré [HOSS 2008].....	43
II.1	-Évolution de la densité relative durant le frittage [ASSO 2005].....	47

II.2	- (a) Courbe de densification d'un comprimé de poudre dans un palier de température, (b) courbe de dilatation d'un comprimé de poudre lors d'une vitesse de montée en température constante.....	47
II.3	- Microstructures schématisées des différents stades du frittage (a) formation de cous aux points de contact des grains de poudre ; (b) croissance des ponts entre les particules ; (c) grains de forme polyédrique et porosité ouverte ; (d) fermeture de la porosité et grossissement des grains [CHLI 2011].....	48
II.4	- Les différents types de frittage.....	49
II.5	- Les mécanismes de frittage : Croissance de grains et frittage [ROUS 2013].....	51
II.6	- Principe du frittage HP.....	52
II.7	- Dispositif de pressage et forgeage à chaud [VINC1997].....	53
II.8	- Schéma de l'unité de HIP [BOCA2004].....	54
II.9	- Spectre électromagnétique et fréquences utilisées dans le traitement de micro-ondes. [NATI 1994].....	55
II.10	- La différence fondamentale entre le frittage micro-ondes et conventionnel : a) conventionnel (température plus élevée à l'extérieur de l'échantillon, b) micro-ondes (température plus élevée à l'intérieur de l'échantillon) [ZYME 2012].....	56
II.11	- Interactions des micro-ondes avec la matière [SUTT89].....	57
II.12	- Matériaux mis en forme par SPS [ESTO 2006].....	60
II.13	- Schéma de principe d'un montage de frittage SPS [MOUA 2013].....	61
II.14	- Schéma proposé par la société SPS SYNTEX INC du principe des phénomènes d'un arc et d'une décharge plasma [PAVI 2012].....	62
III.1	- Distribution granulométrique de la poudre BMA15 effectuée par Baikowski en voie sèche sur un granulomètre laser (Horiba).....	66
III.2	- Observation par microscope à balayage de la poudre commerciale BMA15 .....	66
III.3	- Observation par microscopie à balayage de la poudre commerciale S30CR.....	67
III.4	- Distribution granulométrique de la poudre S30CR effectuée par Baikowski en voie sèche sur un granulomètre laser (Horiba).....	67
III.5	- Montage de frittage SPS.....	68
III.6	- Machine de polissage.....	68
III.7	- Diffractomètre des rayons X (DRX) utilisé.....	69
III.8	- Microscope électronique à balayage.....	70
III.9	- Microscope à force atomique (BRUKER 3100) utilisé pour le contrôle de l'état	

	de surface de nos pastilles.....	70
III-10	-Spectrophotomètre UV-Visible utilisé.....	71
III-11	-Sphère d'intégration (60 mm).....	72
III.12	-Réfractomètre d'Abbe utilisé.....	72
III.13	-Microduromètre instrumenté de type Zwick.....	73
III.14	-Montage de mesure de la vitesse de propagation longitudinale $V_L$ ou transversale $V_T$ des ondes acoustiques.....	74
III-15	-Tribomètre Nanovea utilisé.....	74
III.16	- Cycle de frittage utilisé durant l'élaboration de nos pastilles [LALL 2012].....	75
III.17	- Illustration du montage de mesure de la densité.....	76
III-18	-Représentation schématique d'une empreinte Vickers et de la fissuration radiale.	77
III-19	-Courbes charges-décharges de l'échantillon de spinelle fritté à 1300°C pour les différentes charges d'indentation appliquées.....	78
III.20	- Courbe charge-déplacement durant l'essai d'indentation [ROOP 02].....	78
III-21	- Principe de l'essai tribologique effectué.....	80
III.22	-Mesure de RIT avec un faible angle d'ouverture [KREL2009].....	81
III.23	-Principe de mesure de la transmission totale TFT [APET 2003].....	82
III.24	-Chemin de rayon incident ( $I_0$ ) lors d'une rencontre avec un matériau bi-réfringent.....	82
III.25	-Schéma optique de mesure de la réflexion totale à l'intérieur de la sphère d'intégration.....	83
III.26	-Schéma optique de mesure de la réflexion diffuse à l'intérieur de la sphère d'intégration.....	84
III-27	-Les différentes bandes d'énergie .....	84
III-28	-Exemple de détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ .....	85
IV.1	-2D et 3D images obtenues par AFM des pastilles d'alumine BMA15 frittées à différentes températures 1200 ° C, 1250 ° C et 1300 ° C.....	88
IV.2	-Observations par microscopie électronique à balayage des échantillons $Al_2O_3$ (BMA 15) fritte par SPS à : a) 1200 °C b) 1250 °C and c) 1300 °C.....	90
IV.3	-Variation de la densité relative en fonction de la température de frittage.....	91
IV.4	-Variation de la densité relative en fonction de la taille de grains.....	92
IV.5	-Spectre d'analyse par diffraction de rayons X d'échantillon d'alumine BMA 15	

	fritté par SPS.....	93
IV.6	-Spectres de transmission optique en ligne (RIT) d'alumine alpha (BMA15) fritté par SPS à 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C.....	94
IV.7	-Largeur de la bande interdite d'alumine alpha (BMA15) fritté à 1200 °C.....	95
IV.8	-Largeur de la bande interdite d'alumine alpha (BMA15) fritté à 1250 °C.....	95
IV.9	-Largeur de la bande interdite d'alumine alpha (BMA15) fritté à 1300 °C.....	96
IV-10	-Variation du gap optique d'alumine (BMA15) en fonction de la température de frittage.....	97
IV-11	- Évolution d'indice de réfraction d'Oxyde d'Alumine $Al_2O_3$ en fonction de la longueur d'onde d'émission.....	98
IV.12	-Variation de coefficient de diffusion optique en fonction de la longueur d'onde pour l'alumine BMA15 fritté à différentes températures.....	99
IV.13	- L'évolution de la transmission totale d'alumine fritté par SPS en fonction de la longueur d'onde.....	100
IV.14	-Variation de la transmission diffuse d'alumine fritté par SPS en fonction de la longueur d'onde.....	100
IV.15	- L'évolution de la réflexion totale RT d'alumine BMA15 en fonction de la longueur d'onde.....	101
IV.16	-Variation de la réflexion diffuse d'alumine frittée par SPS en fonction de la longueur d'onde.....	102
IV.17	-Evolution de la réflexion spéculaire RS d'alumine frittée par SPS en fonction de la longueur d'onde.....	102
IV.18	-Intensité lumineuse absorbée d'alumine BMA15 fritté par SPS en fonction de la longueur d'onde du spectre d'émission.....	103
IV.19	- Distribution d'intensité lumineuse incidente au sein de nos pastilles d'Alumine BMA15.....	104
IV.20	-Variation de la diagonale d'empreinte d'alumine BMA15 fritté à différentes température en fonction de la charge d'indentation.....	105
IV.21	-Variation de la dureté Vickers en fonction de la charge d'indentation d'alumine alpha BMA15 fritté à différentes température.....	106
IV.22	- Variation du module élastique d'alumine BMA15 en fonction de la température de frittage.....	107
IV.23	- Variation du $K_{IC}$ d'alumine BMA15 fritté à différentes températures en	

	fonction de la charge d'indentation.....	108
IV.24	-Variation du coefficient de frottement $\mu$ d'alumine BMA15 fritté par SPS en fonction du temps.....	109
IV.25	- Variation de la perte en masse d'alumine BMA15 en fonction la température de frittage, après l'essai tribologique à sec.....	110
IV.26	- Largeur de la piste d'usure d'alumine alpha (BMA15) en fonction de la température de frittage.....	111
V.1	-2D et 3D images obtenues par AFM des pastilles S30CR frittées à différentes températures 1300 ° C, 1350 ° C et 1400 ° C.....	114
V.2	- Observations par microscopie électronique à balayage des échantillons MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (S30CR) fritte à : a) 1300 °C b) 1350 °C and c) 1400 °C.....	116
V.3	- L'évolution de la densité relative en fonction de la température de frittage.....	117
V.4	-Spectre de DRX du spinelle S30CR fritté par SPS sous différentes températures..	117
V.5	- L'évolution de la transmission optique en fonction de la taille de grain abrasive de diamant pour une longueur d'onde est égale 640 nm.....	118
V.6	- Spectres de transmission optique en ligne RIT pour les échantillons de l'MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (S30CR) frittés à 1300, 1350 et 1400°C.....	119
V.7	- Largeur de la bande interdite du spinelle S30CR fritté à 1300 °C.....	120
V.8	- Largeur de la bande interdite du spinelle S30CR fritté à 1350 °C.....	121
V.9	- Largeur de la bande interdite du spinelle S30CR fritté à 1400 °C.....	121
V.10	- Variation du gap optique en fonction de la température de frittage.....	122
V.11	-Évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température de frittage.....	123
V-12	-Évolution d'indice de réfraction MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ ...	123
V.13	- Variation de coefficient de diffusion optique en fonction de la longueur d'onde pour S30CR fritté à différentes températures.....	124
V.14	- Évolution de la transmission totale du spinelle S30CR fritté par SPS en fonction de la longueur d'onde.....	125
V.15	-Transmission diffuse $T_D$ de spinelle S30CR fritté à différentes températures en fonction de la longueur d'onde.....	125
V.16	-Réflexion totale de spinelle S30CR fritté par SPS en fonction de la longueur d'onde.....	126
V.17	-Évolution de la réflexion diffuse du spinelle S30CR fritté par SPS en fonction de la longueur d'onde.....	127

V.18	-Réflexion spéculaire $R_S$ de spinelle S 30CR fabriqué par SPS à différentes températures en fonction de spectre d'émission.....	127
V.19	-Variation d'intensité de lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde.....	128
V.20	-Distribution d'intensité lumineuse incidente au sein de nos pastilles de spinelle S30CR.....	128
V.21	- Variation de la diagonale d'empreinte du spinelle S30CR fritté à 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C en fonction de la charge d'indentation.....	129
V.22	- Variation de la dureté Vickers en fonction de la charge d'indentation du spinelle S30CR fritté à 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C.....	130
V.23	-Variation du module de Young en fonction de la charge d'indentation du spinelle S30CR fritté à 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C.....	131
V.24	- Variation de la longueur des fissures radiales (2C) en fonction de la température de frittage.....	132
V.25	-Variation du $K_{IC}$ en fonction de la charge d'indentation pour les différentes températures de frittage.....	133
V.26	- Évolution du coefficient de frottement en fonction du temps du spinelle S30CR fritté à différentes températures.....	134
V.27	- Variation de la perte en masse de S30CR en fonction la température de frittage, après l'essai tribologique.....	135
V.28	-Variation de la largeur de la piste d'usure en fonction la température de frittage..	135
V.29	- Les images au MEB montrant la morphologie des surfaces usées de l'échantillon fritté à : a) 1300 °C, b) 1350 °C, c) 1400 °C.....	136

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION GENERALE

### CHAPITRE I : Les Céramiques

I.1- Généralités sur les céramiques .....	21
I.1.1- Définition.....	21
I.1.2- Familles de céramiques .....	22
I.1.3- Propriétés.....	23
I.1.3.1- Propriétés physiques .....	23
I.1.3.2- Propriétés chimiques.....	23
I.1.3.3- Propriétés mécaniques .....	24
I.1.4- Technologie de fabrication .....	25
I.2- Céramiques transparentes.....	25
I.2.1- Définition de la transparence .....	25
I.2.1.1- Matériau transparent .....	26
I.2.1.2- Matériau translucide .....	26
I.2.1.3- Matériau opaque .....	26
I.2.2-Types de céramiques transparentes .....	26
I. 2.2.1- Amorphes (Verres) .....	26
I. 2.2.1.1 – Définition .....	26
I. 2.2.1.2 – Elaboration du verre .....	26
I. 2.2.1.3 – Composition .....	27
I.2.2.1. 4 – Structures des verres .....	28
I.2.2.2- Monocristaux.....	29
I.2.2.2.1- Définition.....	29
I.2.2.2.2- Procédé d’élaboration .....	29
I.2.2.3- Polycristaux .....	31
I.2.2.3.1- Définition .....	31
I.2.2.3.2- Procédé d’élaboration .....	31

I.2.3- Céramiques optiques.....	33
I.2.3.1-Propriétés optiques.....	33
I.2.3.1.1- Réflexion.....	34
I.2.3.1.2- Transmission.....	34
I.2.3.1.3- Absorption.....	34
I.2.3.1.4- Diffusion.....	35
I.2.3.2- Types de céramiques optiques.....	38
I.2.3.3- Applications des céramiques optiques.....	39
I.3- Alumine.....	39
I.3.1- Synthèse et structure de l'alumine.....	40
I.3.2- Propriétés.....	42
I.3.3- Applications optiques.....	42
I.4-Spinelle.....	42
I.4.1- Structure.....	43
I.4.2- Propriétés.....	43
I.4.3- Applications optiques.....	44

## **Chapitre II : Les principaux mécanismes de frittage**

II.1- Définition du frittage .....	46
II.2- Les différents types de frittage .....	48
II.3- Forces motrices du frittage en phase solide .....	50
II.4 - Les différentes techniques de frittage .....	51
II.4.1- Frittage naturel .....	51
II.4.2- Frittage sous charge .....	51
II.4.2.1- Frittage uniaxial à chaud (Hot-Pressing).....	52
II.4.2.2- Le frittage forgeage .....	53
II.4.2.3- Frittage sous pression isostatique à chaud (HIP) .....	54
II.4.3- Frittage micro-ondes .....	56
II.4.3.1- Matériaux et interactions avec les micro-ondes .....	56
II.4.3.2- Les avantages du micro-onde .....	57
II.4.3.3- Les inconvénients du micro-onde .....	58
II.4.3.4- Les applications du micro-onde .....	58

II.4.4- Frittage par Spark Plasma Sintering .....	59
II.4.4.1- Principe du SPS.....	60
II.4.4.2- Les avantages de SPS.....	62

### **Chapitre III : Matériaux & techniques expérimentales**

III.1- Introduction .....	65
III.2- Objet du travail .....	65
III.3- Matériaux utilisés.....	65
III.3.1- Alumine $\alpha$ (BMA15).....	66
III.3.2- Spinelle $MgAl_2O_4$ (S30CR).....	67
III.4- Equipements utilisés.....	67
III.4.1- Frittage flash .....	67
III.4.2- Machine de polissage.....	68
III.4.3- Diffraction des rayons X (DRX) .....	69
III.4.4- Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	69
III.4.5- Microscope à force atomique (AFM) .....	70
III.4.6- Spectroscopie UV-Visible.....	71
III.4.7- Réfractomètre d'Abbe.....	72
III.4.8- Microduromètre instrumenté.....	72
III.4.9- Montage de mesure par ultra-sons .....	73
III.4.10- Tribomètre.....	74
III.4.11- Préparation des échantillons.....	74
III.4.11.1-Alumine $\alpha$ (BMA15).....	74
III.4.11.2- Spinelle $MgAl_2O_4$ .....	75
III.4.11.3-Polissage des échantillons.....	75
III.5- Caractérisation mécanique.....	76
III.5.1- Mesure de densité.....	76
III.5.2- Indentation Vickers.....	76
III.5.2.1- Dureté.....	77
III.5.2.2- Module d' Young.....	77
III.5.2.3- Ténacité.....	79
III.5.3- Caractérisation tribologique.....	80

III.5.4- Caractérisation optique.....	80
III.5.4.1- Transmission optique en ligne RIT.....	80
III.5.4.2- Transmission totale TFT (total forward transmission).....	81
III.5.4.3- Mesure de la réflexion totale et de la réflexion diffuse.....	82
III.5.4.4- Gap optique.....	84

### **Chapitre IV. Résultats et discussions Alumine BMA15**

IV.1- Caractérisation microstructurale .....	87
IV.2- Caractérisation optique.....	93
IV.2.1-Transmission optique en ligne RIT .....	93
IV.2.2- Gap optique .....	95
IV.2.3- Indice de réfraction.....	97
IV.2.4- Coefficient de diffusion optique .....	98
IV.2.5- Transmission totale TFT (total forward transmission).....	99
IV.2.6-Réflexion totale, diffuse et spéculaire.....	101
IV.2.7- Intensité lumineuse absorbée.....	103
IV 3- Caractérisation mécanique.....	105
IV.3.1- Dureté Vickers.....	105
IV. 3.2- Module d'Yong .....	106
IV. 3.3- Facteur d'intensité de contraintes KIC.....	107
IV. 3.4- Caractérisation tribologique.....	108
IV. 3.4.1- Coefficient de frottement.....	108
IV. 3.4.2- Perte de masse.....	110
IV. 3.4.3- Largeur de piste.....	110

### **Chapitre V. Résultats et discussions Spinelle S30CR**

V.1- Caractérisation microstructurale.....	113
V.2- Caractérisation optique.....	118
V.2.1- Transmission optique en ligne RIT .....	118
V.2.2- Gap optique.....	120
V.2.3- Indice de réfraction.....	122

V.2.4- Coefficient de diffusion optique.....	124
V.2.5- Transmission totale TFT (total forward transmission).....	124
V.2.6 -Réflexion totale, diffuse et spéculaire.....	126
V.2.7 -Intensité lumineuse absorbée.....	128
V 3- Caractérisation mécanique.....	129
V.3.1- Dureté Vickers.....	129
V. 3.2-Module d'Young .....	130
V. 3.3-Facteur d'intensité de contraintes KIC.....	131
V. 3.4- Caractérisation tribologique.....	133
V. 3.4.1- Coefficient de frottement.....	133
V. 3.4.2- Perte de masse.....	134
V. 3.4.3- Largeur de piste.....	134

## **CONCLUSION GENERALE**

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Les matériaux optiques les plus couramment employés dans tous les domaines sont principalement des monocristaux, des verres et des polymères. Cependant, ces deux derniers matériaux ont des résistances mécaniques relativement faibles et des stabilités chimiques et physiques parfois insuffisantes. Ils ne peuvent pas être employés aux hautes températures, en effet, ils possèdent des températures de fusion relativement basses. Les monocristaux présentent de meilleures propriétés optiques et mécaniques, mais ils nécessitent du temps pour l'élaboration (tirage de quelques jours ou quelques semaines) et par conséquent c'est un procédé très cher et qui ne permet pas de produire des formes complexes.

La recherche de nouvelles techniques d'élaboration dans le domaine des matériaux, en particulier les céramiques transparentes est un domaine en pleine effervescence et reste une des bases d'innovation dans le domaine de l'optique qui constitue un domaine relativement récent. Aujourd'hui la liste des utilisations des céramiques transparentes croît exponentiellement pour une variété d'applications, notamment les dômes de missiles infrarouges, les blindages transparents, les lampes à décharge, les lentilles, les verres de montres et les applications décoratives. Un intérêt particulier est porté à la fabrication des céramiques transparentes pour lasers de puissance, en effet, elles permettent d'avoir des milieux amplificateurs d'assez grandes dimensions, qui dissipent la chaleur très rapidement et d'atteindre de plus forts taux de dopage. Les céramiques ont la structure cristalline des monocristaux, avec une conductivité thermique élevée qui permet de dissiper la chaleur vers l'extérieur, afin de limiter les distorsions de faisceau et permettant une durée d'utilisation prolongée du laser. La fabrication des céramiques transparentes permet de faciliter l'insertion du dopant sans ségrégation, ce qui est le problème majeur durant le tirage des monocristaux.

L'intérêt d'obtenir des céramiques polycristallines transparentes, est donc évident car ces céramiques présentent de meilleures propriétés. De plus, elles sont quasi-isotropes du point de vue optique et peuvent être élaborées par différents procédés avec un coût inférieur à celui des monocristaux. Elles présentent des indices de réfraction supérieurs à ceux des verres optiques (flints et crowns). Elles permettent de diminuer la taille des composants optiques (ex: épaisseurs des lentilles), afin de diminuer la distance focale des composants, ce qui diminue l'encombrement des systèmes optiques (volume et poids). En plus, les céramiques optiques ont une meilleure résistance à l'usure et à l'érosion, une inertie à l'environnement extérieur et sont plus résistantes dans les applications en milieu sévère .

La fabrication d'une céramique polycristalline transparente constitue donc un défi technologique majeur car elle présente de meilleures propriétés optiques et mécaniques avec un faible coût de production. Pour qu'elle soit transparente, une céramique doit avoir une structure fine et dense. La présence d'une porosité résiduelle diminue sensiblement sa transparence. Pour garantir cette dernière, il est nécessaire d'exclure, à tous les stades de la fabrication de la céramique, les causes conduisant à la formation de cette porosité. Pour atteindre cette transparence, il faut diminuer les sources d'absorption et de diffusion de la lumière qui sont les joints de grains, les inclusions d'une seconde phase, les impuretés et les pores. Pour cela, nous avons utilisé le frittage flash.

Depuis la fin des années 90, on assiste à un développement considérable des recherches sur le frittage non conventionnel, notamment le frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering), qui a trouvé assez vite sa place dans le domaine des céramiques transparentes.

Le frittage flash (SPS) est une technique réalisée à des températures basses et des temps très courts avec des rampes de la température pouvant atteindre 650 °C/min. Elle se base sur l'application simultanée d'un courant pulsé et d'une pression uniaxiale. Lors des décharges électriques, entre les grains de la nano-poudre céramique, un auto-chauffage de l'échantillon a lieu. Par conséquent, on obtient des frittés avec des propriétés optiques optimales. Il est donc évident que l'obtention de la transparence nécessite des cycles de frittage appropriés et optimisés. Enfin, il est important de souligner que les poudres de départ doivent être aussi pures que possible et qu'elles ne doivent pas présenter d'agrégats durs.

Ce travail de thèse est consacré à la fabrication des céramiques transparentes à base d'alumine  $Al_2O_3$  et  $MgAl_2O_4$  de type spinelle par frittage flash SPS à partir de nano-poudres, sous différentes températures. Elles sont très intéressantes comme composants photoniques pour différentes longueurs d'ondes et différentes applications. Ce travail a été effectué pour déterminer les meilleures conditions de fabrication des céramiques transparentes, afin d'obtenir des meilleures propriétés optiques et mécaniques.

Nos travaux ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire des matériaux ingénierie et science (MATEIS) de l'Institut national des sciences appliquées de Lyon INSA (France), l'Unité de recherche matériaux émergents (URME) – Université Ferhat ABBAS Sétif 1 et l'Unité de recherche optique et photonique (URPO Sétif), CDTA.

Dans ce travail nous avons choisi l'alumine alpha  $Al_2O_3$  et le spinelle  $MgAl_2O_4$  de BAIKOWSKI comme nano-poudres purs pour la fabrication de nos pastilles, afin que le premier cristallise dans le système rhomboédrique (qui implique une biréfringence) et possède une dureté très élevée et le deuxième cristallise dans le système cubique, il présente

des propriétés attractives notamment, le point de fusion élevé, une faible dilatation thermique, une haute résistance à l'attaque chimique, une bonne résistance mécanique, une faible constante diélectrique et une bonne transparence dans les gammes de longueurs d'onde visibles et IR. Notre objectif principal est de fabriquer des céramiques transparentes à usage optique.

La présente thèse est agencée de la façon suivante :

-La première partie, consacrée aux rappels bibliographiques, est composée de deux chapitres :

- Dans le premier nous exposons des généralités sur les céramiques ainsi que leurs classifications, dans cette partie nous focalisons sur les céramiques transparentes, le domaine d'applications et les conditions requises afin d'optimiser des meilleures propriétés possibles. Ensuite une étude particulière sera effectuée sur l'alumine et le spinelle.
- Le deuxième chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les différentes techniques de frittages conventionnels et modernes, soulignons en particulier la technique de frittage SPS qui nous avons utilisée dans ce travail.

-La seconde partie, de ce travail repose sur l'aspect expérimental. Elle englobe trois chapitres :

- Dans le troisième chapitre, nous décrivons les matériaux et les moyens utilisés, ainsi que le protocole de fabrication de nos pastilles. Ensuite nous présentons les méthodes de caractérisation de ces derniers.
- Le quatrième chapitre est consacré aux résultats et discussions des céramiques transparentes de type  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Le cinquième chapitre est destiné à l'interprétation des résultats obtenus lors de la caractérisation des céramiques transparentes de type spinelle.

Enfin, cette thèse se termine par une conclusion générale et des perspectives qui prennent en compte les résultats auxquels nous avons abouti.

## **CHAPITRE 1**



## I.1 - Généralités sur les céramiques

### I.1.1-Définition

Le terme céramique vient du grec **keramikos** qui signifie terre cuite ou terre à potier. Kingery (1960) a défini la céramique comme « un produit solide composé essentiellement de matériaux non métalliques et non organiques obtenus par cuisson, frittage ou calcination tels les poteries, porcelaines, réfractaires, abrasifs, émaux, verres, matériaux magnétiques non métalliques, matériaux ferroélectriques. » [BOUL 1993].

En 1979 British Ceramic Society propose une définition des céramiques comme étant « Des matériaux ni métalliques ni organiques et qui font appel à des traitements thermiques pour les élaborer. Les céramiques se trouvent sous plusieurs formes composées ou simples: des oxydes, nitrures, carbures et borures» [CHAR 1989].

L. Ecrivain [ECRI 1986] a défini les céramiques comme « l'art de fabriquer les poteries, fondé sur la propriété des argiles de donner avec l'eau une pâte plastique, facile à façonner, devenant dure, solide et inaltérable après cuisson ».

R. Brook [BROO 1991] a défini les céramiques comme « des matériaux à base de composés inorganiques non métalliques, essentiellement des oxydes, mais aussi des nitrures, des carbures, des siliciures. Ils doivent contenir au moins 30 % en volume de phases cristallisées. Ils présentent un comportement fragile, avec une courbe effort-déformation qui obéit à la loi de Hooke de l'élasticité linéaire ». Après en 2005 J.M. Haussonne et al. [HAUS 2005] ont précisé le terme céramique par trois notions :

- **Technologie céramique** : Procédé de fabrication consistant à façonner à la forme désirée un objet composé de poudres minérales, puis, par cuisson à haute température, à consolider cet objet dont la forme reste conservée.

- **Matériau céramique** : Matériau solide artificiel constitué de minéraux anhydres cristallisés, éventuellement associés à une phase vitreuse, formés par synthèse à haute température.

- **Produit céramique** : Pièce constituée d'un matériau céramique, obtenue généralement par procédé spécifique (technologie céramique).

En 2009 G. Fantozzi et al. [FANT 2009] ont proposé d'une manière générale la définition suivante: « Une céramique est le domaine scientifique, technique et industriel qui s'occupe de la fabrication et des propriétés des solides inorganiques non métalliques».

### I.1.2- Familles de céramiques

D'après la définition du terme « céramique », on constate que ce dernier ne se limitait plus au cas particulier des produits à base de silicates, mais on peut distinguer deux grandes familles de céramiques:

- **Les céramiques traditionnelles :**

Les céramiques traditionnelles sont qualifiées de terre cuite, elles sont réalisées à partir d'un mélange de différents minéraux tels que les argiles, feldspath et quartz. Généralement, la mise en œuvre n'est due qu'à l'effet de l'eau (barbotine) comme dans le cas de la poterie, la faïence, les briques, les tuiles et les porcelaines [DEVI 2002][LAMR 2011].



Figure I. 1: exemples des céramiques traditionnelles.

- **Céramiques techniques :**

Progressivement et depuis les 30 dernières années, les céramiques techniques ont connu un grand essor technologique, elles sont développées grâce à l'emploi d'autres matières naturelles ou synthétiques.

La recherche dans les dernières années a été orientée vers les céramiques techniques, car les céramistes ont été sollicités pour développer de nouveaux matériaux performants, fiables et utilisables dans les nouvelles technologies. Elles offrent des propriétés uniques et spécifiques, tel que: les propriétés physiques, optiques, mécaniques, thermiques, ... etc [LAMR 2011][DECU 2010].

Les principales fonctions des céramiques techniques sont rappelées sur la figure (I.2).

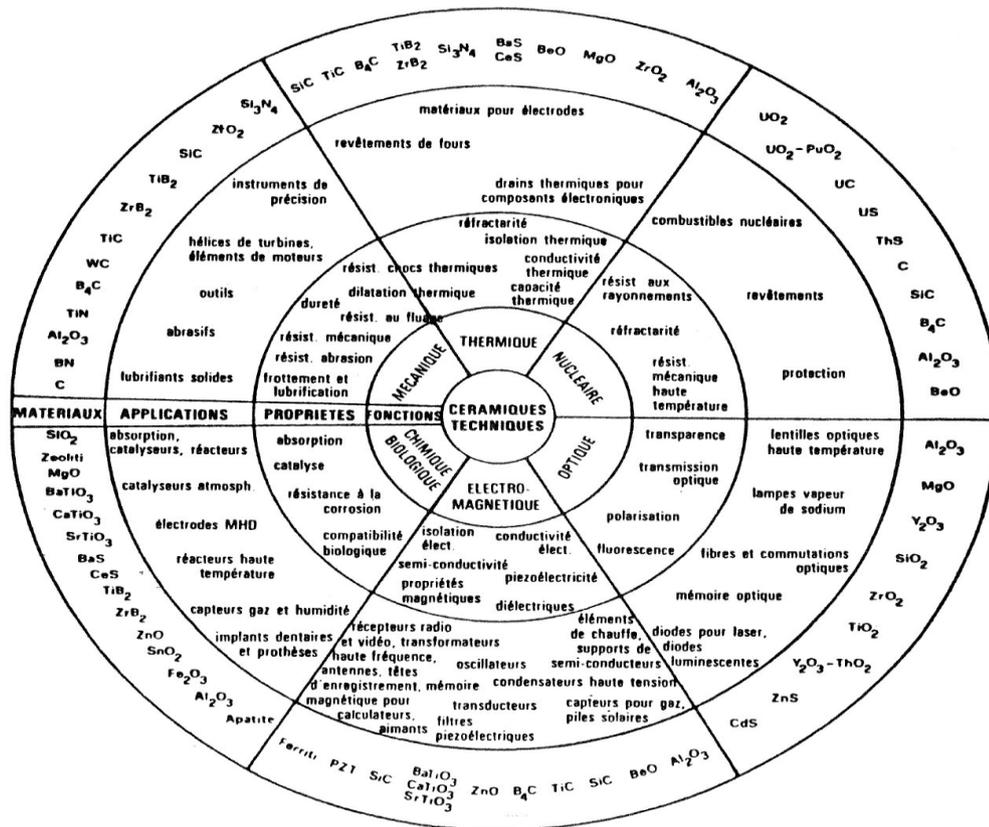


Figure I.2 : Applications des céramiques techniques [PALM 1986].

### I.1.3- Propriétés

#### I.1.3.1- Propriétés physiques

Les céramiques présentent une bonne isolation thermique, leur conductivité thermique est très faible, elle est de l'ordre de  $0.01 \text{ W.m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ . Elles sont isolantes électriques et empêchent toute diffusion ionique et donc toute charge électrique [HELF 2012]. Appelées également diélectriques, elles sont des matériaux dont la résistivité est très élevée, cette dernière peut diminuer sous l'effet de la température, du dopage, ... [DORL 1992].

Les familles des céramiques techniques ont fait l'objet de très nombreuses études thèses et publications en raison de leurs intéressantes propriétés optiques dans le domaine holographique, l'optique non linéaire, électro optique, lasers, détection IR ... etc [NIEP 1994][BOUN 2015].

#### I.1.3.2- Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques sont dominées par la nature des liaisons inter atomiques et leur structure cristalline. Les céramiques présentent une bonne inertie chimique, en particulier

les céramiques oxydes et résistent beaucoup mieux aux effets corrosifs que certains métaux. Elles sont utilisées pour la catalyse, lorsqu'on emploie des poudres à très fortes surfaces spécifiques, tel que les hydrates d'alumine. Elles présentent aussi une bonne bio inertie (absence de réaction du milieu physiologique) [ALIP 1979][CONR 2011].

### I.1.3.3- Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont fortement dépendantes de leur mode d'élaboration et des microstructures finales obtenues. Des structures qui contiennent des pores, des inclusions et d'autres défauts sont moins rigides que des structures bien contrôlées durant l'élaboration. [LEMA 2009]. A cause de la faible mobilité des dislocations, les céramiques présentent un comportement purement fragile, une contrainte à la rupture très faible. En revanche, elles sont meilleures en compression avec une dureté très élevée par conséquent une bonne résistance à l'usure. Dans le tableau suivant, nous présentons quelques propriétés mécaniques des matériaux céramiques.

PROPRIETES	Alumine 97.6 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumine 99.5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nitrure d'aluminium	Zircone ZrO <sub>2</sub>	Carbure Silicium	Spinelles MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3,6	3,85	3,33	5,65	3,2	3,58
Porosité (% Absorption d'eau)	0	0	0	0	0	/
Résistance à la flexion (MPa)	295	310	300	545	400	250
Résistance à la compression (MPa)	1750	2100	2000	1700	2200	/
Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )	/	/	3,35	6	4	2,2
conductivité thermique (w.mk)	26,8	29,3	180	2,5	125	5,6
coefficient de dilatation thermique linéaire 25–1000 °C (10 <sup>-6</sup> /C)	9	9,4	5,6	10	5,2	14,6 (100 °C)
Température d'utilisation maximale (°C)	1650	1725	1200	1000	1800	/

Tableau I.1 : Propriétés mécaniques de quelques types des céramiques [LEMA 2009].

### I.1.4- Technologie de fabrication

Chacune des familles de matériaux céramiques a une procédure d'élaboration spécifique, ces dernières sont distinguées par leurs modes d'élaboration [FANT 2009]. L'élaboration des matériaux céramiques se fait par frittage ou par fusion à hautes températures, soit par prise à température ambiante pour les liants minéraux.

- Quand l'un des composants durant la cuisson reste à l'état solide, c'est le procédé du frittage. Ce dernier se déroule avec ou sans formation de phases vitreuses, à savoir la fusion ou non d'un ou plusieurs composants [FANT 2013]. Ce phénomène est contrôlé par la cinétique de transfert de matière, bien sûr dépendant des conditions du traitement thermique réalisé [BOUS 2015]. C'est le cas de l'élaboration des céramiques traditionnelles ou techniques.
- Par contre, lorsque tout les composants sont fondus, le procédé est appelé fusion, c'est ce qui se produit durant l'élaboration des verres et des vitrocéramiques.
- Grâce à des réactions d'hydratation, les composés présents acquièrent leur cohésion, ce qui conduit à des liaisons de forte intensité entre les particules, c'est le cas de la prise du liant. Le durcissement ne se produit qu'avec l'effet de l'eau [BOCH 2001], c'est le cas des ciments, des plâtres et des bétons. Les trois modes d'élaboration sont récapitulés dans le tableau suivant [FANT 2013]:

Familles de céramiques	1 <sup>re</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape	3 <sup>ème</sup> étape
Céramiques traditionnelles ou techniques	Poudre	Mise en forme	Traitement Thermique
Verres	Poudre	Traitement thermique	Mise en forme
Liants minéraux	Traitement thermique	Poudre	Mise en forme

Tableau I. 2: Etapes de mise en forme des matériaux minéraux.

## **I.2- Céramiques transparentes**

### **I.2.1- Définition de la transparence**

On dit qu'un matériau est transparent s'il laisse passer la lumière sans atténuation et permet de distinguer nettement les objets à travers son épaisseur. En physique, la notion de transparence est un peu plus large. Elle décrit le caractère d'un corps à se laisser traverser par un rayonnement électromagnétique et dépend de la longueur d'onde de ce rayonnement. Pour une transparence élevée, la grande partie de la lumière incidente devrait être transmise plutôt que réfléchi ou absorbée.

#### **I.2.1.1- Matériau transparent :**

On dit qu'un corps est transparent lorsqu'un faisceau parallèle arrive à le traverser, ce dernier restant toujours constitué des rayons quasi-parallèles. D'une manière simple un matériau est transparent lorsqu'il nous sera possible d'y lire un texte à travers.

#### **I.2.1.2- Matériau translucide :**

Un matériau sera qualifié de translucide lorsque la diffusion de la lumière au sein du matériau sera dans ce cas plus importante et la transmission optique plus faible. C'est-à-dire ce matériau ne laisse passer qu'une partie de la lumière. [BRAV 2008]

#### **I.2.1.3- Matériau opaque :**

Un matériau sera qualifié d'opaque lorsque aucune lumière ne peut traverser, en revanche, une partie de la lumière est diffusée et l'autre partie est absorbée.

## **I.2.2- Types de céramiques transparentes**

### **I. 2.2.1- Amorphes (Verres)**

#### **I. 2.2.1-1 – Définition**

Selon un aspect structural, le verre est un solide non cristallin (amorphe), présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé l'état vitreux. [ZARZ 1982]. La température de transition  $T_g$  est définie comme étant la température à laquelle les verres deviennent progressivement plus visqueux et passent de l'état liquide à l'état de solide. A cette température intervient des changements assez "brutaux" de diverses propriétés du verre tels que: la densité, le coefficient de dilatation, l'indice de réfraction, la chaleur spécifique, le module élastique, et la viscosité [VOLL 1996][VOLL 1995][CHLI 2010].

### I. 2.2.1.2 – Elaboration du verre

D'une manière classique, le verre est élaboré par le refroidissement brutal d'un liquide appelé trempe. La vitesse de trempe doit être suffisamment élevée pour ne pas laisser le temps à la cristallisation de se produire [COUS 2008]. Durant la solidification, deux phénomènes peuvent avoir lieu: Si on observe une discontinuité du volume spécifique  $V$  ou de l'enthalpie  $H$ : le liquide cristallise (Figure I.3). En absence de cristallisation, le liquide passe par un état surfondu en dessous de la température de fusion, durant le refroidissement la structure se fige progressivement par accroissement de la viscosité. Lorsque les atomes ne peuvent plus se réarranger, le système se fige dans un état désordonné métastable vis à vis de son énergie libre. Bien que le volume spécifique et l'enthalpie du verre reste supérieurs aux valeurs observées dans le solide cristallin, on obtient l'état vitreux [CHLI 2010] [COUS 2008].

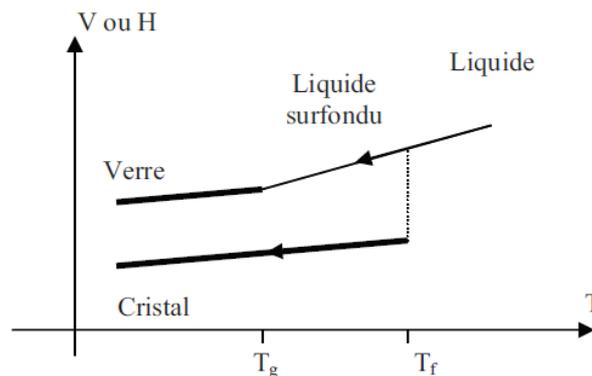


Figure I.3 : Variation du volume spécifique  $V$  ou l'enthalpie  $H$  avec la température  $T$  durant le refroidissement d'un liquide [ZARZ 1982].

### I. 2.2.1.3 – Composition

Les verres sont des composés minéraux, ils sont souvent constitués de plusieurs composés qui ont chacun un rôle bien déterminé, tel que, la formation, l'affinage ou la diminution de la température de transition  $T_g$  [CALV 2006]. Les oxydes formateurs, tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , permettent d'obtenir des verres avec un seul composant de ces derniers. Dans le but de diminuer les coûts de production, il est indispensable d'utiliser des oxydes modificateurs en forte proportion tels que les alcalins  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$ . Leur caractère fluidifiant permet une meilleure homogénéité de la structure vitreuse [KARA 2014].

Ils permettent de former des liaisons non pontantes Si-O et par conséquent de diminuer la température de fusion du verre à élaborer. Une liste des oxydes susceptibles d'être contenus dans les verres, est présentée dans le tableau suivant :

Oxydes formateurs	SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TeO <sub>2</sub> , SeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ge <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ...
Oxydes formateurs	CaO, Na <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, BaO, PbO, BrO...
Colorants	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoO <sub>2</sub> , MgO <sub>2</sub> , CuO <sub>2</sub> ...
Décolorants	Antimoine ou manganèse ...

Tableau I.3: Les oxydes et leurs rôles dans les verres [CALV 2006] [KARA 2014].

#### I.2.2.1. 4 – Structures des verres :

Différents modèles structuraux ont été proposés:

\* **Modèle de Zachariasen** : C'est un modèle basé sur l'idée d'un réseau aléatoire continu, composé d'unités élémentaires des tétraèdres SiO<sub>4</sub> reliés entre eux par l'intermédiaire de la liaison Si-O-Si (figure I.4 (a)). En revanche, les cations modificateurs sont aussi distribués d'une manière complètement aléatoire, dans le cas des verres dépolymérisés (figure I.4 (b)).

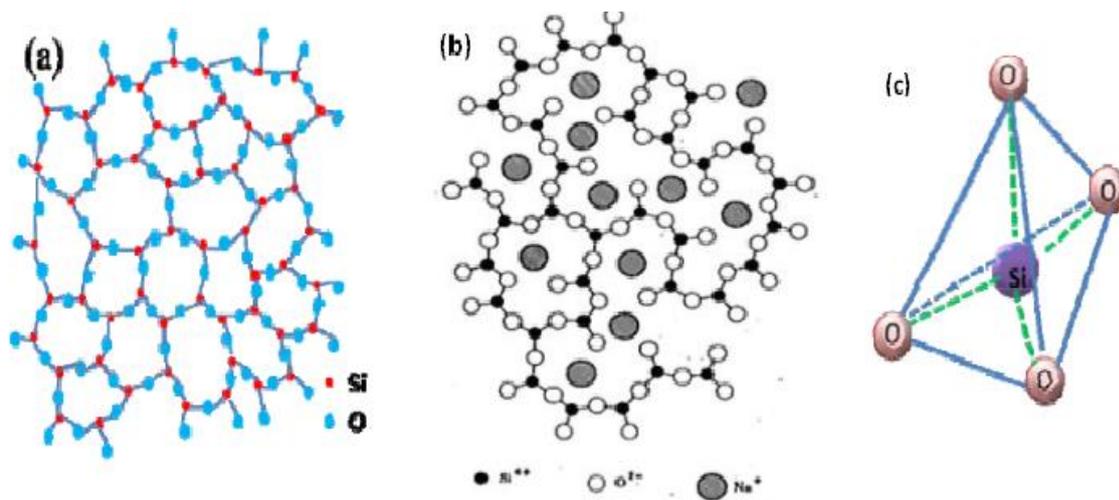


Figure I. 4: (a) Réseau aléatoire tridimensionnel du verre de silice, (b) réseau aléatoire modifiés par les ions alcalins cas d'un verre dépolymérisé, (c) Unité de base de SiO<sub>2</sub> (tétraèdre SiO<sub>4</sub>) [ZACH 1932].

### \* Modèle de Greaves

Greaves présente un modèle dans lequel les cations alcalins et alcalino-terreux sont regroupés en clusters pour former des chaînes (les canaux de Greaves), c'est-à-dire qu'ils ne sont pas répartis d'une manière aléatoire. Des canaux dans le réseau dépolymérisé sont formés par des ions modificateurs (Figure I.5). Les zones hachurées des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  avec Si-O-Si (oxygène pontant), sont reliées entre elles par les cations modificateurs [GREA 2007].

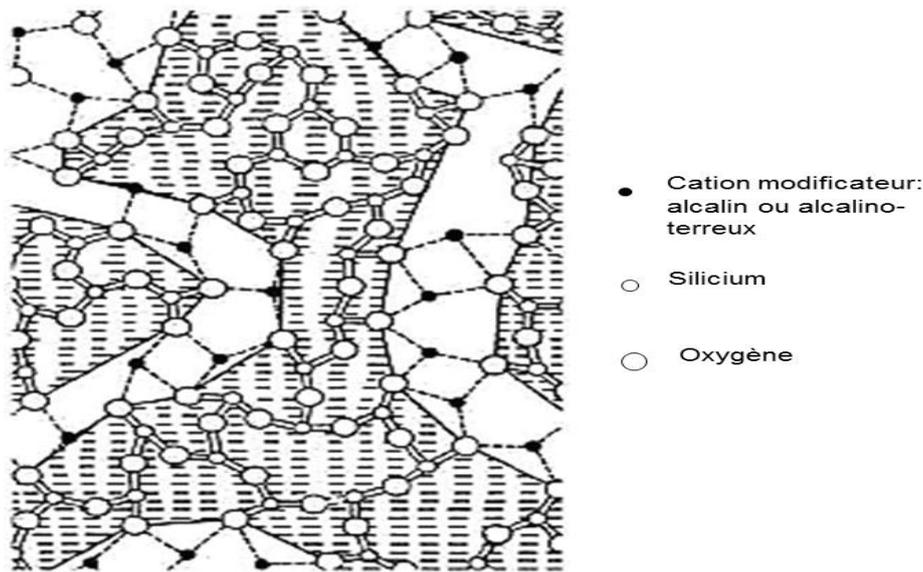


Figure I.5: Ions dépolymérisant le réseau se regroupent en formant les canaux de Greaves.

## I.2.2.2- Monocristaux

### I.2.2.2.1- Définition :

Le monocristal est un matériau qui possède une structure parfaitement ordonnée, ce dernier est constitué par une maille primitive qui se répète à l'infini.

### I.2.2.2.2- Procédé d'élaboration :

La croissance cristalline est un procédé chimique hétérogène ou homogène impliquant solide, liquide ou gaz, que ce soit individuellement ou ensemble, pour former une substance solide homogène ayant un arrangement atomique tridimensionnel [DHAN 2010]. La cristallisation des monocristaux se fait selon plusieurs méthodes, à partir de la phase liquide vers la phase solide. On peut classer ces méthodes en deux types : la croissance lente et la croissance rapide, comme indiqué dans le tableau suivant.

Méthodes à croissance rapide	Méthodes à croissance lente
Verneuil	Croissance en solution aqueuse
Czochralski	Croissance en solvant (flux)
Kyropoulos	Croissance hydrothermale
Bridgman	Epitaxie (couches minces monocristalline)
Stockbarger	
Fusion de zone	
Croissance de cristaux préformés	
$\mu$ -Pulling Down pour les fibres monocristallines	
Fusion de crane (Skullmelting)	
Zone flottante optique (Optical floating zone)	
Piedestal chauffé par laser	

Tableau I. 4: Méthodes de croissance cristalline.

La méthode de tirage Czochralski été développée par Jan Czochralski [**CZOC 1918**], elle est la méthode la plus utilisée aujourd’hui pour la production des monocristaux massifs. On estime à près de 10.000 tonnes de cristaux sont produites par an par cette méthode [**METO 2004**]. L'utilisation de la technique Czochralski pour la cristallogénèse conduit à l'obtention de monocristaux de grandes dimensions et de bonne qualité optique.

La méthode CZ consiste à cristalliser le matériau à partir d’un bain fondu contenu dans un creuset (figure I.6). Ce dernier monte et solidifie sur le germe par capillarité, le cristal formé est extrait par le tirage du germe vers le haut avec une faible vitesse, il est important d'ajuster la puissance de l'élément chauffant avec précaution pour contrôler le diamètre du monocristal, et faire tourner le porte-germe pour équilibrer la température [**DUFF 2010**].

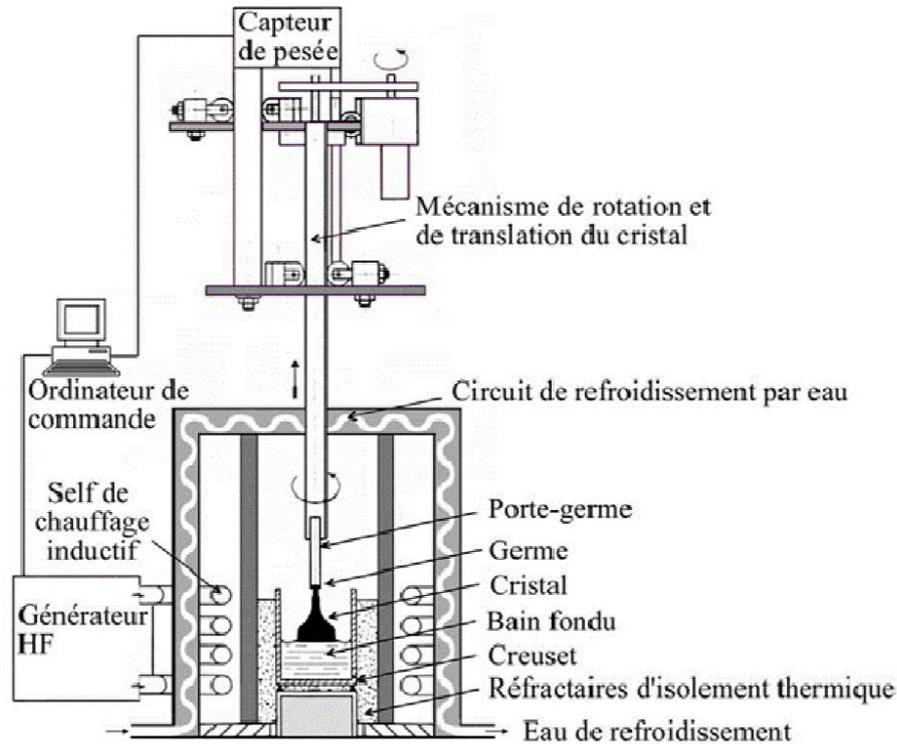


Figure I. 6: Principe de tirage par la méthode Czochralski [LAID 2010].

Actuellement, la matrice la plus utilisée dans le domaine optique est le saphir, à cause de la symétrie de la maille cristalline qui facilite le dopage faible coefficient de ségrégation. Le saphir est un matériau souvent employé dans le domaine du laser, il est dopé avec le chrome ou le titane. Le cristal d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopé titane  $\text{Ti}^{+3}$  est le plus favorisé puisqu'il fonctionne dans les deux régimes continu et pulsé. Par conséquent, il conduit à un grand nombre d'applications dans les domaines scientifiques (spectroscopique), la biologie (laser femtoseconde) et l'environnement (laser accordable).

### I.2.2.3- Polycristaux

#### I.2.2.3.1- Définition :

Un polycristal est un ensemble de grains monocristallins, c'est-à-dire qu'il est composé de nombreux grains ou cristallites où la structure atomique a un ordre à longue distance.

#### I.2.2.3.2- Procédé d'élaboration :

Les polycristaux sont élaborés selon trois procédés: soit par CVD, soit par PVD, soit par frittage. Les deux premiers sont utilisés pour le dépôt de couches minces. Le procédé

CVD (Déposition Chimique en phase Vapeur) consiste à déposer le ou les constituants en phase gazeuse réagissent sur le substrat [HENR 2000]. Le deuxième procédé PVD (Déposition Physique en phase Vapeur) consiste à évaporer sous vide le matériau en phase solide contenu dans un creuset en le chauffant à haute température. Ce dernier est déposé par condensation sur le substrat [PETI 2004]. Le troisième procédé est détaillé dans le chapitre II.

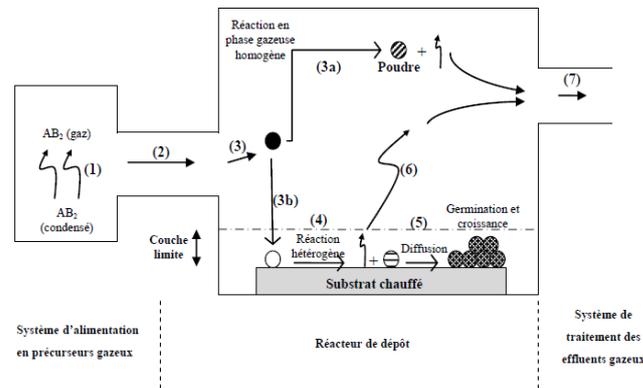


Figure I.7 : Schéma de principe de la CVD [CHOY 2000].

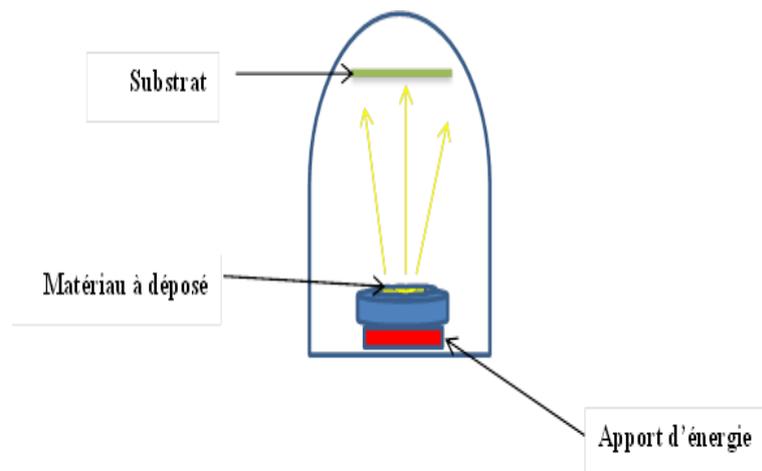


Figure I.8 : schéma de principe de la PVD [PETI 2004].

En résumé, le tableau (I.5) compare les différents matériaux : verres, monocristaux et céramiques polycristallines, en terme de qualité optique, de propriétés mécaniques, d'incorporation du dopant et de propriétés physiques.

		<i>Monocristaux</i>	<i>Verres</i>	<i>Céramiques</i>
<b>Technique de Synthèse</b>	Mise en œuvre	Difficile	Aisée	Aisée
	production en masse	Difficile	Déjà réalisée	Possible
	Durée	Semaines	Heures	Heures
	Coût	Elevé	Faible	Faible
<b>Caractéristiques Géométriques</b>	Dimensions	Limitées par le Creuset	Limitées par le four	Limitées par le four
	Mise en forme	Difficile	Facile	Facile et variée
<b>Incorporation du Dopant</b>	Taux de Dopage	Faible	Limité	Elevé
	Homogénéité	Mauvaise	Mauvaise	Bonne
<b>Propriétés Physiques</b>	Conductivité Thermique	++	-	++
	Dilatation Thermique	-	+	-
	Ténacité	+	-	+
	Paramètre de choc Thermique	+	-	++

Tableau I.5 : Tableau récapitulatif comparant les propriétés thermiques, les propriétés mécaniques, les caractéristiques géométriques et les techniques de synthèses de différents types de matériaux (verres, monocristaux et céramiques).

### **I.2.3- Céramiques optiques :**

Les céramiques transparentes sont souvent des céramiques à structure nanométrique, fabriquées à partir de nano poudres de très haute pureté et frittées par des techniques non conventionnelles de frittage (SPS, HIP..). Leur transparence est fortement influencée par la taille des grains, la présence de la porosité, de la fissuration et par les joints de grains (nature de la phase intergranulaire, son épaisseur...). On dit une céramique optique lorsqu'elle est apte à remplir une fonction dans ce domaine (transmission, réflexion et /ou réfraction des rayons lumineux).

#### **I.2.3.1- Propriétés optiques :**

D'après toutes les définitions précédentes, on constate que les propriétés optiques les plus importantes d'un matériau optique sont la réflectance, la transmittance, l'absorption et la diffusion. Lorsque le flux de rayonnement est incident sur une surface d'un objet, plusieurs phénomènes se produisent: la transmission, l'absorption, la réflexion et la diffusion. Ces trois derniers phénomènes induisent une diminution de l'intensité lumineuse après la traversée de

l'objet [BASS 1995]. La somme des intensités transmise ( $I_T$ ), réfléchi ( $I_R$ ), diffusée ( $I_D$ ) et absorbée ( $I_A$ ) est égale à l'intensité du flux de rayonnement incident sur l'objet ( $I_0$ ):

$$I_0 = I_T + I_R + I_D + I_A \quad (\text{I.1})$$

### I.2.3.1.1- Réflexion

Le mot réflexion vient du latin et signifie l'action de retourner en arrière. D'après Fresnel, la transmission maximale théorique dans un échantillon à faces parallèles, éclairé dans une incidence normale, peut être déterminée en fonction de l'indice de réfraction du matériau par la relation suivante :

$$T_{\max} = \frac{2n_1 n_2}{n_1^2 + n_2^2} \quad (\text{I.2})$$

Où  $n$  est l'indice de réfraction qui est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide  $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$  et la vitesse de la lumière  $V$  dans le matériau considéré :

$$n = \frac{c}{V} \quad (\text{I.3})$$

Le coefficient de réflexion  $R$  représente la fraction des rayons lumineux incidents qui sont réfléchis à la surface du matériau.  $R$  est déterminé par [GODL 2002]:

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (\text{I.4})$$

Avec  $n_2$  : indice de réfraction du milieu 2 (la céramique) et  $n_1$  : indice de réfraction du milieu 1 (l'air qui est égal à 1).

### I.2.3.1.2- Transmission

La transmission optique est le passage d'un rayon lumineux à travers un milieu sans changement de fréquence de radiations qui le composent. De même, on dit une transmission en ligne RIT lorsqu'on prendra en compte uniquement les rayons transmis dans un très faible angle d'ouverture ( $\sim 0,5^\circ$ ).

### I.2.3.1.3- Absorption

L'absorption est le processus par lequel le flux de rayonnement incident est converti en une autre forme de l'énergie, habituellement la chaleur. Elle est la fraction du flux incident qui est absorbé [BASS 1995]. Les matériaux isolants présentent un minimum d'absorption de lumière à cause de leur faible interaction avec les ondes électromagnétiques [FANT 2013], elle est inversement proportionnelle à la transmittance des matériaux optiques [SARA 2007].

Les mesures du coefficient d'absorption optique ont montré généralement une dépendance exponentielle sur l'énergie des photons, où l'énergie d'un photon est déterminée par la relation suivante :

$$E \text{ (eV)} = h \nu = hc/\lambda \quad (\text{I.5})$$

Avec  $h$  : la constante de Planck ( $= 4,13.10^{-15}$  eV.s) ;  $\nu$  : la fréquence de l'onde incidente;  $c$  : la vitesse de la lumière dans le vide et  $\lambda$  : la longueur d'onde de l'onde incidente.

Le gap optique d'un matériau cristallin est donné par la relation ci-après [BOUR 2009]:

$$(\alpha h \nu) = A[h \nu - E_g]^{1/2} \quad (\text{I.6})$$

Avec  $A$  : constante,  $\alpha$  : le coefficient d'absorption du matériau qui dépend de l'épaisseur de celui-ci.

#### I.2.3.1.4- Diffusion

Le phénomène de Diffusion entraîne une dispersion du flux lumineux incident à la sortie de matériau, ce phénomène devient important lorsque notre matériau est translucide. (Figure I.9).

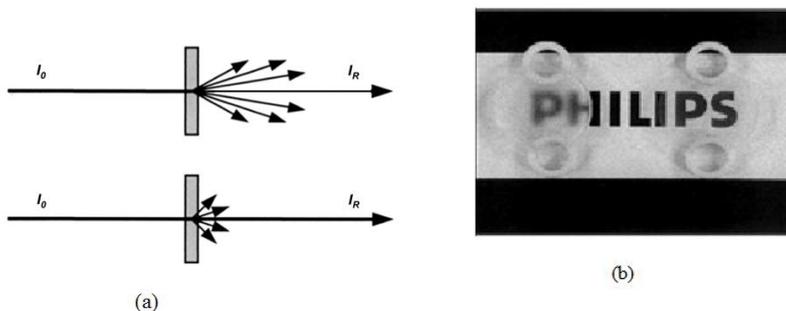


Figure I.9 : Phénomène de diffusion du flux incident : a) illustration du phénomène pour l'échantillon translucide (haut), transparent (en bas) et b) l'échantillon transparent (droite) et translucide (à gauche) [APET 2003].

La perte d'intensité lumineuse lors du trajet du flux lumineux au sein de la céramique optique est due aux différentes causes possibles (figure I.10):

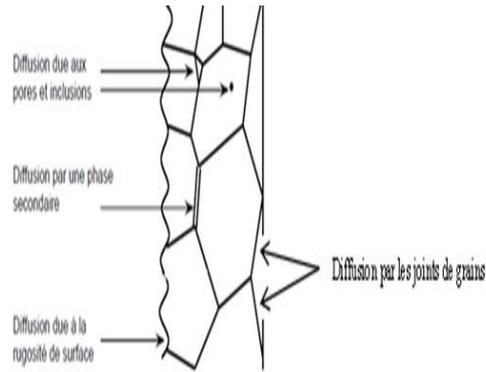


Figure I.10 : Les différentes causes de perte d'intensité lumineuse due à la diffusion. [AUBR 2009].

- **Diffusion due à la rugosité de surface :** Il est évident que la diffusion de la lumière par des surfaces rugueuses peut être évitée par une préparation appropriée ou par un polissage minutieux pour que l'échantillon présente une surface parfaitement plane et une faible rugosité.

- **Diffusion due aux pores, joints des grains et impuretés:**

Le coefficient de diffusion du matériau  $\gamma_{sca}$  est équivalent à la somme des coefficients provenant de toutes les sources de diffusion de la lumière [KIM B 2010] :

$$\gamma_{sca} = \gamma_{pores} + \gamma_{GB} + \gamma_{impuretés} \quad (I.5)$$

Le phénomène de diffusion par les pores est dû au changement brutal d'indice de réfraction à l'intérieur du matériau. L'indice de réfraction du gaz emprisonné dans les pores est en principe très différent de celui du matériau lui-même [LALL 2010]. Le coefficient de diffusion dû aux pores (pores de forme sphérique) est peut être déterminé par la relation suivante [BERN 2009] :

$$\gamma_{pores} = \frac{P}{\frac{4}{3} \pi r_p^3} \cdot C_{sca,p} \quad (I.6)$$

Avec P : porosité totale du matériau,  $r_p$ : rayon moyen des pores,  $C_{sca,p}$  : la section efficace de diffusion d'un seul pore, qui peut être calculée par application de la théorie de Mie. En considérant que la longueur d'onde incidente est proche de la taille des pores, dans ce cas la

RIT est minimale. Par contre, la RIT (Real In-line Transmission) est fortement influencée par la variation de la porosité à l'intérieur du matériau comme cela a été avancé par **G. Bonnefont et al. [BONN 12]**, comme cela est mentionné dans la figure (I.11) ou RIT diminue lorsque la porosité augmente.

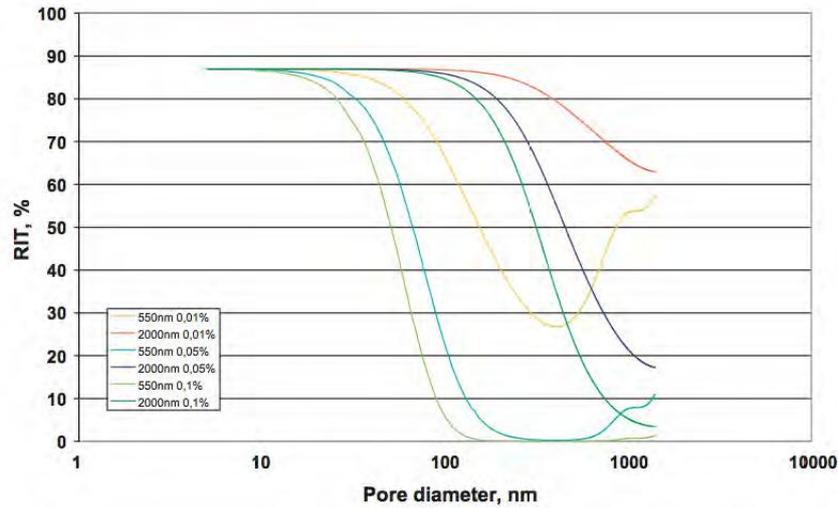


Figure I.11 : Variation de la transmittance RIT du spinelle en fonction du diamètre et du pourcentage des pores [BONN 12].

La RIT est fortement influencée par la taille des grains. En effet, l'augmentation de la taille des grains, entraîne une diminution de la transmission réelle en ligne (figure I.12). D'après l'approximation de Rayleigh - Gans – Debye où  $\Delta n$  est égal à 0.0053, la transmittance RIT peut être calculée comme suit [CHAK 2010] :

$$\text{RIT} = (1 - R)^2 \exp(-\gamma_{GB} d) \quad (\text{I.7})$$

avec

$$\gamma_{GB} = \frac{3\pi^2 \Delta n^2 r}{\lambda_0^2} \quad (\text{I.8})$$

R : coefficient de réflexion total ( $\sim 0.14$ ), d : l'épaisseur de l'échantillon,  $\lambda_0$  : longueur d'onde incidente dans le vide.

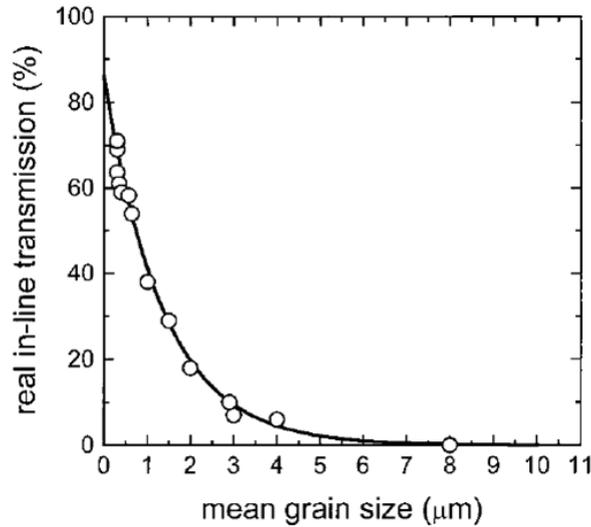


Figure I.12 : RIT en fonction de la taille moyenne des grains d'alumine  $\alpha$  pour  $\lambda = 645$  nm et  $d = 0.8$  mm [CHAK 2010].

Le coefficient de diffusion, dû aux impuretés  $\delta_{impuretés}$  est fortement influencé par la contamination causée par le graphite durant le frittage SPS. On observe une faible coloration grise à la surface de l'échantillon fritté tel que cela a été démontré par Bernard-Granger et al. [BERN 2009].

- **Diffusion due à une phase secondaire**

La diffusion optique de la phase secondaire se fait par la différence d'indice entre la matrice et la phase présente dans cette dernière. Elle peut être due à l'augmentation du coefficient de ségrégation dans le matériau, si on considère que l'ajout du dopant forme une seconde phase. Afin de remédier à cette diffusion optique, il conviendra de faire un bon choix de la matrice hôte, c'est-à-dire il faut travailler avec des matériaux très purs, et le choix du dopant (coefficient de ségrégation doit être faible).

**I.2.3.2- Types de céramiques optiques**

Les céramiques optiques peuvent être classées selon leurs compositions chimiques en deux grandes catégories :

- les oxydes ( $Al_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $MgO$ , YAG)
- les non-oxydes ( $CdTe$ ,  $CaLa_2S_4$ ,  $ZnSe$ ,  $CdS$ ,  $MgF_2$ ,  $BaLa_2S_4$ ).

Les céramiques optiques non oxydes présentent une bonne transmission dans l'infrarouge (8-12  $\mu m$ ). Elles sont fabriquées par la méthode CVD (procédé long et complexe). En revanche, les céramiques optiques oxydes sont des matériaux possédant de

bonnes propriétés thermomécaniques, elles présentent un large domaine de transmission (uv-visible-IR). Elles sont fabriquées par plusieurs méthodes telles que le frittage et la cristallogenèse [CHLIQ 2011].

### **I.2.3.3- Applications des céramiques optiques**

Les céramiques optiques jouent un rôle crucial dans l'évolution et le développement des systèmes et accessoires optiques. Il existe une grande variété d'applications, en particulier les blindages sur des véhicules militaires, hublots en aéronautique, les scintillateurs, [GRES 1997][SAND 2004][ HERG 2007], les fenêtres électromagnétiques et les systèmes de guidage des missiles [FANT 2013].

L'utilisation des céramiques optiques se voit aussi dans plusieurs domaines tels que le domaine médical avec les lasers chirurgicaux [HAKM 2014], le domaine optique avec les lasers titane saphir qui fonctionnent en régime continu ou pulsé [WANG 2009]. Les lasers Nd-YAG qui sont utilisés dans des nombreux domaines (militaire, industriel, médical...), grâce à leur flexibilité du faisceau laser due aux fibres optiques [FANT 2013].

Une autre application des céramiques optiques est celle des lentilles optiques. Afin de miniaturiser les appareils optiques (les appareils photographiques, les caméras, les téléphones portables), il est indispensable d'utiliser les céramiques optiques dont l'indice de réfraction est supérieur à 2, qui favorise la diminution de la distance focale du composant optique et par conséquent, diminue l'encombrement des systèmes optiques (volume et poids).

## **I.3- Alumine**

L'alumine est une céramique largement utilisée dans de multiples applications [FAUR 2004]. Elle cristallise dans le système rhomboédrique (qui implique une biréfringence), possède une dureté très élevée. En revanche, sa transparence sera très dépendante de la taille de grains. La première céramique transparente, à base d'alumine  $Al_2O_3$ , a été obtenue par Coble en 1962 [COBL 1962]. Il a utilisé l'alumine  $Al_2O_3$  et un ajout de MgO à faible pourcentage, pour limiter la croissance des grains. L'alumine a fait l'objet au niveau mondial de nombreuses recherches, les USA ayant énormément investi dans ce domaine (figure I. 13).

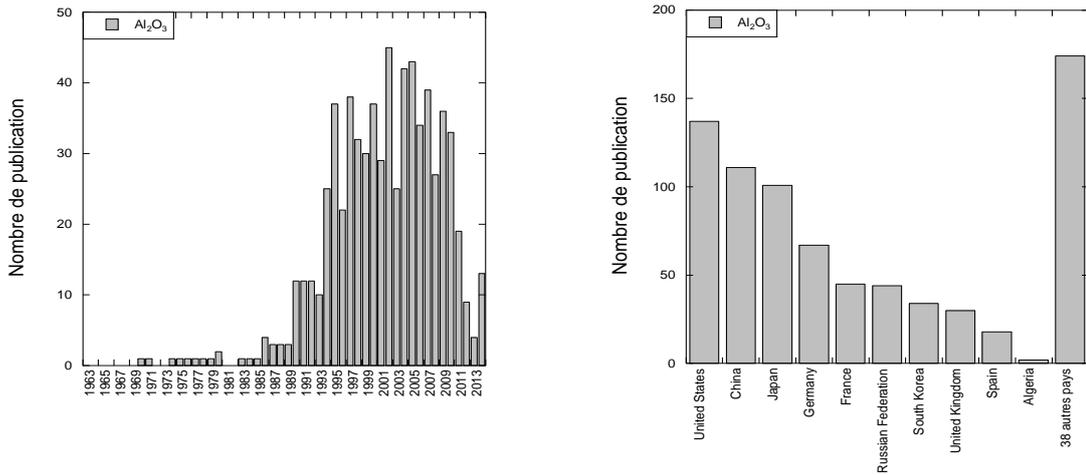
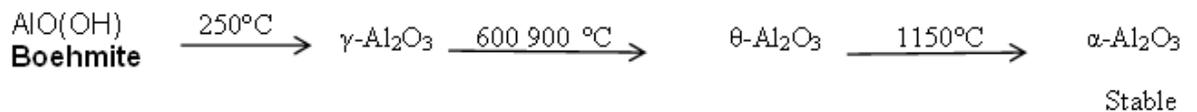


Figure I. 13: Nombre de publications par année (à droite) et par pays (à gauche) sur les cristaux laser d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'après Source Scopus, ELSEVIER.

### I.3.1- Synthèse et structure de l'alumine

L'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , variété stable thermiquement qui est appelé alumine alpha ou corindon est le résultat de la calcination au-dessus de  $1150^\circ\text{C}$  de toutes les autres espèces d'alumine. La calcination de ce dernier est obtenue par la transition suivante [ROUS 2013].



Les densités des alumines de transition (respectivement,  $3.67$ ,  $3.58$  et  $3.65\ \text{g/cm}^3$  pour  $\gamma$ ,  $\theta$  et  $\delta$ ) et de la boehmite ( $3.07\ \text{g/cm}^3$ ) sont inférieures à celle de l'alumine  $\alpha$  ( $3.99\ \text{g/cm}^3$ ).

L'alumine existe à l'état naturel dans la bauxite, qui contient essentiellement 30 % à 60 % d'alumine avec des oxydes de fer, de silicium, de titane et de calcium. L'alumine est formée à partir de la bauxite par procédé Bayer, qui est illustré sur la figure (I.14).

L'alumine alpha est un matériau dont la formule chimique est  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sa maille cristalline est rhomboédrique, elle peut être décrite comme un assemblage hexagonal compact d'atomes d'oxygène, où les atomes d'aluminium occupent deux site sur trois octaédriques, [ROUS 2013] comme illustrée sur la figure (I.15).

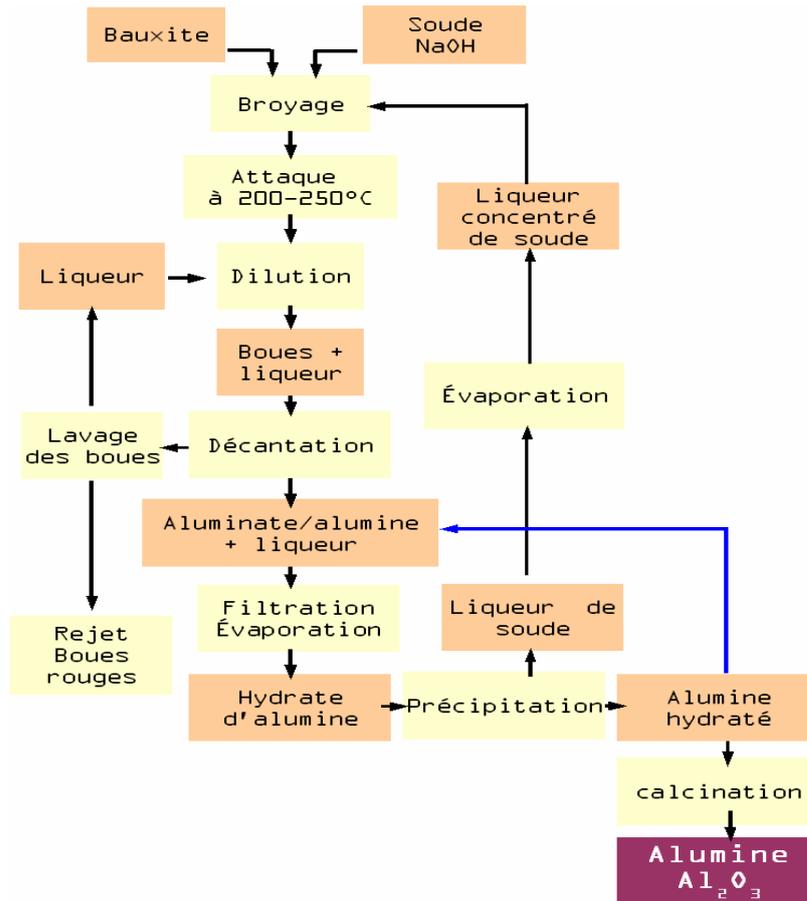


Figure I.14 : Principe du procédé Bayer [CHAB 2010].

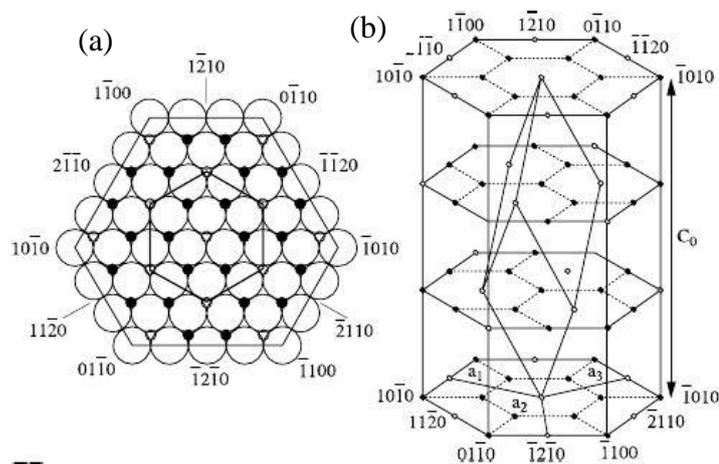


Figure I.15 : Structure cristalline rhomboédrique, a) le plan de base (les cercles noirs des cations Al<sup>+3</sup> et les grands cercles blanc sont des anions O<sup>-2</sup>, b) la maille cationique (les cercles noirs sont des cations Al<sup>+3</sup> et les petits cercles blanc sont des sites vacants [MOLN 2000].

### **I.3.2- Propriétés**

L'alumine est un matériau présentant plusieurs propriétés intéressantes notamment, une température de fusion élevée ainsi qu'un coefficient de dilatation et une conductivité thermique limités ce qui permet des applications à hautes températures. Elle présente des propriétés exceptionnelles notamment, une large fenêtre de transparence optique, une résistance à l'attaque chimique et à l'usure, un très bon isolant électrique et une grande dureté. Ces propriétés permettent l'utilisation de l'alumine dans des applications où les conditions sont sévères telles que: les abrasifs, les billes de broyage, les outils de coupe, les paliers, roulements...etc [HIDA 2003][ LOUE 2003].

### **1.3.3- Applications optiques**

Aujourd'hui la liste des utilisations de l'alumine dans le domaine optique croît exponentiellement pour une variété d'applications, telles que les fenêtres (UV-Visible-IR), les lentilles, les prismes, le cristal de montre, les guides d'ondes, les dispositifs non-linéaires, les oscillateurs, les polariseurs, les capteurs, les détecteurs de rayonnement, les mémoires à bulles de cristal, les scintillateurs [BELG 2014].

Les fibres de saphir présentent des avantages particuliers dans le domaine médical car elles sont assez flexibles et présentent une large application en chirurgie [NUBL 1997]. L'alumine est un matériau souvent utilisé comme matrice hôte pour les applications laser lorsque il est dopé avec le chrome ou le titane. Le Ti: saphire est souvent employé dans la spectroscopie et le laser femtoseconde. Il est utilisé en télémétrie militaire standard et pour l'excitation des lasers à colorants émettant dans le proche infrarouge. De moins en moins utilisé avec l'apparition de meilleurs milieux amplificateurs, il est employé pour des applications nécessitant des pulsations courtes de lumière rouge. Par exemple, on peut réaliser des portraits holographiques jusqu'à un mètre carré. En raison de la forte puissance de ses pulsations et de sa bonne cohérence, car le rouge à 694 nm est souvent préféré au vert à 532 nm qui nécessite plusieurs pulsations pour la réalisation de grands hologrammes [LAID 2010].

### **I.4- Spinnelle**

Parmi les céramiques cubiques transparentes, le spinelle  $MgAl_2O_4$  présente un grand intérêt du fait sa bonne transmission optique [FANT 2013]. L'aluminate de magnésium ( $MgAl_2O_4$ ) est considéré comme l'une des céramiques optiques les plus prometteuses [ESPO 2013]. Il est en développement depuis de nombreuses années; l'objectif principal a été

particulièrement sur l'armure transparente, fenêtres à haute température, fenêtres infrarouges et électromagnétiques (EM) fenêtres avancées, ... etc [FU 2013]. Il a reçu beaucoup d'attention en raison de ses propriétés intéressantes telles que le point de fusion élevé, une faible dilatation thermique, une haute résistance à l'attaque chimique, une bonne résistance mécanique, une faible constante diélectrique et une bonne transparence dans les gammes de longueurs d'onde visibles et IR [CHEN 2010][ BOCA 2008].

#### I.4.1- Structure

L'aluminate de magnésium communément appelé spinelle s'obtient dès 900 °C par réaction entre  $Al_2O_3$  et  $MgO$  [GRAN 1994]. Le spinelle  $MgAl_2O_4$  a une structure cubique faces centrées de groupe spatial  $Fd3m$  (numéro 227). La composition générale est  $AB_2O_4$  [HILL 1979][AMIN 2012], avec huit sites tétraédriques ( $Mg^{2+}$ ) et quatre sites octaédrique ( $Al^{3+}$ ), où les rayons ioniques : du magnésium  $r_{(Mg^{2+})}$  sont égaux à 71 pm, de l'aluminium  $r_{(Al^{3+})}$  sont égaux à 68 pm et celui de l'oxygène  $r_{(O^{2-})}$  est égal à 126 pm, avec une longueur de l'arête  $a = 0.80898$  nm [QUEN 2010].

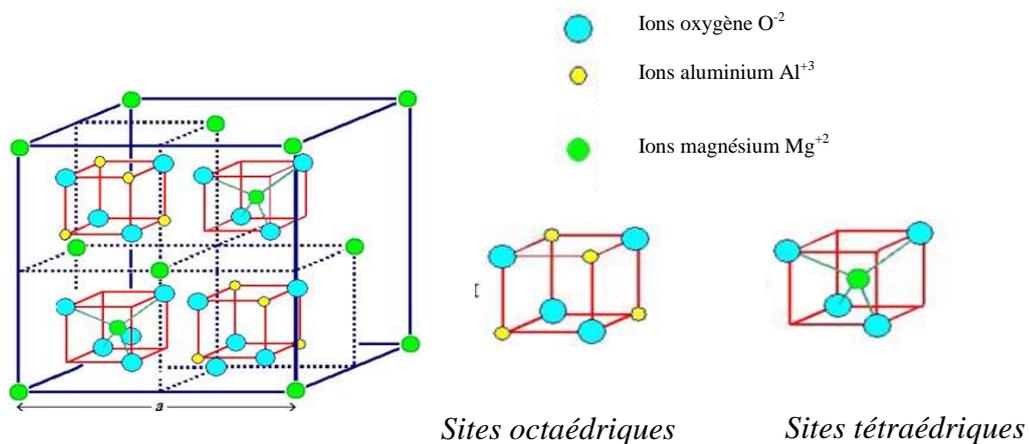


Figure I.16 : structure du spinelle en 3D, où les ions de magnésium occupent les sites tétraédriques et les ions d'alumine occupent les sites octaédriques, tandis que les atomes d'oxygène forment la structure cubique faces centrées [HOSS 2008].

#### I.4.2- Propriétés

Les principales propriétés du spinelle  $MgAl_2O_4$ , trouvées dans la bibliographie, sont regroupées dans le tableau I.6.

Température de fusion (K)	2135
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3.58
Module d'Young (GPa)	~ 295
Dureté Vickers H <sub>V</sub> (GPa)	12-15
Résistance à la flexion (MPa)	200-250
Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )	1.8-2.2
Coefficient de Poisson	0.26
Coefficient de dilatation à 25°C (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	5.6
Conductivité thermique (W/mK)	14.8 (100°C)
Transmission optique théorique (%)	89 (λ = 4μm)
Gap optique direct (eV)	5.2
Indice de réfraction	(isotrope) 1.774 (λ = 800 nm)

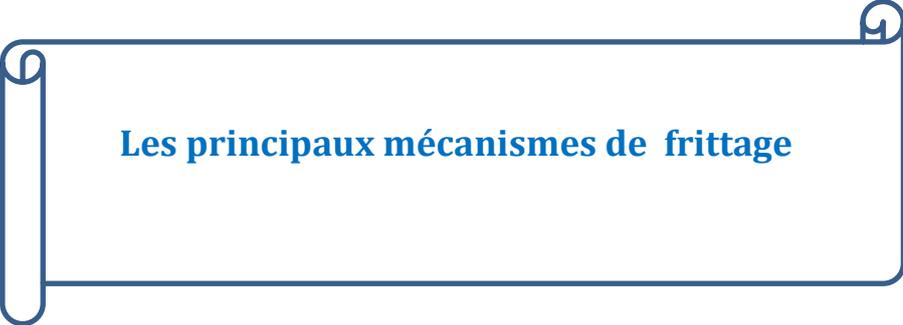
Tableau I.6: Les principales propriétés du spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [BENA 2009] [HOSS 2008].

### 1.4.3- Applications optiques

En raison de ses excellentes propriétés, le spinelle est considéré comme l'une des céramiques optiques les plus développées de nos jours. Il a été très souvent utilisé dans des conditions sévères, par exemple, les dômes pour protéger les sondes infrarouges, les capteurs d'humidité [SHIM 1985].

Le spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été employé en tant qu'excellent matériau céramique transparent pour les applications à hautes températures. Il a été utilisé comme fenêtre de fours à hautes températures, fenêtres infrarouge et anti érosion [GUAN 2000][GANE 2005]. En effet du fait de la haute transmission optique de l'ultraviolet à la région infrarouge du spectre (0.2-5.5μm), le spinelle a été utilisé dans les fenêtres optiques pour les récipients à pression, lentilles optiques, prismes, lunettes de protection, connecteur de fibres optiques, lampe d'arc de haute pression, cristal de montre et les véhicules anti-balles.

## **CHAPITRE 2**



**Les principaux mécanismes de frittage**

## II.1- Définition du frittage

L'obtention de matériaux massifs par frittage de poudres est une étape primordiale en vue de la maîtrise des propriétés finales du matériau [SIMO 1970].

Le frittage peut être décrit comme un procédé de consolidation d'un matériau pulvérulent, [KUKZ 1967]. Ce procédé est une technique de traitement dans laquelle les pièces formées de matériaux en poudre sont traitées thermiquement à des températures inférieures au point de fusion du constituant principal dans le but d'augmenter la résistance des parties par des liaisons des particules entre elles. Un compact de poudre avant frittage est un poreux, empilement de grains libres d'une poudre qui sont maintenus par des liaisons faibles de surface. La porosité initiale du compact généralement varie de 35% à 50% [BRAG 2005]. Les propriétés mécaniques sont influencées directement par la taille des grains, plus ces derniers sont gros, plus les propriétés mécaniques de la pièce finale sont diminuées. L'augmentation de la mobilité des joints de grains activée thermiquement produit une augmentation de la taille des grains. Pour obtenir de meilleures propriétés et une bonne densification, il est important de comprendre et contrôler l'étape de frittage afin de limiter la croissance des grains du matériau. Le processus de frittage se déroule selon trois stades pendant la densification, dans le cas d'un frittage isotherme (Figure II.1).

- **Stade initial :**

Lors de cette première étape, le compact de poudre a une densité relative faible de l'ordre de 0.5 et 0.6. Le stade initial est essentiellement marqué par la formation des joints de grains entre les particules, donnant une certaine consolidation au compact.

- **Stade intermédiaire :**

Cette étape constitue la plus grande partie du processus de densification. Elle correspond à l'élimination progressive de la porosité ouverte (pores tubulaires). Elle s'accompagne d'une densification importante, et entraîne la création de pores emprisonnés dans le solide (porosité fermée). La densité relative atteint à ce stade des valeurs de l'ordre de 0.92.

- **Stade final :**

Ce dernier stade confère au matériau sa microstructure. Il conduit dans le meilleur des cas à l'élimination complète de la porosité fermée. Le matériau atteint donc dans ce cas sa densité théorique (densité relative égale à 1) [TOSS 2013].

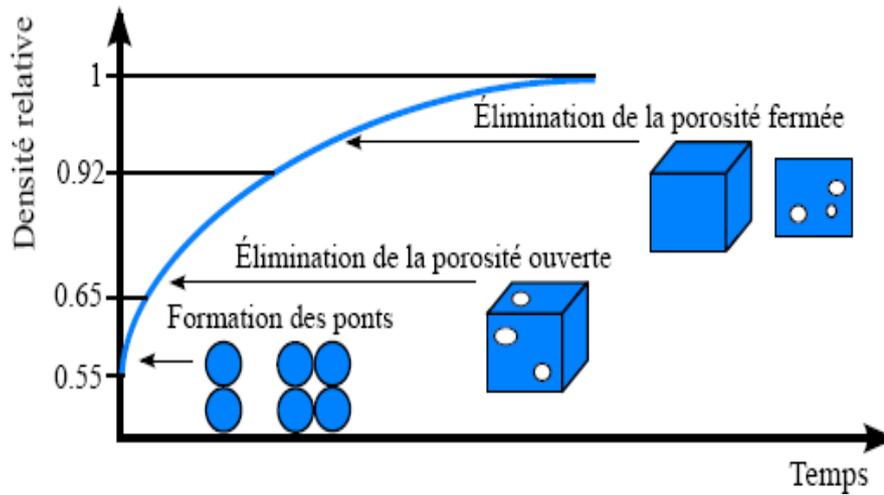


Figure II.1: Évolution de la densité relative durant le frittage [ASSO 2005].

Du point de vue macroscopique, ces différents stades correspondent à différentes portions des courbes de densification obtenues par dilatomètre (courbes de retrait) lors d’essais de frittages à vitesse de montée en température constante ou en palier de température.

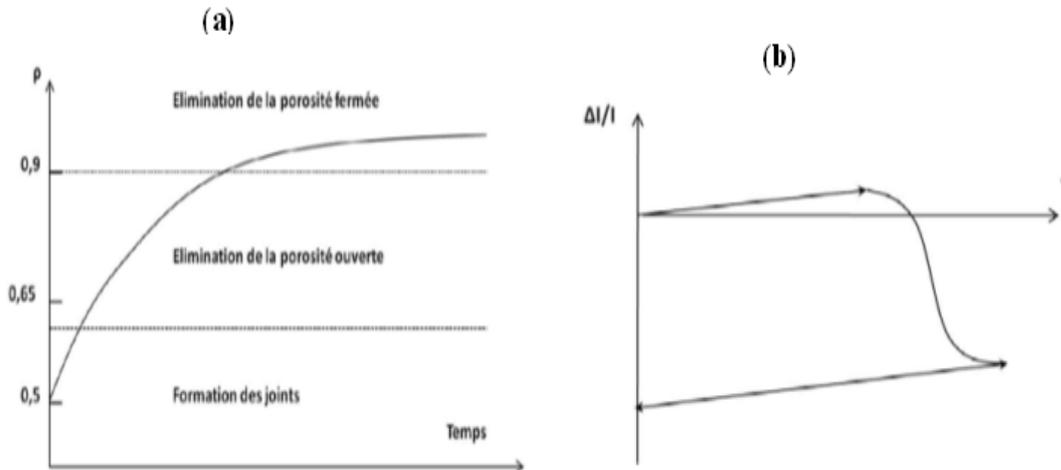


Figure II.2: (a) Courbe de densification d’un comprimé de poudre dans un palier de température, (b) courbe de dilatation d’un comprimé de poudre lors d’une vitesse de montée en température constante [CHLI 2011].

Au niveau microscopique, la figure (II.3) résume les différents stades du frittage par des structures géométriques schématiques.

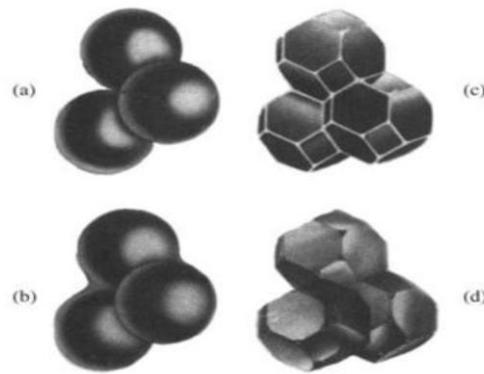


Figure II.3 : Microstructures schématisées des différents stades du frittage: (a) formation de cous aux points de contact des grains de poudre; (b) croissance des ponts entre les particules; (c) grains de forme polyédrique et porosité ouverte; (d) fermeture de la porosité et grossissement des grains [CHLI 2011].

Pour expliquer en détails les différents stades du frittage le tableau (II .1) présente les conséquences de l'augmentation de la température sur la densité, taille des grains, forme des grains et types de porosité.

<b>Caractéristiques</b>	<b>Stade initial</b>	<b>Stade intermédiaire</b>	<b>Stade final</b>
Densité (% théorique)	fraction solide de poudre	< 92%	> 92%
Taille des grains	$\cong$ taille initiale	>taille initiale	>taille intermédiaire
Forme des pores	espace entre particules de poudre	arrondie cylindrique	sphérique
Type de pores	Ouvert	ouvert	Fermé

Tableau (II.1) : Caractéristiques des différents stades du frittage

## II.2- Différents types de frittage

Pendant le frittage, des particules individuelles fusionnent pour créer une pièce monolithique dense. L'opération consiste à chauffer la pièce à une température telle que les grains de poudre se soudent entre eux. Il peut être causé par les mécanismes suivants :

- Des déplacements d'atomes à l'état solide (diffusion de matière à l'état solide): on parle dans ce cas de **frittage en phase solide**,
- Une sorte de brasage lorsque la température de fusion d'un des constituants a été dépassée de telle sorte qu'une phase liquide apparaisse: on parle alors de **frittage avec phase liquide** [TOUS 2001].
- Formation d'une phase vitreuse lors du chauffage, la quantité étant alors suffisante pour combler la porosité. L'obtention d'une phase liquide en plus de la phase solide nécessite la réaction entre plusieurs constituants ou la fusion de l'un d'eux à l'exclusion des autres; c'est donc le **frittage polyphasé (la vitrification)**.

Il est également possible de distinguer le frittage non réactif ( $A \rightarrow A$ ), sans aucune réaction chimique du frittage réactif ( $A + B \rightarrow C$ ). L'organigramme de la (Figure II.4) résume les différents types de frittage.

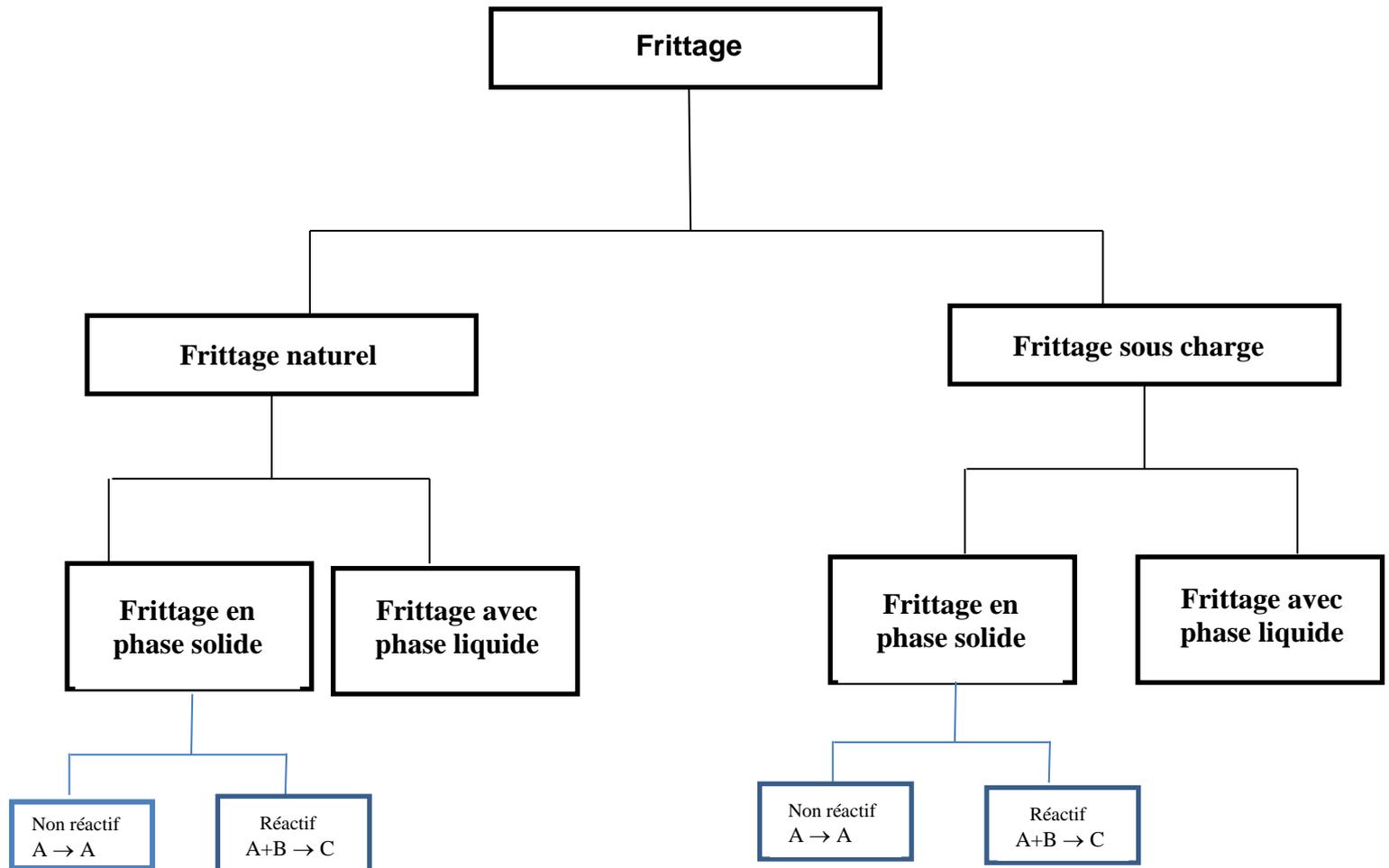


Figure II.4: Les différents types de frittage

Lors du frittage en phase solide des matériaux polycristallins, plusieurs mécanismes peuvent avoir lieu comme cela est reporté dans le tableau (II.2). Toutes les particules engendrent la soudure par un pont. Certains mécanismes engendrent la densification (les mécanismes 3, 4, 5 et 6). Par contre, d'autres mécanismes ne conduisent pas à la densification du matériau (1 et 2), mais ils réduisent la surface spécifique et fournissent la force motrice pour le frittage. Cependant, les propriétés des céramiques obtenues par frittage selon les deux derniers procédés sont conditionnées par la nature de la phase liquide formée au niveau des joints de grains lors du refroidissement [QUIN 2011][ASSOL 2005].

Mécanisme	Nature du déplacement	Source de matière
1	Transport gazeux	Surface de grains
2	Diffusion superficielle	Surface de grains
3	Diffusion en volume	Surface de grains
4	Diffusion en volume	Joint de grains
5	Diffusion aux joints de grains	Joints de grains
6	Déformation plastique	Volume

**Tableau (II.2) :** Types de transport de matière durant le contact des particules. [QUIN 2011][ASSO 2005].

### II.3- Forces motrices du frittage en phase solide

Le transport de matières, au cours de frittage en phase solide, est directement lié aux courbes des surfaces qui génèrent des contraintes à l'intérieur des grains [GEND 2001]. La diminution de surface d'une poudre peut correspondre à une soudure entre les grains (à nombre de grain constant), ou un grossissement des grains à distance [FANT 2009]. C'est-à-dire que le premier cas, le système tend à diminuer les interfaces solide-vapeur, en favorisant les interfaces solide-solide par soudure des grains. Par contre, dans le deuxième cas le système tend à diminuer l'aire globale des interfaces solide-vapeur par la diminution du nombre de grains, ce qui tend à faire croître les grains (Figure II.5).

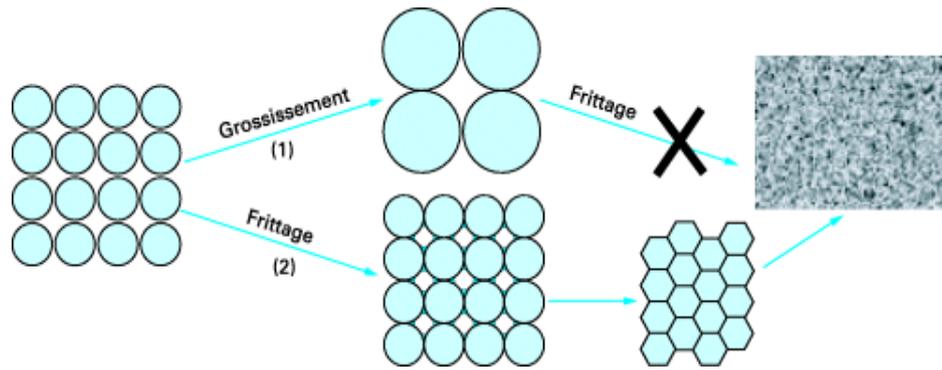


Figure II.5 : Les mécanismes de frittage : Croissance de grains et frittage [ROUS 2013].

## II.4 - Différentes techniques de frittage

Parmi les différents types de frittage utilisés à ce jour, deux grandes familles peuvent être mises en évidence: Les frittages avec application d'une contrainte macroscopique externe (par exemple: pressage à chaud, pressage à chaud isostatique, spark plasma sintering) ou sans (par exemple : frittage micro-ondes, frittage naturel).

### II.4.1- Frittage naturel

Le frittage est dit naturel lorsque l'échantillon n'est soumis à aucune charge extérieure au cours du traitement thermique. Sans contrainte extérieure, le frittage naturel ne permet pas de densifier toutes les céramiques. Les forces qui conduisent à la densification sont liées à la tension superficielle qui oriente le système pore-matière vers un état de plus grande stabilité en diminuant son énergie de surface.

### II.4.2- Frittage sous charge

Lorsqu'un matériau fritte difficilement et pour densifier totalement ce dernier, il faut appliquer une pression en même temps que l'on chauffe; on parle alors de frittage sous charge [FANT 2009]. Le Frittage est dit sous charge lorsqu'on applique une charge pendant le cycle thermique pour obtenir des densités finales proches de la densité théorique du matériau. Les méthodes les plus couramment utilisées sont le pressage à chaud (Hot-Pressing) si la pression est appliquée par un piston, et la compaction isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing) qui emploie un gaz sous pression afin d'appliquer la charge sur toute la surface externe de la poudre.

Les principaux mécanismes intervenant lors du frittage sous charge sont le réarrangement des particules par glissement en cour de frittage, la diffusion en volume ou aux

jointes de grains et la déformation plastique. Les mécanismes caractéristiques de l'application d'une pression (réarrangement des grains et déformation plastique) permettent d'améliorer les cinétiques de densification dès les basses températures et par voie de conséquence, d'obtenir un massif dense à des températures inférieures à celles employées lors du frittage naturel. Cet effet conduit à limiter la croissance granulaire lors du cycle thermique et permet donc de conserver une microstructure fine pour le fritté [GEND 2010][FANT 2009].

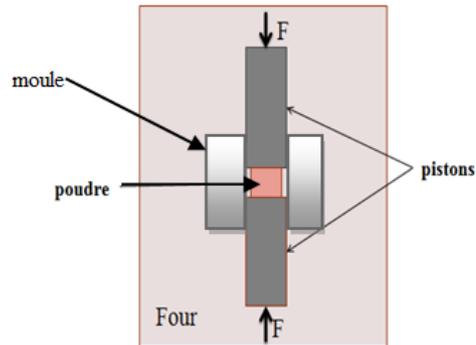


Figure II-6 : Principe du frittage HP.

#### - Les avantages du frittage sous charge :

- Le frittage sous charge permet de densifier des poudres réfractaires sans ajout d'éléments activant le frittage.
- Il a la possibilité de densifier des composés à des températures plus basses et dans des temps généralement plus courts que par frittage naturel.
- Il permet de prévoir certain contrôle de la microstructure du produit fritté (limitant la croissance des grains) [ROY 1993].
- Enfin le frittage sous charge permet d'accélérer la cinétique de densification, de limiter la croissance des grains et mieux fritter les céramiques les plus réfractaires.

#### II.4.2.1- Frittage uniaxial à chaud (Hot-Pressing)

Le frittage est dit uniaxial à chaud lorsque l'échantillon est enfermé dans une matrice contenant un ou deux pistons (dans le cas du pressage double effet), la pression est appliquée uniaxialement sur l'échantillon avec l'ajout de la température comme une seconde contrainte. Une variante de cette technique existe: le frittage-forgeage, qui consiste en un pressage uniaxial à chaud sans matrice [NENE 2001].

#### II.4.2.2- Frittage forgeage

Le frittage est dit forgeage lorsque l'échantillon est densifié sous fortes contraintes (690 MPa) et à basse température [BRIS1966]. Le frittage forgeage présente des avantages évidents pour améliorer la densification et d'éliminer efficacement les défauts résiduels, parce que les grandes déformations de cisaillement peuvent être imposées sur le matériau fritté [HE 1994]. Venket et Raj [VENK 1987] ont trouvé que la déformation de cisaillement peut éliminer les gros pores en modifiant leur forme. Finalement, l'aplatissement des pores sous la contrainte de compression l'amène à se désagréger en petits pores qui sont ensuite éliminés par frittage, ce qui conduit à une augmentation de la résistance de la céramique. Cependant, un équipement lourd est nécessaire, et la géométrie des échantillons est limitée.



Figure II .7 : Dispositif de pressage et forgeage à chaud [VINC 1997].

Récemment, les matériaux nanostructurés ont fait l'objet de beaucoup de recherches. En raison de l'amélioration de leurs propriétés physiques et mécaniques, de nouvelles applications en ingénierie de pointe ont vu le jour. Ces propriétés comprennent l'amélioration de la résistance mécanique, la rigidité, la résistance à l'usure, la résistance à la fatigue, la ductilité et la ténacité [REDD 2003]. Par conséquent, de considérables efforts ont été consacrés à la synthèse de ces matériaux. Jusqu'à maintenant une variété de procédés d'élaboration a été utilisée [TEBE 2012], ces derniers consiste en deux étapes: la synthèse de

nanoparticules et la consolidation par divers procédés tels que pressage isostatique à chaud (HIP) [BILL 2006] et le frittage flash (SPS) [TEBE 2012].

#### II.4.2.3- Frittage sous pression isostatique à chaud (HIP)

Le pressage isostatique à froid applique une pression dans plusieurs directions pour atteindre une plus grande uniformité de compactage (des pièces de haute qualité) avec une capacité de forme augmentée, par rapport au pressage uniaxial. Il existe deux méthodes de pressage isostatique. En sac humide, la poudre est enfermée dans une gaine de caoutchouc qui est immergée dans un liquide, qui transmet la pression à la poudre uniformément. En sac étanche, plutôt qu'immerger l'outillage dans un fluide, l'outillage lui-même est construit avec des canaux internes dans lesquels le fluide à haute pression est pompé [VISW 2006].

Le pressage isostatique à chaud joue un rôle important dans la recherche et le développement de différents matériaux, incluant les métaux et les céramiques [BILL 2006]. Dans la technologie HIP, à haute température (environ  $0.7 T_f$ ) une haute pression de gaz peut être appliquée ( $\sim 100$  MPa) simultanément à des pièces conduisant à des propriétés des matériaux entièrement isotropes (figure II.8) [BOCA2004]. Des pressions et des températures éliminent les pores internes et créent une liaison solide dans l'ensemble du matériau [VISW 2006].

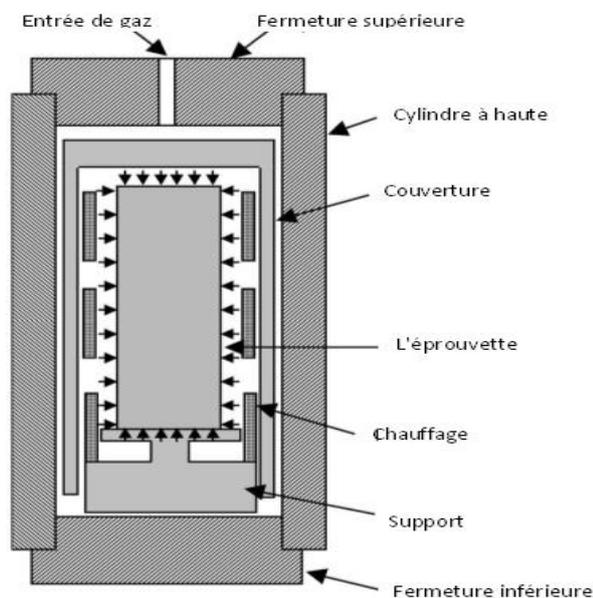


Figure II.8 : Schéma de l'unité de HIP [BOCA2004].

#### Les applications de la technologie HIP

- Le HIP est également utilisé pour optimiser les propriétés des dernières générations des monocristaux.

- Le HIP est utilisé pour élaborer des pièces pouvant répondre à des spécifications et des applications critiques et contraignantes.
- Le HIP est utilisé pour les pièces qui sont soumises à des contraintes élevées en service. L'élimination de la porosité est essentielle pour améliorer les propriétés et maximiser la durée de vie du composant.
- Le HIP peut être utilisé pour régénérer des aubes de turbine
- Le processus HIP permet aux ingénieurs de produire des pièces de toutes formes et tailles, y compris des billes cylindriques, des barres rectangulaires, des formes solides avec une géométrie externe complexe et des formes complexes avec des cavités internes.
- Le processus HIP peut produire des matériaux de compositions métalliques qui sont difficiles ou impossibles à forger ou couler.

Mais l'utilisation des techniques de frittage sous pression (Hot Pressing HP, Hot Isostatic Pressing HIP), classiquement utilisées pour limiter la croissance des grains lors de la densification de poudres microniques, ne permet pas d'empêcher la croissance des grains à partir de 90% de densification pour les poudres nanométriques [VAÛE 1999].

### II.4.3- Frittage micro-ondes

Les micro-ondes occupent un domaine de fréquence de l'onde électromagnétique (EM) de 300 MHz ( $3 \times 10^8$  cycles / s) à 300 GHz ( $3 \times 10^{11}$  cycles / s), qui correspond à des longueurs d'onde variant entre 1 m et 1 mm (figure). Les fréquences typiques utilisées pour le traitement des matériaux sont : 915 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz et 24,124 GHz.

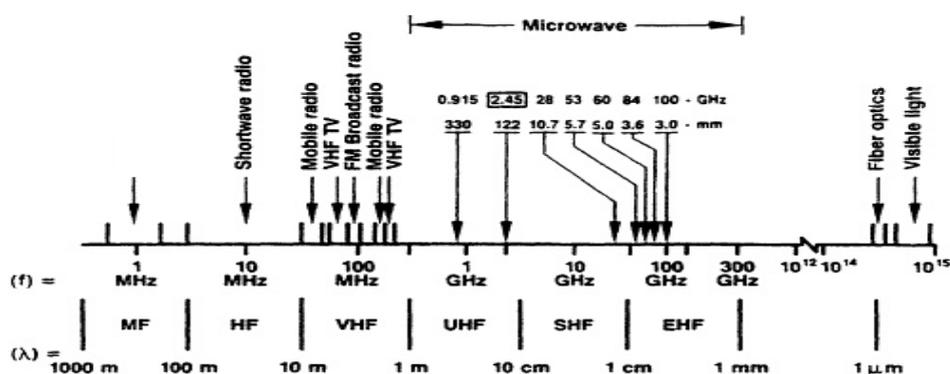


Figure II.9 : Spectre électromagnétique et fréquences utilisées dans le traitement de micro-ondes [NATI 1994].

Le frittage micro-ondes est une technique relativement nouvelle utilisée pour le frittage des matériaux. La différence fondamentale entre le frittage micro-ondes et le frittage conventionnel réside dans le mode du chauffage. Dans le premier, la chaleur est générée dans le matériau traité par interactions des micro-ondes avec le matériau, tandis que dans le second, la chaleur est transférée de l'élément chauffant à la surface, puis au centre de la pièce par rayonnement et diffusion thermique (Figure II.10) [FANG 1995].

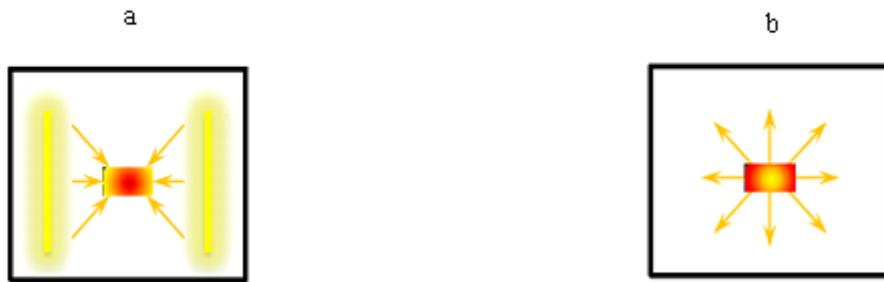


Figure II.10 : La différence fondamentale entre le frittage micro-ondes et le frittage conventionnel : a) **conventionnel** (température plus élevée à l'extérieur de l'échantillon, b) **micro-ondes** (température plus élevée à l'intérieur de l'échantillon) [ZYME 2012].

#### II.4.3.1- Matériaux et interactions avec les micro-ondes

Les propriétés diélectriques des matériaux sont habituellement discutées en termes de constante diélectrique et tangente de pertes. La constante diélectrique peut être considérée en tant que mesure de la polarisabilité d'un matériau dans un champ électrique. Tandis que la tangente de perte est une mesure de l'absorption des micro-ondes par la matière. La constante diélectrique peut être définie par la permittivité complexe, qui est donnée par la formule suivante:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon'' = \epsilon^0 (\epsilon_r - i \epsilon_{eff}'') \dots \dots \dots \text{II.1}$$

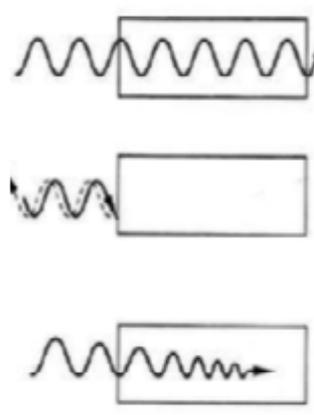
Où  $\epsilon^*$  : permittivité complexe,  $\epsilon'$  : constante diélectrique,  $\epsilon''$  : facteur de perte,  $\epsilon^0$  : Permittivité dans le vide,  $\epsilon_r$  : constante diélectrique relative,  $\epsilon_{eff}''$  : facteur efficace de perte relative. La tangente de perte est définie comme suit :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\epsilon_{eff}''}{\epsilon_r} \dots \dots \dots \text{II.2}$$

$\tan \delta$  : la tangente de perte [KATZ 1992].

Les matériaux peuvent être divisés en trois catégories en fonction de leur interaction avec le champ électromagnétique (figure II.11):

- **Matériau transparent** : C'est un matériau qui présente une tangente de perte très faible. L'onde traverse le matériau sans perdre d'énergie. Ces matériaux sont en général des céramiques diélectriques tels que les oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{SiO}_2$ .
- **Matériau opaque** : C'est un matériau qui présente une tangente de perte extrêmement élevée c'est-à-dire que l'onde ne se propage pas dans le matériau, cas des matériaux conducteurs massifs (argent, cuivre ou laiton ...).
- **Matériau absorbant** : C'est un matériau qui présente une tangente de perte intermédiaire c'est-à-dire l'onde est absorbée par le matériau, cas des matériaux oxydes tels que  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . [KATZ 1992][GUYO 2006].



Nature des matériaux	Chauffage par Micro-onde	Exemples
<b>Transparent</b> (isolants à faibles pertes diélectrique /magnétiques)	<b>Pas de chauffage</b> Pas d'interactions	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ , $\text{SiO}_2$
<b>Opaque</b> (conducteurs)	<b>Pas de chauffage</b> Pas de pénétration	l'argent, le cuivre ou le laiton
<b>Absorbants</b> (isolants à faibles pertes diélectrique /magnétiques)	<b>Chauffage</b> Pénétration partielle	$\text{ZnO}$ , $\text{CuO}$ , $\text{NiO}$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

Figure II.11 : Interactions des micro-ondes avec la matière [SUTT89].

#### II.4.3.2- Les avantages du frittage micro-onde

- La distribution de l'énergie à l'intérieur du matériau traité par Mw est volumique.
- Le chauffage uniforme et volumétrique engendre également des propriétés mécaniques améliorées.

- La transformation de l'énergie électromagnétique en chaleur est instantanée et particulièrement efficace [LU 2011].
- Le frittage micro-onde permet de consolider et d'améliorer la microstructure du matériau à des températures plus basses qu'un processus de frittage classique.
- Généralement il permet de fritter des matériaux dans des temps très courts (quelques minutes).
- Le micro-onde permet de diminuer la consommation d'énergie nécessaire à un traitement thermique et par conséquent de réduire le coût d'élaboration d'un matériau [COMB 2011].
- Une caractéristique importante de l'interaction des micro-ondes avec les matériaux céramiques est l'influence non thermique des champs de micro-ondes sur le transport de masse.

#### **II.4.3.3- Les inconvénients du frittage micro-onde**

- Le four micro-onde n'est pas toujours adapté aux pièces frittées (peut être trop petit pour certaines pièces).
- Il est plus difficile de répéter les expériences dans les mêmes conditions lors du frittage par micro-onde.
- Il est plus difficile de maîtriser la température et l'atmosphère durant le frittage par micro-onde.
- Le four micro-onde étant peu étanche, il est possible d'avoir une oxydation du matériau fritté et par conséquent une composition chimique et une microstructure finale indésirable [MART 2011].

#### **II.4.3.4- Les applications du frittage par micro-onde MW**

- Traitement des céramiques: assemblage, soudage, traitement sol-gel, frittage et recuit.
- Traitement des polymères: durcissement des composites, accélération de la polymérisation, polymérisation en phase solide, traitement des émulsions de polymères sensibles à la chaleur.
- Synthèse et réactions : synthèse organique, réactions inorganiques, production de diamant synthétique.

- Traitement des matériaux conducteurs: durcissement de la fibre de carbone renforcée en plastiques, frittage des métaux en poudre, traitement des matériaux conducteurs.
- Traitement des déchets et applications environnementales : traitement des sols contaminés RF, stérilisation des équipements médicaux, traitement des déchets dangereux.
- Extraction par solvant et séparation.
- Séchage de matériaux sensibles à la chaleur: textiles, polymères.
- Emballage intelligent des aliments.
- Electronique imprimée.
- Séchage du papier, carton, produits du bois [JAEH 2012].

#### **II.4.4- Frittage flash (Spark Plasma Sintering)**

Le frittage SPS a été développé sur la base de l'idée d'utiliser le plasma sur la machine à décharge électrique pour le frittage d'un matériau dans les années 1960. Ils espéraient que le frittage assisté par plasma puisse aider à réaliser des matériaux de pointe. L'équipement SPS a été breveté en Amérique. Peu de machines ont été vendus uniquement en Amérique et au Japon. Dans les années 1980, le brevet est tombé dans le domaine public, et diverses sociétés ont commencé à fabriquer des équipements SPS sur la base des techniques originales [OMOR 2000].

La technique est connue sous le nom de frittage flash (SPS). Il a été démontré récemment que cette méthode est prometteuse pour effectuer des réactions à l'état solide [JOUA 2013]. Le frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS) est une technique de frittage sous charge assistée/activée par un courant électrique (ECAS : Electrical Current Assisted / Activated Sintering). La technique SPS est également connue sous le nom de FAST (Field Assisted Sintering Technique), PAS (Plasma Assisted Sintering), PECS (Pulsed Electric Current Sintering) ou encore EPAC (Electric Pulsed Assisted Consolidation) [GAUT 2012]. Le SPS est considéré comme un procédé de frittage rapide dans lequel la puissance de chauffage est dissipée exactement aux endroits parfaits à l'échelle microscopique [TAYA 2014], pour limiter simultanément la croissance des grains et obtenir une densification proche de son maximum. Le frittage flash (SPS) est très utilisé pour de nombreux matériaux céramiques tels que TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et MgO [BERN 2009].

Le frittage flash (SPS) est une alternative efficace pour obtenir des céramiques transparentes complètement denses avec des nano-grains à des températures relativement basses dans un court laps de temps [ZHAN 2010]. La raison principale est que, par rapport aux techniques HP ou HIP bien connues, une vitesse de chauffage élevée supérieure à 50 °C /

min peut réduire le temps de traitement total pour la densification de la poudre. [MORI 2012], Le frittage flash, permettant d'atteindre des compacités supérieures à 95% en 10 minutes contre 20 heures dans le cas du frittage conventionnel, est une technique en plein essor dans différents domaines. L'intérêt grandissant de cette technique est démontré par le nombre croissant de publications parues ces 10 dernières années [ORRU 2009]. La technique SPS permet de fritter différents types de matériaux tels que les céramiques, métaux, polymères ou composites. Ce procédé permet également de réaliser des assemblages homogènes ou hétérogènes (figure II.12).

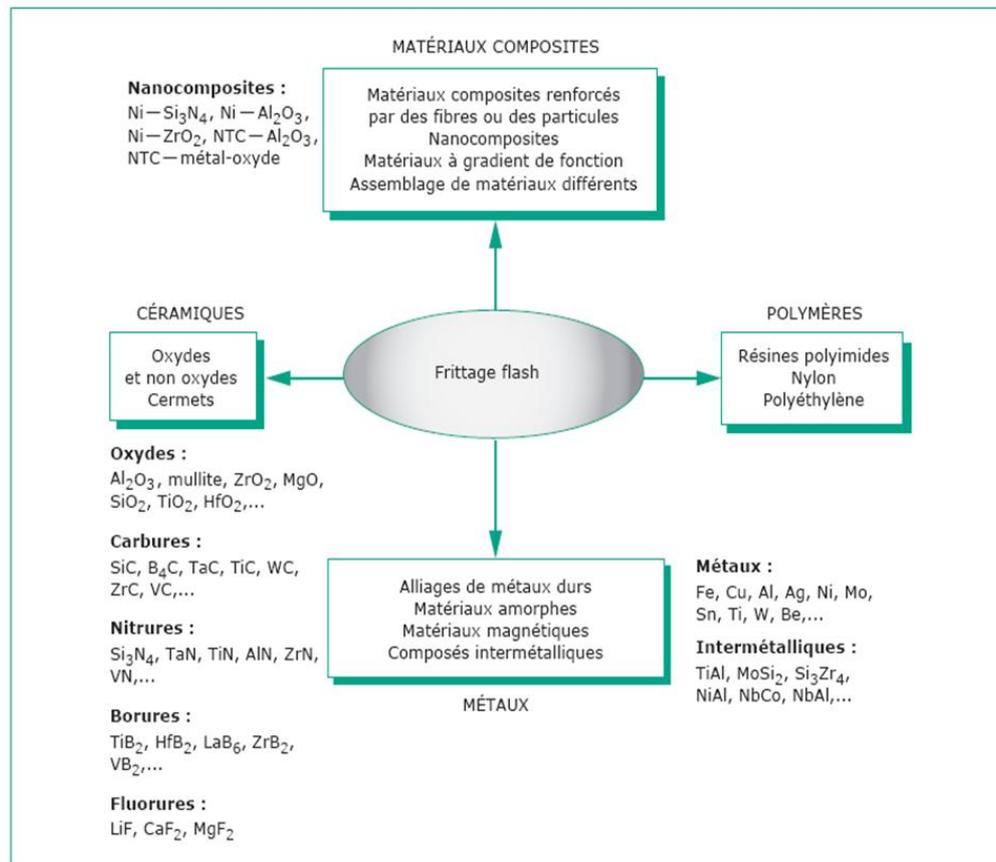


Figure II.12 : Matériaux mis en forme par SPS [ESTO 2006].

#### II.4.4.1- Principe du SPS

Le SPS (Spark Plasma Sintering) est un procédé qui assure une haute efficacité thermique, qui est déterminée par la nature de chauffage dans le four et un tel chauffage SPS est un phénomène fondamentalement différent du frittage classique [TIWA 2009].

Le procédé SPS peut être décrit comme une technique impliquant l'application simultanée d'un courant électrique continu pulsé et d'une pression uniaxiale dans le but de

densifier, consolider des poudres et de mettre en forme des produits spécifiques dans les configurations et densités souhaitées [JOUA 2012]. Dans le cas du SPS, le courant continu pulsé est passé à travers un ensemble de poinçon- matrice de graphite, contenant de la poudre compacte. En revanche, l'assemblage poinçon- matrice est chauffé par une source de chauffage externe comme dans le cas du frittage classique (pressage à chaud) [TOKI2001][SHEN 2002]. Le courant et la pression peuvent être ajustés automatiquement par un contrôleur suivant un cycle de pression et de température prédéfini [JOUA 2012].

Au cours du processus, la combinaison d'une basse tension (6 à 10 V), une haute intensité de courant continu pulsé (5 - 60 kA) et une pression uniaxiale simultanément appliquée (figure II.13), offre la possibilité d'utiliser les vitesses de chauffage rapide et un très court temps de maintien pour obtenir des échantillons très denses [TOKI 2001][SHEN 2002].

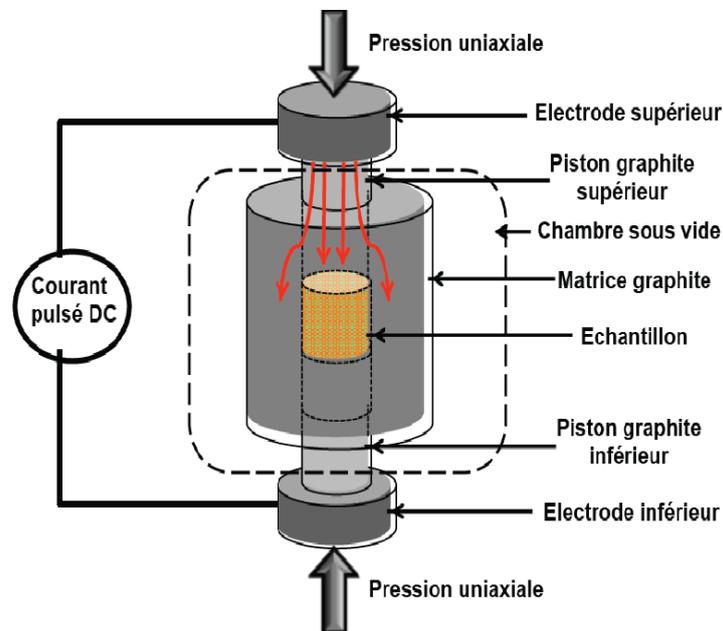


Figure II.13 : Schéma de principe d'un montage de frittage SPS [MOUA 2013].

Quand une décharge d'étincelle apparaît dans un vide ou dans un point de contact entre les particules d'un matériau, un état de haute température locale (colonne de décharge) de plusieurs dizaines de milliers de degrés Celsius est généré momentanément. Cela provoque l'évaporation et la fusion sur la surface de particules de poudre dans le procédé SPS, et "des cous" sont formés autour de la zone de contact entre les particules (figure II.14) [TOKI 2001].

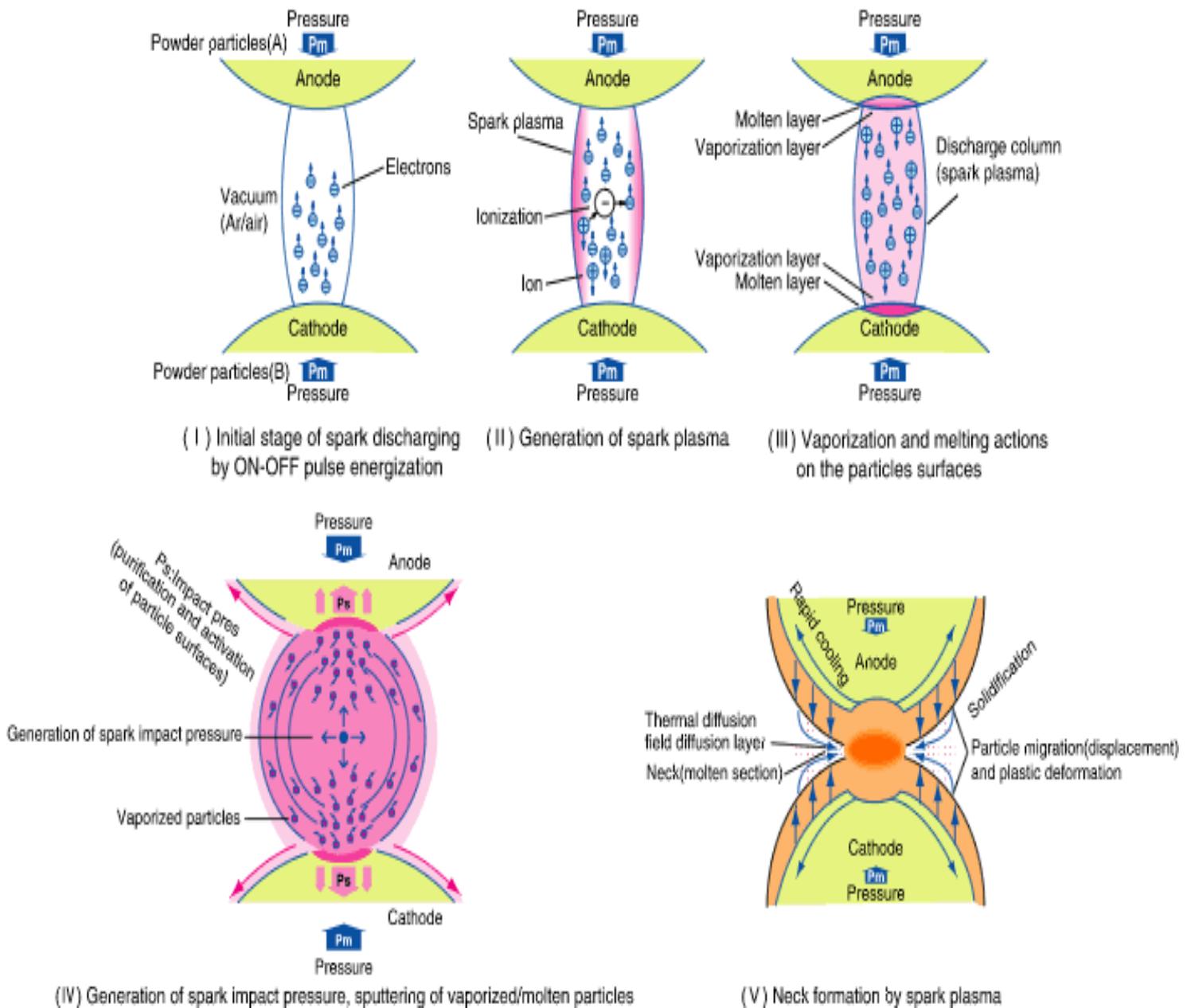


Figure II.14. : Schéma proposé par la société SPS SYNTEX INC du principe des phénomènes d'un arc et d'une décharge plasma [PAVI 2012].

#### II.4.4.2- Les avantages de SPS

- SPS est un outil très prometteur pour le frittage des nanocéramiques et pour améliorer la mise en forme des matériaux composites, afin d'atteindre une céramique hautement densifiée tout en préservant l'architecture sandwich. [ZHAO 2004][WU 2003].

- Le Spark Plasma Sintering est une technique extrêmement prometteuse en vue d'améliorer la mise en forme de toutes les classes de matériaux déjà existants (métaux, céramiques, polymères) ainsi que leurs composites, mais son champ d'activité peut également être étendu à la synthèse et à l'assemblage de nouveaux matériaux (nanocomposites, multimatériaux, nanocéramiques ...) [ESTO 2006].
- La technique de frittage rapide SPS est la plus réussie pour la consolidation et le frittage de poudres de nanocomposites pour l'obtention d'une densification proche de la densité théorique avec des propriétés mécaniques améliorées [BATH 2012].
- SPS présente un compactage ultrarapide à des températures beaucoup plus faibles que dans les techniques classiques, réduisant ainsi la croissance des grains [PARI 2004].
- Les échantillons obtenus par SPS ont des avantages comme une microstructure plus homogène, une très bonne densité et d'excellentes propriétés mécaniques, montrant que SPS est une nouvelle technique de frittage avec une large gamme d'applications potentielles [GAO 2000].

## **CHAPITRE 3**



**Matériaux & techniques expérimentales**

### **III.1- Introduction**

Ce chapitre est consacré dans sa première partie à la description des différents matériaux utilisés pour la préparation des échantillons, Les différents équipements utilisés seront présentés dans la deuxième partie du chapitre. Enfin, la troisième partie sera consacrée à la préparation des pastilles et aux différents essais réalisés sur les deux matériaux, Nous avons suivi les caractéristiques microstructurales ainsi que l'évolution de la transmission optique et le changement du gap optique. Après cela, une étude mécanique par indentation Vickers a été menée. Nous avons suivi l'évolution de la dureté  $H_V$ , de la ténacité  $K_{IC}$  et du module d'élasticité  $E$ . Nous avons, également, étudié le comportement tribologique en fonction de la température de frittage.

### **III.2- Objectif du travail**

Ces dernières années, un intérêt accru est porté aux équipements optiques et optoélectroniques. Leurs performances, de plus en plus poussées, dépendent des matériaux avec lesquels sont fabriqués leurs composants optiques.

Aujourd'hui la liste des utilisations de céramiques fines croît exponentiellement pour une variété d'applications, telles que laser de puissance, appareillage médical, armement, exploration de l'espace, ..... En plus de leurs caractéristiques optiques (indice de réfraction élevé, distance focale réduite, encombrement réduit...), ces matériaux polycristallins présentent l'avantage de résister aux contraintes mécaniques et thermiques.

Aujourd'hui, la qualité, la pureté et la nature sans défaut des céramiques transparentes est une condition préalable à leurs applications technologiques. Pour cette raison, le présent travail a pour but essentiel d'élaborer par frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering) et de caractériser des céramiques transparentes à base d'alumine et de spinelle, frittées à différentes températures et à partir de nanopoudres pures. Nous étudierons particulièrement les propriétés microstructurales, optiques, mécaniques et tribologiques.

### **III.3- Matériaux utilisés**

Dans ce travail, nous avons étudié deux types de nanopoudres commercialisées par Baikowski, ayant une grande pureté (plus de 99.99%). La distribution de taille moyenne de particules pour les deux cas est inférieure à 200 nm.

### III.3.1- Alumine $\alpha$ (BMA15)

L'alumine  $\alpha$  (BMA15) est la poudre employée pour élaborer nos pastilles, cette dernière a une taille moyenne (d50) de l'ordre de 170 nm, selon la distribution granulométrique de la poudre qui a été effectuée par Baikowski en voie sèche (figure III.1). L'observation de la poudre sur le MEB illustre que l'alumine BMA15 présente une forme des particules sphériques (figure III.2). D'autres propriétés de BMA15 sont résumées dans le tableau III.1.

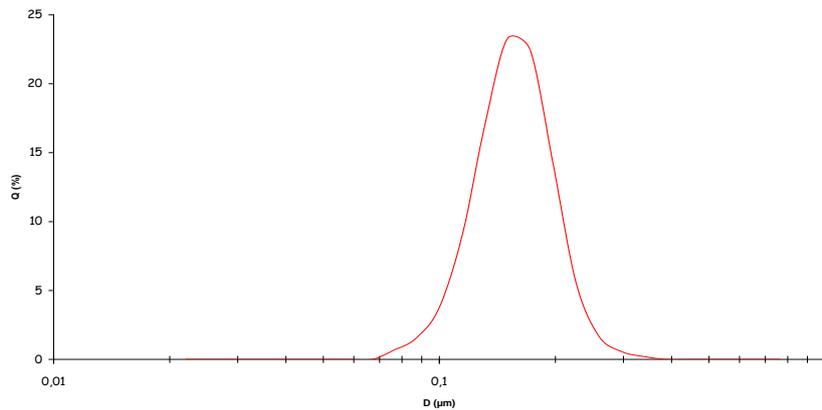


Figure III.1: Distribution granulométrique de la poudre BMA15 effectuée par Baikowski en voie sèche sur un granulomètre laser (Horiba).

BMA15	SS (m <sup>2</sup> /g)	Na (ppm)	K (ppm)	Fe (ppm)	Si (ppm)	Ca (ppm)
	14	8.6	32	4.4	6.3	1.7

Tableau III.1 : Analyse de l'alumine BMA15 selon la fiche technique du fournisseur.

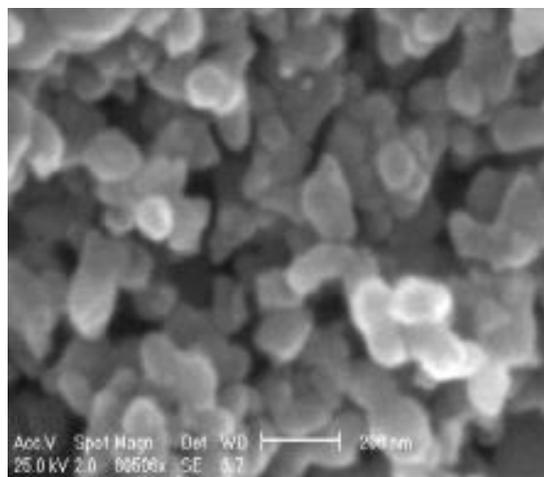


Figure III.2 : Observation par microscope à balayage du poudre commerciale BMA15.

### III.3.2- Spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S30CR)

L'obtention d'une céramique transparente de type spinelle nécessite une matière première de grande pureté et une taille de particules plus fine (figure III. 3), c'est pour cette raison nous avons utilisé une poudre MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S30CR) ayant une taille moyenne (d<sub>50</sub>) des particules de l'ordre de 150 nm (figure III. 4).

Les propriétés de S30CR sont récapitulées dans le tableau suivant :

S 30CR	SS (m <sup>2</sup> /g)	Na (ppm)	K (ppm)	Fe (ppm)	Si (ppm)	Ca (ppm)	S (ppm)
	31	13	35	1	36	<1	~600

Tableau III.2 : Propriétés du spinelle S30CR selon la fiche technique de Baikowski.

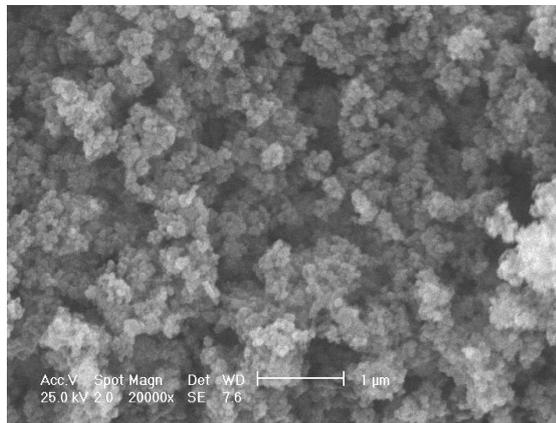


Figure III. 3: Observation par microscope à balayage de la poudre commerciale S30CR.

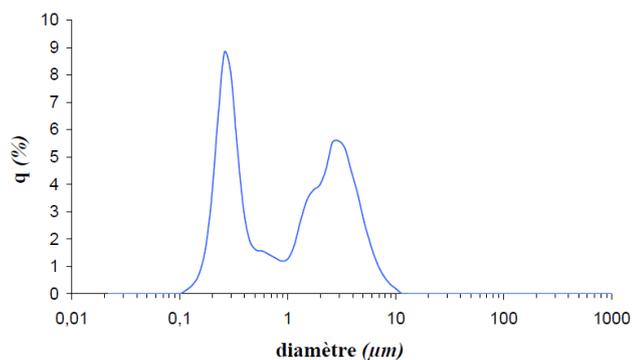


Figure III. 4 : Distribution granulométrique de la poudre S30CR effectuée par Baikowski en voie sèche sur un granulomètre laser (Horiba).

### III.4- Equipements utilisés

#### III.4.1- Frittage flash

Le frittage des échantillons a été effectué à l'aide d'une machine de frittage SPS ((FCT System HPD25, Germany), la quantité de poudre utilisée est égale à 3.5g, elle a été placée

dans un moule en graphite ayant un diamètre intérieur de 20mm, afin d'assurer un bon contact thermique entre la poudre et les pistons et faciliter le démoulage des échantillons, des feuilles de Papyex sont disposées entre la poudre et la matrice, pour contrôler la température de frittage une visée pyrométrique radiale est placée à une distance de 3 mm de l'échantillon.

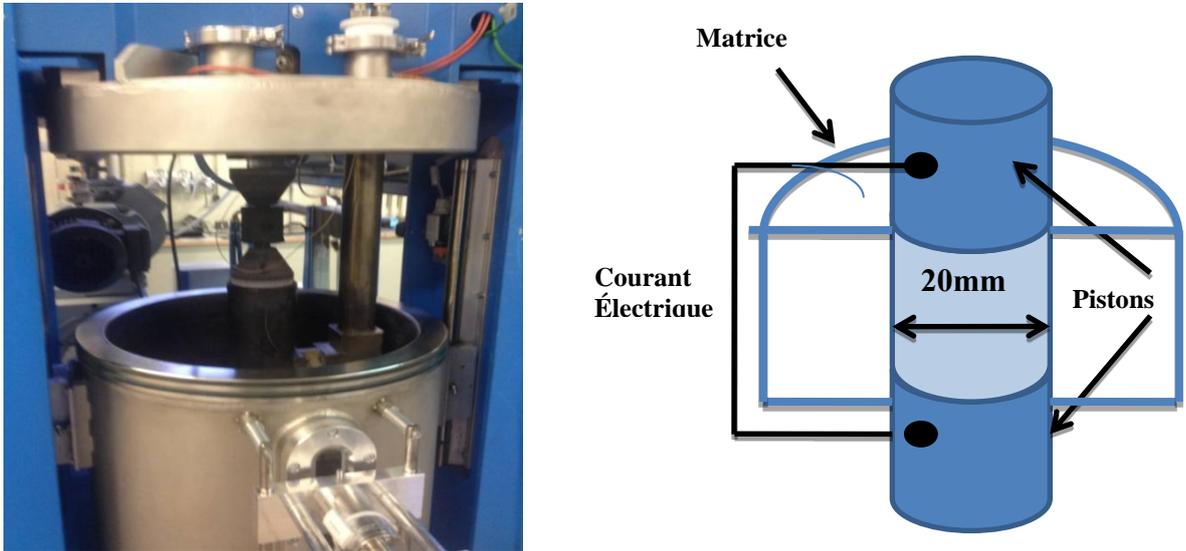


Figure III.5 : Montage de frittage SPS

#### III.4.2- Machine de polissage

Le polissage des pastilles élaborées est réalisé à l'aide d'une polisseuse automatique à simple poste, muni d'un écran tactile pour piloter la machine et régler les paramètres de polissage (vitesse du plateau, vitesse et la force de la tête, le temps de cycle, le débit de la suspension abrasif...), associé à un plateau Ø 300 mm et une tête de polissage permettre de polir plusieurs échantillons en même temps.



Figure III.6 : Machine de polissage

### III.4. 3- Diffraction des rayons X (DRX)

La cristallinité et l'uniformité de nos pastilles ont été contrôlées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 avancé muni d'une anticathode de cuivre fonctionnant à la longueur d'onde  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda_{Cu} (K\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Les profils de diffraction ont été enregistrés dans l'intervalle  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ . On dépose la pastille dans un porte échantillon, la surface de cette dernière a été éclairé par un faisceau monochromatique de longueur d'onde ( $\lambda$ ) de rayons X, ce dernier est diffracté sur les plans atomiques (hkl) vérifiant la loi de Bragg suivante :

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

$d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire des plans (hkl).

$\theta$  : l'angle sur une famille de plans cristallins (hkl).

n : nombre entier positif (ordre de diffraction).

Pour identifier les phases de nos pastilles une étude de comparaison été effectuée avec les fichiers standard du logiciel de la machine.

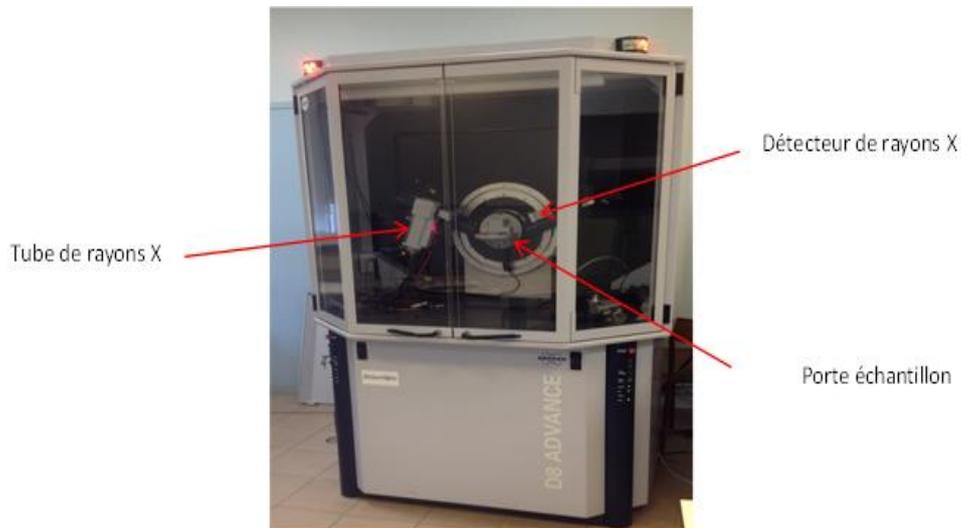


Figure III.7 : Diffractomètre des rayons X (DRX) utilisé

### III.4.4- Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse qualitative des pastilles a été réalisée par la microscopie électronique à balayage (MEB) de type SUPRA 55 VP, La technique de ce dernier basée sur le principe des interactions électrons-matière permet de produire des images en haute résolution. Le MEB (SUPRA 55 VP) est muni d'un EDX (analyse dispersive des rayons X) qui est capable de quantifier le pourcentage des éléments chimiques de nos pastilles.



Figure III-8: Microscopie électronique à balayage

#### III.4.5- Microscope à force atomique (AFM)

Pour contrôler l'état de surface et la morphologie de nos échantillons polis, nous avons utilisé un microscope à force atomique (Atomic Force Microscope) de type BRUKER 3100 (figure III.9), ce dernier muni d'une sonde qui permet de détecter et visualiser le profil et la topographie de l'état de surface de notre pastille.

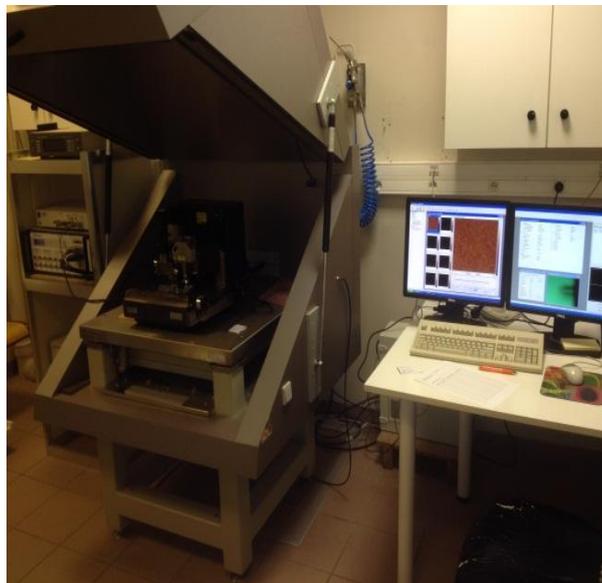


Figure III.9 : Microscope à force atomique (BRUKER 3100) utilisé pour le contrôle de l'état de surface de nos pastilles.

AFM permet aussi de mesurer la rugosité de surface (RMS). Le Root Mean Square est une mesure statistique utilisée dans différents domaines; la racine carrée moyenne de rugosité ( $R_q$ ) est une fonction qui prend la place de ces mesures. La rugosité RMS d'une surface est

similaire à la moyenne de rugosité, à la seule différence étant la quadratique moyenne des valeurs absolues de profil de rugosité de surface. La fonction  $Rq$  est définie comme suit [GADE 2002]:

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |Z^2(x)| dx} \quad (\text{III.2})$$

Avec  $Z(x)$  la fonction qui décrit le profil de la surface analysée en termes de hauteur ( $Z$ ) et la position ( $x$ ) de l'échantillon sur une longueur d'évaluation "L".

#### III.4.6- Spectroscopie UV-Visible

La transmission optique en ligne de nos échantillons a été mesurée sur un spectrophotomètre (Shimadzu UV-1800) disponible au niveau de notre laboratoire, (figure III-10). L'appareil est lié à un PC pour le pilotage de l'appareil et l'acquisition des résultats. Il peut effectuer un balayage dans la gamme spectrale comprise entre 200 et 1100 nm (visible et proche infrarouge). Le traitement du spectre s'effectue à l'aide d'un logiciel (UV Personal spectroscopy software), par lequel nous avons pu tracer les courbes de variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde.



Figure III-10 : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé.

Les mesures de la transmission totale TFT (Total Forward Transmission), la réflexion totale  $R_T$  et la réflexion diffuse  $R_D$  (total backward scattering) ont été effectuées sur un spectrophotomètre (Jasco-670) muni d'une sphère d'intégration (Figure III-11), disponible au niveau de laboratoire MATEIS.



Figure III-11 : Sphère d'intégration (60 mm)

#### III.4.7- Réfractomètre d'Abbé

Le terme réfractomètre est principalement utilisé pour nommer des appareils qui servent à mesurer l'indice de réfraction d'un solide. De même, il existe des appareils qui permettent de mesurer l'indice de réfraction d'un liquide. L'indice de réfraction de nos échantillons a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe de type (NOVEX 98,490). La solution bromo-naphtalène a été utilisée comme solution d'étalonnage pour assurer un bon contact entre l'échantillon et l'appareil afin d'éliminer toute couche.



Figure III.12 : Réfractomètre d'Abbé utilisé.

#### III.4.8- Microduromètre instrumenté

Cet équipement permet une mesure rapide de l'empreinte Vickers. Le résultat de la dureté, la longueur des diagonales et la conversion de la dureté Vickers en Rockwell

apparaissent sur l'écran. Ces résultats peuvent être stockés sur un ou plusieurs fichiers et imprimés. Il est inclus, dans ce logiciel, une échelle de mesure (résolution 0,0001 mm).

L'appareil se compose de:

- Le socle ou le bâti.
- La table porte-échantillon.
- Un dispositif d'indentation qui porte l'indenteur Vickers.
- Un système optique pour l'observation (objectifs à différents grossissements)
- Un système d'éclairage réglable.
- Un micro-ordinateur pour piloter tout le système.



Figure III.13: Microduromètre instrumenté de type Zwick

#### III.4.9- Montage de mesure par ultra-sons

Le système de mesure est composé d'une chaîne de mesure de la vitesse de propagation longitudinale  $V_L$  ou transversale  $V_T$  des ondes acoustiques (selon le capteur utilisé) sur une côte  $e$  de notre échantillon mesurée préalablement à l'aide d'un pied à coulisse. Le montage comporte, un générateur électrique, des émetteur-capteurs piézo-électriques et d'un oscilloscope de type Lecroy est un appareil qui sert à la mesure du temps entre deux échos  $t(s)$  successifs des ondes ultrasonores. Ensuite, avec ces mesures et la densité du matériau, les modules élastiques et le coefficient de Poisson sont déterminés.

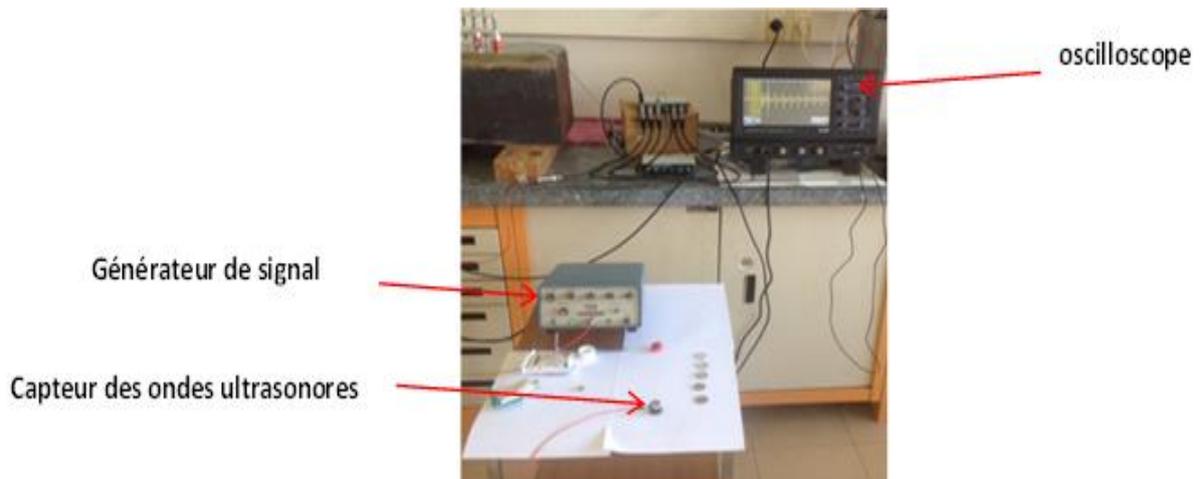


Figure III.14 : Montage de mesure de la vitesse de propagation longitudinale  $V_L$  ou transversale  $V_T$  des ondes ultrasonores.

### III.4.10- Tribomètre

Les essais de caractérisation tribologique, sont réalisés sur un tribomètre de marque Nanovea (figure III.15). Ce dernier est relié à un micro-ordinateur mené d'un logiciel et permet de suivre l'évolution du coefficient de frottement en fonction de temps, régler les paramètres de l'essai (vitesse de rotation, le temps de l'essai, le diamètre de rotation de la bille...) et de piloter tout le système.



Figure III-15:Tribomètre Nanovea utilisé.

### III.4.11- Préparation des échantillons

#### III.4.11.1-Alumine $\alpha$ (BMA15)

Les pastilles d'alumine BMA15 ont été frittées par SPS sous une pression de l'ordre de 73 MPa durant tout le cycle, c'est la pression maximale que peut supporter notre matrice.

La quantité de poudre nanométrique employée pour élaborer des échantillons ayant un diamètre de 20mm est égale à 2 g. La poudre a été frittée à 1200 °C, 1250 °C et 1300 °C, avec une vitesse de chauffe de 100 °C/min jusqu'à 800 °C puis 10 °C/min jusqu'à 1100 °C et 1 °C/min jusqu'à la température finale. Pendant le refroidissement un palier de 10 minutes à 1100°C ont été effectués afin d'éliminer les contraintes résiduelles dues à l'application de la pression durant le frittage (figure III.16).

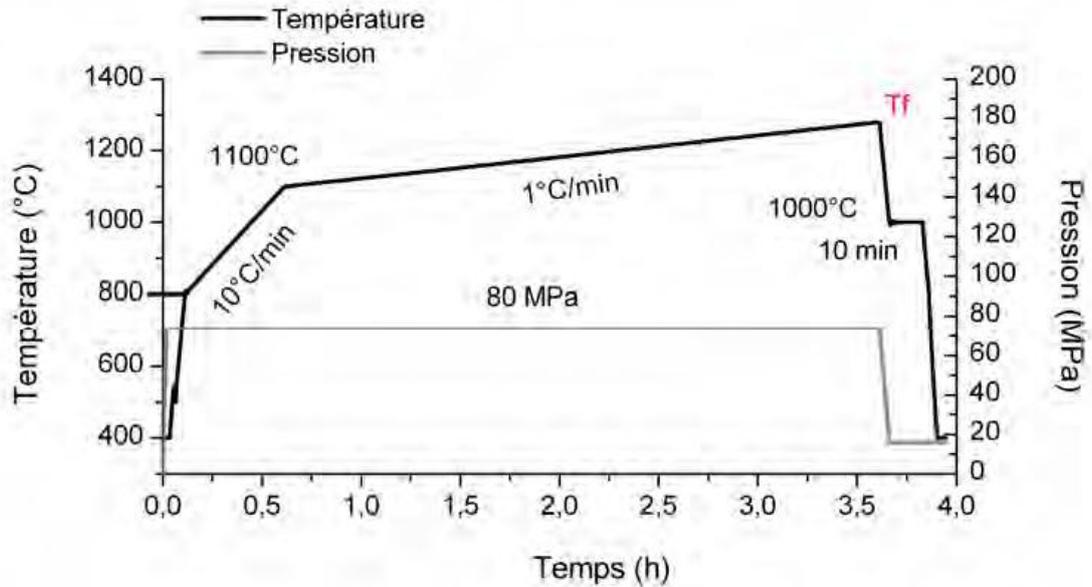


Figure III.16 : Cycle de frittage utilisé durant l'élaboration de nos pastilles [LALL 2012].

#### III.4.11.2- Spinnelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Les pastilles ont été mises en forme et frittées par la technique de frittage flash (spark plasma sintering SPS). La quantité de nanopoudre nécessaire (3.5 g) est placée dans la matrice en graphite ayant un diamètre de 20 mm. Le frittage a été effectué à 3 températures différentes T = 1300 °C, 1350 °C and 1400 °C sous une pression de 73 MPa avec une vitesse de chauffe de 100 °C/min jusqu'à 800 °C puis 10 °C/min jusqu'à 1100 °C et 1 °C/min jusqu'à la température finale.

#### III.4.11.3- Polissage des échantillons

Avant de caractériser les différents types de pastilles, un polissage poussé s'imposait (Mecatech 334). Plusieurs étapes ont été nécessaires. Dans la première (pendant 60 secondes), nous avons utilisé du diamant avec une granulométrie de 40 µm fixé sur support. Une force de 3 daN a été appliquée. La vitesse de rotation du plateau Vp est égale à 300 tr/min et une

vitesse de la tête de la machine de  $V_t$  150 tr/min. Puis nous avons utilisé un support abrasif ( $\phi 20 \mu\text{m}$ ) avec les mêmes paramètres ( $F$ ,  $V_p$ ,  $V_t$ ) durant 120 s. Dans la troisième étape, nous avons utilisé une suspension de diamant de  $6 \mu\text{m}$  et  $3 \mu\text{m}$  avec un débit de  $0,3 \text{ ml}/30\text{s}$ ,  $F$  (4 daN),  $V_p$  (300 tr/min) et  $V_t$  (135 tr/min) pendant 300 s. Enfin, nous avons utilisé une suspension abrasive de  $1 \mu\text{m}$  avec les mêmes paramètres pendant 120s et nous avons terminé l'opération avec une suspension abrasive de diamant d'environ  $0,25 \mu\text{m}$  à 60s. Après chaque étape de polissage, une opération de nettoyage par ultrasons est nécessaire. A la fin de la procédure de polissage, l'épaisseur des disques est réduite à environ 1 mm.

### III-5- Caractérisation mécanique

#### III.5.1- Mesure de la densité apparente

Avant de mesurer la densité par la méthode d'Archimède une opération d'étuvage des échantillons polis à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durant 24h est nécessaire, afin d'éliminer toute trace de solvant et d'humidité. On mesure premièrement la température de l'eau utilisée, ensuite à l'aide d'une balance (Mettler AE100) avec une précision de  $10^{-4} \text{ g}$  on mesure le poids de l'échantillon à l'air libre  $m_a$  puis on immerge l'échantillon dans l'eau  $m_{ie}$  comme illustre la figure (III.17). Enfin l'échantillon est sorti de l'eau, essuyé avec un papier humide afin d'éliminer l'eau en surface et on mesure  $m_{ia}$ . La masse volumique de l'échantillon a été calculée selon la relation suivante :

$$\rho_{ech} = \frac{m_a \cdot \rho_{eau}}{m_{ia} - m_{ie}} \quad (\text{III.3})$$



Figure III.17 : Illustration du montage de mesure de la densité

#### III.5.2- Indentation Vickers

L'essai d'indentation Vickers a été réalisé sur la machine d'indentation Zwick/Roell Z 2.5, à température ambiante, sur la surface polie des échantillons, Nous avons un indenteur en diamant de forme pyramidale à base carré et d'angle au sommet égal à  $136^\circ$  et en variant les

charges appliquées (5N, 7N, 9N et 11N) pendant une durée de maintien de 15 secondes avec des vitesses de chargement et de déchargement respectivement égales à 0.5 mm/min et 0.1 mm/min.

Après la création de l'empreinte, l'écran de l'ordinateur affiche directement la courbe de la charge en fonction de la pénétration. Pour visualiser l'empreinte, on déplace l'objectif pour prendre les mesures nécessaires (diagonale de et longueur des fissures radiales s'il y a lieu). (Figure III.18)

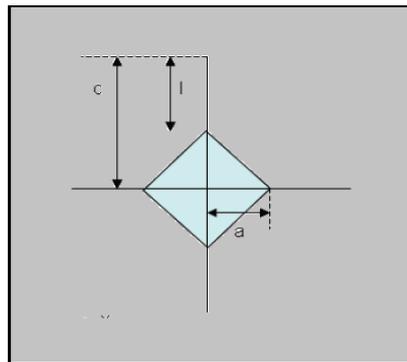


Figure III-18 : Représentation schématique d'une empreinte Vickers et de la fissuration radiale.

### III.5.2.1- Dureté

La dureté Vickers a été calculée selon la relation suivante :

$$H_v = 1.854 \times \frac{F}{(2a)^2} \quad (\text{III-4})$$

Avec :

- $H_v$  : Dureté Vickers [GPa]
- $F$  : la charge appliquée [N].
- $2a$  : la diagonale de l'empreinte [ $\mu\text{m}$ ].

Les valeurs de dureté ont été calculées par mesure sur au minimum 5 différentes empreintes.

### III.5.2.2- Module d'Young

La courbe d'indentation permet d'obtenir des informations sur les propriétés élastiques et plastiques de matériaux [LOUB 1986]. C'est pour cette raison dans la première méthode nous avons essayé de tirer la valeur du module de Young ( $E$ ) des différents échantillons à travers les courbes de charge-décharge obtenues.

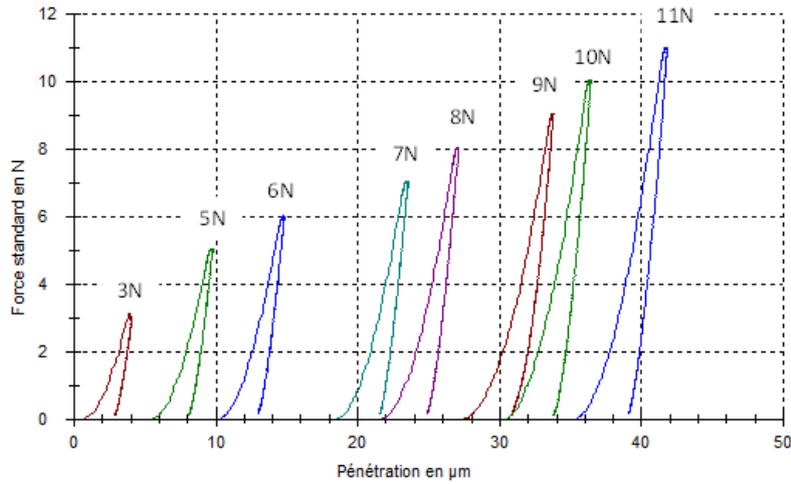


Figure III-19 : Courbes charges-décharges de l'échantillon de spinelle fritté à 1300°C pour les différentes charges d'indentation appliquées.

Le module élastique E déduit à partir de l'essai d'indentation a été calculé par la formule suivante [BERN 06] :

$$E_{IT} = (1 - \nu_s^2) \left[ \frac{5.66(h_{max} - 0.64 \frac{F_{max}}{S})}{S} - \frac{1 - \nu_d^2}{E_d} \right]^{-1} \quad (III-5)$$

Avec :

$\nu_s$  : coefficient de poisson de l'échantillon.

$S = \frac{dF}{dh}$  pour une charge maximale  $F_{max}$ .

$h_{max}$  : Déplacement (pénétration de l'indenteur) maximale.

$\nu_d$  : coefficient de poisson de l'indenteur en diamant est égale 0.1.

$E_d$  : Module élastique de l'indenteur est égale 1000 GPa.

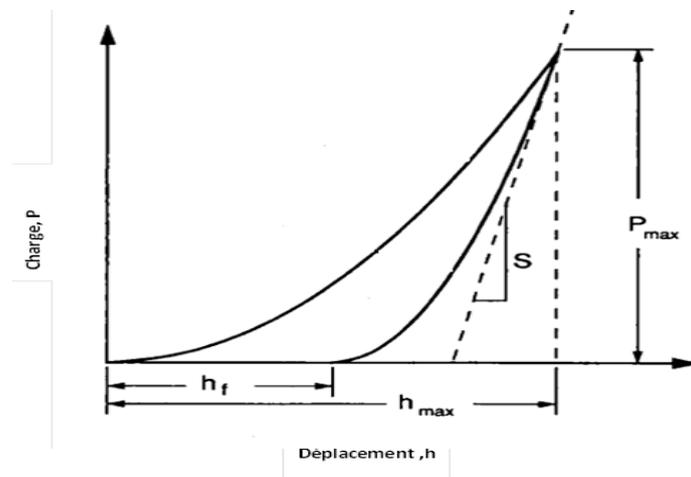


Figure III.20: Courbe charge-déplacement de l'essai d'indentation instrumentée [ROOP 02].

Dans la deuxième méthode nous avons mesuré le temps  $t$ (s) entre deux échos successifs à l'aide d'un oscilloscope de type Lecroy, et on en déduit la vitesse des ondes ultrasonores :

$$V = \frac{2e}{t} \quad (\text{III-6})$$

Pour calculer le module élastique  $E$  on a utilisé les expressions suivantes :

$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2V_L^2 - 2V_T^2} \quad (\text{III-7})$$

$$E = 2\rho V_T^2(1 + \nu) \quad (\text{III-8})$$

Où :

$e$  : épaisseur de l'échantillon (m).

$V_L$  : la vitesse des ondes ultrasonores longitudinale (m/s).

$V_T$  : la vitesse des ondes ultrasonores transversale (m/s).

$\rho$  : la masse volumique de l'échantillon.

$\nu$  : coefficient de Poisson

$E$  : module d'Young (GPa).

### III.5.2.3- Ténacité

La ténacité d'un matériau est défini comme étant la résistance à la propagation d'une fissure, cette dernière est quantifiée par le facteur d'intensité de contrainte critique  $K_{IC}$  [LIAN 1990]. La détermination de ce facteur a été effectuée à travers les essais d'indentation Vickers. Le principe consiste à utiliser la dureté Vickers obtenue dans l'essai précédent ( $H_v$ ), la longueur moyenne des fissures radiales ( $2c$ ), le module d'élasticité et la charge appliquée à la fois.

Le calcul du rapport des fissures radiales et des diagonales de l'empreinte ( $2c/2a$ ), qui est supérieur à 2.5 pour les charges appliquées (5N, 7N, 9N, 11N), a montré que le profil est de type médian/radial pour ce type de céramique, ce qui nous a conduits à choisir le modèle de Anstis et al [ANST 1981]:

$$K_{IC} = 0.016(F/C^{3/2}) (E/H_v)^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

Où :

$K_{IC}$  : ténacité ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ).

$E$ : module de Young (GPa).

$H_v$  : dureté Vickers (GPa).

C : la longueur de la fissure (m).

### III.5.3- Caractérisation tribologique

La caractérisation tribologique a été réalisée dans un environnement sec et à température ambiante en utilisant une bille en alumine de diamètre R égale 6 mm comme moyen de contact avec la surface plane de l'échantillon. La charge F appliquée par la bille sur l'échantillon est de 20 N alors que la vitesse de rotation  $\omega$  a été fixée à 100 tr/min. L'essai a été effectué pendant 15 min. la figure (III-21), montre un schéma de principe de l'essai tribologique mené.

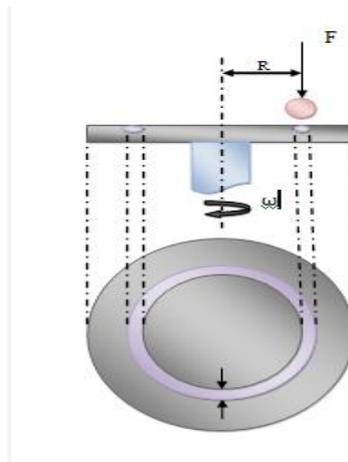


Figure III-21 : Principe de l'essai tribologique effectué.

La quantité de matière enlevée (perte en masse) de l'échantillon a été mesurée par une simple pesée avant et après l'essai à l'aide d'une balance de précision (0.1 mg).

Pour visualiser et mesurer la largeur de la piste d'usure créée par la bille d'alumine sur les échantillons, nous avons utilisé un microscope optique en transmission. Les valeurs obtenues sont la moyenne de 30 mesures au minimum.

### III.5.4- Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage par rapport aux autres méthodes d'être non destructives.

#### III.5.4.1- Transmission optique en ligne RIT

Généralement les domaines spectroscopiques sont distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons travaillé

dans le premier domaine, nous avons utilisé une spectroscopie enregistrée à doubles faisceaux, le premier est considéré comme référence et le deuxième passe par l'échantillon mesuré. Dans la gamme spectrale variant entre 200 nm et 1100 nm, nous avons pu tracer la variation de transmission en ligne RIT ou  $I_{IL}$  (mesuré avec un angle d'ouverture  $\sim 0.5$ ) en fonction de la longueur d'onde.

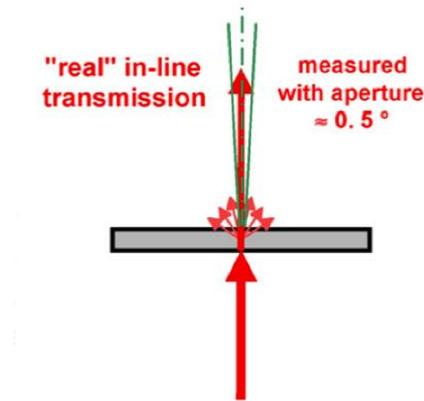


Figure III.22: Mesure de RIT avec un faible angle d'ouverture [KREL2009].

Pour pouvoir comparer les échantillons à la fois entre eux et avec la littérature avec la même épaisseur  $d_2$ , nous avons utilisé le modèle d'Apetz [APET 2003] :

$$RIT(d_2) = (1 - R_S) \left( \frac{RIT(d_1)}{1 - R_S} \right)^{\frac{d_2}{d_1}} \quad (\text{III.10})$$

Avec  $R_S$  facteur de réflexion totale de la surface normale ( $\sim 0,14$ ) et  $RIT(d_1)$  la transmission en ligne de l'épaisseur réelle de l'échantillon. Le coefficient de diffusion  $\gamma$  ( $m^{-1}$ ) a été calculé selon la relation suivante [APET 2003] :

$$\gamma = \frac{\ln\left(\frac{1-R_S}{RIT(d_2)}\right)}{d_2} \quad (\text{III.11})$$

#### III.5.4.2- Transmission totale TFT (total forward transmission)

Afin de déterminer la transmission diffuse  $I_{DT}$ , nous avons mesuré la transmission totale TFT ou  $I_T$  de nos échantillons. Cette dernière a été mesurée sur un spectrophotomètre (Jasco-670) équipé d'une sphère d'intégration. Le principe de mesure de la TFT est illustré sur la figure III.23.

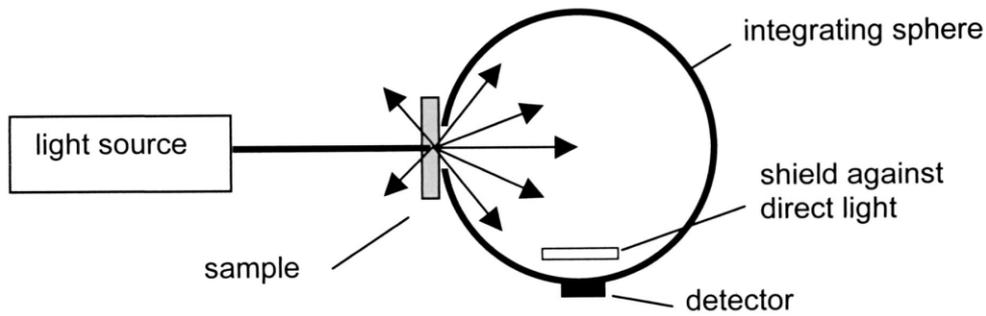


Figure III.23 : Principe de mesure de la transmission totale TFT [APET 2003].

Puisque la transmission totale d'un échantillon mesurée est égale à la somme de la transmission en ligne et la transmission diffuse, on peut déduire la variation de cette dernière à chaque longueur d'onde par la relation suivante:

$$I_{DT} = I_T - RIT \quad (III.12)$$

### III.5.4.3- Mesure de la réflexion totale et de la réflexion diffuse

Le mot réflexion vient du latin reflexio, c'est l'action de tourner en arrière. On dit qu'un rayon est réfléchi lorsque ce rayon reste dans le même milieu d'incidence mais il change sa direction (figure III.24).

- 1-Rayon incident d'intensité  $I_0$ .
- 2- Réflexion diffuse  $R_D$ .
- 3-Réflexion spéculaire  $R_S$  due aux deux surfaces de l'échantillon.
- 4-Déflexion du rayon réfracté due à la porosité.
- 5- Absorption  $I_A$  due à l'impureté ou seconde phase.
- 6- Diffusion due au joint de grain (biréfringence).
- 7-Transmission diffuse  $T_D$ .
- 8-Transmission en ligne RIT.

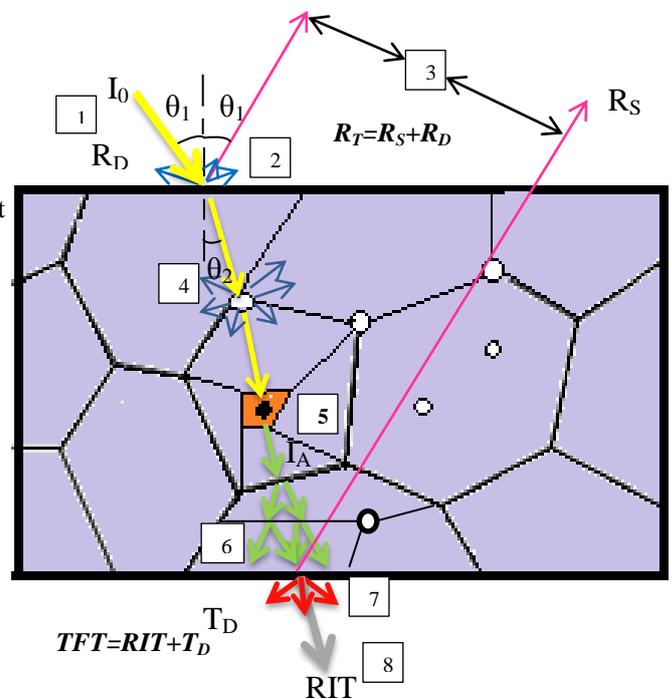


Figure III.24 : Chemin de rayon incident ( $I_0$ ) lors de la rencontre avec un matériau biréfringent.

La réflexion totale  $R_T$  se définit comme la somme de la réflexion spéculaire  $R_S$  des deux surfaces de l'échantillon et de la réflexion diffuse  $R_D$  qui apparaisse sur la surface du plan incidence et englobe une partie de diffusion due à la porosité du matériau.

$$R_T = R_S + R_D \quad (\text{III.13})$$

Pour qu'il y ait réflexion totale, il est indispensable de réaliser les conditions suivantes :

- ✓ Le rayon lumineux doit passer d'un milieu plus réfringent vers un milieu moins réfringent.
- ✓ L'angle d'incidence doit être supérieur à l'angle critique (l'angle limite de réfraction).

C'est pour cette raison que nous avons utilisé la sphère d'intégration pour mesurer la réflexion totale. Le schéma optique est présenté sur la figure III.25.

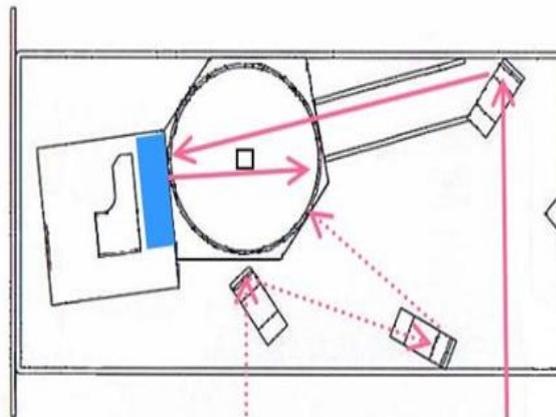


Figure III.25 : Schéma optique de mesure de la réflexion totale à l'intérieur de la sphère d'intégration.

D'après la figure III.25, nous pouvons remarquer que le rayon incident n'arrive pas normalement à l'échantillon (en bleu). La réflexion spéculaire ne sera donc pas normale et la sphère d'intégration mesurera bien la contribution attribuable à réflexion spéculaire  $R_S$  en plus de la réflexion diffuse  $R_D$ .

La mesure de la réflexion diffuse  $R_D$  a été effectuée sur le même dispositif avec l'insertion d'une cale de «contre-tilt» fixée sur la sphère d'intégration (partie orange sur la figure III.26), afin de rendre le faisceau incident normal avec la surface de l'échantillon. Par

conséquent, nous avons éliminé la réflexion des deux surfaces c'est-à-dire la réflexion spéculaire est égale à 0.

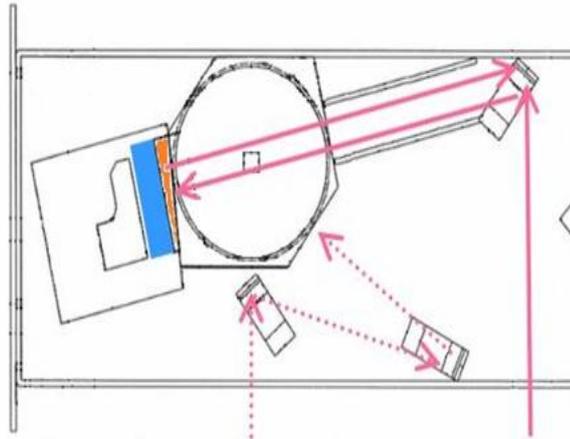


Figure III.26 : Schéma optique de mesure de la réflexion diffuse à l'intérieur de la sphère d'intégration.

#### III.5.4.4- Gap optique

La bande d'énergie correspond au niveau d'énergie qui est permis, ou interdit, aux électrons des éléments ou des composés formant le matériau solide. La dernière bande remplie est appelée bande de valence, la bande immédiatement supérieure bande de conduction. La bande d'énergie comprise entre ces deux bandes est appelée bande interdite ou plus simplement "gap". D'après cette définition, on peut conclure que le gap  $E_g$  est la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence ( $E_g = E_c - E_v$ ).

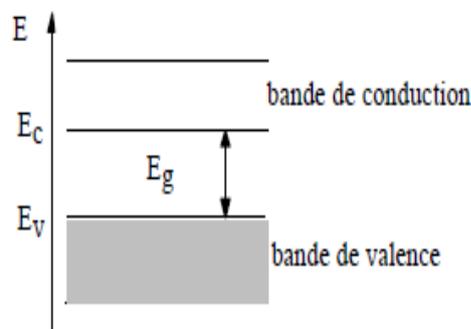


Figure III-27 : les différentes bandes d'énergie

Pour déterminer le gap optique de nos pastilles, nous devons tout d'abord calculer le coefficient d'absorption à partir des spectres de transmission donnés par le spectrophotomètre.

Ces spectres nous permettent d'obtenir le coefficient d'absorption à l'aide de la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{RIT(\%)} \quad (III.14)$$

Ou :

RIT(%) : la transmission optique en ligne.

d : l'épaisseur de l'échantillon.

Pour un gap direct et pour un domaine de forte absorption, le coefficient d'absorption  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) par la relation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad (III.15)$$

Avec :

A : constante.

$E_g$  : gap optique [eV].

$h\nu$  : énergie d'un photon [eV]. et énergie de photon  $E=h\nu$  (eV) =  $\frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(nm)}$

On trace l'énergie dans tout le domaine  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E(h\nu)$ , voir figure III-28. On extrapole la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de  $E_g$ .

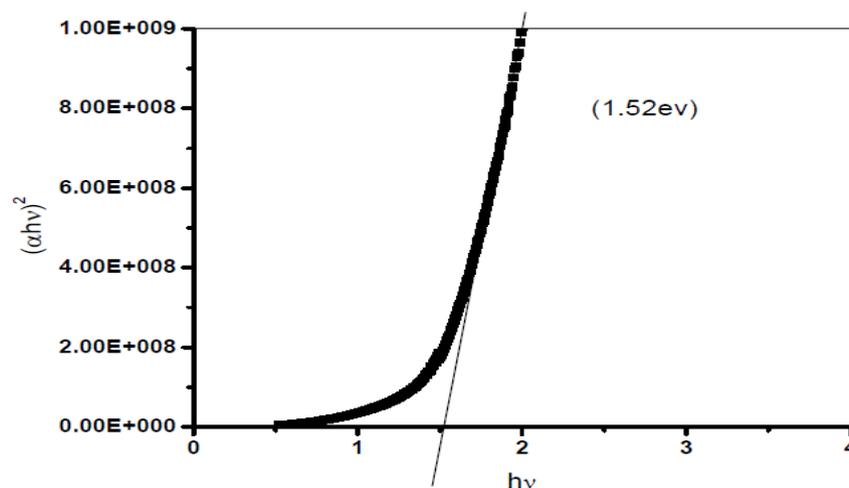


Figure III-28: Exemple de détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .

## CHAPITRE 4



Résultats et discussions ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

## Résumé

Ce chapitre présente l'analyse des résultats expérimentaux, d'une céramique transparente à base d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fabriquée par frittage flash SPS à partir de nanopoudres, à différentes températures (1200 °C, 1250 °C, 1300 °C). Nous avons cherché une température optimale de frittage combinant de meilleures propriétés optiques et mécaniques de nos pastilles. Pour cette raison une étude microstructurale a été effectuée, suivie d'études non destructives, tel que la transmission optique, gap optique, absorption et diffusion optique.

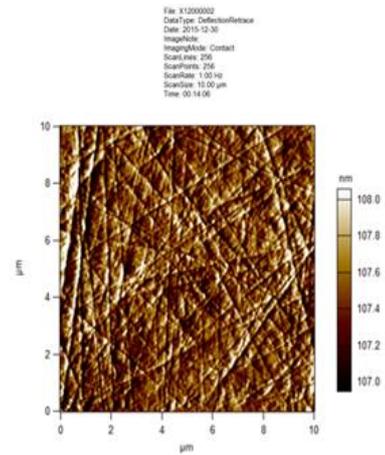
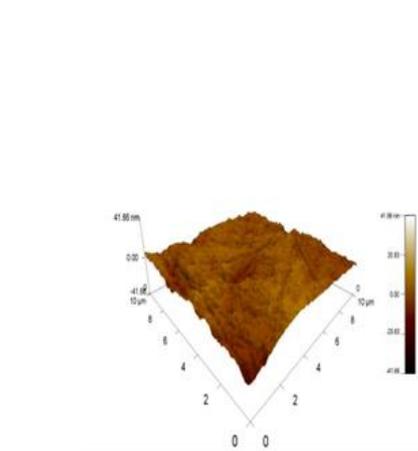
Ensuite, une étude mécanique par indentation Vickers a été menée. Nous avons suivi l'évolution de la dureté  $H_V$ , de la ténacité  $K_{IC}$  et du module d'élasticité  $E$ . Nous avons, également, étudié le comportement tribologique en fonction de la température de frittage.

Les céramiques fines, sont devenues indispensables dans certains usages optiques (laser de puissance, appareillage médical, armement, exploration de l'espace, .....). En plus de leurs caractéristiques optiques (indice de réfraction élevé, distance focale réduite, encombrement réduit,...), ces matériaux polycristallins présentent l'avantage de résister aux contraintes mécaniques et thermiques. Pour fabriquer une céramique polycristalline dense sans défaut et garantir sa transparence, il faut maîtriser un certain nombre de paramètres d'élaboration à savoir la nature des matières premières de départ et les techniques de mise en forme et de frittage. En général, les poudres employées doivent avoir une granulométrie nanométrique. Les conditions de mise en forme et de frittage doivent être optimisées afin de minimiser l'effet des joints de grains et réduire la porosité.

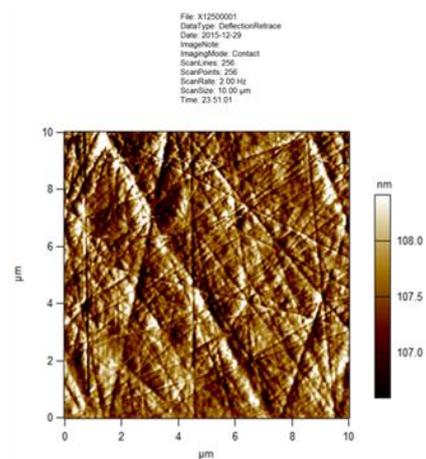
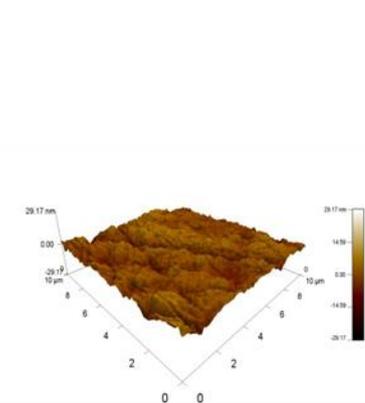
Les conditions de frittage par SPS sont susceptibles d'influencer les propriétés des éprouvettes fabriquées et les valeurs de mesures obtenues au moyen des divers essais optiques et mécaniques. Il est, par conséquent, fondamental de définir de manière exacte les principaux paramètres technologiques de frittage qui influent sur les propriétés optiques et mécaniques, tels que les conditions de mise en oeuvre (température, pression, vitesse ...). Pour cela, après avoir effectué les essais prévus, nous avons pris les mesures nécessaires pour sélectionner les bonnes conditions de frittage pour que nos pastilles assurent à la fois de meilleures propriétés optiques et mécaniques.

### IV.1- Caractérisation microstructurale

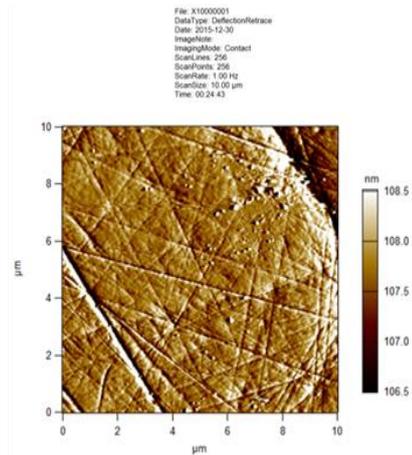
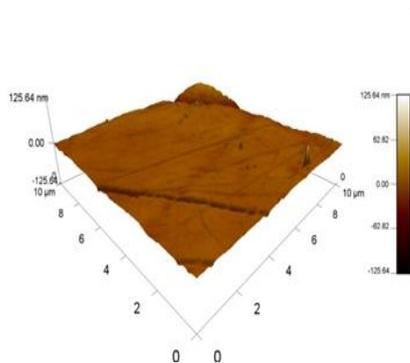
Après polissage des pastilles frittées selon le protocole décrit dans la section III.4.9.3, un contrôle de rugosité a été effectué sur le microscope à force atomique. Les images 2D et 3D obtenues par AFM sur les échantillons d'alumine BMA15 frittée à différentes températures sont reportées sur la Figure IV.1. Elles ont une surface d'environ  $100 \mu\text{m}^2$ .



**1200 °C**



**1250 °C**



**1300 °C**

Figure IV.1 : 2D et 3D images obtenues par AFM des pastilles d'alumine BMA15 frittées à différentes températures 1200 °C, 1250 °C et 1300 °C.

Les images du microscope à force atomique sur les échantillons d'alumine alpha mettent en évidence que les pastilles frittées à 1300 °C présentent des particules plus grandes

que celles frittées à 1250 °C et 1200 °C dans la même zone de balayage (100  $\mu\text{m}^2$ ). Les valeurs de la rugosité de surfaces obtenues par AFM sont illustrées dans le tableau IV.1.

Rugosité	1200 °C	1250 °C	1300 °C
R <sub>max</sub> (nm)	8,493	8,094	52,606
R <sub>min</sub> (nm)	-13,794	-11,843	-41,400
RMS (nm)	2,795	2,665	5,479

Tableau IV.1 : Rugosité de surface d'alumine alpha (BMA15) frittée par SPS à différentes températures.

D'après les résultats de la rugosité des pastilles polies dans les mêmes conditions, on constate que la rugosité des échantillons d'alumine alpha frittés à 1300 °C atteint une valeur de 5,48 nm, par contre les pastilles frittés à 1250 °C et 1200 °C présentent une rugosité de surface respectivement de 2,66 nm et 2,79 nm. Cette différence est peut être due à la faible cohésion entre les grains ou l'augmentation de la taille des grains avec la température de frittage. Afin de mesurer la taille de grains de nos pastilles frittées une observation au MEB a été effectuée.

Les microstructures ont été examinées au centre des disques circulaires polies, après une attaque thermique, selon les conditions suivantes : on monte la température avec une vitesse de 10 °C/min, suivi d'un palier d'une heure jusqu'à une température inférieure de 100 °C à la température de frittage, afin de révéler les joints des grains et les porosités.

Les figures (IV.2 a, b, c) illustrent la microstructure d'alumine alpha fritté par SPS à 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C. Elles montrent une structure homogène et une distribution uniforme de la taille des grains. En revanche on observe sur la figure (IV.2 c) que la température a un effet très notable sur la croissance des grains. Pour confirmer cette observation, une mesure de la taille des grains a été effectuée sur nos échantillons traités par la méthode d'intercept [BERN 2008].

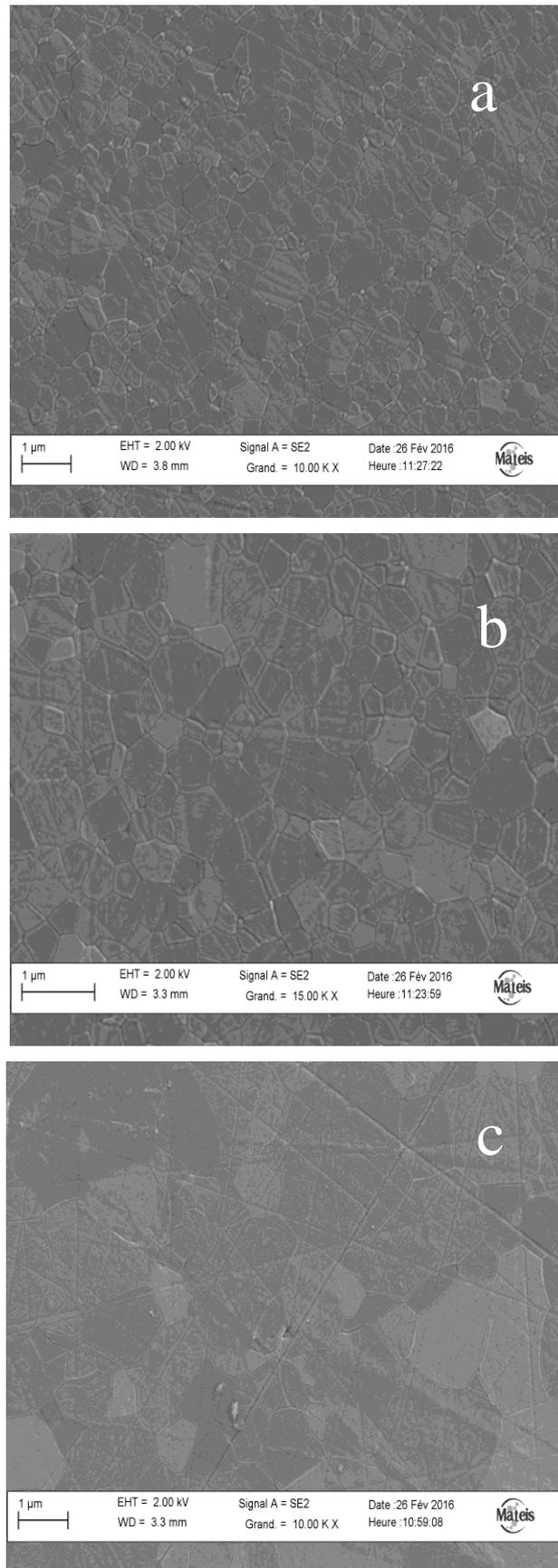


Figure IV.2 : Observations par microscopie électronique à balayage des échantillons  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (BMA 15) frittés par SPS à : a) 1200 °C b) 1250 °C and c) 1300 °C.

La mesure de la taille moyenne des grains obtenus à travers les images MEB montre que l'alumine alpha frittée à 1200 °C par SPS présente une taille moyenne d'environ de 390 nm. En revanche les pastilles frittées à 1250 °C et 1300 °C présentent une taille moyenne respectivement autour de 590 nm et 1µm. Cette augmentation de la taille des grains est due à la mobilité des joints de grains qui est activée thermiquement. Les propriétés optiques et mécaniques sont influencées directement par la taille des grains [TOSS 2013]. Avec l'application d'une pression uniaxiale maximale 73 MPa (cette valeur correspond au maximum de la pression supportée par la matrice de graphite) on peut donc forcer les particules à se réarranger tout en améliorant la densité [WAGN 1991] [HUE 1993] et diminuer la vitesse de grossissement des grains [LIAO 1998]. Les résultats de la densité relative des pastilles d'alumine alpha frittés par SPS qui a été déterminée selon le principe d'Archimède par immersion dans l'eau distillée (sec III.5.1) sont représentés sur la figure IV.3.

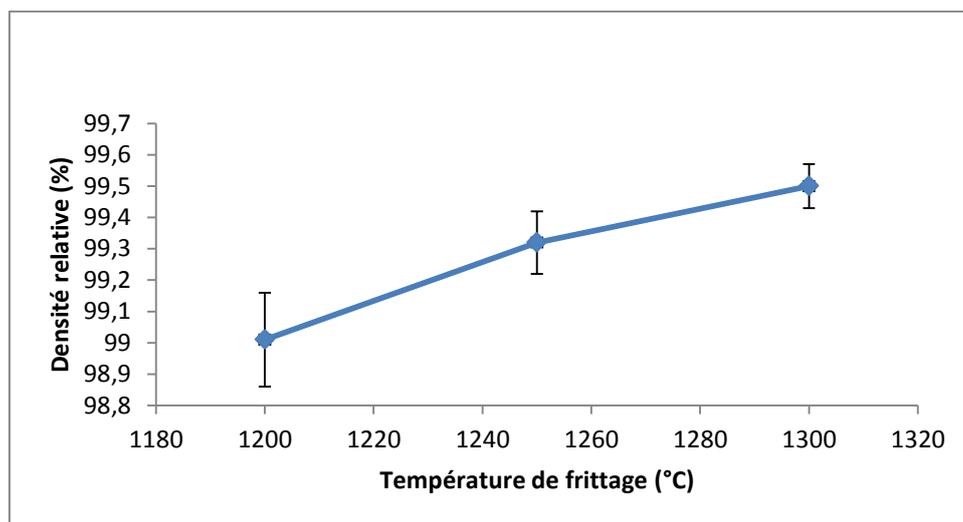


Figure IV.3 : Variation de la densité relative en fonction de la température de frittage.

D'après IV.3, nous constatons que la densité relative varie d'une manière proportionnelle avec la température de frittage et les valeurs de cette dernière sont supérieures ou égale 99,01 %. On observe que pour une température de frittage d'environ 1300 °C la densité relative augmente jusqu'à une valeur de 99,5 %, en revanche elle présente pour une température de frittage de 1250 °C et 1200 °C respectivement une valeur de 99,3 % et 99,01 %. Cette diminution de la densité pour une température de 1200 °C peut être expliquée par le fait que le frittage à cette température n'est pas complet (fermeture de la porosité et grossissement des grains) comme nous l'avons décrit dans la section II.1. C'est

pour cette raison que les échantillons d'alumine alpha (BMA 15) présentent une taille moyenne d'environ 390 nm (figure IV.4) [CHLI 2011][ AZAR 2009].

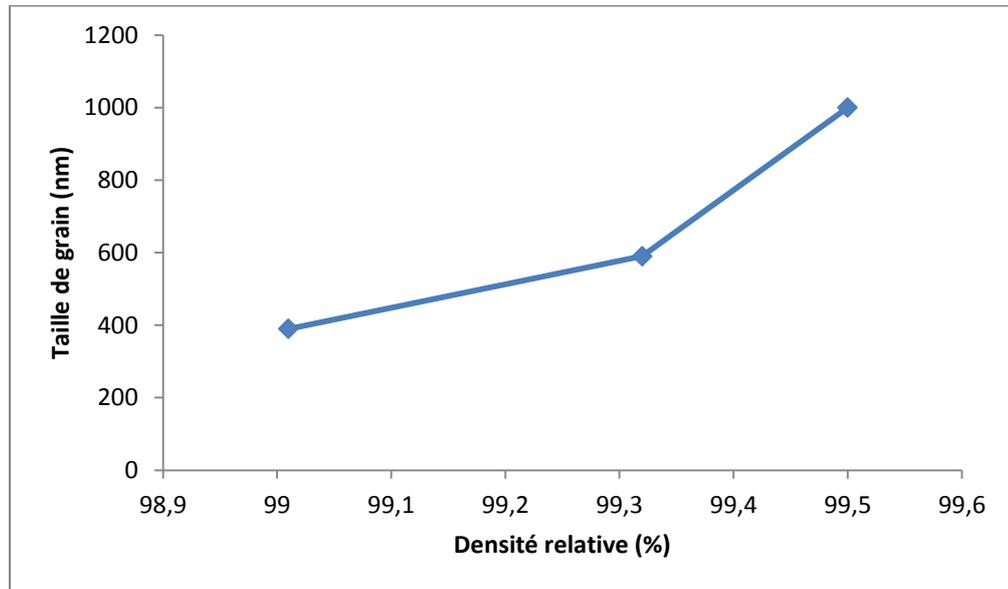


Figure IV.4 : Variation de la densité relative en fonction de la taille de grains.

L'analyse par diffraction des rayons X des éprouvettes d'alumine alpha BMA15 frittées par SPS est représentée sur la figure IV.5. Le spectre présente une seule phase stable et cristalline de l'alumine alpha, grâce à l'utilisation d'une poudre de départ avec une pureté supérieure à 99,9 % et les précautions que nous avons pris pour éviter toutes contaminations durant et après la fabrication et le polissage.

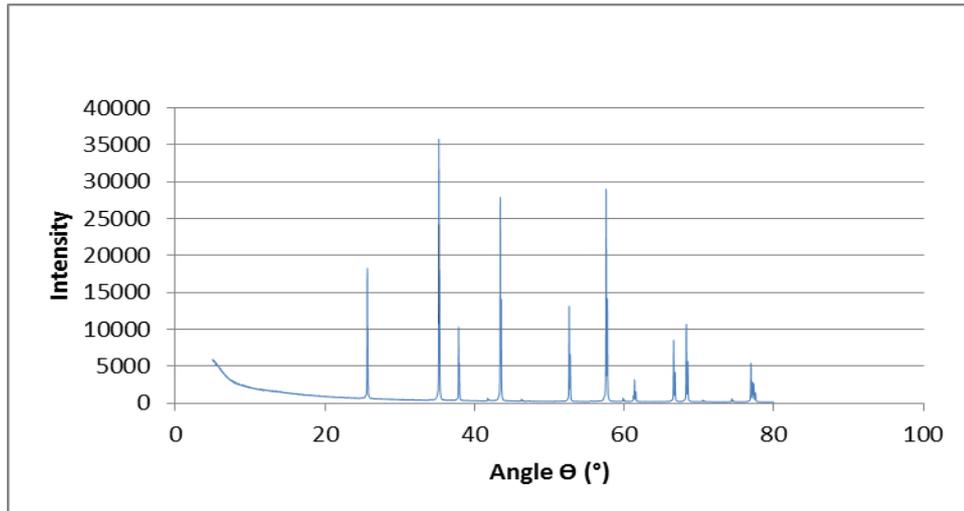


Figure IV.5 : Spectre d'analyse par diffraction de rayons X d'échantillon d'alumine BMA 15 fritté par SPS.

## IV.2- Caractérisation optique

### IV.2.1-Transmission optique en ligne RIT

Les différentes températures de fabrication ont donné lieu à différentes propriétés de transmission optique après frittage flash. Les coefficients de transmission en ligne  $T_{in}$  des échantillons polis correspondant aux différentes températures de frittage mesurés en fonction de la longueur d'onde incidente  $\lambda$  sont représentés sur la figure IV.6.

D'après les résultats des spectres d'émission des échantillons d'alumine alpha (BMA15) frittés par SPS à 1200 °C, 1250 °C et 1300 °C nous constatons que l'allure des spectres des échantillons frittés pour les trois températures de frittage se ressemblent. De plus, on remarque que l'alumine BMA15 présente une forte absorption pour une lumière incidente de longueur d'onde inférieure à 400 nm et on observe que la transmission optique augmente progressivement avec la longueur d'onde pour atteindre leur maximum vers 1200 nm.

Les éprouvettes d'alumine frittées à 1300 °C présentent une plus faible transmission pour toute la gamme de longueur d'onde. En revanche une meilleure transmission optique en ligne est atteinte avec un frittage à 1200 °C. Cette différence est due à la grande différence de taille de grains entre les échantillons frittés à 1300 °C et 1200 °C [GODL 2002].

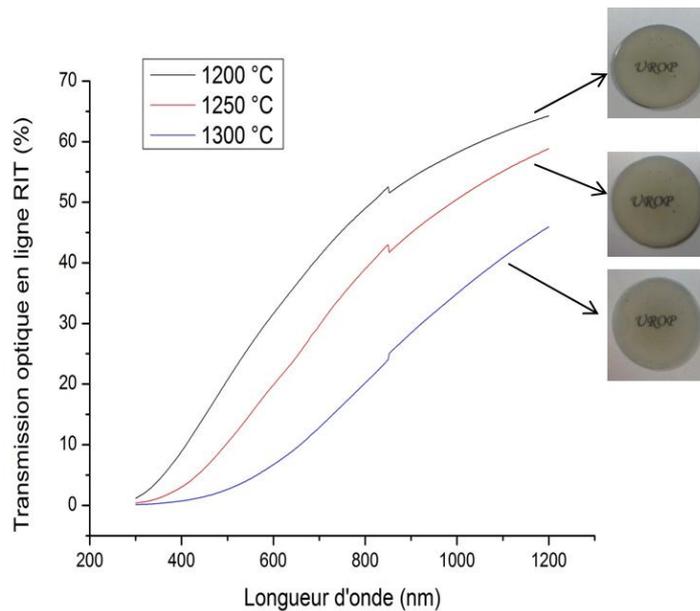


Figure IV.6 : Spectres de transmission optique en ligne (RIT) d'alumine alpha (BMA15) frittée par SPS à 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C.

Pour pouvoir comparer la transmission optique en ligne des échantillons frittés par SPS entre eux et avec la littérature avec la même épaisseur de 0.88 mm et la même longueur d'onde d'émission 640 nm, nous avons utilisé la relation III.9. Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau suivant :

Température de frittage $T_f$ (°C)	1200	1250	1300
RIT <sub>640 nm</sub> (%)	54,27	44,9	27,6
$\Phi_G$ (nm)	390	590	1000

Tableau IV.2 : Transmission en ligne à 640 nm ( $e = 0.88$ ) et taille de grains à différentes température de frittage par SPS.

D'après la littérature, en 2003, Apez a fabriqué des éprouvettes d'alumine alpha polycristallins frittées par HIP possédant une transmission RIT<sub>640</sub> d'environ 71% pour une épaisseur de 0,8 mm [APET 2003], mais ce type de frittage précède toujours par mise en forme d'échantillon soit par coulage ou coulage sous pression. C'est pour cette raison la recherche s'est orientée vers le frittage SPS. En 2010 Grasso a obtenu un échantillon fritté par SPS avec de meilleures propriétés optiques (RIT<sub>645</sub> d'environ 64 %) grâce à l'utilisation d'une matrice en carbure de tungstène WC qui supporte une pression de 500 MPa [GRAS 2010]. Puis en 2012 Lallemand a obtenu un échantillon d'alumine alpha qui présente une

transmission en ligne RIT<sub>640</sub> d'environ 53% avec une pression de frittage SPS de l'ordre de 73 MPa (pression maximale qui peut supporter par une matrice en graphite) [LALL a2012].

#### IV.2.2- Gap optique

Avant de calculer le gap optique, nous avons calculé le coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  de nos pastilles : on utilise la relation (III.14), ce qui nous permet par la suite de déterminer le gap optique  $E_g$  en traçant les courbes de  $Tauc$  à partir de la relation III.12. En effet, l'intersection de la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe des abscisses correspond aux valeurs du gap. Les courbes obtenues sont représentées sur les figures IV.7, IV.8, IV.9.

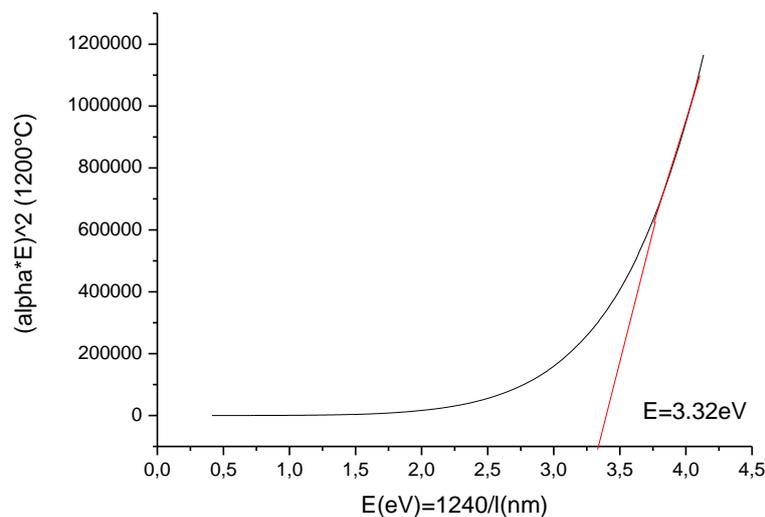


Figure IV.7 : Largeur de la bande interdite d'alumine alpha (BMA15) frittée à 1200 °C.

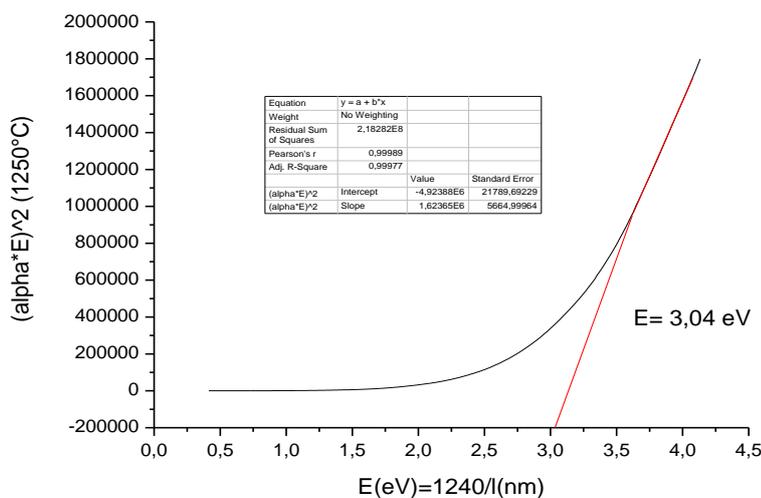


Figure IV.8 : Largeur de la bande interdite d'alumine alpha (BMA15) frittée à 1250 °C.

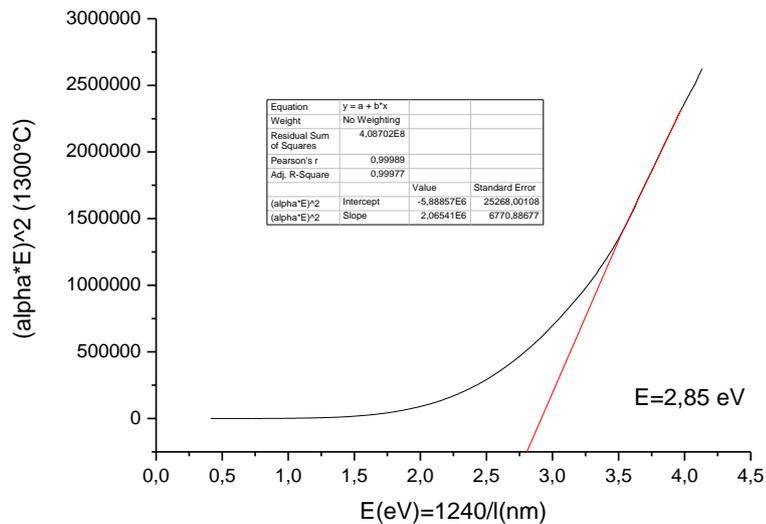


Figure IV.9 : Largeur de la bande interdite d'alumine alpha (BMA15) frittée à 1300 °C.

D'après les figures (IV.7, IV.8, IV.9) nous remarquons que l'allure de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  pour les échantillons frittés aux différentes températures sont presque identiques. On peut distinguer que les échantillons frittés présentent au début un  $(\alpha h\nu)^2$  nul donc une forte absorption. En suite la valeur de ce dernier commence à augmenter avec l'augmentation du gap optique. Par exemple pour l'échantillons d'alumine frittée à 1300 °C  $(\alpha h\nu)^2$  commence à augmenter dans une largeur de la bande interdite d'environ 2 eV, en revanche il augmente à partir de  $E_g$  est égale 2.5 eV et 3 eV pour les échantillons frittés respectivement à 1250 °C et 1200 °C.

La figure IV-10 montre la variation de la largeur de bande interdite de l'alumine alpha en fonction de la température de frittage. Nous remarquons que l'allure de la largeur de bande interdite est décroissante avec l'augmentation de la température de frittage c'est-à-dire que l'augmentation du gap est inversement proportionnelle à la température de frittage.

Les valeurs de l'énergie du gap augmentent lorsque la taille des particules de nos échantillons d'alumine diminue [KEIT 2012] ; en effet le régime de confinement quantique est plus fort c'est-à-dire l'électron et le trou sont faiblement corrélés [GODE 2008]. Par conséquent le matériau devient isolant. D'autre part, on remarque que notre matériau fritté présente un gap optique  $E_g$  variant entre 2.8 et 3 eV pour les échantillons frittés respectivement à 1300 °C et 1250 °C. En revanche les échantillons frittés à 1200 °C

présentent un gap  $E_g$  supérieur à 3,1 eV par conséquent nos pastilles deviennent plus transparentes [COUR 2011]. De plus l'alumine dans la littérature présente une valeur environ 8,8 eV, la diminution du gap optique de nos pastilles par rapport à la valeur expérimentale présenté par FRENCH [FREN 2010], peut être due aux lacunes d'oxygène ou la contamination par le carbone durant le frittage.

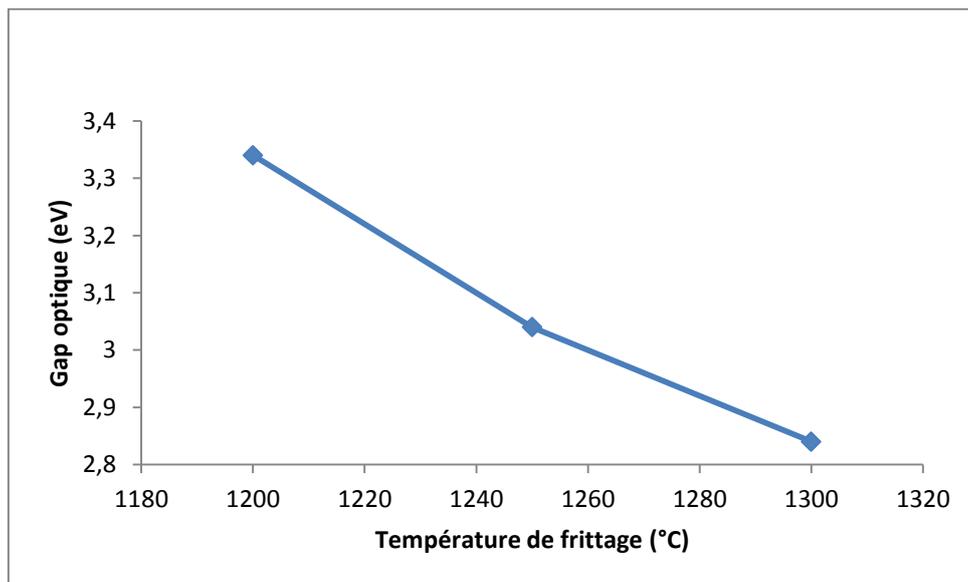


Figure IV-10 : Variation du gap optique d'alumine (BMA15) en fonction de la température de frittage.

#### IV.2.3- Indice de réfraction

L'alumine alpha présente un réseau cristallin anisotrope, ce dernier lui confère néanmoins un caractère biréfringent c'est-à-dire l'alumine a un indice de réfraction de l'ordre de 1,768 selon l'axe ordinaire et 1,760 selon l'axe extraordinaire. L'observation de nos pastilles sur le réfractomètre d'Abbe (NOVEX) ne donne pas des résultats bien précis, en effet leur gamme de mesure ne dépasse pas 1.73. Afin de calculer la variation d'indice de réfraction théorique en fonction de la longueur d'onde nous avons utilisé la formule suivante :

$$n = \sqrt{1 + \frac{1.4313493 \lambda^2}{\lambda^2 - 0.0726631^2} + \frac{0.65054713 \lambda^2}{\lambda^2 - 0.1193242^2} + \frac{5.3414021 \lambda^2}{\lambda^2 - 18.028251^2}} \dots \dots \text{(IV.1) [REFR 2016]}$$

Avec :

$n$  : indice de réfraction de l'alumine.

$\lambda$  : longueur d'onde du spectre d'émission ( $\mu\text{m}$ ).

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV-11. Qui représente la variation d'indice de réfraction théorique d'Alumine en fonction de spectre d'émission (0.2 – 3  $\mu\text{m}$ ). D'après cette dernière nous constatons que l'indice de réfraction d'Alumine varie de façon inversement proportionnelle à la longueur d'onde d'émission.

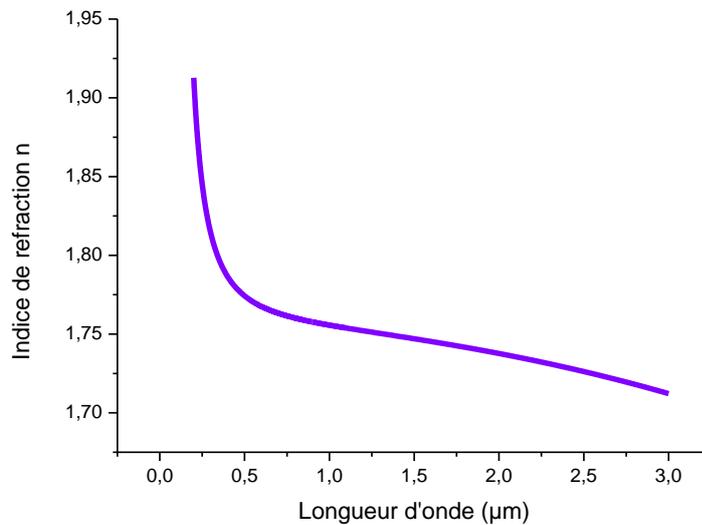


Figure IV-11 : Évolution de l'indice de réfraction de l'alumine en fonction de la longueur d'onde d'émission.

#### IV.2.4- Coefficient de diffusion optique

Le coefficient de diffusion optique de nos échantillons a été calculé par la relation donnée dans la section III.5.4.1 et pour suivre la variation du coefficient nous avons utilisé l'OriginPro 8.1. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.12. D'après la littérature les propriétés optiques d'alumine polycristalline frittée sont liées à l'évolution des microstructures lors du frittage SPS [AMAN 2010].

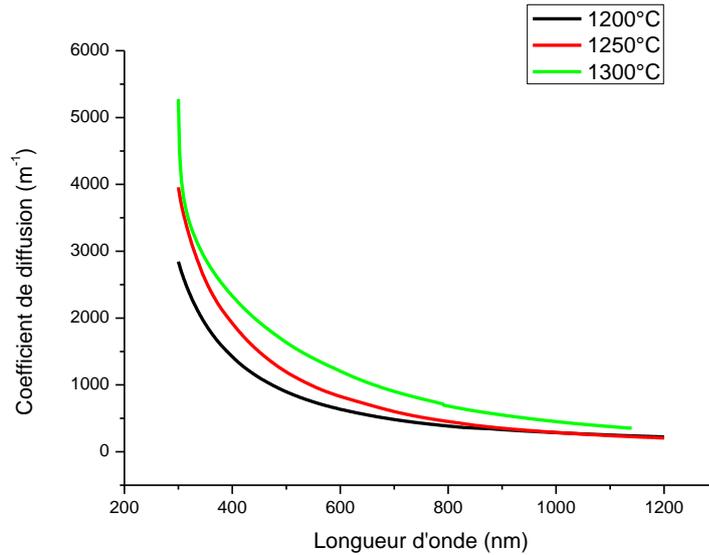


Figure IV.12 : Variation de coefficient de diffusion optique en fonction de la longueur d'onde pour l'alumine BMA15 frittée à différentes températures.

D'après la figure IV.12, on constate que le coefficient de diffusion  $\kappa$  présente des grandes valeurs pour une longueur d'onde inférieure à 300 nm ; au-delà de cette longueur d'onde le coefficient  $\kappa$  diminue progressivement et nos échantillons deviennent progressivement transparents. Ce résultat est en accord avec la variation de la transmission optique.

Les valeurs du coefficient de diffusion des échantillons frittés à 1200 °C sont inférieures à celles frittés à 1250 °C et 1300°C. Cela s'explique par la microstructure plus fine présentée par les échantillons frittés à 1200 °C. Tant que la température de frittage est faible, ce qui limite la croissance des grains dans les échantillons denses, le facteur de transmission en ligne dans le spectre visible reste élevé et par conséquent on observe une diminution du coefficient de diffusion  $\kappa$  [Kim 2009].

#### IV.2.5- Transmission totale TFT (total forward transmission)

La figure IV.13 illustre la variation de la transmission totale en fonction de la longueur d'onde. D'après cette dernière on constate que les courbes de la TFT d'alumine BMA15 présentent la même allure que la transmission en ligne, mais la TFT pour les trois températures présente quelques fluctuations durant tout le spectre d'émission. Ces perturbations sont peut être dues à la biréfringence du matériau.

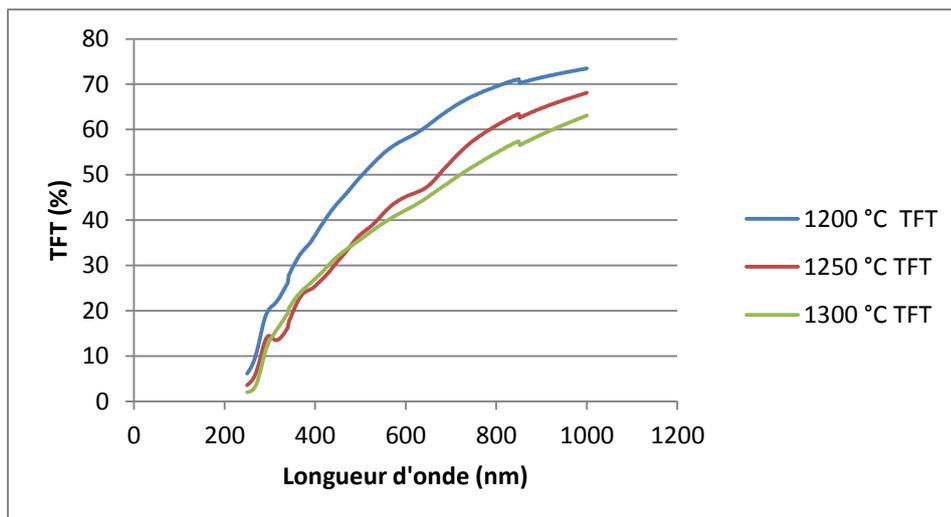


Figure IV.13 : Évolution de la transmission totale de l'alumine frittée par SPS en fonction de la longueur d'onde.

Pour mieux comprendre la variation de la transmission diffuse  $T_D$  déduit à travers la TFT comme expliqué dans la SEC. III.5.4.2, nous avons tracé la figure IV.14.

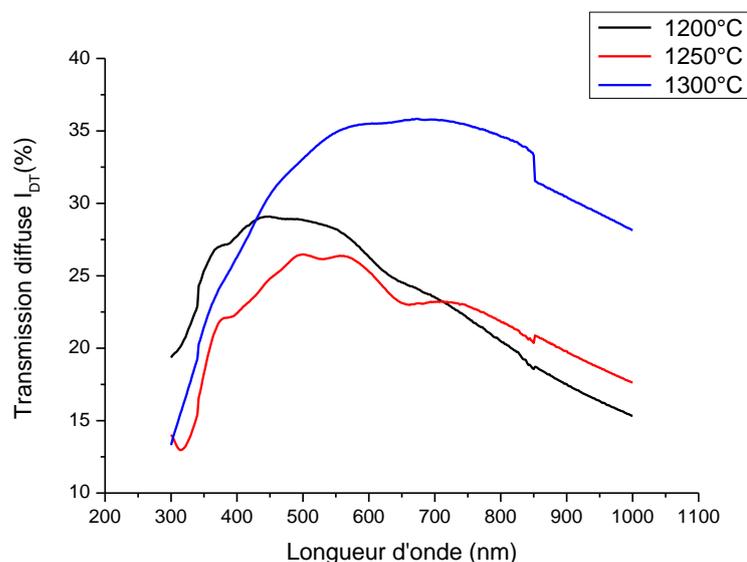


Figure IV.14 : Variation de la transmission diffuse de l'alumine frittée par SPS en fonction de la longueur d'onde.

D'après la figure IV.14, on remarque que l'alumine BMA15 présente une transmission diffuse  $T_{D640}$  autour de 25% pour une température de frittage de 1200°C, de même, les pastilles frittées à 1250 °C et 1300 °C présentent respectivement une transmission diffuse  $T_{D640} = 23 \%$  et  $T_{D640} = 35 \%$ . Ces valeurs importantes de  $T_D$  présentées par l'alumine

BMA15, peuvent être dues aux joints de grains qui provoquent une certaine quantité de diffusion de la lumière en raison de la biréfringence du matériau utilisé [APET 2003].

#### IV.2.5-Réflexion totale, diffuse et spéculaire

La figure IV.15 montre la variation de la réflexion totale  $R_T$  de l'alumine BMA15 frittée à différentes températures en fonction de la longueur d'onde. On remarque que les pastilles frittées à 1300 °C présentent une réflexion totale supérieure à celles frittées à 1250 °C et à 1200 °C, ce qui concorde avec les valeurs de la transmission en ligne RIT.

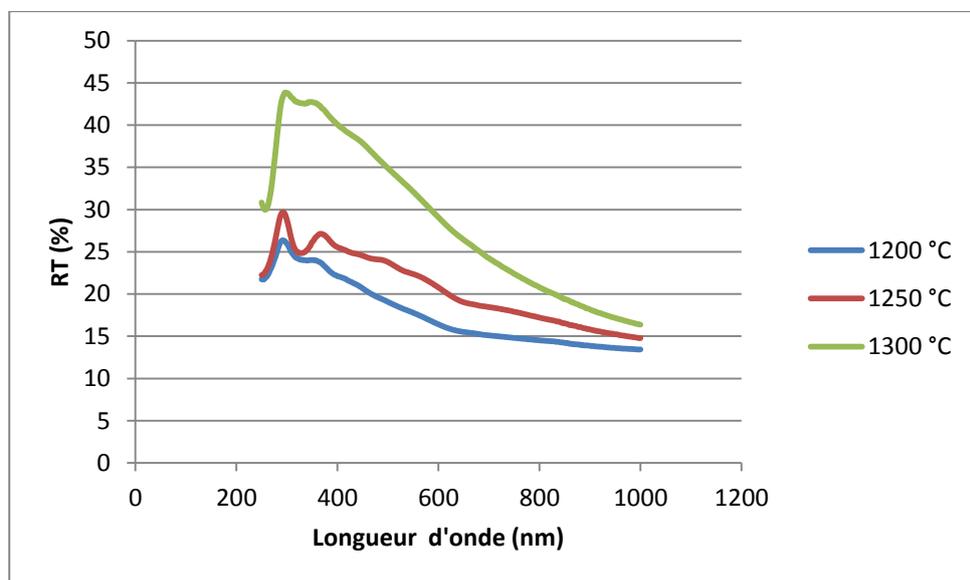


Figure IV.15 : Évolution de la réflexion totale  $R_T$  de l'alumine BMA15 en fonction de la longueur d'onde.

Afin de déterminer la réflexion spéculaire  $R_S$ , nous avons mesurés la réflexion diffuse  $R_D$ . Pour mieux voir sa variation, on l'a représentée en fonction de la longueur d'onde pour les différentes températures de frittage SPS (figure IV.16).

Nous remarquons sur la figure IV.16 que la réflexion diffuse  $R_D$  au-delà de 400 nm diminue au fur et à mesure que la longueur d'onde d'émission augmente jusqu'à une valeur minimale proche de 5 %.

La variation de la réflexion spéculaire  $R_S$  des deux surfaces de chaque échantillon en fonction de la longueur d'onde de spectre d'émission est illustrée sur la figure IV.17.

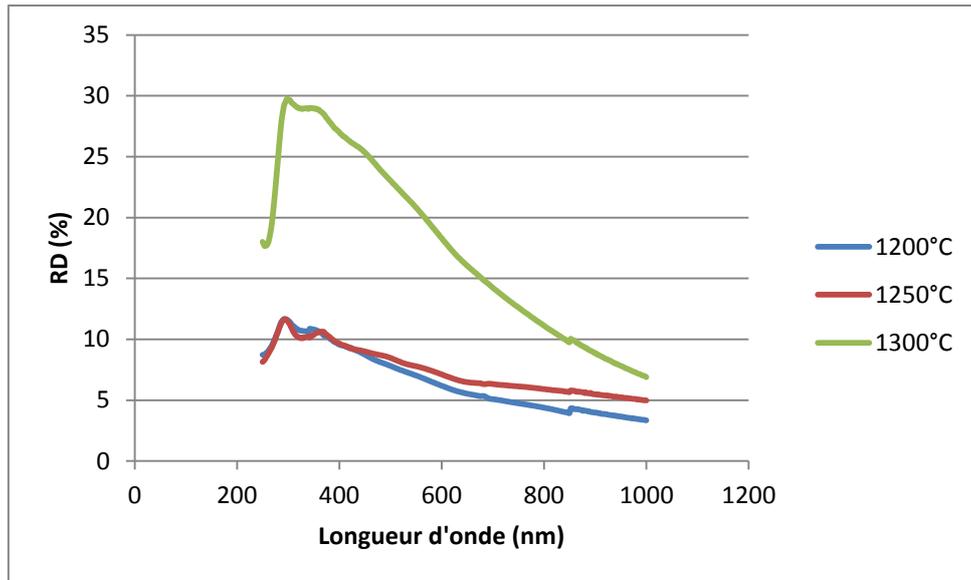


Figure IV.16 : Variation de la réflexion diffuse de l'alumine frittée par SPS en fonction de la longueur d'onde.

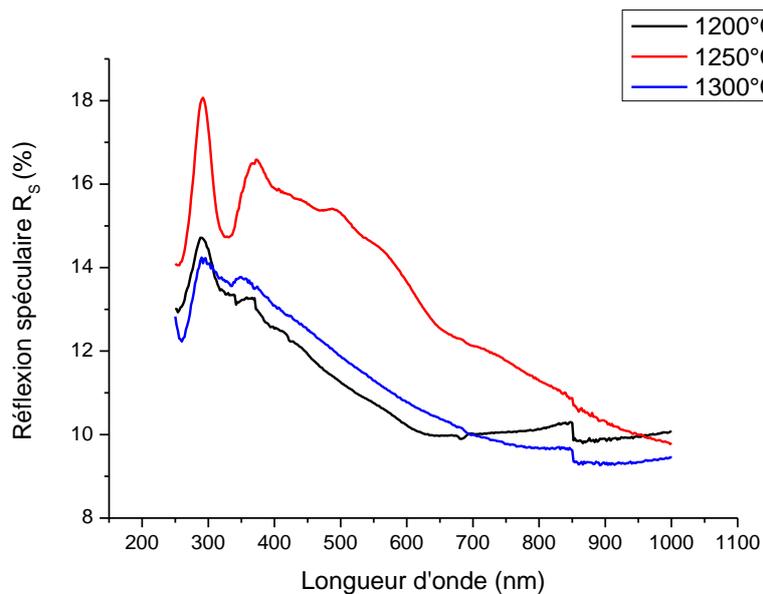


Figure IV.17 : Evolution de la réflexion spéculaire  $R_s$  de l'alumine frittée par SPS en fonction de la longueur d'onde.

D'après les résultats de  $R_s$  obtenus, on note qu'au-delà de 600 nm la réflexion spéculaire stabilise sur une valeur proche de 10 % pour les trois températures. En revanche l'alumine présente une réflexion spéculaire théorique autour de 14,3 % pour la même longueur d'onde (600 nm). La diminution de la réflexion spéculaire de l'alumine BMA15 par rapport au  $R_s$  théorique est peut être due aux défauts à l'intérieur des pastilles frittées.

#### IV.2.6- Intensité lumineuse absorbée

L'intensité de lumière émise ( $I_0$ ) se définit comme la somme de réflexion totale  $R_T(I_R)$ , transmission totale  $TFT(I_T)$  et l'intensité lumineuse absorbée ( $I_A$ ). A travers cette notion nous avons calculé l'intensité lumineuse absorbée de nos pastilles d'alumine frittées par SPS à différentes températures. Ces résultats obtenus sont illustrés par la figure IV.18. On note que au fur et à mesure que la longueur d'onde d'émission augmente l'intensité lumineuse absorbée diminue. Par exemple pour une longueur d'onde égale 600 nm, l'alumine BMA15 présente une intensité lumineuse absorbée autour de 26 %, 34 %, 28 % respectivement pour un frittage à 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C. En revanche pour une onde d'émission égale 1000 nm, elle présente 13 %, 17 %, 20 % respectivement pour les mêmes températures de frittage.

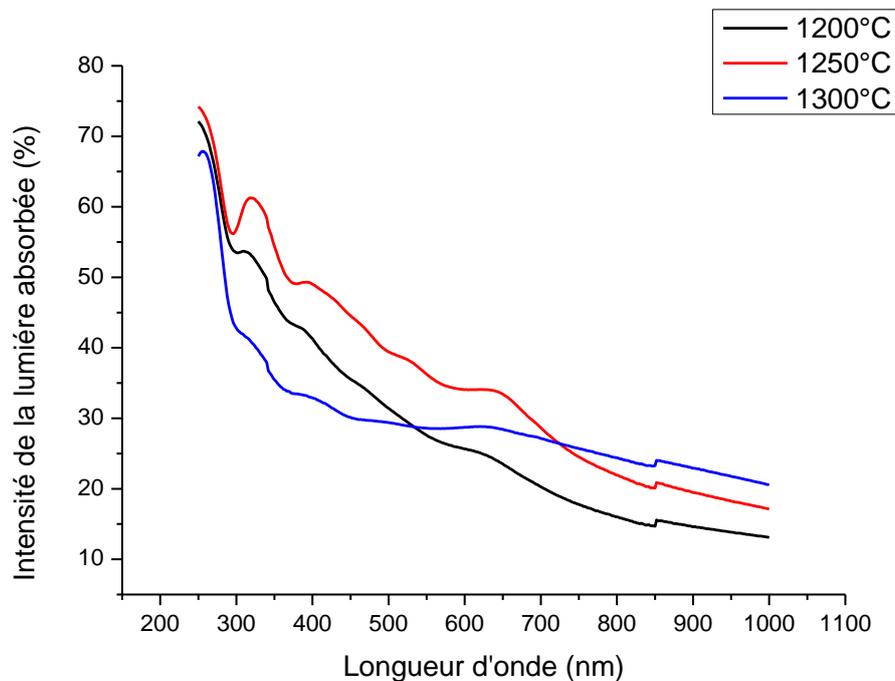
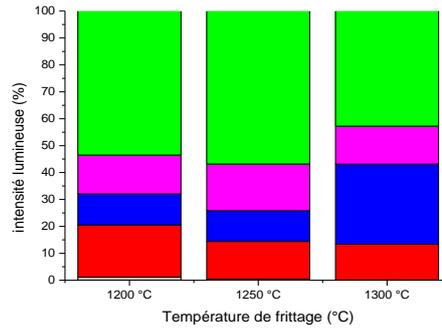
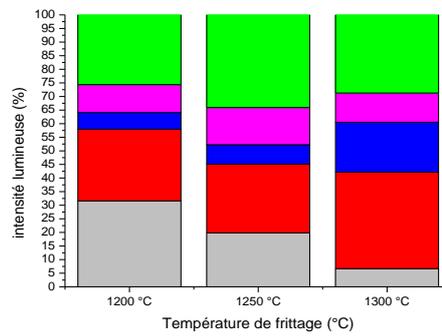


Figure IV.18 : Intensité lumineuse absorbée de l'alumine BMA15 frittée par SPS en fonction de la longueur d'onde du spectre d'émission.

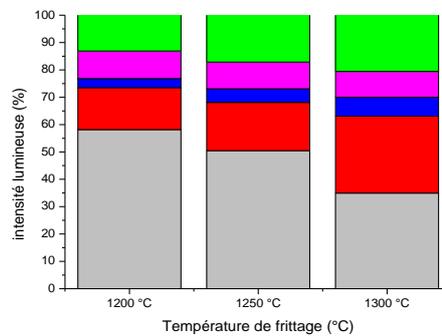
Pour mieux illustrer nos résultats obtenus avec les pastilles de l'alumine BMA15, nous avons présenté les résultats obtenus précédemment sous la forme des colonnes pour différentes longueur d'onde pour chaque températures sur la figure (IV.19.a, b, c).



a)-  $\lambda = 300$  nm



b)-  $\lambda = 600$  nm



c)-  $\lambda = 1000$  nm

Figure IV.19.a, b, c : Distribution d'intensité lumineuse incidente au sein de nos pastilles de l'alumine BMA15.

Couleur	Abréviation	Nom de la caractéristique
	IA	Intensité lumineuse absorbée
	RS	Réflexion spéculaire
	RD	Réflexion diffuse
	TD	Transmission diffuse
	RIT	Transmission en ligne

D'après la figure (IV.19.a, b, c), on remarque que au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente la transmission en ligne et la transmission diffuse augmente, en revanche l'intensité absorbée évolue de manière inverse avec la longueur d'onde incidente, c'est-à-dire que notre matériau présente des meilleures propriétés optiques dans un domaine proche de l'infrarouge.

### IV 3- Caractérisation mécanique

#### IV.3.1- Dureté Vickers

Le microduromètre instrumenté est un appareil qui permet la mesure rapide de l'empreinte Vickers. La figure IV.20 représente l'évolution de la diagonale d'empreinte de l'alumine BMA15 indentée sous différentes charges. Nous remarquons que les échantillons frittés à 1200 °C présentent de petites empreintes laissées par l'indenteur. Ces échantillons montrent donc une bonne résistance à l'enfoncement de l'indenteur.

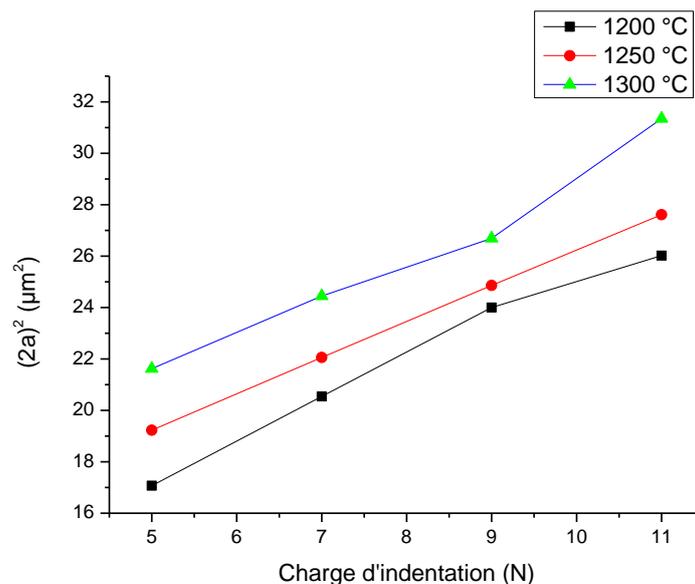


Figure IV.20 : Variation de la diagonale d'empreinte de l'alumine BMA15 frittée à différentes températures en fonction de la charge d'indentation.

La figure IV.21 illustre l'évolution de la dureté en fonction de la charge d'indentation pour l'alumine BMA15 frittée à différentes températures. Nous pouvons remarquer que l'alumine alpha présente presque une stabilité de dureté durant l'augmentation de la charge d'indentation pour les trois températures de frittage. Cela peut s'expliquer par la microstructure uniforme et dense de nos pastilles frittées.

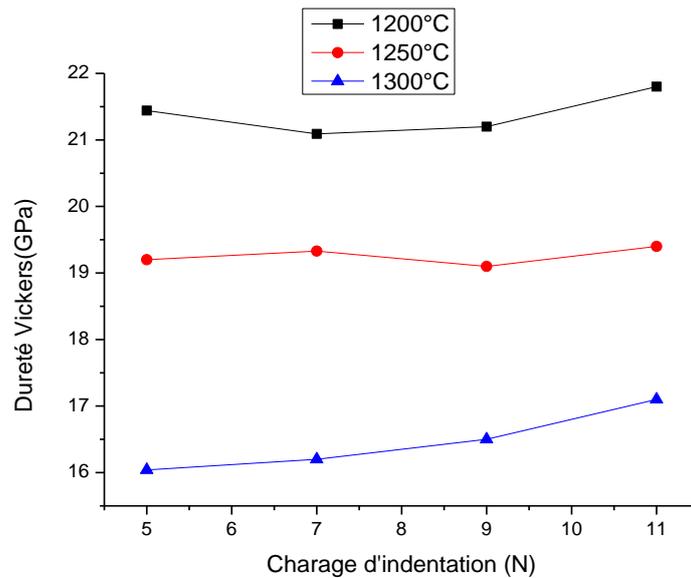


Figure IV.21 : Variation de la dureté Vickers en fonction de la charge d'indentation de l'alumine alpha BMA15 frittée à différentes température.

La figure IV.21 fait apparaître clairement que la diminution de la température de frittage à 1200 °C permet d'améliorer la dureté Vickers de nos pastilles. La diminution de la taille des grains du matériau fritté permet d'augmenter la dureté Vickers ; cette explication concorde avec celle de Krell qui a prouvé que la diminution de  $\phi_G$  entraîne une augmentation de la dureté du matériau fritté [KREL 1995].

#### IV. 3.2-Module d'Young

Le calcul de module d'élasticité a été effectué par ultrason comme nous l'avons décrit dans la section III.5.2.2. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.22 qui représente la variation du module élastique d'alumine BMA15 en fonction de la température de frittage.

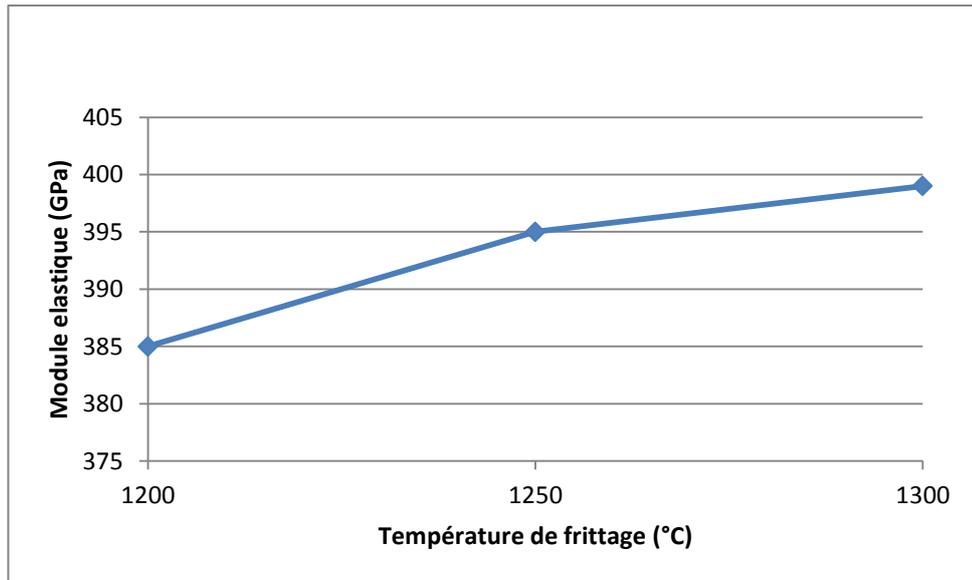


Figure IV.22 : Variation du module élastique de l'alumine BMA15 en fonction de la température de frittage.

La figure IV.22 montre clairement que le module élastique augmente avec l'augmentation de la température de frittage. Cette augmentation est due à la diminution de taux de porosité. Par exemple, pour les échantillons d'alumine frittés à 1300 °C le taux de porosité est d'environ 0,50 % par contre les échantillons frittés à 1250 °C et 1200 °C présentent respectivement un taux de porosité de l'ordre de 0,70 % et 0,99 %.

#### IV. 3.3- Facteur d'intensité de contraintes $K_{IC}$

La figure IV.23 montre que la ténacité de l'alumine BMA15 frittée à 1300 °C est égale 3.5 MPa. $\sqrt{m}$  ce qui est correct. Cette valeur importante de la ténacité est due à l'augmentation de la taille des grains durant le frittage SPS. En effet la ténacité est fortement influencée par la microstructure des matériaux et peut être améliorée par l'intervention des mécanismes de renforcement tels que le pontage par les grains qui absorbe une partie de l'énergie disponible pour propager les fissures [FANT 2009].

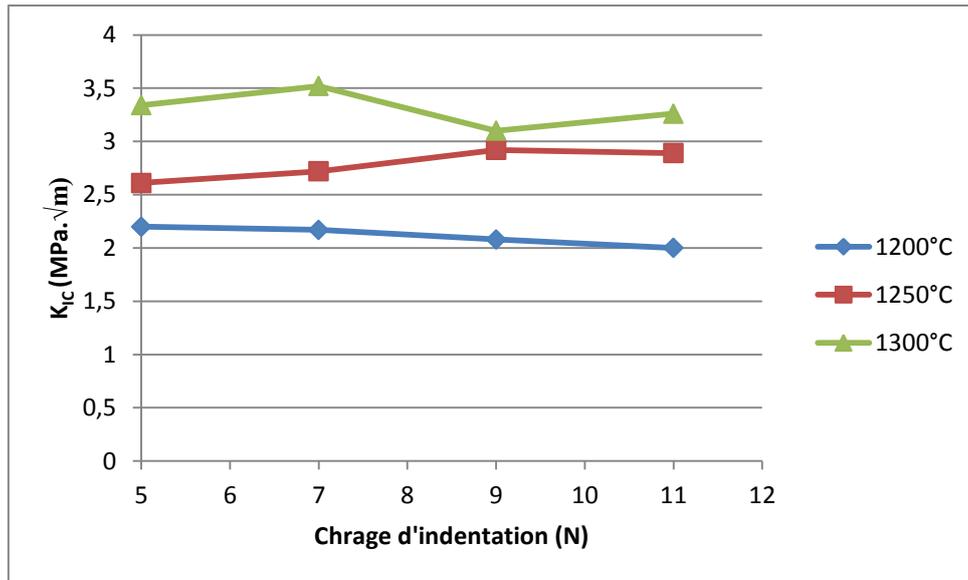


Figure IV.23 : Variation de  $K_{IC}$  de l'alumine BMA15 frittée à différentes températures en fonction de la charge d'indentation.

#### IV. 3.4- Caractérisation tribologique

Le coefficient de frottement est le rapport entre la composante normale (la charge qui presse les deux solides en contact) et la composante tangentielle (force nécessaire au glissement).

L'alumine est souvent employée dans des conditions plus sévères à cause de leur faible usure lors du frottement. En effet, une dureté élevée entraîne une résistance à l'usure plus importante que celle des autres matériaux.

##### IV. 3.4.1- Coefficient de frottement

Avant de comprendre le phénomène de frottement, nous rappelons que la différence de rugosité moyenne de surface RMS de nos échantillons frittés est inférieure à 2 nm, puisque durant l'essai, l'état de surface de l'éprouvette en contact possède une importance critique.

La figure IV.24 illustre les courbes d'évolution du coefficient de frottement  $\mu$  de l'alumine BMA15 en fonction du temps.

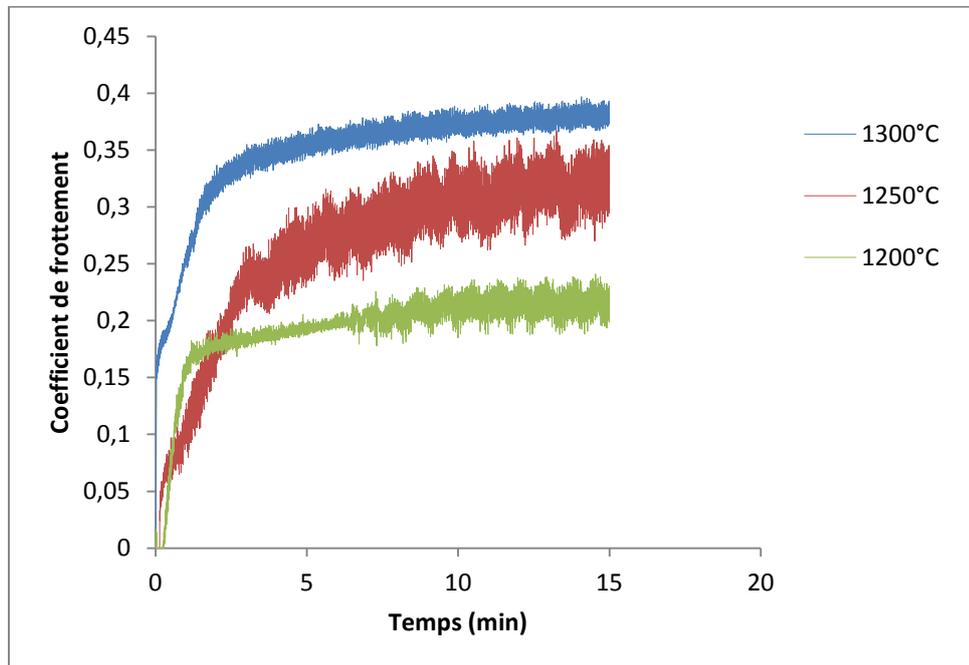


Figure IV.24 : Variation du coefficient de frottement  $\mu$  de l'alumine BMA15 frittée par SPS en fonction du temps.

On remarque sur la figure IV.24 que le coefficient de frottement  $\mu$  de l'alumine alpha présente une variation particulière pour chaque température de frittage.

Pour une température de frittage d'environ 1200 °C, la variation du coefficient  $\mu$  présente une seule phase transitoire puis le coefficient  $\mu$  se stabilise autour d'une valeur moyenne de 0.21. En revanche ce dernier présente deux stades transitoires à 1250 °C et 1300 °C puis il se stabilise respectivement avec une valeur moyenne de 0,30 et 0,38. Il prend des valeurs faibles pour  $T_f = 1200$  °C par rapport à ceux des autres échantillons. Cela est dû à l'augmentation de la dureté ( $\sim 21$  GPa) des échantillons frittés à 1200 °C.

#### IV. 3.4.2- Perte de masse

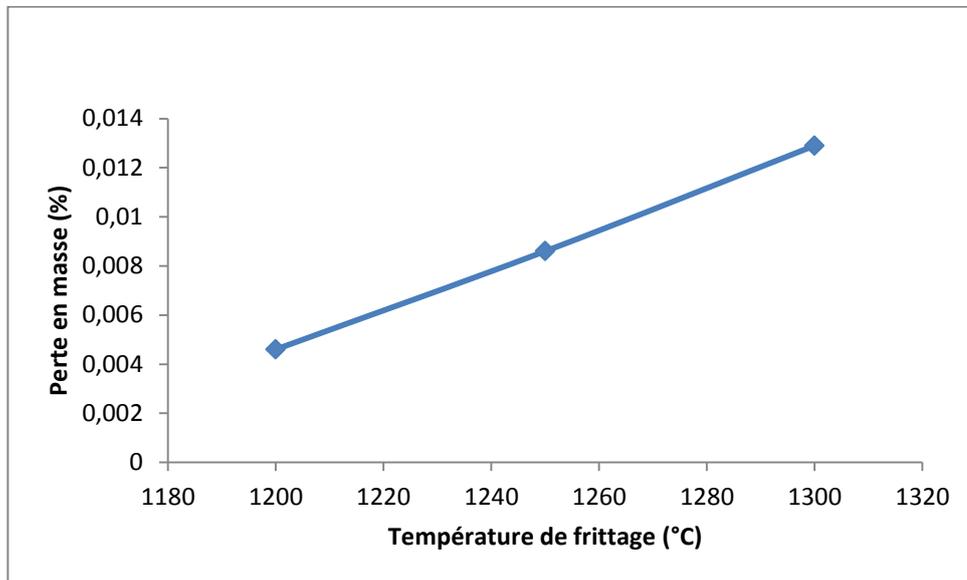


Figure IV.25 : Variation de la perte en masse de l'alumine BMA15 en fonction la température de frittage, après essai tribologique à sec.

D'après la courbe présentée sur la figure IV.25 on note que la perte en masse augmente rapidement en fonction de la température de frittage. Cette augmentation est due à la diminution de la dureté qui autorise l'arrachement des grains. Ces derniers peuvent être cassés, puis fragmentés dans le contact et par conséquent entraînent une augmentation du coefficient de frottement  $\mu$  [WOYD 1989], ce qui est en accord avec les résultats de variation du coefficient  $\mu$  en fonction du temps.

#### IV. 3.4.3- Largeur de piste

La largeur de la piste d'usure a été observée sur un microscope optique en transmission (voir section III.5.3), les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.26.

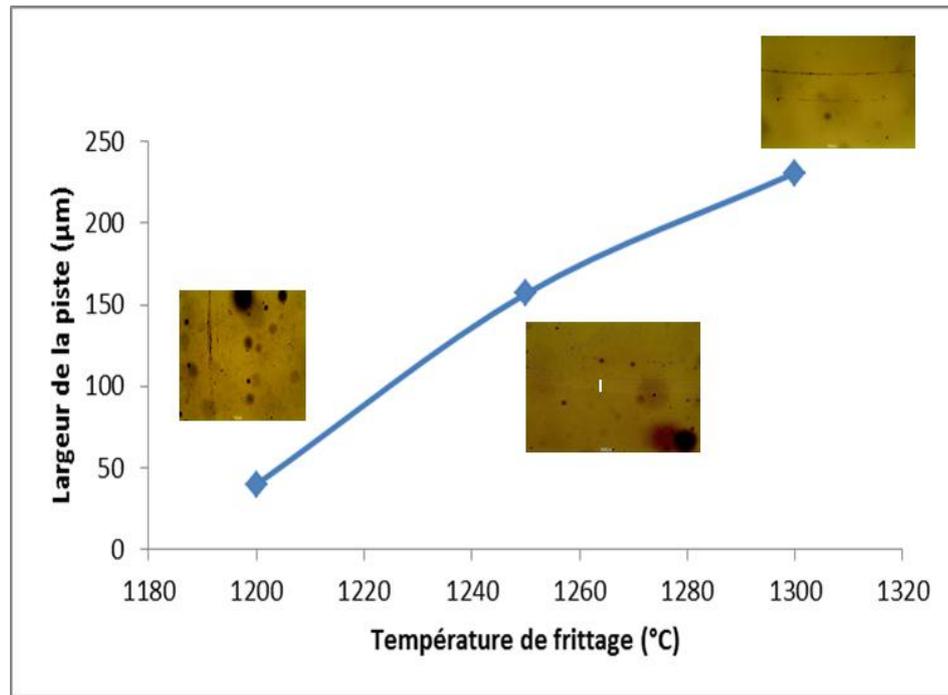


Figure IV.26 : Largeur de la piste d'usure de l'alumine alpha (BMA15) en fonction de la température de frittage.

D'après la figure IV.26 on note une largeur de piste de l'ordre de 40 µm pour une température de frittage  $T_f = 1200$  °C. Au-delà de cette température la largeur de piste d'usure subit une augmentation importante, par exemple la largeur est d'environ de 157 µm et 231 µm pour une température de frittage respectivement égale à 1250 °C et 1300 °C. Cette faiblesse souhaitable pour une faible température de frittage, elle est la conséquence directe de la bonne cohésion entre les particules. En effet, une taille fine des grains présentent par les pastilles frittées à 1200 °C.

## CHAPITRE 5

Résultats et discussions( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )

## Résumé

Ce chapitre a pour objectif principal l'analyse des résultats expérimentaux des échantillons de spinelle (S30CR) fabriqués à différentes températures de frittage (1300 °C, 1350 °C, 1400 °C).

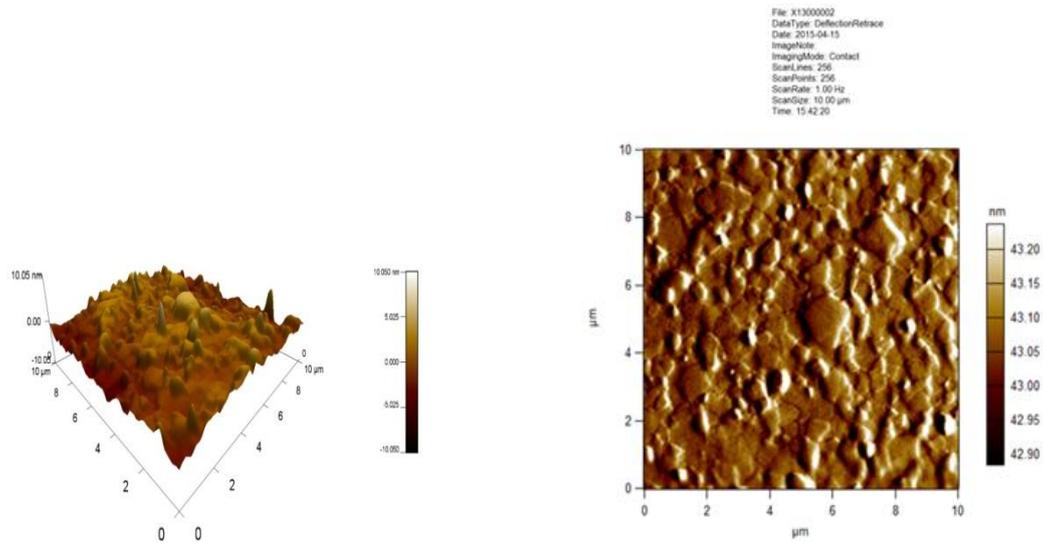
Plus spécifiquement, nous nous intéressons aux phénomènes de grossissement de grains nanométriques dû à l'augmentation de la température de frittage et nous avons étudié leur influence sur les propriétés optiques et mécaniques. Pour cette raison une analyse microstructurale a été effectuée. Ensuite une caractérisation optique et mécanique tel que RIT, TFT, RFT, indice de réfraction, gap optique,  $H_v$ ,  $E$ ,  $\mu$  a été réalisée. Les différents résultats ont été analysés et discutés.

### V.1- Caractérisation microstructurale

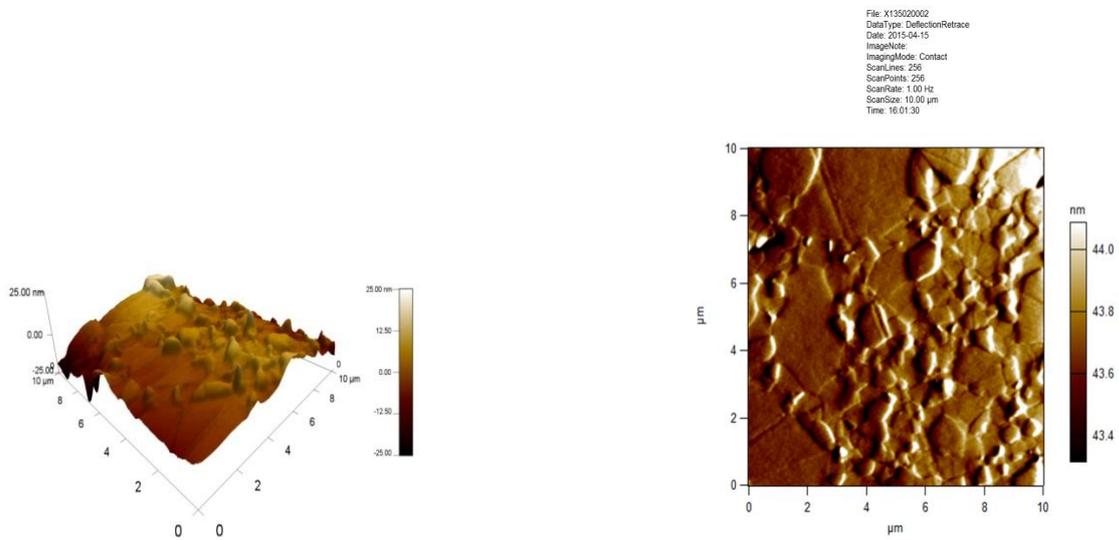
Après le polissage de nos échantillons dans les mêmes conditions, comme nous l'avons dit précédemment, nous avons effectué des observations par microscopie à force atomique (AFM) sur des éprouvettes de spinelle S30CR frittées à différentes températures. Ces observations représentent des images 2D et 3D permettant de visualiser la topographie de surface et de mesurer la rugosité de surface (RMS). Les résultats correspondant aux trois températures de frittage utilisées (1300 °C, 1350 °C et 1400 °C) sont présentés sur la figure V.1.

Les résultats obtenus par l'AFM montrent clairement que le nombre de grains observés dans une zone de superficie de  $100 \mu\text{m}^2$  est plus grand pour l'échantillon fritté à 1300 °C que celui de l'échantillon fritté à 1350 °C. En revanche, on n'observe qu'un seul grain dans une zone de même surface, pour l'éprouvette frittée à 1400 °C. Les valeurs de la rugosité moyenne quadratique  $R_q$  sont à peu près les mêmes pour les trois températures de frittage 1300 °C à 1350 °C et 1400 °C; elles sont respectivement de 5,00 nm, 5,10 nm et 5,15 nm.

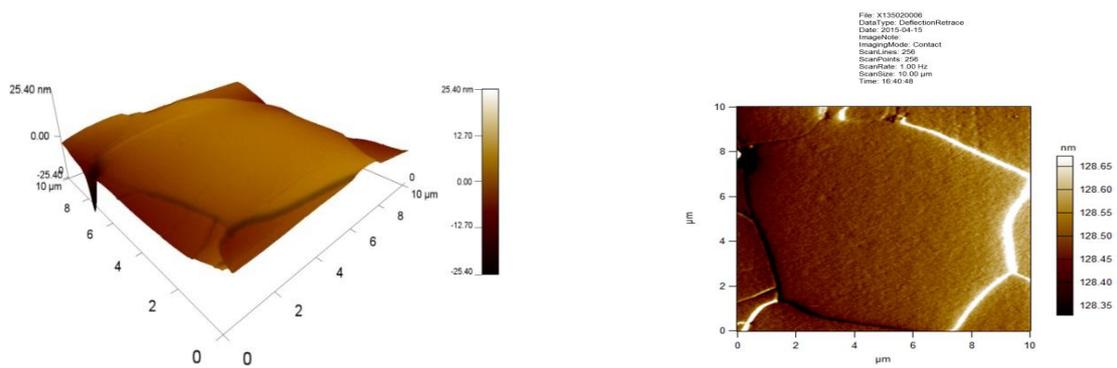
A travers les résultats obtenus par AFM, on constate que l'effet de la température de frittage est très notable sur la croissance des grains. Pour mesurer la taille des grains, les échantillons frittés à différentes températures ont été examinés au microscope électronique à balayage (MEB).



(1300 °C)



(1350 °C)



(1400 °C)

Figure V.1: Images 2D et 3D obtenues par AFM des pastilles S30CR frittées à différentes températures 1300 ° C, 1350 ° C et 1400 ° C.

Les microstructures ont été examinées au centre des disques circulaires polies, après une attaque chimique à l'aide de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  à 300 °C pendant 80 secondes, afin de révéler les joints des grains et les porosités.

Les figures (V.2 a, b et c) montrent les microstructures des échantillons frittés à 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C. Il est tout à fait clair que l'échantillon fritté à 1300 °C présente une microstructure plus fine que ceux frittés à 1350 °C et 1400 °C.

A partir des figures (V.2 a, b et c), nous avons mesuré la taille de grains de nos pastilles, avec un facteur correcteur égal à 1.22 [APET 2003]. La taille moyenne de grains pour les échantillons frittés à 1300 °C est environ de 250 nm, alors qu'elle est de l'ordre de 610 nm pour les échantillons frittés à 1350 °C et autour de 13.6  $\mu m$  pour celui fritté à 1400 °C. De plus, nous notons que le volume de porosité est plus important dans les échantillons frittés à 1400 °C que pour ceux frittés à 1300 °C. Les valeurs de la densité relative sont représentées dans la figure V.3. Ces valeurs sont la moyenne de 8 mesures au maximum pour deux échantillons différents. La densité relative est d'environ  $99,93\% \pm 0,01$  à 1300 °C,  $99,63 \pm 0,07$  à 1350 °C et  $99,58 \pm 0,14$  à 1400 °C. La densité diminue légèrement avec l'augmentation de la température de frittage, cette légère diminution montre que nos pastilles présentent une structure uniforme et plus dense.

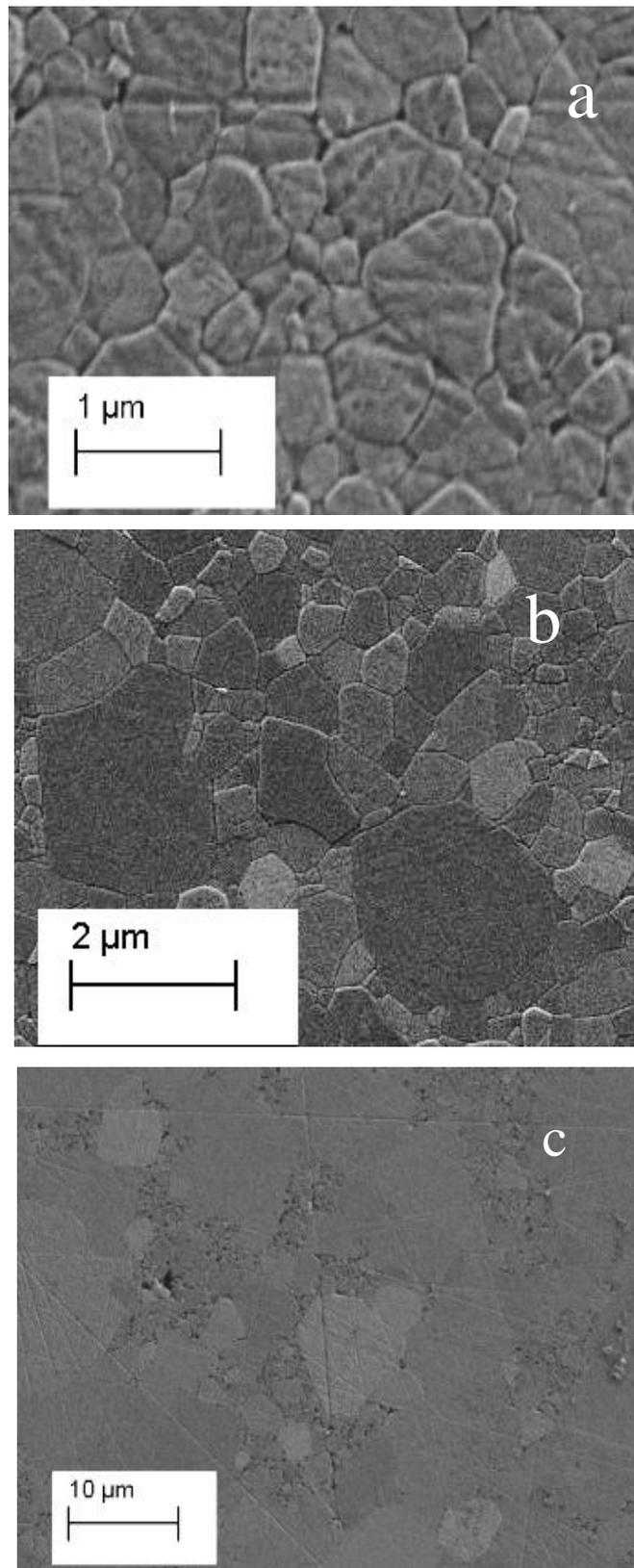


Figure V.2 : Observations par microscopie électronique à balayage des échantillons MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S30CR) frittés à : a) 1300 °C b) 1350 °C and c) 1400 °C.

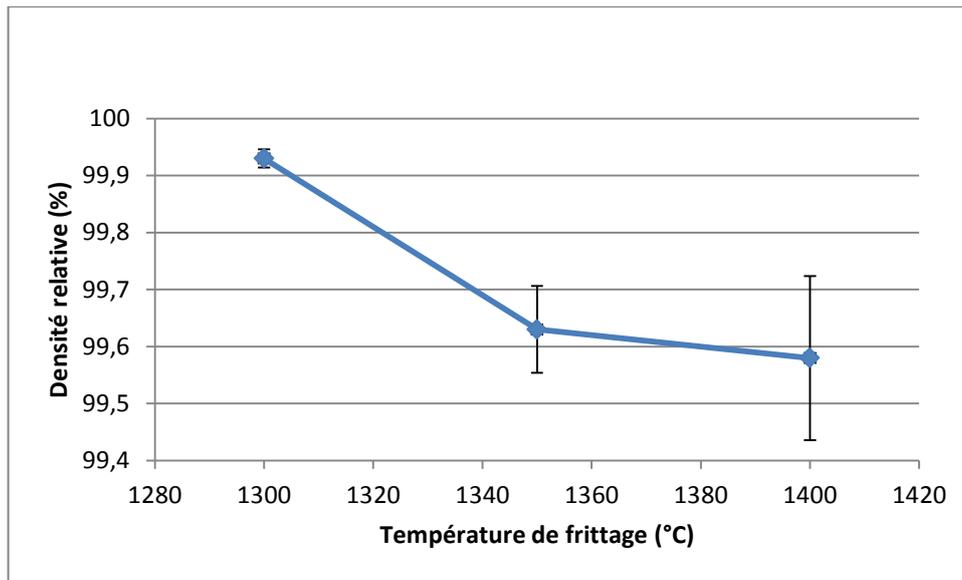


Figure V.3 : Évolution de la densité relative en fonction de la température de frittage.

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons frittés à 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C ont été effectués sur les pastilles polies. Le spectre obtenu est présenté sur la figure V.4 : il révèle que la seule phase qui apparaît sur les disques élaborés est  $MgAl_2O_4$  cristallin. Cela est dû à la grande pureté de la matière première et les précautions prises en compte lors de la manipulation de la poudre et l'élaboration des échantillons.

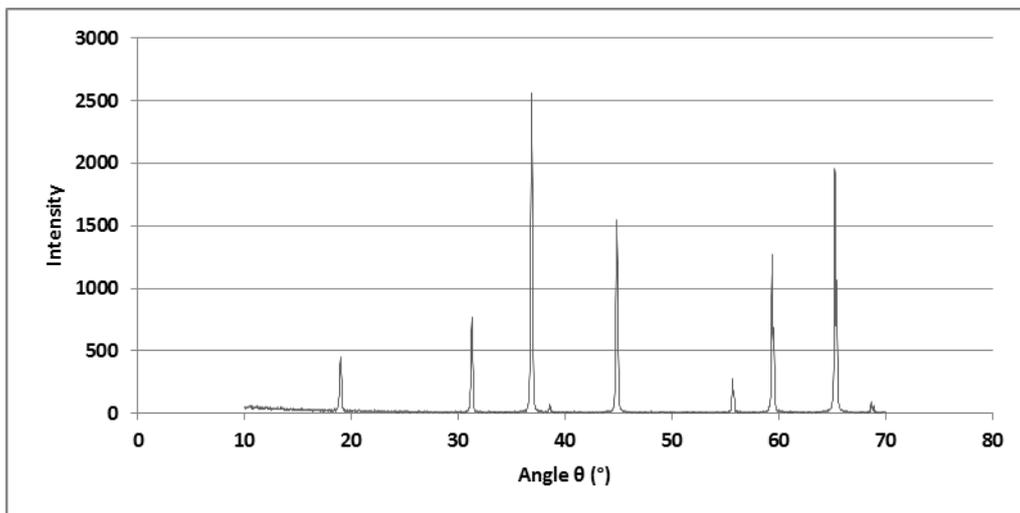


Figure V.4 : Spectre de DRX du spinelle S30CR fritté par SPS à différentes températures.

## V.2- Caractérisation optique

### V.2.1- Transmission optique en ligne RIT

La figure (V.5) représente l'évolution de la transmission optique durant l'étape de finition du polissage, on constate que la transmission optique augmente progressivement au début de la finition avec la diminution de la taille de grain abrasif, puis on observe une stabilité de la transmission optique pour une taille de grains abrasif d'environ 0.25  $\mu\text{m}$ . c'est-à-dire qu'un polissage avec une taille d'abrasif égale 0.25  $\mu\text{m}$  est suffisant.

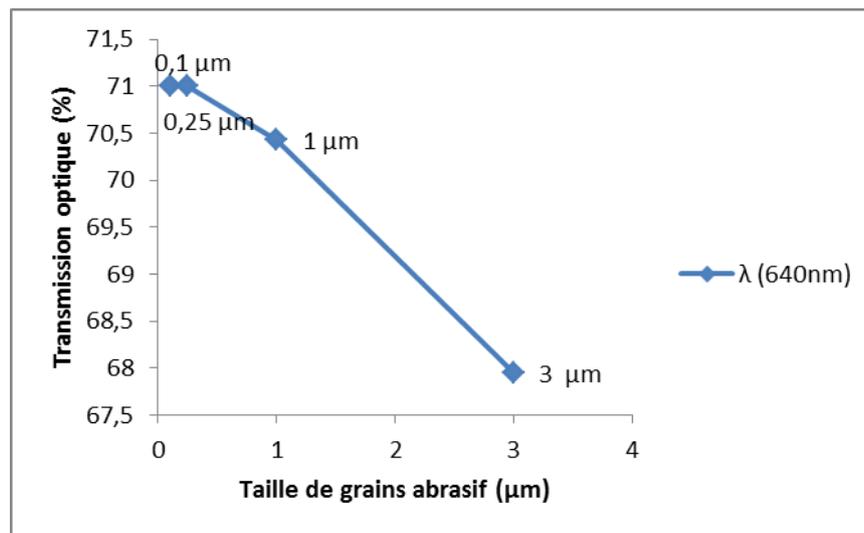


Figure V.5 : Évolution de la transmission optique en fonction de la taille de grain abrasif de diamant pour une longueur d'onde égale à 640 nm.

La transmission optique en ligne de la lumière de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (S30CR) polis a été mesurée dans la gamme de longueurs d'onde UV-visible. Les spectres d'émission obtenus des échantillons frittés à 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C sont présentés sur la figure V.6. A côté de chaque spectre de transmission, nous avons montré la visibilité du mot "URMES " à travers l'échantillon correspondant.

On observe que les échantillons frittés à 1300 °C et 1350 °C présentent une bonne transmission optique par rapport à ceux frittés à 1400 °C pour toutes les longueurs d'onde des spectres illustrées sur la figure 4.6. Par exemple, à 550 nm, le facteur de transmission est d'environ 70 % pour une température de frittage est égale 1300 °C, 45 % pour 1350 °C et 6 % pour 1400 °C. À 1100 nm de longueur d'onde, il est de 78 %, 67 % et 17 % respectivement pour les températures de frittage 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C. Pour cette raison, le mot "

URMES " est plus net pour 1300 °C que pour 1350 °C et 1400 °C.

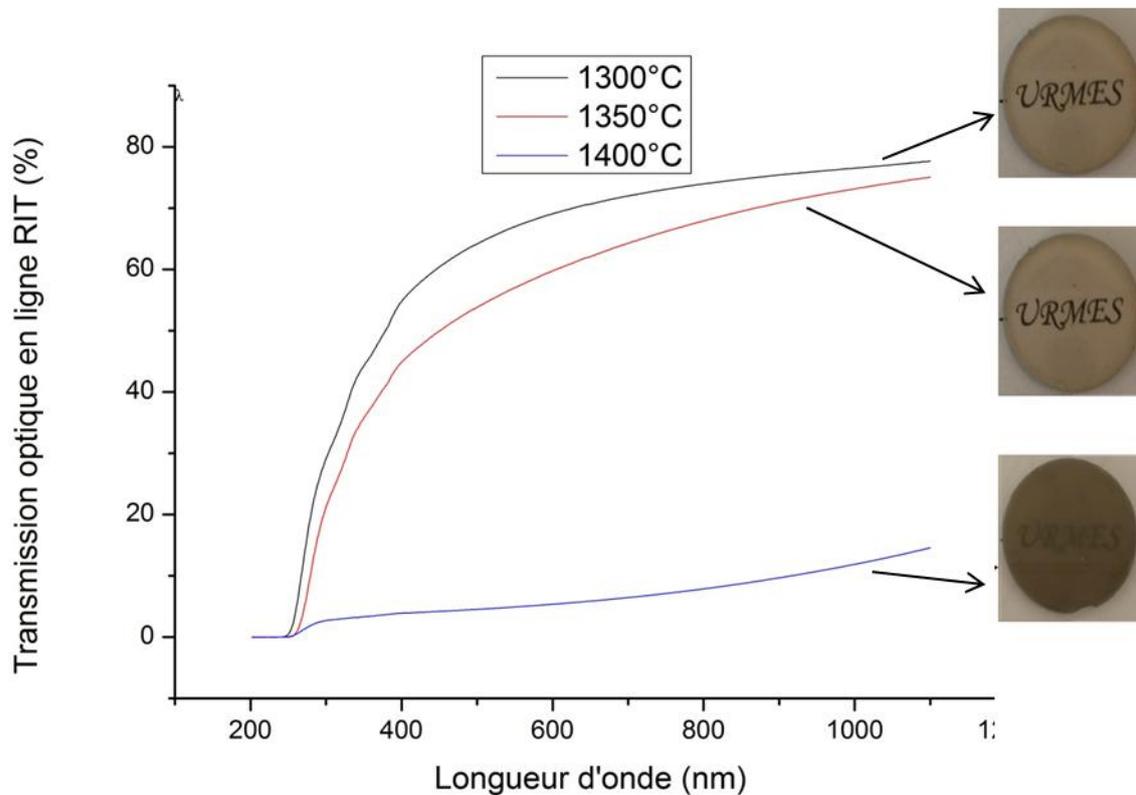


Figure V.6 : Spectres de transmission optique en ligne RIT pour les échantillons de  $MgAl_2O_4$  (S30CR) frittés à 1300, 1350 et 1400 °C.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par d'autres auteurs [FU 2013] [BONN 2012]. Comme nous l'avons dit dans le premier chapitre, la transmission en ligne ( $T_{in}$ ) de matériaux polycristallins, peut être présentée par la relation suivante :

$$T_{in} = (1 - R)^2 \exp(-w\gamma) \dots\dots\dots (V.1)$$

Où R est la perte par réflexion au niveau des deux surfaces d'échantillon, w est l'épaisseur de l'échantillon et  $\gamma$  est un coefficient qui dépend de la dispersion et l'absorption de la lumière. D'après la relation V.1, on constate que la transmission en ligne est fortement influencée par le coefficient  $\gamma$ , qui est étroitement lié à plusieurs facteurs microstructuraux tels que la taille de grain, les joints de grains, la seconde phase, les impuretés, les pores résiduels etc..., car ces facteurs agissent comme des sources de dispersion de la lumière et de pertes d'absorption [MORI 2009]. Dans notre étude sur le spinelle S30CR, on peut négliger

les pertes dues aux impuretés, seconde phase et les joints de grains, car nous avons utilisé une poudre commercialement ayant une haute pureté (99.99 %) et l'analyse DRX confirme qu'aucune seconde phase n'existe dans nos pastilles. De plus, le spinelle ne présente pas de biréfringence en raison de sa structure cristalline cubique symétrique. Par conséquent, les pertes de transmission de lumière peuvent être principalement attribuées à la diffusion de la lumière provenant de pores résiduels mais également à une pollution par le carbone. À partir de mesures de la masse volumique et de la densité absolue des échantillons fabriqués, la porosité totale est calculée. Elle est d'environ 0,07 % pour les échantillons frittés à 1300 °C, de 0,37 % à 1350 °C et de 0,42 % pour ceux frittés à 1400 °C. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que la perte de transmission est principalement due à la porosité. Il ne faut toutefois pas exclure la pollution par le carbone qui augmente avec la température de frittage. De plus, le frittage SPS ayant lieu en milieu réducteur, la présence de lacunes d'oxygène peut également jouer un rôle. Un recuit sous air permettrait d'éliminer l'effet des lacunes d'oxygène.

### V.2.2- Gap optique

Nous avons déduit les valeurs du gap optique à partir des spectres de transmission suivant la méthode décrite dans la procédure expérimentale. Nous avons tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  pour les échantillons frittés aux différentes températures. Les courbes obtenues sont représentées sur les figures V.7, V.8, V.9.

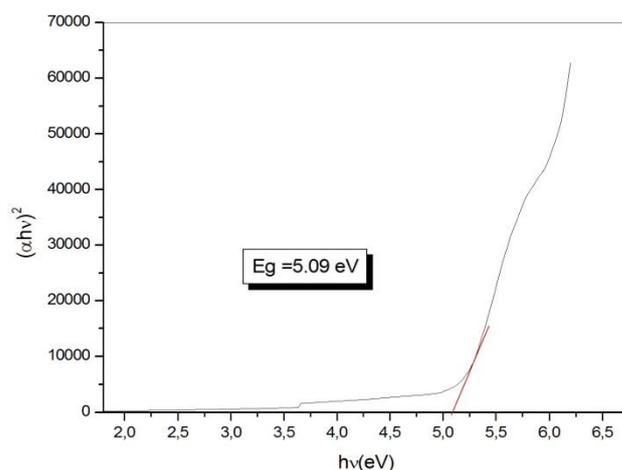


Figure V.7 : Largeur de la bande interdite du spinelle S30CR fritté à 1300 °C.

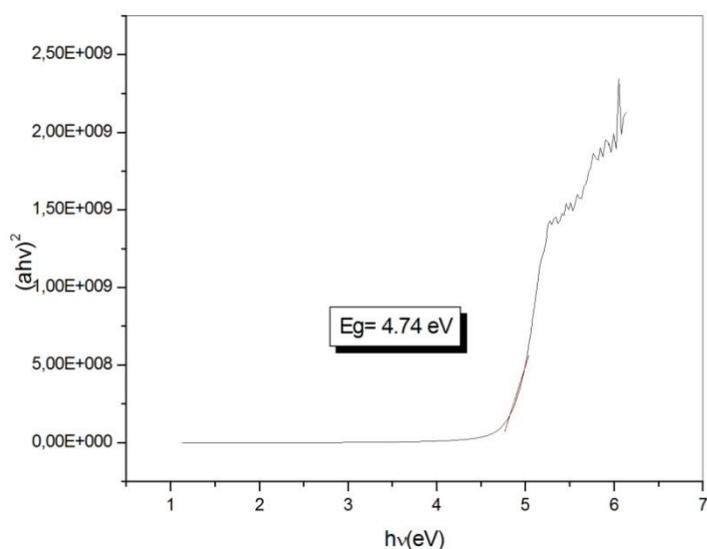


Figure V.8 : Largeur de la bande interdite du spinelle S30CR fritté à 1350 °C.

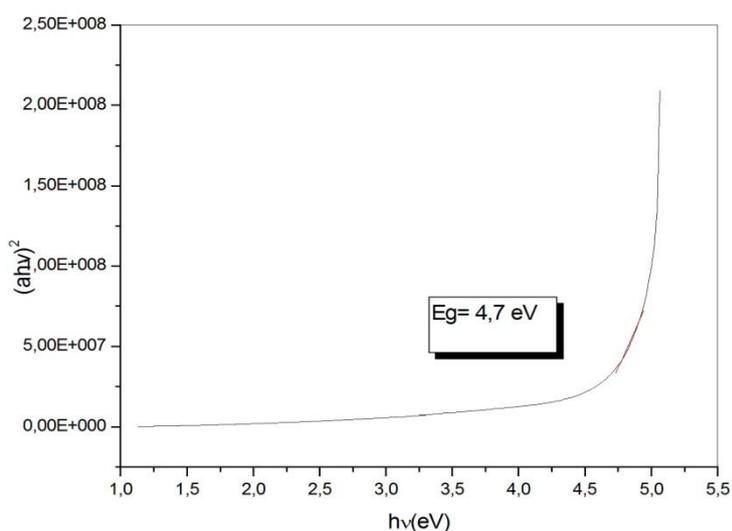


Figure V.9 : Largeur de la bande interdite du spinelle S30CR fritté à 1400 °C.

La figure V.10 montre l'évolution du gap optique en fonction de la température de frittage. On peut noter que la largeur de la bande interdite diminue presque linéairement avec la température de frittage. D'après ces résultats, il apparaît nettement que la diminution de la taille des grains entraîne une augmentation de l'énergie de gap optique, cela nous permet de dire que la diminution du gap optique dans ce cas est probablement due à l'augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de la température de frittage. De plus le spinelle dans la littérature présente une valeur environ 7,8 eV, la diminution du gap optique de nos pastilles

par rapport à la valeur expérimentale présentée par HOSSEINI [HOSS 2008] peut être due aux lacunes d'oxygène ou la contamination par le carbone, en raison de l'environnement de carbone dans l'appareil SPS doit être prise en compte, cette contamination augmente avec l'intensité du courant pulsé, qui augmente avec la température de frittage.

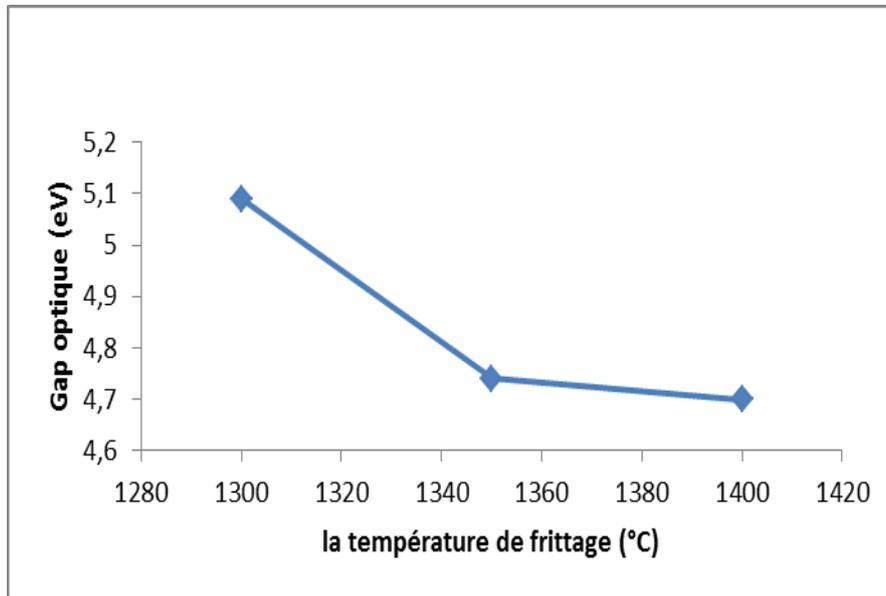


Figure V.10 : Variation du gap optique en fonction de la température de frittage.

### V.2.3- Indice de réfraction

La figure V.11 montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de frittage. Comme il a été rapporté dans la littérature [CHAI 2010], l'augmentation de la porosité peut augmenter l'indice de réfraction de la céramique frittée. En effet, dans notre cas, nous avons mesuré un indice de réfraction dans le domaine visible (400 – 800 nm), ce dernier égal à 1,6575 pour 1300 °C, 1,6643 pour 1350 °C et 1,7265 pour la température de frittage 1400 °C. En outre, une contamination par le carbone, en raison de l'environnement de carbone dans l'appareil SPS, doit être prise en compte, cette contamination augmente avec l'intensité du courant pulsé, qui augmente avec la température de frittage [MORI 2015].

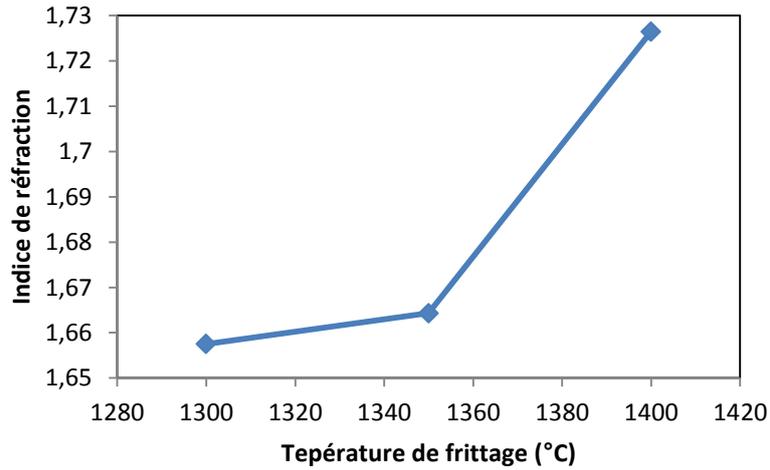


Figure V.11: Évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température de frittage dans le domaine visible.

Afin de calculer l'indice de réfraction théorique du spinelle  $MgAl_2O_4$  nous avons utilisés la relation suivante :

$$n = \sqrt{1 + \frac{1.8938 \lambda^2}{\lambda^2 - 0.09942^2} + \frac{3.0755 \lambda^2}{\lambda^2 - 15.826^2}} \dots\dots(V.2) \text{ [REFR 2016]}.$$

Avec :

$n$  : indice de réfraction de spinelle.

$\lambda$  : longueur d'onde du spectre d'émission ( $\mu m$ ).

Pour mieux visualiser la variation de l'indice de réfraction théorique de  $MgAl_2O_4$  nous avons tracé les résultats obtenus sur la figure V.12. On remarque que l'indice de réfraction du spinelle diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde du spectre d'émission.

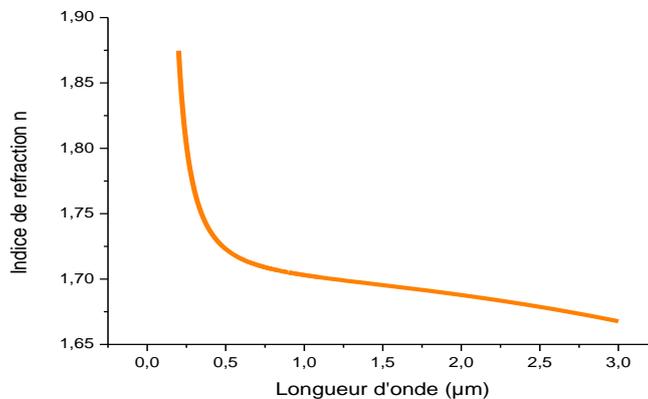


Figure V-12 : Évolution de l'indice de réfraction  $MgAl_2O_4$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

#### V.2.4- Coefficient de diffusion optique

La figure V.13 représente l'évolution du coefficient  $\tau$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour le spinelle S30CR fritté à différentes températures. Les courbes tracées montrent que les échantillons de spinelle S30CR frittés à 1400 °C présentent des valeurs de coefficient  $\tau$  plus importantes que ceux frittés à 1350 °C et 1300 °C, cette différence est due au changement de la taille de grains et de l'indice de réfraction à l'intérieur de l'échantillon fritté [APET 2003][LALL 2012]. Ce changement d'indice est dû à l'augmentation du taux de porosité, il est d'environ de 0.42 % pour 1400 °C, ce qui engendre une augmentation du coefficient de diffusion optique.

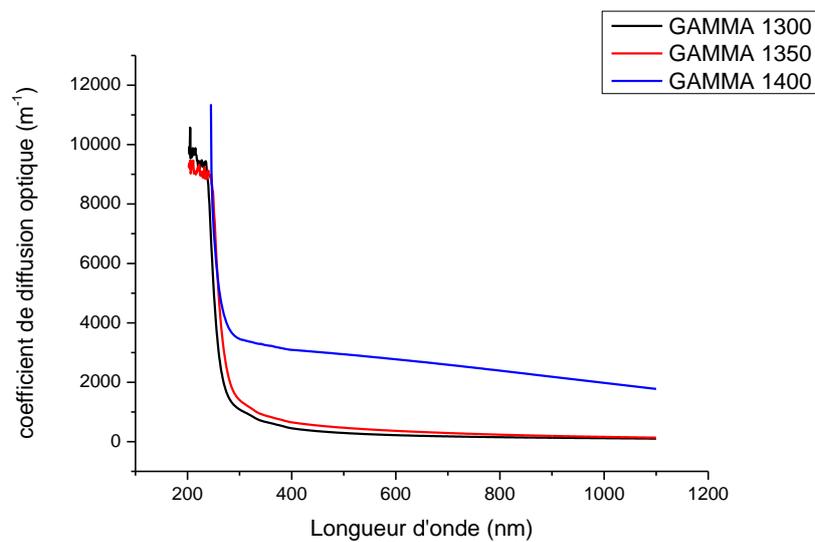


Figure V.13: Variation du coefficient de diffusion optique en fonction de la longueur d'onde pour le spinelle S30CR fritté à différentes températures.

#### V.2.5- Transmission totale TFT (total forward transmission)

La transmission totale se définit comme la somme de la transmission en ligne RIT et de la transmission diffuse  $T_D$ . Afin de révéler la variation de transmission diffuse  $T_D$ , nous avons mesuré la TFT de nos échantillons de spinelle S30CR. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.14. On note que les pastilles frittées à 1300 °C présentent une transmission totale supérieure à 80 % pour une longueur d'onde égale à 1000 nm, en revanche celles frittées à 1400 °C ne dépasse pas 50 % pour la même longueur d'onde.

La figure V.15 montre l'évolution de la transmission diffuse en fonction de la longueur d'onde du spectre d'émission. On note que les échantillons frittés par SPS à 1300 °C présentent une transmission diffuse  $T_D$  autour de 5 % pour toute la gamme de longueur d'onde. En revanche ceux frittés à 1400 °C présentent une valeur moyenne de transmission

diffuse qui atteint jusqu'à 35% pour une longueur d'onde égale à 1000 nm. Cette valeur importante de la transmission diffuse est peut être due à la contamination par le carbone durant la fabrication des pastilles. En effet il existe un environnement de carbone dans l'appareil SPS et la contamination par le carbone augmente avec l'intensité du courant pulsé, qui augmente avec la température de frittage [MORI 2015].

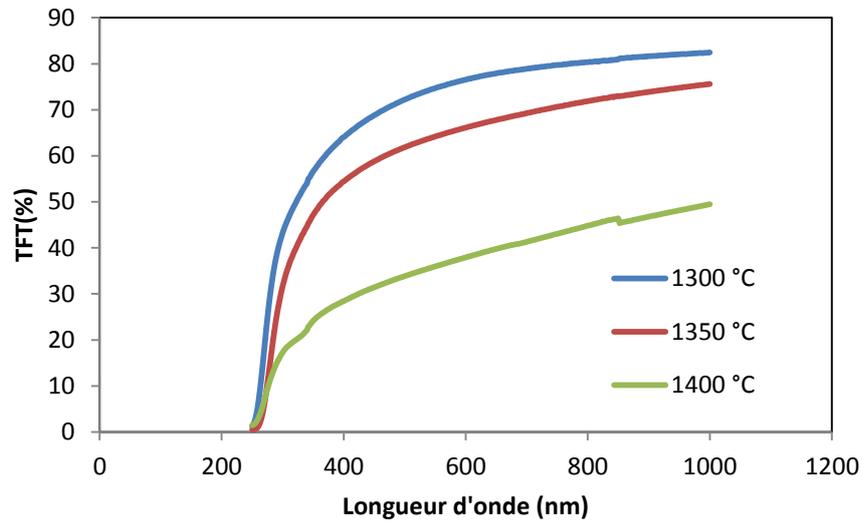


Figure V.14 : Évolution de la transmission totale du spinelle S30CR fritté par SPS en fonction de la longueur d'onde.

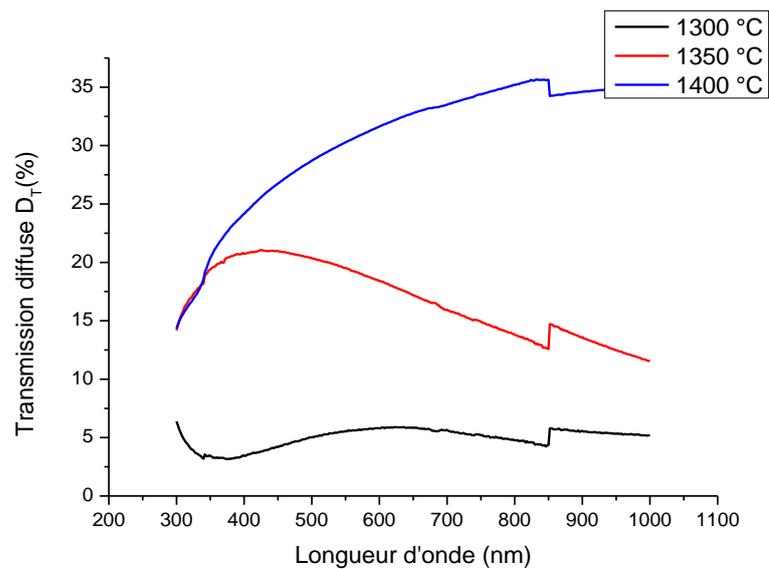


Figure V.15 : Transmission diffuse  $T_D$  du spinelle S30CR fritté à différentes températures en fonction de la longueur d'onde.

### V.2.6 -Réflexion totale, diffuse et spéculaire

La figure V.16 montre la variation de la réflexion totale  $R_T$  du spinelle S30CR en fonction de la longueur d'onde. On note que nos pastilles de spinelles frittées par SPS révèlent une valeur moyenne de réflexion totale variant entre 10 % et 14% pour les trois températures de frittage et durant toute la gamme de longueur d'onde.

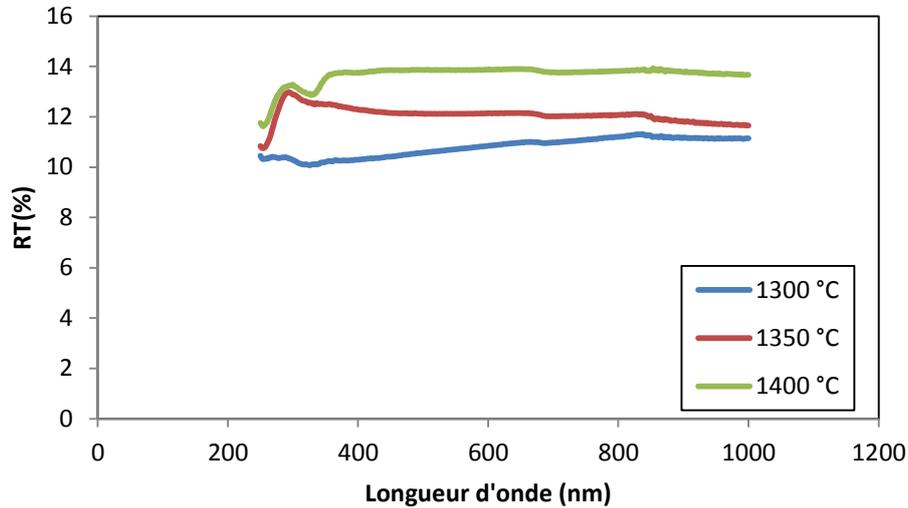


Figure V.16 : Réflexion totale du spinelle S30CR fritté par SPS en fonction de la longueur d'onde.

Les pastilles de spinelle S30CR frittées par SPS à différentes températures (1300 °C, 1350 °C, 1400 °C) ont été analysées par spectrophotomètre muni d'une sphère d'intégration. La méthode de mesure de la réflexion diffuse a été expliquée dans la SEC. III.5.4.3. La figure V.17 montre les résultats obtenus selon les températures de frittage et en fonction de la longueur d'onde du spectre d'émission.

D'après la figure V.17, on constate que la réflexion diffuse de spinelle S30CR ne dépasse pas la valeur de 2 % dans le domaine visible (400 nm à 800 nm) pour les échantillons qui sont frittés à 1300 °C et 1350 °C. Par contre ceux qui sont frittés à 1400 °C présentent des valeurs supérieures à 5 % dans le même domaine d'émission.

La réflexion spéculaire  $R_S$  contient les rayons réfléchis des deux surfaces pour un angle égal à l'angle d'incidence. La réflexion  $R_S$  a été calculée par la différence entre la réflexion totale et la réflexion diffuse. Les valeurs obtenues de cette dernière sont montrés par la figure V.18.

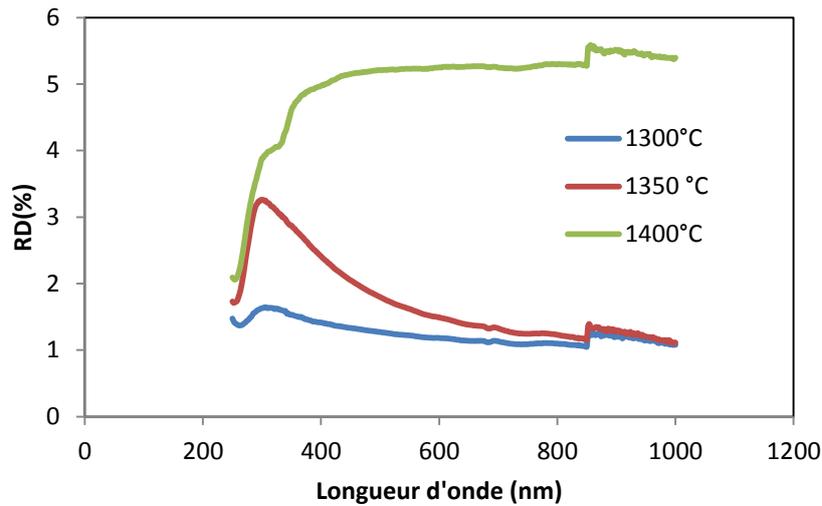


Figure V.17 : Évolution de la réflexion diffuse du spinelle S30CR fritté par SPS en fonction de la longueur d'onde.

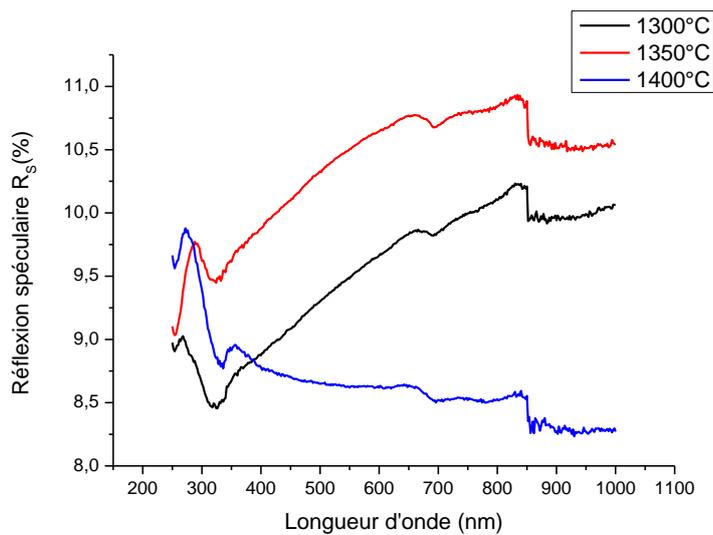


Figure V.18 : Réflexion spéculaire  $R_s$  du spinelle S 30CR fabriqué par SPS à différentes températures en fonction de spectre d'émission.

On note à travers la figure V.18 que la réflexion spéculaire  $R_s$  présente des valeurs supérieures à 10 % pour les échantillons frittés à 1300 °C et 1350 °C. En revanche ceux frittés à 1400 °C présentent une réflexion spéculaire  $R_s$  autour de 8,5 %, cette diminution est peut être due à la contamination par le carbone plus importante à 1400 °C. De plus le spinelle présente une valeur théorique de la réflexion spéculaire autour de 13,6 % pour une longueur d'onde de l'ordre de 600 nm.

### V.2.7 -Intensité lumineuse absorbée

L'intensité lumineuse absorbée  $I_A$  du spinelle S30CR a été calculée par la méthode que nous avons décrite dans la section IV.2.7. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure V.19.

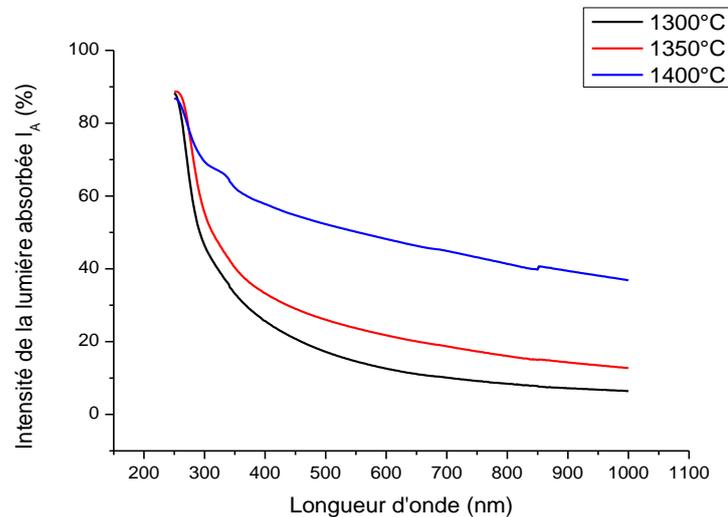


Figure V.19 : Variation de l'intensité de lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde.

A travers la figure V.19, on note que la pastille de spinelle S30CR frittée à 1400 °C présente une intensité lumineuse absorbée plus importante par rapport à ceux des autres échantillons. Cela est dû au fait que cet échantillon a été contaminé par le carbone pendant la fabrication.

Pour mettre en évidence les différents effets observés concernant la transmission optique de nos échantillons de spinelle S30CR, nous avons récapitulé les résultats précédents sur la figure (V.20, a, b, c).

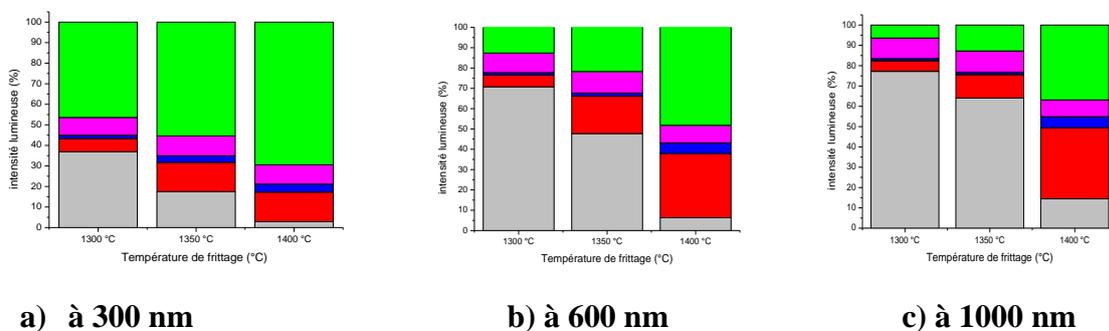


Figure V.20, a, b, c : Distribution de l'intensité lumineuse incidente au sein de nos pastilles de spinelle S30CR.

Couleur	Abréviation	Nom de la caractéristique
	IA	Intensité lumineuse absorbée
	RS	Réflexion spéculaire
	RD	Réflexion diffuse
	TD	Transmission diffuse
	RIT	Transmission en ligne

D'après cette figure on remarque que les pastilles frittées à 1300 °C présentent les meilleures propriétés optiques précisément dans le domaine visible. Quand la longueur d'onde d'émission augmente, les propriétés optiques s'améliorent. En effet, nous notons une diminution de la transmission diffuse, de la réflexion diffuse et de l'intensité absorbée.

### V.3- Caractérisation mécanique

#### V.3.1- Dureté Vickers

La figure (V.21) fait apparaître la variation de la diagonale de l'empreinte d'indentation ( $2a$ ) en fonction de la charge d'indentation.

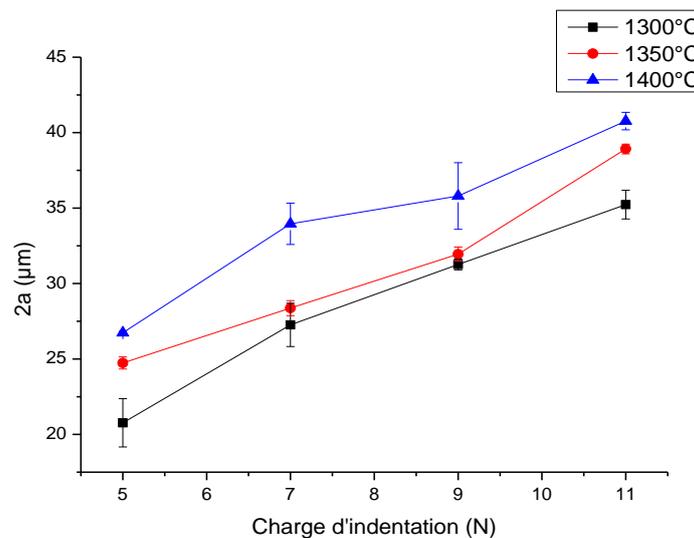


Figure V.21 : Variation de la diagonale d'empreinte du spinelle S30CR fritté à 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C en fonction de la charge d'indentation.

D'après cette figure, nous constatons que l'allure est croissante et similaire pour les trois températures de frittage, c'est-à-dire que la longueur moyenne ( $2a$ ) varie d'une manière proportionnelle avec la charge d'indentation. En revanche nous notons une variation importante de la longueur ( $2a$ ) entre les trois températures pour la même charge. Par exemple, pour une charge d'indentation de 11 N et pour les températures de frittage 1300 °C, 1350 °C

et 1400 °C, les longueurs (2a), des échantillons frittés sont respectivement de 34  $\mu\text{m}$ , 38  $\mu\text{m}$  et 41  $\mu\text{m}$ . Par conséquent l'augmentation de la température de frittage diminue la résistance du matériau contre le pénétrateur. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons tracé les valeurs de la dureté en fonction de la charge d'indentation pour les différentes températures de frittage. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.22.

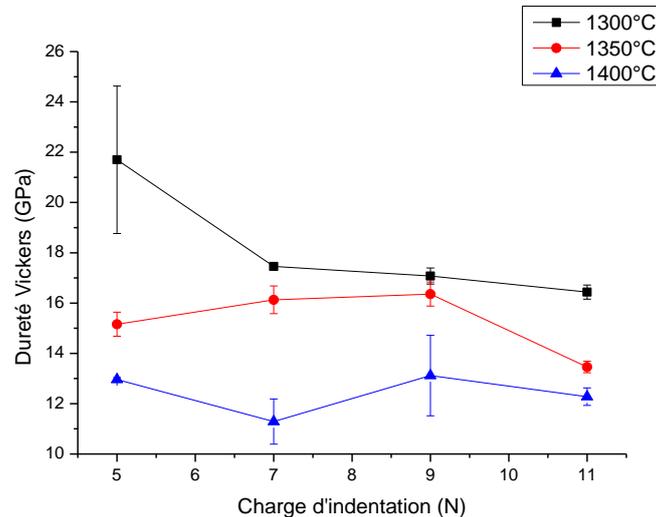


Figure V.22 : Variation de la dureté Vickers en fonction de la charge d'indentation du spinelle S30CR fritté à 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C.

Nous observons que la dureté Vickers diminue avec l'augmentation de la charge d'indentation. La valeur obtenue pour les échantillons frittés à 1300 °C est relativement plus importante que celle obtenue pour ceux frittés à 1350 °C et 1400 °C. La valeur élevée pour les échantillons frittés à 1300 °C est attribuée à la forte densité 99.93 % (faible porosité) et la taille très fine des grains (250 nm), mesurées pour ces échantillons [MORI 2008] [TANG 2012] [FENG 2013]. En revanche, l'influence de la porosité est plus importante que celle de la taille des grains et peut expliquer la faible valeur de la dureté pour les échantillons frittés aux températures élevées. Ces résultats concordent avec ceux avancés par plusieurs auteurs sur l'effet de la porosité sur la dureté [CHAK 1980] [TANG 2013].

### V.3.2- Module d'Young

Les résultats du module élastique déduit de l'essai d'indentation sont présentés sur la figure V.23. Cette dernière illustre la variation du module d'élasticité ou module d'Young (E) en fonction de la charge d'indentation pour les différentes températures de frittage.

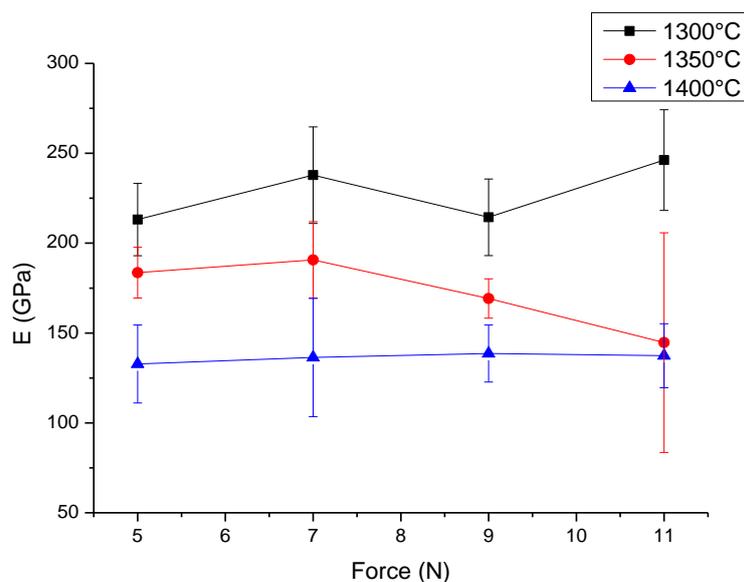


Figure V.23 : Variation du module de Young en fonction de la charge d'indentation du spinelle S30CR fritté à 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C.

Nous notons que le module d'élasticité des échantillons frittés à 1300 °C est supérieur à celui des échantillons frittés à 1350 °C et 1400 °C. Ceci est dû à la porosité relativement élevée contenue dans les échantillons frittés à 1350 °C (0.37 %) et 1400 °C (0.42 %). La rigidité du matériau diminue lorsque la porosité augmente, en effet le module d'élasticité est plus sensible à la porosité fermée, même si la porosité est faible [BELG 2013].

### V.3.3- Facteur d'intensité de contraintes $K_{IC}$

La ténacité ( $K_{IC}$ ) a été évaluée en fonction de la température de frittage à travers la mesure des longueurs des fissures radiales (2C) développées par indentation Vickers. La figure (IV.24) présente la variation de la longueur des fissures radiales en fonction de la température de frittage pour une charge d'indentation de 5 N. Nous remarquons que la longueur de la fissure diminue jusqu'à une valeur de 50,7  $\mu\text{m}$  lorsque la température de frittage atteint 1400 °C, cette diminution est causée par l'augmentation de la taille de grains (13,6  $\mu\text{m}$ ).

Le facteur d'intensité de contraintes  $K_{IC}$  a été tracé en fonction de la température de frittage (figure V.25). Nous remarquons que l'allure de la courbe de ténacité est croissante avec l'augmentation de la température frittage. Pour une température de 1300 °C,  $K_{IC}$  présente

une valeur de  $1.05 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . En revanche, pour une température de frittage de  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $K_{IC}$  atteint une valeur de  $2.23 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Cette croissance est due à l'augmentation de la taille de grains ( $13.6 \text{ }\mu\text{m}$ ) pour les échantillons frittés à  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cela veut dire que le matériau devient plus tenace lorsque la taille de grains augmente. Ces résultats confirment ceux trouvés par d'autres chercheurs [FANT 2009][BURG 2004].

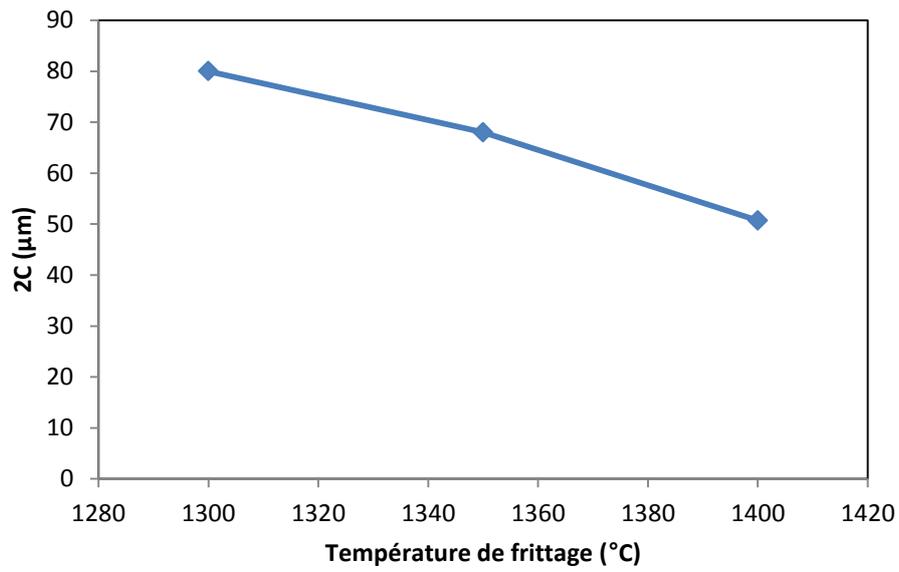


Figure V.24 : Variation de la longueur des fissures radiales (2C) en fonction de la température de frittage.

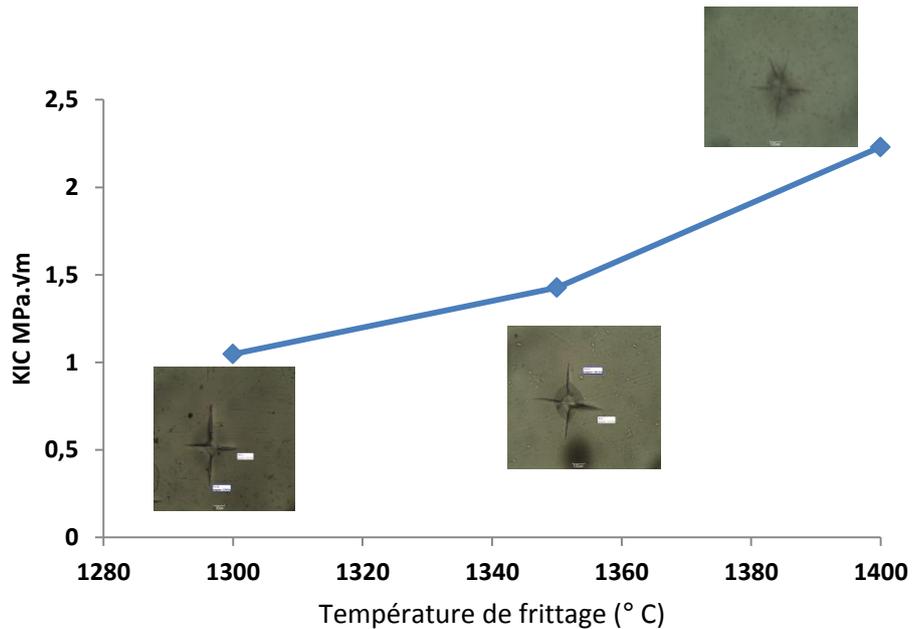


Figure V.25 : Variation de  $K_{IC}$  en fonction de la charge d'indentation pour les différentes températures de frittage.

### V.3.4- Caractérisation tribologique

La tribologie est la science qui étudie le phénomène de frottement qui représente l'usure produite entre deux solides en contact. Dans notre étude, les deux corps sont la bille en alumine et l'échantillon en spinelle S30CR (section III.4.8).

#### V.3.4.1- Coefficient de frottement

La figure IV.26 rassemble les courbes représentant l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps pour les échantillons de spinelle S30CR frittés à différentes températures.

D'après la figure V.26, on remarque que pour chaque température de frittage le coefficient de frottement présente une variation particulière. Les échantillons frittés à 1300 °C et 1350 °C présentent une transition directe dès les premières minutes à un stade où le coefficient de frottement est stable et tend vers une valeur moyenne respectivement de 0,06 et 0,13. Pour les échantillons frittés à 1400 °C, l'évolution comporte deux phases: une phase transitoire où le coefficient de frottement présente une grande instabilité et une deuxième étape qui commence à partir de 2 minutes où le coefficient de frottement devient stable et tend vers une valeur moyenne d'environ 0,18. Cette augmentation du coefficient du frottement est due à la diminution de la dureté (~ 13 GPa) des échantillons frittés à 1400 °C [DESP 2008].

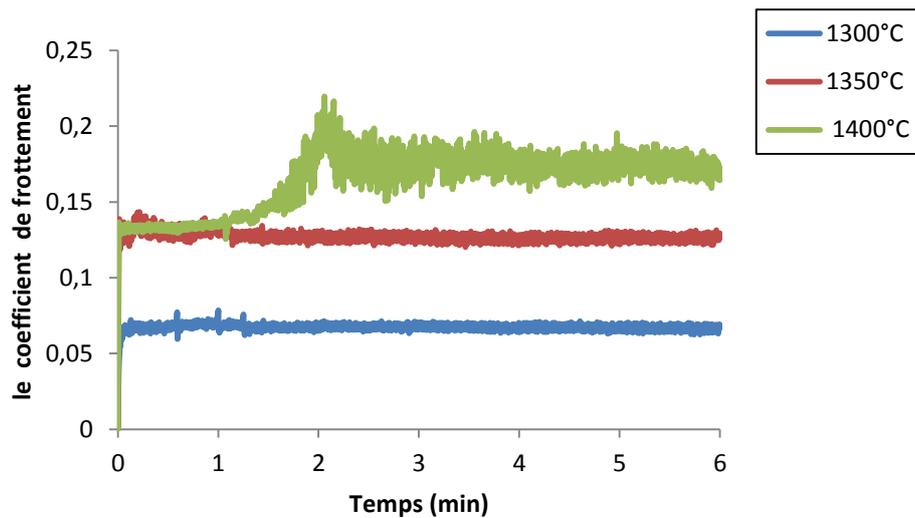


Figure V.26: Évolution du coefficient de frottement en fonction du temps du spinelle S30CR fritté à différentes températures.

#### V.3.4.2- Perte de masse

Pour mieux comprendre le comportement au frottement et à l'usure de notre matériau (S30CR), nous avons suivi la perte de masse durant l'essai. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.27, qui montre l'évolution de la perte de masse enregistrée après l'essai tribologique en fonction de la température de frittage. Nous notons que la perte de masse augmente avec la température de frittage des échantillons. En effet la résistance à l'usure des échantillons frittés à 1400 °C est plus faible que ceux frittés à 1350 °C et 1300 °C. Un matériau moins dur conduit à l'arrachement de matière et présente plus d'usure alors qu'un matériau plus dur résiste bien. C'est ce que nous avons prouvé après le test de dureté, où les échantillons frittés à 1400 °C présentent une dureté moyenne de l'ordre de 13 GPa. En revanche, les échantillons frittés à 1350 °C et 1300 °C présentent respectivement une dureté moyenne de l'ordre de 15 GPa et 18 GPa, respectivement.

#### V.3.4.3- Largeur de piste

La figure V.28 illustre la variation de la largeur de la piste d'usure en fonction de la température de frittage. Nous notons que la trace laissée par la bille sur la surface de l'échantillon est plus petite et moins profonde dans l'échantillon fritté à 1300 °C, qui a une microstructure plus fine (~ 250 nm) et augmente à mesure que la taille de grain augmente. Ceci est cohérent avec le résultat de la perte de masse. Par conséquent, le coefficient de

frottement et l'usure de piste sont considérablement réduits lorsque la taille des grains est faible [LUO 2014].

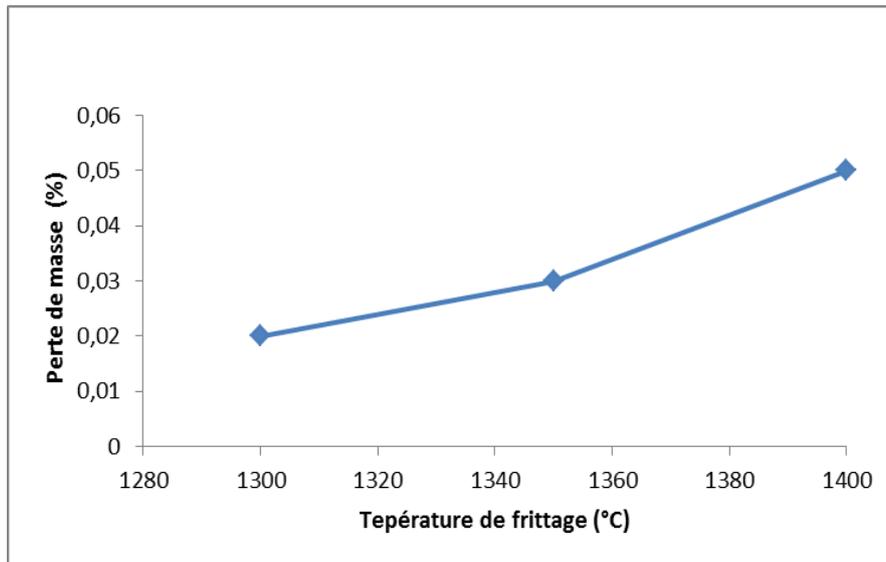


Figure V.27 : Variation de la perte en masse du spinelle S30CR en fonction la température de frittage, après l'essai tribologique.

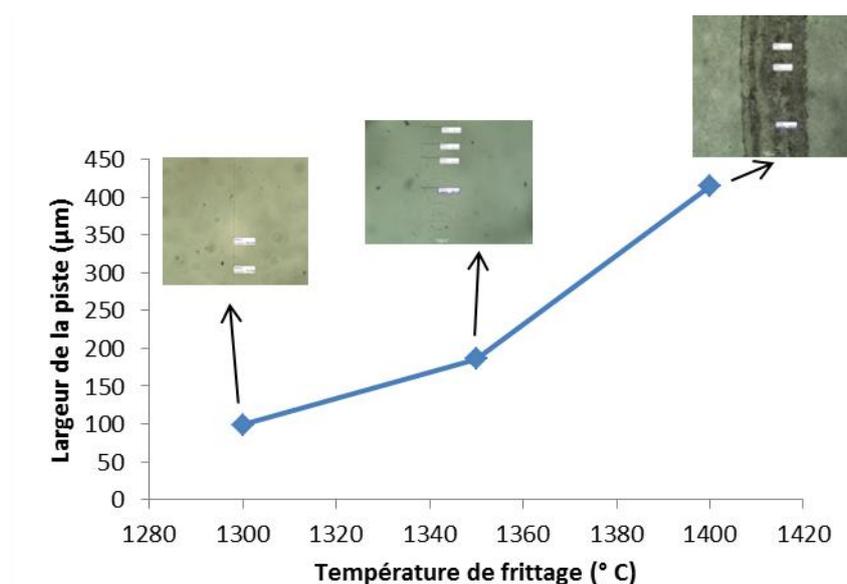


Figure V.28 : Variation de la largeur de la piste d'usure en fonction la température de frittage.

Les figures (V.29 a, b, c) montrent la morphologie des surfaces usées pour les échantillons de spinelle S30CR frittés à 1300, 1350 et 1400 °C. Il est clair que, pour toutes les températures de frittage, les échantillons testés présentent des rainures sur toutes les surfaces d'usure du spinelle. Ce constat indique que le mécanisme d'usure des échantillons frittés est dominé par l'usure par abrasion [CHEN 2015]. Cette usure peut être due aux particules

ayant été détachées de l'une des deux surfaces en contact, c'est-à-dire le matériau le moins dur (S30CR).

D'après les figures (V. 29 a, b, c), nous remarquons que l'augmentation de la taille des grains de l'échantillon fritté accélère l'usure par abrasion démontré par des rainures beaucoup plus nombreuses et plus profondes. Cette aspérité peut dégrader la surface du solide usé, pour cette raison un contrôle de l'état de surface a été effectué avec le microscope à force atomique, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.1.

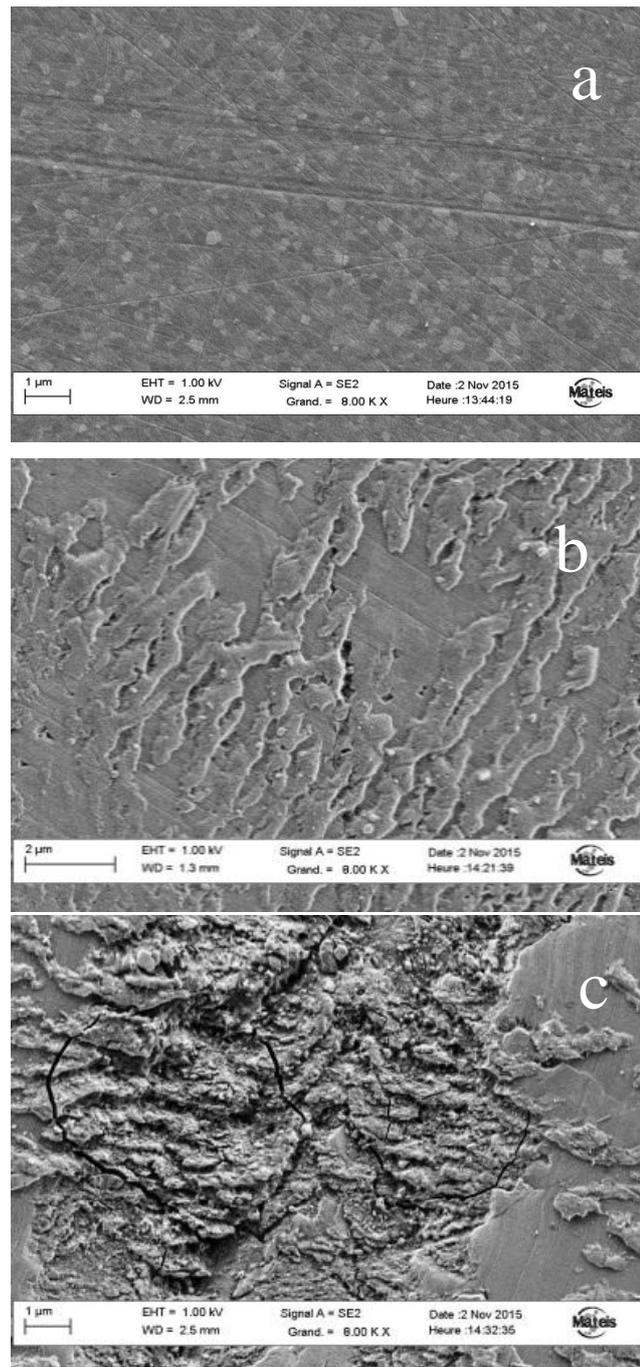


Figure V.29 : Image prises au MEB montrant la morphologie des surfaces usées de l'échantillon fritté à : a) 1300 °C, b) 1350 °C, c) 1400 °C.

<b>Température de frittage</b> °C	<b>RMS (Piste)</b> nm	<b>RMS (Extérieure de piste)</b> nm
1300	7.66	5.00
1350	12.15	5.10
1400	402	5.15

Tableau V.1 : Rugosité moyenne RMS à l'intérieur et à l'extérieur de la piste usée.

D'après les résultats du tableau V.1, nous notons que l'état de surface de la piste des échantillons frittés à 1400 °C est plus endommagé, car la rugosité moyenne de cette dernière augmente jusqu'à une valeur de 402 nm. Ce résultat concorde avec le résultat de la perte de masse, car une perte de masse plus importante signifie que la trace laissée l'est aussi. Cette arrachement de matière extrêmement grand est peut être due à la faible cohésion entre les grains [STAC 2001].

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif visé par cette thèse est l'élaboration de céramiques nano-structurées transparentes. Deux nuances, à savoir l'alumine et le spinelle, ont été utilisées. Le procédé d'élaboration adopté est le frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering). Dans un premier temps, le cycle thermique a été optimisé. Par la suite, nous avons voulu développer une méthodologie expérimentale rigoureuse pour caractériser une céramique nano-structurée de type alumine ou spinelle.

L'essentiel des résultats peut être résumé dans les points suivants:

- ✓ A partir de deux nano-poudres d'alumine et de spinelle, avec le frittage SPS, nous avons obtenu des microstructures quasi denses, nanostructurées et pratiquement similaires.
- ✓ La densification totale a été atteinte, dans les deux cas, pour les échantillons frittés aux températures minimales.
- ✓ Pour les deux céramiques étudiées, les caractéristiques optimales mécaniques et optiques ont été obtenues pour les échantillons les plus denses.
- ✓ Les résultats ont montré que ces propriétés optiques et mécaniques dépendent des microstructures (taille des grains et porosité).

Dans ce qui suit, nous présentons une synthèse des résultats obtenus, dont l'essentiel est résumé dans les points suivants :

- L'alumine BMA15 frittée présente une microstructure cristalline et dense. Les échantillons frittés à 1200 °C présentent les meilleures propriétés optiques notamment: une bonne transmission en ligne (RIT), un faible coefficient de diffusion, une faible absorption et un gap optique supérieur à ceux déterminés pour les échantillons frittés à 1250 °C et 1300 °C.
- Le module d'Young d'une céramique de type alumine frittée à 1200 °C, déduit de l'indentation Vickers, présente une valeur plus élevée, elle est de l'ordre 400 GPa. De même, sa faible taille de grain lui assure une meilleure dureté Vickers ~21 GPa, c'est pour cette raison que la valeur du coefficient de frottement  $\mu$  se stabilise autour de la valeur moyenne de 0.21.
- Pour le cas du spinelle S30CR, la microstructure présente une texture uniforme et dense. Elle est nanométrique ( $d = 250$  nm) et présente une porosité plus faible (0,07%) si le frittage est effectué à 1300 °C. Dans ce cas, la transmission en ligne atteint  $T = 78\%$  à  $\lambda = 1000$  nm, la transmission diffuse  $T_D = 5\%$ , la réflexion

diffuse  $R_D$  diminue jusqu'à 1 %, la réflexion spéculaire se stabilise à 10 %. En revanche, l'intensité lumineuse absorbée  $I_A$  est de 6 % pour la même longueur d'onde (1000 nm). De même, la largeur de la bande interdite  $E_g$  est égale à 4,8 eV et l'indice de réfraction mesuré est égal à 1,6575.

- En raison de leur haute densité ( $99,93\% \pm 0,01$ ) et leur taille fine des grains, les échantillons frittés à 1300 °C présentent d'excellentes propriétés mécaniques. Nous citons: la dureté Vickers ( $H_v \sim 18$  GPa), le module élastique ( $E \sim 220$  MPa), la ténacité de ( $K_{IC} \sim 1.05$  MPa  $\sqrt{m}$ ) et le coefficient de frottement d'une valeur moyenne de 0,06. Par conséquent, une faible perte de masse a été enregistrée, ce qui démontre une bonne résistance à l'usure du spinelle S30CR fritté à 1300 °C.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### A

[ALIP 1979] **G. ALIPRANDI**, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Editions Septima (1979), PARIS.

[AMAN 2010] **YANN AMAN**, Spark Plasma Sintering mechanisms of alpha-alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanopowders, thèse doctorat, 2010, École doctorale matériaux, INSA de Lyon.

[AMIN 2012] **B. AMIN** , **R.KHENATA** , **A.BOUHEMADOU** , **IFTIKHARAHMAD**, **M.MAQBOOL**, Opto-electronic response of spinels MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> through modified Becke-Johnson exchange potential, Physica B (2012) 407, 2588–2592.

[ANST 1981] **G. ANSTIS**, **R. P. CHANTIKUL**, **B. R. LAWN**, **D. B. MARSHALL**, A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements, Journal of Am. Ceram. Soc, 64(1981) 533–538.

[APET 2003] **ROLF APETZ AND MICHEL P. B. VAN BRUGGEN**, Transparent Alumina: A Light Scattering Model, J. Am. Ceram. Soc., 86(2003) 480–486.

[ASSO 2005] **DIDIER BERNACHE-ASSOLLANT ET JEAN-PIERRE BONNET**, Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide. Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales, AF6620, (2005).

[AUBR 2009] **PHILIPPE AUBRY**, Elaboration de céramiques transparentes fluorées activées à l'ytterbium pour application laser, thèse doctorat 2009, l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).

[AZAR 2009] **MIRELLA AZAR**, Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées : Cas d'une alumine de transition, thèse doctorat 2009, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

### B

[BASS 1995] **M. BASS**, **E. W. VAN STRYLAND**, **D. R. WILLIAMS**, **W. L. WOLFE**, Handbook of optics, 1995, mcgraw-hill , inc, ISBN 0-07-047974-7.

- [BATH 2012] SIVAIAH BATHULA, R.C. ANANDANI, AJAY DHAR, A.K. SRIVASTAVA**, Microstructural features and mechanical properties of Al 5083/SiCp metal matrix nanocomposites produced by high energy ball milling and spark plasma sintering; *Materials Science and Engineering A* 545 (2012) 97– 102.
- [BELG 2013] H. BELGHALEM, M. HAMIDOUCHE, L. GREMILLARD, G. FANTOZZI**, Thermal shock resistance of two micro-structured alumina obtained by natural sintering and SPS, *Journal of Ceramics International* (2013) 1-9.
- [BELG 2014] H. BELGHALEM**, Etude de la résistance au choc thermique d'un matériau fragile : cas d'une céramique type alumine, thèse doctorat 2014, Université FERHAT ABBAS-SETIF 1.
- [BERN 06]E. BERNARD**, Adhérence, mécanique et tribologie de revêtements composites NiP- Talc multifonctionnels à empreint écologique réduite, Thèse doctorat 2006, L'institut national polytechnique de Toulouse.
- [BERN 2008]BERNARD-GRANGER G., GUIZARD C., ADDAD A.** Influence of Co-Doping on the Sintering Path and on the Optical Properties of a Submicronic Alumina Material. *Journal of the American Ceramic Society*, (2008)91, 1703-1706.
- [BERN 2009 I]BERNARD-GRANGER. G, BENAMEUR. N, GUIZARD. C, NYGREN. M,** Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering. *ScriptaMaterialia*, (2009) 60, 164-167.
- [BERN 2009 II] G. BERNARD-GRANGERA ET C. GUIZARD**, Densification mechanism involved during spark plasma sintering of a codoped  $\alpha$ -alumina material: Part I. Formal sintering analysis, *J. Mater. Res.*, Vol. 24, No. 1, Jan 2009.
- [BILL 2006]S. BILLARD, J.P. FONDÉRE, B. BACROIX, G.F. DIRRAS**, Macroscopic and microscopic aspects of the deformation and fracture mechanisms of ultrafine-grained aluminum processed by hot isostatic pressing, *ActaMaterialia* 54 (2006) 411–421.
- [BOCA2004]BOCANEGRA-BERNAL. M. H,** Review Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 6399 – 6420.
- [BOCA 2008]S. A. BOCANEGRA, A. D. BALLARINI, O. A. SCENZA, R. SERGIO,** The influence of the synthesis routes of  $MgAl_2O_4$  on its properties and behavior as support of dehydrogenation catalysts, *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 534–541.

**[BOCH 2001] PHILIPPE BOCH**, Propriétés et applications des céramiques, Hermès, ISBN : 9782746201927.

**[BONN 2012] BONNEFONT. G, FANTOZZI. G, TROMBERT. S, BONNEAU. L**, Fine-grained transparent  $MgAl_2O_4$  spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders. *Ceramics International*, (2012)38,131-140.

**[BOUL 1993] A. BOULTIF**, Synthèse et caractérisation de nouvelles phases oxynitrures de type Pérovskite,  $K_2NiF_4$ , NaCl et bronze quadratique, thèse de doctorat 1993, Université Rennes 1.

**[BOUN 2015] Karima BOUNAB**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, thèse doctorat 2015, Université Mohamed Khider-Biskra.

**[BOUR 2009] Assia BOURAIYOU**, Élaboration et Caractérisation des Couches Minces  $CuInSe_2$  par Électrodéposition, thèse doctorat 2009, Université Mentouri-Constantine.

**[BOUS 2015] BOUSSAK HASSINA**, Effet de la température sur les performances des céramiques contenant la bentonite de Maghnia, thèse doctorat 2015, Université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES.

**[BRAG 2005] MICHAEL BRAGINSKY, VEENA TIKARE, EUGENE OLEVSKY**, Numerical simulation of solid state sintering; *International Journal of Solids and Structures* 42 (2005) 621–636.

**[BRAV 2008] ANNE-CECILE BRAVO**, Elaboration de céramiques transparentes de  $Yb:Sc_2O_3$  pour applications laser, thèse doctorat 2008, Université de LIMOGES.

**[BRIS 1966] L. BRISSTTE, P.L. BRUNETT, R.M. SPRIGGS, T.VASILOS**, Thermomechanically Deformed  $Y_2O_3$ , *Journal of American Ceramic Society*, 49(1966) 165-166.

**[BROO 1991] BROOK. R. J**, *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, Pergamon Press, Oxford, 1991.

**[BURG 2004] Z. BURGHARD, A ZIMMERMANN, J RODEL**, Crack opening profiles of indentation cracks in normal and anomalous glasses, *Acta Materialia* 52 (2004) 293–297.

## C

**[CALV 2006] LAURENT CALVEZ**, Nouveaux verres et vitrocéramiques transparents dans l'infrarouge pour l'imagerie thermique, thèse doctorat 2006, Université de Rennes 1.

**[CHAB 2010] ELODIE CHABAS**, Rôle de l'alumine sur les évolutions physico- chimiques de matériaux du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , thèse doctorat 2010, Ecole Nationale supérieure des Mines SAINT-ETIENNE.

**[CHAI 2010] R.CHAIM, R.MARDERA AND C.ESTOURNE`S**, Optically transparent ceramics by spark plasma sintering of oxide Nanoparticles, Scripta Materialia 63 (2010) 211–214.

**[CHAR 1989]J. CHARMANT**, "Les céramiques thermomécaniques", Presse du CNRS, (1989) 20-40.

**[CHAK 1980] D. CHAKRABORTY, J. MUKERJI**, Characterization of silicon nitride single crystals and polycrystalline reaction sintered silicon nitride by micro-hardness measurements, Journal of Materials Science 15 (1980) 3051–3056.

**[CHAK 2010] CHAKRAVARTY, D. & SUNDARARAJAN. G.** Effect of applied stress on IR transmission of spark plasma-sintered alumina. J. Am. Ceram. Soc (2010) 93, 951-953.

**[CHEN 2010]Q.Y. CHEN, C.M. MENG, T.C. LU**, Enhancement of sintering ability of magnesium aluminate spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ceramic nanopowders by shock compression, powder technology 200 (2010) 91–95.

**[CHEN 2015]J. CHENG, F LI, Z. QIAO, S. ZHU, J. YANG, W. LIU**, The role of oxidation and counter face in the high temperature tribological properties of TiAl intermetallics, Materials and Design 84 (2015) 245–253.

**[CHLI 2010] MIRIAM CHLIGUI**, Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds, thèse doctorat 2010, Université D'ORLÉANS .

**[CHLIQ 2011] CHRISTOPHE CHLIQUE**, Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive, thèse doctorat 2011, Université de Rennes 1.

**[CHOY 2000] K.L. CHOY**, Handbook of nanostructured materials and nanotechnology, Nalwas HS Editor, San Diego (CA): Academic Press, 2000.

**[COBL 1962]R.L. COBLE**, Transparent alumina and method of preparation, U.S. Patent 3 (1962) 26,210.

**[COMB 2011]EMMANUEL COMBE**, Synthèse, mise en forme et frittage de céramiques thermoélectriques de formulation In<sub>2-x</sub>GexO<sub>3</sub>, thèse de doctorat 2011, Université de CAEN FRANCE.

**[CONR 2011]C. CONREAUX**, la liaison céramo-céramique tiendra-t-elle ses promesses?, thèse doctorat 2011, Université HENRI POINCARÉ – NANCY 1.

**[COUR 2011]N.COURTOIS**, Développement de nouveaux matériaux céramiques à base de zirconne pour application dentaire, thèse doctorat, 2011, INSA de Lyon.

**[COUS 2008]CAMILLE COUSSA-SIMON**, Etude du verre d'oxydes LBG : des propriétés optiques non linéaires au comportement sous haute pression, thèse doctorat 2008, Université CLAUDE BERNARD-Lyon 1.

**[CZOC 1918] J.CZOCHRALSKI**, Ein neues verfahren zur mes sung des kristallisationsgeschwindigkeit der metalle, Z. Phys. Chem. 92 (1918) 219.

## D

**[DECU 2010] MICHAËL DECUP**, Impact des procédés industriels de traitement sur les propriétés diélectriques des substrats d'Alumine utilisés dans les modules de commutation haute tension, thèse doctorat 2010, Université de Toulouse.

**[DESP 2008]Y.DESPLANQUES, G.DEGALLAIX**, Tribologie et couplages multiphysiques 35 (2008) Broché PPUR, ISBN-13: 978-2880747756.

**[DEVI 2002]KARINE DEVINEAU**, Déstabilisation haute température de poudres granitiques : évolution des propriétés minéralogiques et physiques, thèse doctorat 2002, Institut National Polytechnique de Lorraine.

**[DHAN 2010]G. DHANARAJ, K. BYRAPPA, AND V. PRASAD**, Springer Handbook of Crystal Growth. Springer Berlin Heidelberg, 2010.

**[DORL 1992]J. MARIE DORLOT, J. PAUL BAILON, J. MASOUNAVE**, Des matériaux, Édition de l'École Polytechnique de Montréal, (1992) 132-133.

**[DUFF 2010] THIERRY DUFFAR**, Crystal Growth Processes Based on Capillarity, Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques, John Wiley & Sons Ltd, 2010.

## E

**[ECRI 1986]L. ECRIVAIN**, "Technique de L'ingénieur", A.7290, (1986) 1-23.

**[ESPO 2013] L. ESPOSITO, A. PIANCASTELLI, S. MARTELLI**, Production and characterization of transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by hot pressing, journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 737–747.

**[ESTO 2006] CLAUDE ESTOUNES**, Mise en forme de matériaux par frittage flash ; Techniques de l'Ingénieur (2006).

## F

**[FANT 2009] G. FANTOZZI, S. LE GALLET, J.C. NIEPCE**, Science & Technologie Céramique (2009) 773.EDP Sciences, ISBN : 978-2-7598-0428-3.

**[FANT 2013] G. FANTOZZI, J.C. NIEPCE, G. BONNEFONT**, Les céramiques industrielles (2013) .Dunod, Paris, ISBN : 978-2-10-059722-2.

**[FAUR 2004] SOPHIE FAURE**, Etude de l'interaction rayonnement-matière dans un milieu granulaire en vue de l'application au procédé de frittage laser, thèse doctorat 2004, Université de LIMOGES.

**[FENG 2013] FENG. H, FANG. Q.H, ZHANG. L.C, LIU. Y.W**, Special rotational deformation and grain size effect on fracture toughness of nanocrystalline materials, International Journal of Plasticity 42 (2013), 50–64.

**[FREN 2010] FRENCH R. H.** Electronic Band Structure of  $Al_2O_3$ , with Comparison to ALON and AIN. Journal of the American Ceramic Society, 73(1990) 477-489.

**[FU 2013] P. FU, W. LU, W. LEI**, Transparent polycrystalline  $MgAl_2O_4$  ceramic fabricated by spark plasma sintering: Microwave dielectric and optical properties, journal Ceramics International 39(2013)2481–2487.

## G

**[GADE 2002] E.S. GADELMAWLA., M.M. KOURA, T.M.A. MAKSOUD, I. M. ELEWA, H.H. SOLIMAN**, Roughness Parameters, Journal of Materials Processing Technology, 123 (2002). 133-145.

**[GANE 2005] I. GANESH, R. JOHNSON , G.V.N. RAO, Y.R. MAHAJAN , S.S. MADAVENDRA , B.M. REDDY**, Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline  $MgAl_2O_4$  spinel powder, Ceramics International, (2005) 31, 67–74.

- [GAO 2000]**L. GAO , J.S. HONG , H. MIYAMOTO , S.D.D.L. TORRE, Bending strength and microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics densified by spark plasma sintering, Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 2149 – 2152.
- [GEND 2001]**DAMIEN GENDRON, Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain ; thèse doctorat 2001, Université de BORDEAUX 1.
- [GEND 2010]**MATHIEU GENDRE, Approche des mécanismes de synthèse par carboréduction et de frittage « flash » de l'oxycarbure de zirconium ; thèse doctorat 2010, Université de LIMOGES.
- [GODE 2008]** S. GODEFROO , M. HAYNE , M. JIVANESCU , A. STESMANS , M. ZACHARIAS , O. I. LEBEDEV , G. VAN TENDELOO & V. V. MOSHCHALCOV, Classification and control of the origin of photoluminescence from Si nanocrystals, Nature Nanotechnology 3(2008),174–178.
- [GODL 2002]**DIRK GODLINSKI, MEINHARD KUNTZ, AND GEORG GRATHWOHL, Transparent Alumina with Submicrometer Grains by Float Packing and Sintering, J. Am. Ceram. Soc., (2002)85, 2449–56.
- [GRAN 1994]** ARIELLE GRANON, Etude du frittage réactif dans le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN-MgO Application à l'élaboration d'une céramique spinelle oxynitrurée transparente, thèse doctorat 1994, Université de Saint-Etienne.
- [GRAS 2010]** SALVATORE GRASSO, BYUNG-NAM KIM, CHUNFENG HU, GIOVANNI MAIZZA, YOSHIO SAKKA, Highly Transparent Pure Alumina Fabricated by High-Pressure Spark Plasma Sintering. Journal of the American Ceramic Society, 9 (93) 2010, 2460-2462.
- [GREAS 2007]** GREAVES G. N. AND S. SEN, Inorganic glasses, glass forming liquids and amorphizing solids, Advances in physics (2007)56, 1.
- [GRES 1997]**GRESKOVICH, C. AND DUCLOS, S, Ceramic scintillators. Annu. Rev. Mater. Sci, 1997, 27, 69–88.
- [GUAN 2000]**L. JI-GUANG, T. IKEGAMI, L. JONG-HEUN, T. MORI, Fabrication of translucent magnesium aluminum spinel ceramics, J. Am. Ceram. Soc. (2000) 83, 2866–2868.
- [GUYO 2006]**AUDREY GUYON, Frittage Ultra-rapide Naturel : Chauffage par micro-ondes et par induction, thèse de doctorat 2006, Université de GRENOBLE.

## H

- [**Hakm 2014**] **NOHA HAKMEH**, Elaboration et caractérisation de luminophores et céramiques optiques IR à base d' (oxy) sulfures, thèse doctorat 2014, Université de Rennes 1.
- [**He 1994**] **Y. J. HE, A. J. A. WINNUST, H. VERWEIJ, A. J. BURGGRAAF**, Sinter forging of zirconia toughened alumina, *Journal of Materials Science*,29(1994) 6505-6512.
- [**HELF 2012**]**MAXIME HELFER**, Etude des matériaux de reconstruction prothétique odontologique en salive artificielle, thèse doctorat 2012, Université de Lorraine.
- [**HENR 2000**] **HENRI. PASTOR**, Métallurgie et recyclage du tungstène. Procédés, techniques de l'ingénieur, (2000) M 2 378.
- [**HERG 2007**] **HERGEN EILERS**, Fabrication, optical transmittance, and hardness of IR-transparent ceramics made from nanophaseyttria, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 4711–4717.
- [**HIDA 2003**] **H. HIDALGO**,Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde, thèse doctorat 2003, Université de LIMOGES.
- [**HILL 1979**]**R. J. HILL, J. R. GRAIG, AND G. V. GIBBS**, *Phys. Chem. Miner.* (1979)4, 317.
- [**HAUS 2005**] **HAUSSONNE J.M, CARRY. C, BOWEN. P, BARTON J**, Céramique et verre, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2005.
- [**HOSS 2008**] **S. M. HOSSEINI**, Structural, electronic and optical properties of spinel  $MgAl_2O_4$  oxide, *p hys. stat. sol. (b)* 245, (2008)12, 2800–2807.
- [**HUE 1993**]**HUE. F**, Elaboration et Caractérisation de Matériaux Composites à Matrice Céramique Renforcés par des Whiskers ou des Plaquettes, (1993), thèse Doctorat, INSA de Lyon.

## J

- [**JOUA 2012**] **GAUTHIERJOUAN**, Le frittage flash (SPS) : de la réactivité à l'assemblage de batteries « tout solide » 09 (2012).
- [**JOUA 2013**] **GAUTHIER JOUAN, MICKAËL DOLLE, JEAN-PHILIPPE MONCHOUX**, Decoupling the effects of pressure and current in spark plasma sintering: Synthesis of  $CU_{0.9}V_2O_5$ ; *Solid State Ionics* 236 (2013) 5–10.

## K

- [**KARA 2014**]**GÖKHAN KARAKURT**, Effets de l'irradiation alpha sur les propriétés physico-chimiques de verres silicatés, thèse doctorat 2014, Université Nantes Angers Le Mans.

**[KATZ 1992]JOEL D. KATZ**, Microwave sintering of ceramics, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 22 (1992) 153-170.

**[KEIT 2012] AL-SALEH KEITA**, Etude par ellipsométrie spectroscopique des effets de taille sur les propriétés optiques de films minces composites à matrice diélectrique et du silicium nanostructuré, thèse doctorat 2012, Université de Lorraine.

**[KIM 2009]B. KIM, K. HIRAGA, K. MORITA, H. YOSHIDA, T. MIYAZAKI AND Y. KAGAWA**, Microstructure and optical properties of transparent alumina, *Acta Mater.* 57[5] (2009) 1319-1326.

**[KIM 2012]JAEHWAN KIM, SEONG CHEOL MUN, HYUN-U KO, KI-BAEK KIM, MOHAMMAD ABU HASAN KHONDOKER, AND LINDONG ZHAI**; Review of Microwave Assisted Manufacturing Technologies, *international journal of precision engineering and manufacturing* vol. 13, No. 12, pp. 2263-2272 ( 2012).

**[KIM B 2010]KIM B. N., HIRAGA K., MORITA K., YOSHIDA H., KAGAWA Y**, Light scattering in MgO-doped alumina fabricated by spark plasma sintering. *ActaMaterialia*, (2010) 58, 4527-4535.

**[KREL 1995]KRELL A**, Load Dependence of Hardness in Sintered Submicrometer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(1995), 1417-1419.

**[KREL2009]A. KRELL, T. HUTZLER, J. KLIMKE**, Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 207-221.

**[KUCZ 1967]G.C. KUCZYNSKI, N.A. HOOTON ET C.F. GIBBON**, Sintering and related phenomena. Gordon and Breach Science Publishers, 1967.

## L

**[LAID 2010] A. LAIDOUNE**, Croissance des fibres cristallines pour usage dans l'optoélectronique, thèse doctorat 2010, Université de BATNA 1.

**[LALL 2012] Lucile LALLEMANT**, Obtention d'alumines a dopées polycristallines transparentes par Spark Plasma Sintering, thèse doctorat 2012, INSA de Lyon.

**[LALL a2012] LUCILE LALLEMANT, GILBERT FANTOZZI , VINCENT GARNIER , GUILLAUME BONNEFONT** , Transparent polycrystalline alumina obtained by SPS: Green bodies processing effect, *Journal of the American Ceramic Society*, 2012.

**[LAMR 2011]NOUARA LAMRANI**, Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques à structures Pérovskite complexe, thèse doctorat 2011, Université de Tizi Ouzou.

**[LEMA 2009] J. LEMAITRE. J. L. CHABOCHE. A. BENALLAL. R. DESMORAT,** Mécanique des matériaux solides, 3<sup>ème</sup> édition, DUNOD (2009). ISBN 978-10-054133-1.

**[LIAN 1990]K.M. LIANG, G. ORANGE, G. FANTOZZI,** Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials, J. Mater. Sci., 25 (1990) 207.

**[LIAO 1998]LIAO S.C., CHEN Y.J. ET AL.** High pressure/low temperature sintering of nanocrystalline alumina, Nanostructured Materials, 10(6) 1998, 1063-1079.

**[LOUB 1986]J.L. LOUBET, J.M. GEORGES, AND G. MEILLE,** Vickers indentation curves of elastoplastic materials, Amer. Soc. Test & Mater, Philadelphia (1986) p.72.

**[ LOUE 2003] NICOLAS LOUET,**influence du dopage a la silice ou a l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'evolution microstructurale d'une alumine-alpha ultra pure, thèse doctorat 2003, INSA de Lyon.

**[LU 2011]LU QING,** caractérisation diélectrique de matériaux pulvérulents dans une large bande de fréquence micro-ondes, thèse de doctorat 2011, Université de Lille 1.

**[LUO 2014]T. LUO, X. WEIN, H. ZHAO, G. CAI, X. ZHENG,** Tribology properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites as lubricant additives, Ceramics International 40 (2014) 10103–10109.

## M

**[MART 2011]MARTEL AUDREY,** caractérisation d'une poudre nanométrique de MoSi<sub>2</sub> et étude du procédé de moulage par injection de poudres, thèse de doctorat 2011, université de Montréal.

**[METO 2004]JEAN-JACQUES MÉTOIS, PETER RUDOLPH,** Crystal Growth - From Fundamentals to Technology, Edited by Georg Müller, 2004.

**[MOLN 2000]G. MOLNAR,** Etude du rôle des défauts ponctuels dans la thermoluminescence de monocristaux d'alumine-alpha. Effets des traitements thermiques. thèse de l'Université Nice-Sophia Antipolis, France (2000).

**[MORI 2008]MORITA. K, KIM B.-N, HIRAGA .K AND YOSHIDA .H,** Fabrication of transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel polycrystal by spark plasma sintering processing, ScriptaMaterialia 58 (2008), 1114–1117.

**[MORI 2009] K. MORITA, B. NAM KIM, H. YOSHIDA, K. HIRAGA,** Spark-Plasma-Sintering Condition Optimization for Producing Transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Polycrystal, Journal of Am. Ceram. Soc., 92(2009) 1208–1216.

**[MORI 2012] KOJI MORITA, BYUNG-NAM KIM, HIDEHIRO YOSHIDA, HAIBIN ZHANG, KEIJIRO HIRAGA, YOSHIO SAKKA**, Effect of loading schedule on densification of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel during spark plasma sintering (SPS) processing; Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 2303–2309.

**[MORI 2015]K. MORITA, B-N KIM, H. YOSHIDA, K. HIRAGA, Y. SAKKA**, Spectroscopic study of the discoloration of transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) processing, (2015) 9-19.

**[MOUA 2013] BASSEM MOUAWAD**, Assemblages innovants en électronique de puissance utilisant la technique de « Spark Plasma Sintering » ; thèse doctorat 2013, INSA de Lyon.

## N

**[NATI 1994]NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.)**. Committee on Microwave Processing of Materials: An Emerging Industrial Technology. Microwaveprocessing of materials. National Academies Press, Publication NMAB-473 (1994).

**[NENE 2001]SANDRINE NENEZ**, Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes : composites à base de titanate de baryum- strontium et d'un oxyde non ferroélectrique, thèse doctorat 2001, Université de Bourgogne.

**[NIEP 1994]J. C. NIEPCE, J. M. HAUSSONNE**, BaTiO<sub>3</sub> matériau de base pour les condensateurs céramiques, Paris. (1994).

**[NUBL 1997]NUBLING R., HARRINGTON J**, Optical properties of single crystal sapphire fibers Applied Optics, (1997) 36, 145-148.

## O

**[OMOR 2000]OMORI. M**, Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), Materials Science and Engineering A287 (2000) 183–188.

**[ORRÙ 2009]R. ORRÙ, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao**, Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, Materials Science and Engineering 63 (2009) 127–287.

## P

**[PALM 1986]C. PALMONARI, G. TIMELLINI**, Special ceramics, Ceramica (Florence), (1986) 39, 2-14.

**[PARI 2004] S. PARIS, E. GAFFET, F. BERNARD, AND Z.A. MUNIR**, Spark plasma synthesis from mechanically activated powders: A versatile route for producing dense nanostructured iron aluminides. *Scr. Mater.*50, 691 (2004).

**[PAVI 2012] ANTHONY PAVIA**, Études fondamentales pour la compréhension des mécanismes de densification des matériaux par la technologie Spark Plasma Sintering, thèse doctorat 2012, Université de Toulouse.

**[PETI 2004]MATTIEU PETIT**, Etude par spectroscopies électroniques de la nitruration du Phosphore d'indium, thèse de doctorat 2004, Université de BLAISE PASCAL CLERMONT II.

## Q

**[QUEN 2010] ALEXIS QUENTIN**, Modifications structurales de spinelles sous irradiation, thèse doctorat 2010, université de CAEN.

**[QUIN 2011]ROMAN JABIR NAVA QUINTERO**, Réduction de l'épaisseur des couches diélectriques à base de titanate de baryum pour condensateurs céramiques, thèse doctorat 2011, université de Toulouse.

## R

**[REDD 2003]REDDY RG**, Processing of nanoscale materials. *Rev Adv Mater Sci* 2003; 5:121–33.

**[REFR 2016]** <http://refractive index.info>.

**[ROOP 2002]R. ROOP, A. KUMAR, M. WANG**, Modulus and hardness evaluations of sintered bio ceramic powders and functionally graded bioactive composites by nano-indentation technique, *Mater. Sci. and Engin*, A00 (2002) 1-7.

**[ROUS 2013] NICOLAS ROUSSEL**, Optimisation du dopage d'alumines nanométriques et frittage par SPS. Application aux céramiques transparentes, thèse doctorat 2013, université de Toulouse .

**[ROY 1993] JEAN-FRANÇOIS ROY**, Approche méthodologique du frittage sous charge de céramiques, thèse doctorat 1993, INSA de Lyon.

## S

**[SAND 2004]SANDS, J. M., PATEL, P. J., DEHMER, P. G., HSIEH, A. J. AND BOYCE, M. C**, Protecting the future force: transparent materials safeguard the Army's Vision, *AMPTIAC Quart*, 8 (2004), 28–36.

**[SARA 2007] C. SARANTOPOULOS**, Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (cvi) sur supports microfibreux, thèse doctorat 2007, université de Toulouse.

**[SHEN 2002] ZHIJIAN SHEN, MATS JOHNSON, ZHE ZHAO, ET MATS NYGREN**, Spark Plasma Sintering of Alumina; J. Am. Ceram. Soc., 85 [8] 1921–27 (2002).

**[SHIM 1985] Y. SHIMIZU, H. ARAI, T. SEIYAMA**, Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors, Sens. Actuators (1985)7, 11–22.

**[SIMO 1970] G.V. SIMONOV, R.Y. PERTRIKINA**, Sintering of metals, carbides and oxides by Hot-Pressing, Physics of sintering, (1970) 1-20.

**[STAC 2001] G.W. STACHOWIAK AND A.W. BATCHELOR**. Engineering Tribology, Second Edition, Butterworth Heinemann, Saint Louis, Missouri, U.S.A. 2001.

**[SUTT89] SUTTON. W.H**, Microwave Processing of Ceramic Materials, Ceramic Bulletin. 68 (1989) 376-386.

## T

**[TANG 2013] Q. TANG, J. HONGGONG**, Effect of porosity on the microhardness testing of brittle ceramics: A case study on the system of NiO–ZrO<sub>2</sub>, Journal of Ceramics International 39 (2013) 8751–8759.

**[TAYA 2014] RENUKA TAYADE**, Theoretical and experimental contribution to the study of exchange-spring magnets, thèse doctorat 2014, École normale supérieure de CACHAN.

**[TEBE 2012] A. TEBER, F. SCHOENSTEIN, F. TÊTARD, M. ABDELLAOUI, N. JOUINI**, Effect of SPS process sintering on the microstructure and mechanical properties of nanocrystalline TiC for tools application, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 30 (2012) 64–70.

**[TOKI 2001] M. TOKITA**, Mechanism of spark plasma sintering, in: K. Kosuge, H. Nagai (Eds.), Proceedings of the 2000 Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, Japan, November 2000, Japanese Society of Powder and Powder Metallurgy, Kyoto, Japan, 2001, pp. 729–732.

**[TOSS 2013] HOWATCHINOUS TOSSOUKPE**, Modélisation et simulation du frittage de matériaux dopés et de multimatériaux à l'échelle de la microstructure ; thèse doctorat 2013, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.

[TOUS 2001] **FRANCK TOUSSAINT**, Etude expérimentale et simulation numérique de la mise en forme par compression et frittage de poudres ; thèse doctorat 2001, Institut national polytechnique de Grenoble.

## U

[ULLN2002]**CHRISTIAN ULLNERA, JORG BECKMANNA, ROGER MORRELLB**, Instrumented indentation test for advanced technical ceramics, Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 1183–1189.

## V

[VAßE 1999]**VAßBEN R, STOVER D**, Processing and properties of nanophase ceramics, Journal of Materials Processing Technology, 92-93(1999)77-84.

[VENK 1987]**R. VENKATACHARI, R. RAJ**, Enhancement of Strength through Sinter Forging, Journal of American Ceramic Society, 70(1987) 514–520.

[VINC 1997]**VINCENT ROUESSAC**, Synthèse et caractérisations mécaniques et supraconductrices de céramiques d'oxyde  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  texturées par frittage-forgeage, Thèse de doctorat 1997, Université de CAEN .

[VISW 2006] **V. VISWANATHAN , T. LAHA , K. BALANI , A. AGARWAL , S. SEAL ,** Challenges and advances in nanocomposite processing techniques, Materials Science and Engineering R 54 (2006) 121–285.

[VOLL 1995]**K. VOLLMAYR, W. KOB, K. BINDER**, Cooling rate dependence of the internal structure of a Lennard-Jones glass, Europhys. Lett. 32(1995), 715.

[VOLL 1996]**K. VOLLMAYR, W. KOB, K. BINDER**, How do the properties of a glass depend on the cooling rate? A computer simulation study of a Lennard-Jones system, J. chem. Phys. (1996) 105, 4714.

[VOLLM 1996]**K. VOLLMAYR, W. KOB, K. BINDER**, Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer-simulation study, Phys. Rev. (1996) B 54, 15808-158027.

## W

[WAGN 1991]**WAGNER W., AVERBACK R.S. ET AL.** Sintering characteristics of nanocrystalline titania - a study combining small-angle neutron scattering and nitrogen absorption BET, Journal of Materials Research, 6(10) 1991, 2193-8.

**[WANG 2009] B. WANG, D.F. BLISS, AND M.J. CALLAHAN**, "Hydrothermal growth of Ti:Sapphire ( $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) laser crystals", *Journal of Crystal Growth*, (2009) 311, 443-447.

**[WOYD 1989] M. WOYDT AND K. H. HABIG**, High temperature tribology of ceramics. *Tribology International*, 22(1989), 75-87.

**[WU 2003] Y. J. WU, N. UEKAWA, AND K. KAKEGAWA**, Sandwiched  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering, *Mater. Lett*, 57, 4088–92 (2003).

## Z

**[ZACH 1932] ZACHARIASEN W. H**, the atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.*, (1932) 54, 3841.

**[ZARZ 1982] J. ZARZYCKI**, *Les verres et l'état vitreux* (1982). Ed. Masson.

**[ZHAN 2010] H.B. ZHANG, B.-N. KIM, K. MORITAA, H. YOSHIDA, J.-H. LIMB, K. HIRAGA**, Optimization of high-pressure sintering of transparent zirconia with nano-sized grains; *Journal of Alloys and Compounds* 508 (2010) 196–199.

**[ZHAO 2004] Z. ZHAO, V. BUSCAGLIA, M. VIVIANI, M. T. BUSCAGLIA, L. MITOSERIU, A. TESTINO, M. NYGREN, M. JOHNSON, AND P. NANNI**, Grain-Size Effects on the Ferroelectric Behavior of Dense Nanocrystalline  $\text{BaTiO}_3$ , *Phys. Rev. B*, 70, 024107–1 (2004).

**[ZYME 2012] DANIEL ZYMELKA**, *Suivi par méthode optique du frittage micro-ondes d'oxydes céramiques*, thèse doctorat 2012, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.

## **Title: Elaboration and characterization of nano-ceramic for optical applications**

**PhD student: Salim BENAÏSSA,**

**Thesis director : Pr M. HAMIDOUCHE**

**Thesis co-director : Pr Emérite G.FANTOZZI**

### **Abstract**

This work aims to develop by spark plasma sintering transparent ceramics based on alumina and spinel, sintered at different temperatures from pure nano-powders. The powder (alumina or spinel) was consolidated using a spark plasma sintering machine to obtain dense disks. It was sintered under a pressure of 73 MPa (this value corresponds to maximum of pressure supported by the graphite die) with a heating rate of 100 °C/min to 800 °C then 10 °C/min up 1100 °C and 1 °C/min to up the final temperature (between 1200 °C and 1400°C).

Before being characterized, the samples were submitted to a polishing operation. We gradually decreased the size of the abrasive grains (40 µm, 20 µm, 6 µm, 3 µm, 1 µm, 0.25 µm). The polished surfaces were examined by atomic force microscope to provide the surface state and roughness Rq (root mean square). Microstructural study was conducted using a SEM (scanning electron microscope). Analysis of X-ray diffraction spectra enabled us to identify this phase. With non-destructive methods, we studied the optical transmission, the optical gap, absorption and optical scattering.

The hardness (H), the elastic modulus (E) and the toughness ( $K_{IC}$ ) of the fabricated samples were measured under ambient conditions using the instrumented Vickers indentation method. We have also studied the tribological behavior depending on the sintering temperature using a tribometer.

Through this study, we were able to optimize the conditions for manufacturing transparent samples for two ceramics used (alpha alumina and spinel) which exhibit both the best optical and mechanical properties.

***Keywords:*** Spinel, alumina, nanostructure, SPS, transparent, optical transmission, optical gap

---

## **Intitulé: Elaboration et caractérisation d'une nano-céramique à usage optique**

**Doctorant: Salim BENAÏSSA,**

**Encadreur: Pr M. HAMIDOUCHE,**

**Co-encadreur: Pr émérite G.FANTOZZI**

### **Résumé**

Le présent travail a pour but d'élaborer par frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering) des céramiques transparentes à base de nano-poudres d'alumine et de spinelle, frittées à différentes températures. Le traitement thermique a été effectué à différentes températures sous une pression de 73 MPa. Le cycle thermique a été réalisé comme suit: la vitesse de chauffe est de 100 °C/min jusqu'à 800 °C puis 10 °C/min jusqu'à 1100 °C et 1 °C/min jusqu'à la température finale de frittage (entre 1200°C et 1400°C). Les échantillons obtenus ont été polis avec une machine automatisée. Le polissage passe par plusieurs étapes durant lesquelles, nous avons diminué progressivement la taille des grains abrasifs (40 µm, 20 µm, 6 µm, 3 µm, 1 µm, 0.25 µm). Pour optimiser la température de frittage, nous avons combiné entre les propriétés optiques et mécaniques des pastilles élaborées. Selon les conditions d'élaboration (nature des nano-poudres, les paramètres technologiques du frittage), une étude microstructurale a été menée en utilisant un MEB (microscope électronique à balayage). L'analyse des spectres de diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase présente. Avec le microscope à force atomique (AFM), nous avons pu suivre les états de surface et la taille des grains selon les paramètres des différentes étapes de la fabrication. Avec des méthodes non destructives, nous avons étudié la transmission optique, le gap optique, l'absorption et la diffusion optique. La technique d'indentation Vickers instrumentée nous a permis de suivre l'évolution de la dureté Hv, de la ténacité  $K_{IC}$  et du module d'élasticité E. Aussi, à l'aide d'un tribomètre, nous avons étudié le comportement tribologique en fonction de la température de frittage.

A travers cette étude, nous avons réussi à optimiser les conditions de fabrication des pastilles transparentes pour les deux céramiques (alumine alpha et spinelle) qui présentent à la fois les meilleures propriétés optiques et mécaniques.

**Mots clés :** Spinelle, frittage flash SPS, transparent, transmission optique, comportement tribologique.