

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique Et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique
جامعة فرحات عباس-سطيف 1
Université Ferhat Abbas - Sétif 1

THÈSE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision pour l'obtention du
Diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} Cycle LMD

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Optique et mécanique de Précision
Spécialité : matériaux et engineering

Par
Zegadi Akram

THÈME

*Elaboration de spinelle $MgAl_2O_4$ à partir de nanopoudres
synthétisées*

Soutenue, le : 17 Septembre 2019

Devant le jury composé de :

Président du Jury	BOUAOUADJA Noureddine	Prof.	UFA Sétif1
Directeur de thèse	KOLLI Mostafa	Prof.	UFA Sétif1
Co-directeur de thèse	REYNAUD Pascal	Dr.	INSA de Lyon
Examineur	LOUCIF Kamel	Prof.	UFA Sétif1
Examineur	BELHOUCHE Hocine	Prof.	UMB M'Sila
Invité	FANTOZZI Gilbert	Prof. Emérite	INSA de Lyon

*Tu me dis, j'oublie.
Tu m'enseignes, je me souviens.
Tu m'impliques, j'apprends.
(Benjamin Franklin)*

Remerciements

Louange à Dieu le tout puissant qui m'a donné la volonté, l'espérance et la patience pour finaliser cette thèse.

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Je tiens tout d'abord à remercier Pr. KOLLI Mostafa directeur de cette thèse pour son expérience scientifique et ses conseils tout au long de ce travail. Merci pour toutes ces discussions passées dans votre bureau, vous avez été toujours présent lorsque j'en avais besoin et j'en suis très reconnaissant.

Je remercie également Pr. HAMDOUCHE Mohamed pour sa contribution majeure et ses qualités humaines prouvées par ses relations extérieures qui m'ont permis d'avoir mon stage à l'INSA de Lyon.

Pour son dynamisme à toute épreuve qui a permis à ce travail de voir le jour, je tiens à remercier Pr. FANTOZZI Gilbert qui m'a accueilli pendant 11 mois à l'INSA de Lyon. Je n'oublierai jamais votre rigueur professionnelle et vos qualités humaines extraordinaires. Merci infiniment.

Je tiens à remercier aussi Dr. REYNAUD Pascal d'avoir accepté d'être le codirecteur de cette thèse.

Ma gratitude et mes remerciements vont aussi à Pr. DEFNOUNE Rachida qui a accepté de me coopérer au début de cette thèse.

Je remercie Pr. BOUAOUADJA Nouredine directeur de l'institut d'optique et de mécanique de précision pour avoir accepté de présider le jury de ce travail, c'est un vrai honneur pour moi. Egalement, j'exprime mes remerciements à Pr. BELHOUCHE Hocine de l'université de M'Sila et Pr. LOUCIF Kamel de l'université de Sétif 1 pour avoir accepté d'être examinateurs et membres de jury dans cette thèse.

Je remercie tous les membres du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon Jérôme, Sandrine, Laurent, Etienne, Florian, Christophe, José, Ilyes, Kader, Frédéric, Eloïse, Liliane et bien sûr Guillaume pour sa responsabilité et ses conseils.

Je remercie Salim, Amin, Anis et Fouzia qui m'ont supporté au quotidien.

Je remercie l'étudiante de master BOUCHIBI Abir qui a contribué à l'avancement de ce travail et qui a apporté des compléments essentiels dans cette thèse.

Je remercie également la thésarde KHELLAF Ikram pour toutes ces intéressantes discussions sur tout ce qui touche la science de près ou de loin.

Un grand merci aux membres de l'institut d'optique et de mécanique de précision Ahmed, Anoir, Djallel, Mabrouk, Chouki, Abd El Ouahab et Samira pour leur soutien tout au long de ce travail.

J'adresse mes remerciements aussi aux membres de l'unité matériaux émergents Abd El Ghani, Ryadh, Taher et Ilhem pour leurs contributions dans ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ma chère mère, la plus douce et merveilleuse de toutes les mamans, qui m'a tout donné sans compter. Aucun hommage ne saurait transmettre à sa juste valeur ; l'amour et le respect que j'ai pour toi.

Mon cher père, celui qui m'a aidé à découvrir le « savoir » le trésor inépuisable. Merci d'avoir été toujours là pour moi, un grand soutien tout au long de mes études. Tu as été et tu seras toujours un exemple à suivre pour tes qualités humaines, ta présence et ton perfectionnisme.

Mes frères Amine et Hosni, je vous dédie ce travail en témoignage de mon amour, respect et mon attachement. Puisse nos fraternels liens pérenniser et consolider encore et encore. Je remercie spécialement Hosni pour sa contribution à la réalisation de ce travail.

A mes sœurs Neri et Hanine, quoique je dise, je ne saurais exprimer l'amour et la tendresse que j'ai pour vous.

A mon cher oncle Kamel et sa famille, je ne pourrais d'aucune manière exprimer mon immense gratitude pour tous les sacrifices consentis, votre aide et votre générosité extrêmes ont été pour moi une source de courage, de confiance et de patience.

A mes amis, Ilyes, Hamouda, Mohamed, Hamoudi, Ramzi, Mounir et Adel, je n'oublierai jamais les moments qu'on a vécu ensemble, vous étiez toujours un grand soutien pour moi.

Puisse Dieu le tout puissant vous préserver tous du mal, vous combler de santé et de bonheur.

Akram

Résumé

Le spinelle $MgAl_2O_4$ est une céramique polycristalline ayant des propriétés thermomécaniques, physico-chimiques très attrayantes. Il est utilisé dans plusieurs domaines notamment de l'optique grâce à la transparence qu'il peut présenter dans le domaine du visible et du moyen infrarouge (0.4-6 μ m) du spectre des ondes électromagnétiques. Cependant, l'obtention d'une céramique transparente à partir du spinelle nécessite des conditions rigoureusement contrôlées allant de la pureté et la taille des particules des poudres de départ jusqu'au la maîtrise du procédé du frittage.

Lors de ce travail, on a réussi à synthétiser une poudre de spinelle $MgAl_2O_4$ avec une méthode simple et économique qui est la méthode sol/gel auto-combustion. Différentes techniques ont été mises en œuvre pour la caractérisation des poudres synthétisées (FRX, DRX, ATD, ATG, FTIR...). La fluorescence des rayons X confirme la présence de certaines impuretés notamment le carbone issu de l'acide oxalique. La poudre obtenue a une distribution granulométrique étroite centrée autour de la taille 29,91 μ m avec une taille de cristallites calculée par DRX de l'ordre de 17nm. Les observations MEB ont montré que les particules de la poudre sont dans un état aggloméré. Cela a justifié la présence de grandes tailles dans la distribution granulométrique déterminée par granulométrie laser.

Après cela, trois différentes poudres commerciales de spinelle $MgAl_2O_4$ (S25CRX12, S25CRX14 et S30CR) ont été frittées par SPS et les caractéristiques usuelles ont été mesurées (transmission optique, dureté...). La transmission en ligne réelle (RIT), la transmission totale (TFT), la réflexion totale (RT) et la réflexion diffuse (RD) ont été mesurées pour toutes les poudres frittées entre 1250 et 1350 °C avec un incrément de température de 20 °C. La poudre S25CRX12 frittée à $T = 1350$ °C présente la transmission en ligne réelle (RIT) la plus élevée (83,6%) pour la longueur d'onde $\lambda=550$ nm. Ce résultat a été renforcé jusqu'à $T \sim 85\%$ par un post-recuit à 1200 °C. Les réflexions : totale (RT) et diffuse (RD) de l'échantillon S30CR semblent être indépendantes de la longueur d'onde et de la température de frittage. La réflexion totale (RT) se situe autour de 11% alors que la réflexion diffuse (RD) demeure insignifiante (1–2%). Pour les deux poudres S25CRX12 et S25CRX14, les deux paramètres (RT) et (RD) varient en fonction de la longueur d'onde et dépendent sensiblement de la température de frittage. Au-dessus de 1310 °C, ils deviennent presque constants ($RT \approx 12\%$ et RD 1–4%) dans la gamme des longueurs d'onde examinées. La faible transparence de certaines nuances a pu être attribuée à la présence du soufre ou du carbone comme impuretés ou contaminant majeur.

Table des matières

Résumé	5
Table des matières	6
Introduction générale	10
I Spinelle	12
I.1 Spinelle $MgAl_2O_4$	13
I.1.1 Structure	13
I.1.2 Système $MgO-Al_2O_3$	16
I.2 Défauts dans les céramiques	17
I.3 Défauts dans le spinelle	17
I.3.1 Défauts ponctuels	17
I.3.2 Défauts intrinsèques ou défauts de stœchiométrie	18
I.3.3 Défauts de composition	18
I.4 Propriétés du spinelle $MgAl_2O_4$	19
I.5 Céramiques transparentes	20
I.5.1 Notion de la transparence	21
I.5.1.1 Réflexion	22
I.5.1.2 Absorption	23
I.5.1.3 Diffusion	24
I.5.2 Transparence du spinelle	29
II Synthèse de spinelle	32
II.1 Introduction	33
II.2 Synthèse de spinelle	33
II.2.1 Décomposition chimique	34
II.2.1.1 Réaction chimique à l'état solide	34
II.2.1.2 Synthèse mécano-chimique	37
II.2.2 Synthèse chimique en voie liquide	40
II.2.2.1 Précipitation et co-précipitation	40
II.2.2.2 Synthèse par décomposition hydrothermale	41
II.2.3 Synthèse par évaporation du solvant	42
II.2.3.1 Séchage par pulvérisation « spray drying »	43

II.2.3.2	Pulvérisation pyrolytique « spray pyrolysis »	44
II.2.3.3	Synthèse par lyophilisation.....	45
II.2.4	Synthèse par combustion	47
II.2.4.1	Synthèse par combustion des oxydes	47
II.2.4.2	Carburants.....	47
II.2.4.3	Rôle du carburant.....	48
II.2.5	Procédé Sol/Gel	50
II.2.5.1	Principe de la technique Sol/Gel	50
II.2.5.2	Mécanisme réactionnel	52
II.2.6	Synthèse par sol/gel auto-combustion	54
II.2.6.1	Principe.....	54
II.2.6.2	Avantages du processus Sol/gel auto-combustion.....	54
II.2.6.3	Limites du processus Sol/gel auto-combustion	55
II.3	Comparaison des différentes méthodes de synthèse.....	55
III	Elaboration des céramiques transparentes.....	57
III.1	Frittage.....	58
III.1.1	Aspects fondamentaux du frittage « la thermodynamique ».....	58
III.1.2	Diffusion dans les solides cristallins.....	61
III.1.2.1	Mécanismes de la diffusion	61
III.1.2.2	Différents stades du frittage	63
III.1.2.3	Problèmes liés à la densification.....	66
III.1.3	Frittage des céramiques transparentes	68
III.1.3.1	Pressage à chaud (HP)	68
III.1.3.2	Frittage à haute pression isostatique HIP	70
III.1.3.3	Frittage par microonde	73
III.1.3.4	Frittage flash ou SPS (Spark Plasma Sintering)	75
III.1.4	Frittage SPS du spinelle	77
III.1.4.1	Effet de la température de frittage, du temps de maintien et de la vitesse de montée en température	77
III.1.4.2	Effet de la pré-pression et la pression appliquée.....	79
III.1.4.3	Rôle des impuretés et de la contamination sur la transparence lors d'un frittage SPS.....	80
IV	Procédure expérimentale.....	84
IV.1	Synthèse de la poudre de spinelle MgAl ₂ O ₄	85

IV.1.1	Objectif du travail	85
IV.1.2	Matériaux utilisés.....	85
IV.1.3	Matériels utilisés	86
IV.1.4	Préparation du spinelle $MgAl_2O_4$	87
IV.1.5	Caractérisation de la poudre du spinelle	90
IV.1.5.1	Analyses thermiques (ATD/ATG/DSC).....	90
IV.1.5.2	Diffraction des rayons X.....	91
IV.1.5.3	Microscopie.....	93
IV.1.5.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	95
IV.1.5.5	Fluorescence des rayons X.....	95
IV.1.5.6	Analyse granulométrique	96
IV.2	Fabrication des échantillons du spinelle transparent par SPS	97
IV.2.1	Poudres utilisées.....	97
IV.2.2	Compressibilité des poudres	98
IV.2.3	Frittage SPS des poudres	98
IV.2.4	Polissage des échantillons frittés.....	100
IV.2.5	Caractérisation optique des échantillons frittés	100
IV.2.5.1	Transmission en ligne réelle ou RIT : « Real in line transmission RIT ».	101
IV.2.5.2	Transmission totale (Total forward transmission TFT) et transmission diffuse (TD).....	102
IV.2.5.3	Réflexion totale (RT)	103
IV.2.6	Mesure de la densité apparente	105
IV.2.7	Microdureté Vickers	106
V	Synthèse du spinelle $MgAl_2O_4$.....	107
V.1	Introduction	108
V.2	Caractérisation de la poudre synthétisée	109
V.2.1	Analyse thermique (ATD-DSC/ ATG).....	109
V.2.2	Fluorescence des rayons X.....	110
V.2.3	Diffraction des rayons X.....	111
V.2.4	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	113
V.2.5	Analyse granulométrique	114
V.2.6	Observations microscopiques	116
V.3	Frittage par SPS de la poudre synthétisée	119
VI	Fabrication de spinelle transparent.....	121

VI.1	Caractérisation des poudres utilisées	122
VI.1.1	Analyse granulométrique	122
VI.1.2	Observations microscopiques	124
VI.1.3	Aptitude au pressage	125
VI.2	Frittage SPS	126
VI.2.1	Aspect des pastilles fabriquées	126
VI.2.2	Dureté Vickers	127
VI.2.3	Observation microscopique des échantillons frittés.....	129
VI.2.4	Caractérisation optique	131
VI.2.4.1	Transmission en ligne réelle	131
VI.2.4.2	Transmission totale (TFT: total forward transmission)	134
VI.2.4.3	Réflexion totale (RT), diffuse (RD) et spéculaire (RS)	137
VI.2.4.4	Absorbance	141
VI.2.5	Effet du traitement thermique après frittage	143
	Conclusion générale	145
	Références bibliographiques	147

Introduction générale

Les matériaux céramiques sont connus par leurs propriétés physiques chimiques et mécaniques très intéressantes et qui diffèrent selon la technique de synthèse et d'élaboration. Le spinelle $MgAl_2O_4$, est un matériau technologiquement très attirant en raison de ses propriétés physico-chimiques et mécaniques importantes (température de fusion élevée ~ 2135 °C, haute dureté (>16 GPa), bonne résistance aux chocs thermiques, haute résistance mécanique à froid et à chaud (180 MPa), bonne résistance à la corrosion, bonne transmission optique (UV-Visible-IR) si élaboré à partir de nano-poudres. Ces bonnes propriétés font du spinelle un matériau de choix dans différents domaines de technologie de pointe, en particulier, dans le domaine du militaire : dômes de missiles, blindage transparent, fenêtres de caméras thermiques, lunette de visée. Il est, également, employé comme catalyseurs dans le domaine de l'environnement, dans la joaillerie et l'horlogerie de luxe en remplacement le saphir et le verre...

La synthèse conventionnelle à l'état solide permet de produire le spinelle $MgAl_2O_4$ par réaction entre la magnésie (MgO) et l'alumine (Al_2O_3) en tant que matières premières. Malheureusement, les températures nécessaires à la réaction sont très élevées. Cependant, les techniques de synthèses récentes dites non conventionnelles soit physique, mécanique ou chimique ont l'avantage de produire du spinelle à des températures beaucoup plus faibles avec un contrôle aisé de la morphologie de la poudre synthétisée.

La fabrication du spinelle poly-cristallin dense (massif) est un vrai enjeu et les techniques de frittage utilisées sont très nombreuses et compliquées. Les techniques de frittages couramment utilisées pour la fabrication de spinelle transparent sont le frittage sous charge (HP), le frittage isostatique à chaud (HIP) et le frittage flash ou SPS (Spark Plasma Sintering).

Dans le cadre de ce travail, on a visé à synthétiser une nano poudre de spinelle à très grande pureté. Après une étude comparative entre plusieurs méthodes, la méthode sol/gel auto-combustion a été trouvée le candidat le plus adéquat. La poudre synthétisée a été frittée par SPS et les propriétés des massifs élaborés ont été déterminées. En parallèle à cela, trois poudres commerciales de la compagnie Baikowski (France) ont été caractérisées et frittées et les propriétés mécaniques et optiques ont été mesurées. L'objectif était de mettre en évidence le lien étroit entre la pureté des poudres de départ et les propriétés optiques qui en découlent.

Cette thèse comporte deux parties principales : Partie bibliographique et partie expérimentale.

Le contenu de la partie bibliographique est composé de trois chapitres. Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique sur les caractéristiques cristallographiques, mécaniques et optiques du spinelle, ainsi, que les conditions requises pour l'obtention d'un spinelle transparent a été présentée. Dans le deuxième chapitre, d'ordre toujours bibliographique, les différentes techniques de synthèses du spinelle $MgAl_2O_4$ ont été décrites avec détail. Le troisième chapitre a été réservé à la présentation des différentes techniques de frittage utilisées dans la fabrication des céramiques transparentes.

La partie expérimentale comporte trois chapitres. Dans le premier chapitre, on a présenté les produits, les moyens et les différents détails du protocole de synthèse utilisé ainsi que les moyens et les techniques de caractérisation. Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation et l'interprétation des résultats de la synthèse du spinelle alors que les résultats de l'étude comparative des trois poudres Baikowski ont fait l'objet du dernier chapitre.

Cette thèse est couronnée par une conclusion générale.

I Spinelle

Les céramiques sont connues par leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques très intéressantes. Il existe plusieurs types dont les propriétés diffèrent selon la technique d'élaboration, les propriétés qui en découlent et l'utilisation. Le développement et la maîtrise de leurs techniques d'élaboration ont pu changer la vue envers cette famille de matériaux et il a été possible de surmonter beaucoup de propriétés nuisibles (exemple : fragilité).

La synthèse des céramiques, soit par les méthodes classiques conventionnelles ou par les méthodes récentes non conventionnelles, nécessite une grande maîtrise. Les céramiques polycristallines de type spinelle sont parmi les céramiques les plus importantes et les plus utilisées. Dans ce qui suit, on va mettre l'accent sur leurs structures, leurs propriétés et leurs utilisations ainsi qu'à leurs techniques de mise en forme.

I.1 Spinelle $MgAl_2O_4$

I.1.1 Structure

Le spinelle minéral $MgAl_2O_4$ existe avec plusieurs couleurs (**figure I.1**), y compris le rouge, le bleu et le violet [Nass 80]. Par exemple le spinelle rouge a été extrait dans le nord de l'Afghanistan [Sick 99] et tire sa couleur rouge des impuretés de Cr^{+3} .



Figure I.1 : Aspect de quelques spinelles naturels.

Le premier spinelle synthétique a été élaboré par J.J. Ebelman [Frey 80] à partir de flux de borate en 1848. Le spinelle synthétique de Verneuil (fusion à la flamme) a été accidentellement retrouvé vers 1908 par L. Paris, élève de Verneuil, lors de l'ajout du MgO à

l' Al_2O_3 dans une tentative d'incorporer du cobalt dans le saphir pour lui donner une couleur bleue [Frey 80].

Diverses impuretés produisent différentes couleurs, comme indiqué dans le **tableau I.1**. Le Cr^{3+} donne du rouge dans le stoechiométrique, passant du brun au vert dans le matériau très riche en Al_2O_3 . La plupart des spinelles colorés sont utilisés comme imitations d'autres pierres précieuses telles que l'aigue-marine (bleue), le péridot et la tourmaline (verte), etc. Le spinelle incolore est parfois utilisé comme une imitation de diamant sous des noms commerciaux tels que Magalux et Strongite. Le coût est aussi bas que celui du corindon de Verneuil. Les stries courbes dans le corindon de Verneuil sont généralement difficiles à observer, l'indice de réfraction élevé et la biréfringence anormale du synthétique le distingueront généralement du spinelle naturel [Frey 80].

<i>Impureté</i>	<i>Couleur du spinelle</i>
<i>Pure</i>	Transparent
<i>Cr</i>	Rouge, marron, vert
<i>Cu</i>	Rose
<i>Mn</i>	Jaune
<i>Co</i>	Bleu profond
<i>Fe</i>	Bleu pâle
<i>Mn + Co, Mn + Cr</i>	Vert pâle
<i>Co + Cr</i>	Bleu pâle
<i>Co + Mn</i>	Violet

Tableau I.1 : Quelques couleurs causées par les impuretés dans le spinelle [Frey 80].

De façon plus générale, le Spinelle est un composé minéral naturel ou synthétique de formule AB_2X_4 où A et B sont des cations et X est l'anion. Il peut exister en plusieurs formes en changeant les cations (Mg, Fe, Al, Cr) ou les anions (O, S, Se, Te), il peut être aussi sous forme d'oxyde, sulfure ou sélénure. Ce qui nous intéresse, dans cette thèse, est le spinelle aluminat de magnésium MgAl_2O_4 où les cations A et B sont le Mg^{+2} et Al^{+3} et l'anion X est l' O^{2-} . Il appartient au groupe spatial Fd3m, dans le tableau international [Sick 99].

La cellule cubique conventionnelle du spinelle est composée de quatre cellules unitaires primitives, comprenant 32 anions et 24 cations pour former un réseau cubique à face centrée cfc comme le montre la **figure I.2**. Cette cellule unitaire cubique, contient 96 sites interstitiels.

Cependant, dans les composés AB_2X_4 , seulement 24 sites sont occupés par des cations. Sur les 64 interstices tétraédriques qui existent entre les anions, 8 sont occupés par des cations. Les 16 cations restants occupent la moitié des 32 interstices octaédriques [Harr 05].

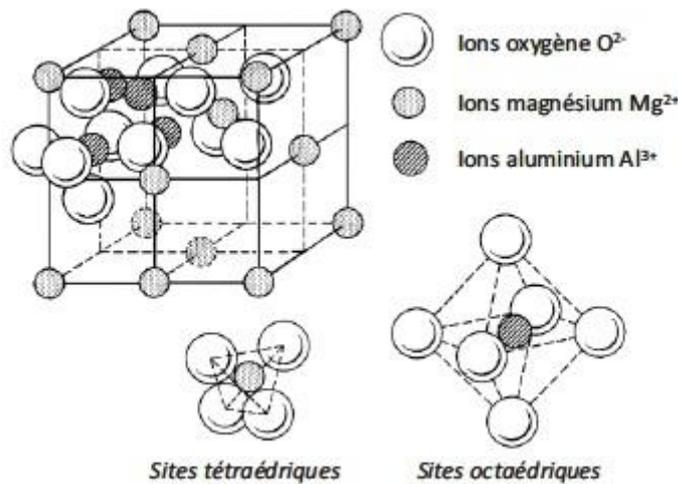


Figure I.2 : Représentation 3D de la structure du spinelle [Bena 09].

Dans le spinelle naturel $MgAl_2O_4$, les rayons ioniques du magnésium et de l'aluminium sont respectivement égaux à 71pm et 68pm, tandis que celui de l'oxygène est égal à 126pm [Bena 09]. Le paramètre de maille est défini par l'empilement cubique à faces centrées des ions oxygènes, $a_{MgAl_2O_4} = 0.80898\text{nm}$ [Fing 86].

La stabilité structurale du spinelle dépend fortement de la température, de la pression et de la composition [Fing 86]. Dans le spinelle ordinaire, la moitié des sites interstitiels octaédriques sont occupés par les cations B^{+3} alors que les cations A^{+2} sont situés dans un huitième des sites tétraédriques. Sa formule générale est $(A)[B]_2O_4$ où les parenthèses () et [] représentent respectivement les positions tétraédrique et octaédrique. Dans le spinelle «inverse», les sites tétraédriques sont occupés par la moitié du B^{+3} alors que l'autre moitié et A^{+2} sont situés dans les sites octaédriques (formule : $(B)[AB]O_4$). Des structures avec des distributions de cations intermédiaires existent entre ces deux cas limites [Schr 01].

I.1.2 Système MgO-Al₂O₃

Plusieurs travaux ont été menés depuis les années 1960 pour comprendre la solubilité de l'Al₂O₃ dans le MgO. Tous les résultats ont été extraits et modélisés dans les phases solides, et solution solide. Par contre dans la phase liquide, on ne trouve pas de résultats à cause du point de fusion très élevé du système considéré [Hall 92].

Le diagramme de phases binaire MgO - Al₂O₃ est représenté dans **la figure I.3**. D'après ce diagramme, il est clair que le point de fusion de la magnésite est 2800 °C et celui de l'alumine est 2020 °C. Selon ce même diagramme de phase, le spinelle MgO-Al₂O₃, est le seul composé stable. Il divise l'ensemble du système en deux systèmes eutectiques indépendants le MgO-MgAl₂O₄ et le MgAl₂O₄-Al₂O₃ [Zawr 04]. Donc, si on prend une composition stœchiométrique de MgO et Al₂O₃, on la chauffe puis on la refroidit lentement jusqu'à l'eutectique, elle sera convertie en spinelle pure. Les différentes compositions peuvent être exprimées par la formule MgO.nAl₂O₃ où n = 1,0 correspondant à la stœchiométrie de MgAl₂O₄. À des températures appropriées, n peut varier de 0,8 (riche en MgO) à 3,5 (riche en Al₂O₃) [Kong 15].

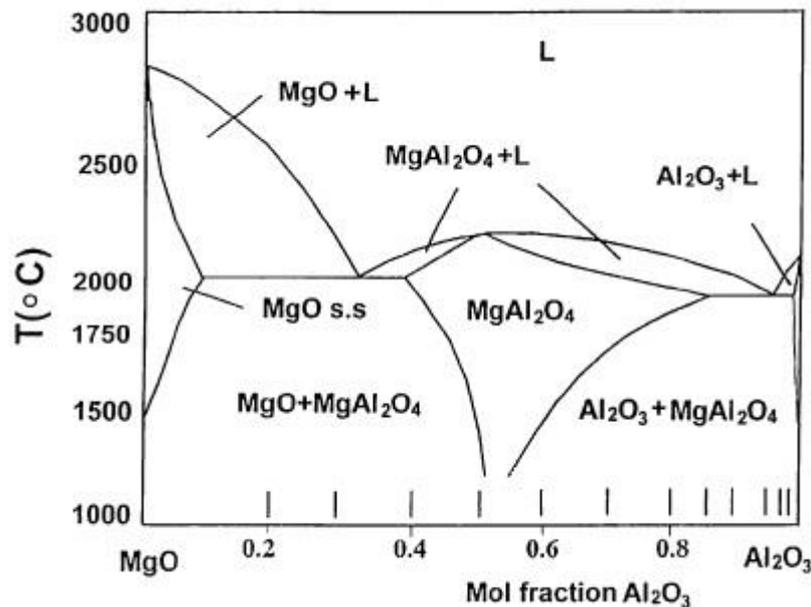


Figure I.3 : Diagramme de phase MgO-Al₂O₃ [Zawr 04].

I.2 Défauts dans les céramiques

Les défauts dans les céramiques, en général, sont compliqués contrairement aux métaux où un seul type d'atomes est d'habitude impliqué et la neutralité de la charge n'est pas un problème. Dans les céramiques, la formation des défauts engendre une contrainte importante qui est la préservation de l'électroneutralité. Les défauts sont souvent classés en termes de dimensionnalité. C'est ce qu'on appelle la hiérarchie des défauts, voir classification donnée dans le **tableau I.2**.

<i>Dimension</i>	<i>Nom</i>	<i>Exemple</i>
<i>Zéro</i>	Défaut ponctuel	Lacune
<i>Une</i>	Défaut linéaire	Dislocation
<i>Deux</i>	Défaut planaire	Joint de grain
<i>Trois</i>	Défaut en volume	Porosité

Tableau I.2 : Hiérarchie des défauts dans les céramiques [Barr 13].

I.3 Défauts dans le spinelle

I.3.1 Défauts ponctuels

Pour désigner les défauts ponctuels, la notation Kroger-Vink [Krög 74] est celle adoptée universellement (**Tableau 1.3**). Dans cette notation, le défaut est représenté par un symbole principal suivi d'un exposant et d'un indice.

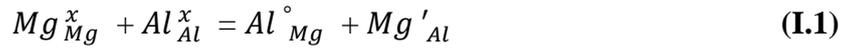
<i>Nature du défaut ponctuel</i>	<i>Notation de Kröger-Vink</i>
<i>Lacune d'oxygène</i>	$V_o^{\circ\circ}$
<i>Lacune d'oxygène :</i>	
- <i>ayant capté un électron</i>	V_o°
- <i>ayant capté deux électrons</i>	V_o^X
<i>Lacune d'aluminium</i>	V_{Al}'''
<i>Ion oxygène en position interstitielle</i>	O_i''
<i>Ion aluminium en position interstitielle</i>	$Al_i^{\circ\circ\circ}$

Tableau I.3 : Représentation symbolique des défauts ponctuels [Krög 74].

I.3.2 Défauts intrinsèques ou défauts de stœchiométrie

Il existe trois types de défauts :

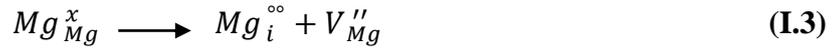
- ❖ **Le désordre cationique ou l'inversion** : En utilisant les notations de Kröger-Vink, le phénomène peut être décrit comme suit :



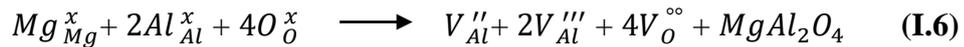
Pour conserver l'électro neutralité de la charge, il est nécessaire que :



- ❖ **Défaut de Frenkel** : C'est lorsqu'un atome quitte sa position initiale pour se mettre en position interstitielle, le phénomène peut être décrit par les formules suivantes :



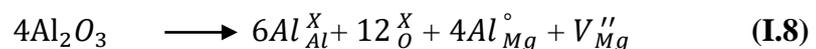
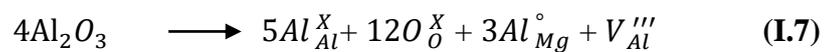
- ❖ **Défauts de Schottky** : C'est l'existence des lacunes cationiques et anioniques en même temps, la réaction suivante décrit ce phénomène :



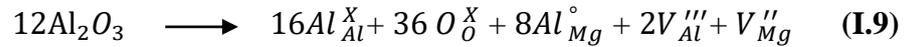
I.3.3 Défauts de composition

- ❖ **Excès en Al₂O₃** :

Dans le cas d'un excès d'Al₂O₃ dans le MgAl₂O₄ les ions Al³⁺ se placent au niveau des sites tétraédriques vacants et créent donc des défauts de substitution Al_{Mg}[°]. Ces défauts de substitution sont donc compensés par la création de lacunes pour conserver l'électro neutralité globale dans le réseau. Deux possibilités existent [Bena 09] :



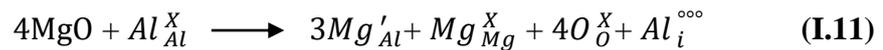
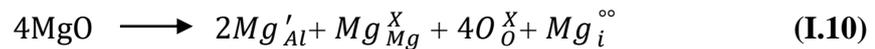
Ainsi, la neutralité de charge globale est maintenue par V_{Al}''' ou V_{Mg}'' . Si on suppose que la distribution des lacunes cationiques dans les réseaux cristallins est complètement aléatoire, l'équation de la réaction de compensation de charge peut alors être exprimée par :



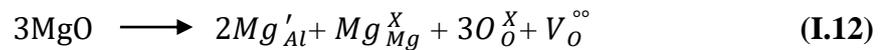
❖ **Excès en MgO :**

Contrairement à l'hyper stœchiométrie de l' Al_2O_3 , l'excès du MgO est limité par sa solubilité dans le spinelle. Les équations suivantes tiennent compte à la fois de la compensation de charge due aux défauts de Frenkel cationiques et aux lacunes anioniques (défauts de Schottky).

Les équations de défauts dans le cas où les défauts de Frenkel sont majoritaires s'écrivent comme suit [Bena 09] :



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



I.4 Propriétés du spinelle $MgAl_2O_4$

Le spinelle $MgAl_2O_4$ présente des propriétés mécaniques, thermiques et chimiques très intéressantes dans la famille des matériaux céramiques. **Le tableau I.4** récapitule les propriétés les plus importantes :

	<i>MgAl₂O₄</i> <i>polycristallin</i>	<i>Al₂O₃</i> <i>polycristalline</i>	<i>MgF₂</i> <i>polycristallin</i>	<i>monocristal de</i> <i>saphir</i>
<i>Module de Young (GPa)</i>	≈275	≈400	≈150	≈400
<i>σ_E (MPa)</i>	200 - 250	600 - 700	100 - 200	400 - 600
<i>Dureté Vickers H_{V10} (GPa)</i>	12-13	21-23	6-7	16-19
<i>K_{IC} (MPa√m)</i>	1.8-2.2	4.0-4.5	1.0-1.3	2.0-2.5
<i>Coefficient de Poisson</i>	0.26	0.26	0.27	0.18 (0°)
<i>Température de fusion (K)</i>	2300	2300	1528	2400
<i>Coefficient de dilatation à 25 °C (10⁻⁶ K⁻¹)</i>	5.6	6.7	11.0	5.0 (0°)
<i>Densité</i>	3.58	3.98	3.18	3.98

Tableau I.4 : Caractéristiques du spinelle polycristallin, saphir monocristallin, de l'alumine polycristalline, ainsi que du fluorure de magnésium polycristallin [Harr 05, Bern 11].

D'après le **tableau I.4**, le spinelle MgAl₂O₄ possède une bonne tenue mécanique : une bonne dureté qui n'est pas très élevée ce qui le rend plus facile à usiner par rapport aux autres céramiques, une résistance à la propagation des fissures modérée. Son coefficient de dilatation qui est très faible le rend plus résistant aux chocs thermiques. Il est un excellent isolant électrique et dispose de bonnes propriétés optiques (transparence dans un domaine optique très étendu).

I.5 Céramiques transparentes

Les matériaux transparents conventionnels notamment les verres et les polymères sont largement utilisés dans l'industrie et la vie quotidienne. Cependant, ces matériaux ont une résistance mécanique relativement faible, en plus de stabilité chimique et physique insuffisante.

En outre, ils ont des températures de fusion relativement basses (<600 °C), de sorte qu'ils ne peuvent pas être utilisés pour des applications à des températures élevées. Par conséquent, il apparaît nécessaire de développer de nouveaux matériaux transparents pouvant être utilisés pour des applications dans des environnements difficiles et extrêmes [Kong 15]. Avec l'avancée dans la technologie des matériaux, certains composés sont apparus comme de nouveaux matériaux transparents : monocristallins tels que le saphir ou polycristallins tels que le spinelle $MgAl_2O_4$ pour les fenêtres IR, le YAG (grenat d'yttrium, $Y_3Al_5O_{12}$) pour les lasers et le PZN-PT (titanate de plomb-niobate-zinc de plomb) pour l'électro-optique. La transparence de ces matériaux est obtenue à travers l'utilisation de méthodes de frittage non conventionnel.

Le spinelle $MgAl_2O_4$ transparent, est largement utilisé dans plusieurs domaines industriels et technologiques grâce à ses excellentes propriétés citées précédemment dans ce même chapitre. Il peut être utilisé dans une large gamme de longueurs d'ondes électromagnétiques allant de l'ultra-violet à l'infrarouge en passant par le visible ($\approx 190 \text{ nm} < \lambda < 6000 \text{ nm}$) [DuMe 14].

I.5.1 Notion de la transparence

En littérature le mot transparence signifie le phénomène par lequel les rayons lumineux visibles sont perçus à travers certaines substances [Apte 03]. En physique, c'est plus compliquée, la transparence est l'aptitude d'un rayonnement électromagnétique de passer par un objet et dépend de la longueur d'onde de ce rayonnement.

En passant par un objet, le faisceau lumineux peut être réfléchi, absorbé ou diffusé. L'intensité totale du rayon incident s'écrit comme suit :

$$I_0 = I_T + I_A + I_R + I_D \quad (\text{I.13})$$

Où :

I_T : intensité transmise, I_A : intensité absorbée, I_R : intensité réfléchie et I_D : intensité diffusée.

Pour augmenter la transparence, il faut, donc, minimiser les phénomènes d'absorption, de réfraction et de diffusion.

Un matériau est transparent lorsqu'il présente une large fenêtre de transmission dans le domaine visible. Cette fenêtre est délimitée par deux bornes qui sont liées à :

- L'énergie de coupure ou bandgap optique pour les courtes longueurs d'onde.

- L'absorption multiphonons pour les grandes longueurs d'onde.

Aux courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire aux hautes énergies, pour qu'un photon puisse traverser un milieu sans être absorbé, il doit avoir une énergie inférieure à celle nécessaire au passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction [Duff 01]. Selon la relation de Planck, l'énergie d'un photon est égal à $E = \frac{hc}{\lambda}$ (avec h la constante de Planck, c la célérité de la lumière et λ la longueur d'onde), soit $Eg (eV) = 1241,25 / \lambda (nm)$. Un matériau est donc transparent dans le visible, c'est-à-dire pour une longueur d'onde supérieure à 400nm, lorsque la largeur de sa bande interdite correspond à une énergie supérieure à celle d'un photon de 400 nm, soit 3,1 eV. La valeur importante de la bande interdite limite les matériaux transparents aux systèmes isolants et quelques semi-conducteurs.

La frontière supérieure du domaine de transparence est liée quant à elle à l'absorption multiphonon qui est l'absorption du rayonnement par les vibrations des liaisons chimiques du matériau ainsi que par leurs harmoniques [Thom 88].

I.5.1.1 Réflexion

La transmittance maximale que peut atteindre un matériau dépend de la capacité du milieu à ne pas réfléchir la lumière à sa surface, c'est-à-dire à laisser pénétrer et à ressortir la lumière [Apte 03]. La réflexion sur une surface R est directement liée à l'indice de réfraction $n = \frac{c}{v}$ ou $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, la vitesse de la lumière dans le vide et v , la vitesse de la lumière dans le milieu traversé. Cet indice contrôle la vitesse de l'onde au sein du matériau par la relation :

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (\text{I.14})$$

Lorsque deux milieux possèdent deux indices différents, le faisceau qui passe à travers se divise en deux parties, une sera réfléchiée et l'autre traverse l'objet. Dans le cas d'un rayonnement incident perpendiculaire au matériau, les pertes totales R_s dues à la réflexion sur les deux faces et aux réflexions multiples à l'intérieur du matériau sont reliées par :

$$R_s = \frac{2R}{1+R} \quad (\text{I.15})$$

Les performances optiques sont généralement décrites par la transmittance en ligne, soit la fraction de lumière incidente transmise, et s'écrit :

$$T_{max} = 1 - R_s \quad (\text{I.16})$$

$$T_{max} = \frac{2n}{n^2+1} \quad (\text{I.17})$$

Cette transmittance maximale ne pourra être atteinte que pour un matériau parfait, c'est-à-dire lorsqu'il ne présente aucun phénomène d'absorption ou de diffusion de la lumière.

Enfin, la transmittance en ligne (IT) est liée à l'épaisseur de l'échantillon d par la relation suivante :

$$IT = T_{max}e^{-\beta d} \quad (\text{I.18})$$

Où β est un coefficient de perte due aux phénomènes de diffusion et ou absorption de la lumière au sein du milieu.

I.5.1.2 Absorption

Un minimum d'absorption de la lumière signifie une interaction de l'onde électromagnétique avec les constituants élémentaires de la matière (les électrons ou le noyau atomique) qui vont absorber une partie de l'énergie incidente [Boye 16] :

- Aux ondes courtes, l'énergie élevée du rayonnement ultraviolet (UV) initie la transition des électrons de valence dans l'orbitale avec un état d'énergie accru.
- Pour le coté infrarouge (IR) du spectre, le rayonnement ne présente pas suffisamment d'énergie pour induire des transitions électroniques comme les UV. Ici, la diminution de la transmission (augmentation de l'absorption) est associée à de petites différences d'énergie dans les états vibratoires (et rotationnels) des molécules mode (phononique).
- Les défauts ponctuels du réseau cristallin (par exemple, les lacunes d'oxygène ou le désordre provoqué par des impuretés ou par un rayonnement) donnent lieu à une absorption dans les différentes parties du spectre électromagnétique.

En tenant compte des phénomènes d'absorption, la transmission limite peut alors s'écrire :

$$T_{lim} = (1 - R_s)e^{-\beta.d} \quad (\text{I.19})$$

Avec R_s , le coefficient de réflexion total ; β , un coefficient d'absorption et d , l'épaisseur du matériau.

Afin d'augmenter la transmission optique, nous préférons donc les matériaux à faibles coefficients de réflexion et d'absorption. De plus, l'épaisseur de l'échantillon joue un rôle

important dans la transmission de la lumière. Il sera, en effet, plus difficile d'obtenir une bonne transmission optique à travers des échantillons épais.

I.5.1.3 Diffusion

Les céramiques sont constituées de cristallites avec des grains et des joints de grains qui diffèrent par la forme, la taille et la composition. La structure peut, ainsi, contenir plusieurs points de diffusion de la lumière tels que la porosité, la seconde phase, les joints de grains et la rugosité de la surface d'incidence (**figure I.4**). Cependant la rugosité peut être réduite considérablement par un polissage parfait. L'élimination des autres sources de diffusion constitue un vrai défi pour avoir une céramique à transparence élevée.

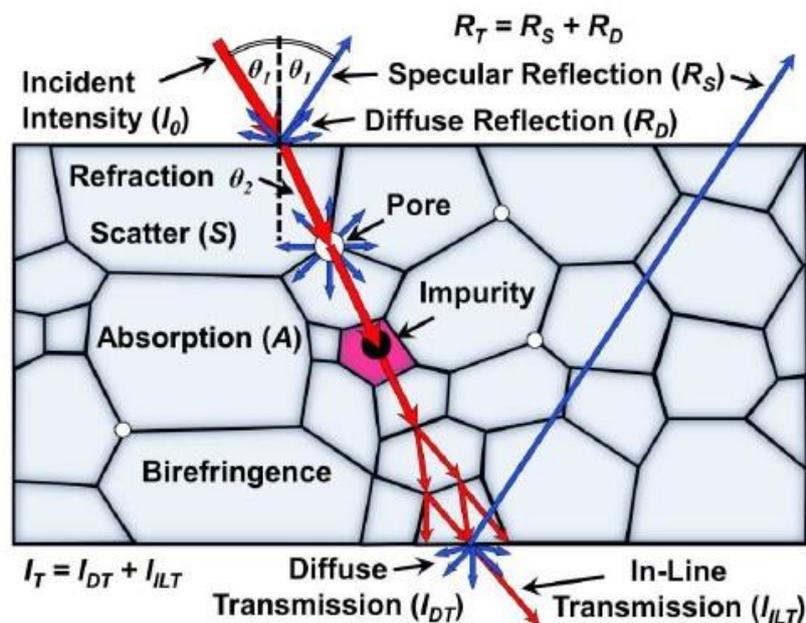


Figure I.4 : Sources d'atténuation de la lumière dans une céramique polycristalline [DuMe14].

❖ Diffusion par la porosité :

Le phénomène de diffusion par les pores est responsable d'une grande partie de la perte de transmission optique. Cette transmission ne dépend pas seulement de la porosité totale, mais surtout de la taille réelle des pores. Il est admis qu'une porosité supérieure à 0,1 % est suffisante pour rendre une céramique opaque [Apte 03]. Une distribution de taille des pores qui sont toujours présents dans un matériau fritté, aura également une influence marquée sur la transmission de la lumière. Il est possible de calculer le coefficient de diffusion par les pores

(γ) en fonction de la porosité totale p , du rayon moyen des pores r_p et de la section efficace de diffusion d'un seul pore $C_{sca,p}$.

$$\gamma = \frac{p}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3} \cdot C_{sca,p} \quad (\text{I.20})$$

De nombreux travaux ont été menés pour étudier l'effet des pores sur la transparence d'un spinelle [Bonn 12, Krel 09, Bern 07]. Bonnefont et al. [Bonn 12] ont calculé la porosité numériquement en appliquant la théorie de diffusion de Mie dans des échantillons de spinelle transparents frittés par SPS. La figure I.5 montre la variation de la transmission optique en fonction de la taille des pores. La transmission optique (pas encore définie) dépend non seulement de la porosité totale, mais est également très sensiblement du diamètre des pores. Lorsque la taille des pores devient du même ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière incidente, la transmission atteint un minimum, ce qui est prouvé aussi dans le travail de Krell [Krel 09]. Ce dernier a montré que pour une porosité inférieure à 0.01% ayant une taille de 40nm sans aucune source d'absorption (une très haute pureté), il y aura une perte de transmission. Dans certains travaux de recherche [Lall 12], il a été mentionné qu'une porosité de 0,01% peut faire perdre 10% de transmission pour des pores de 100nm.

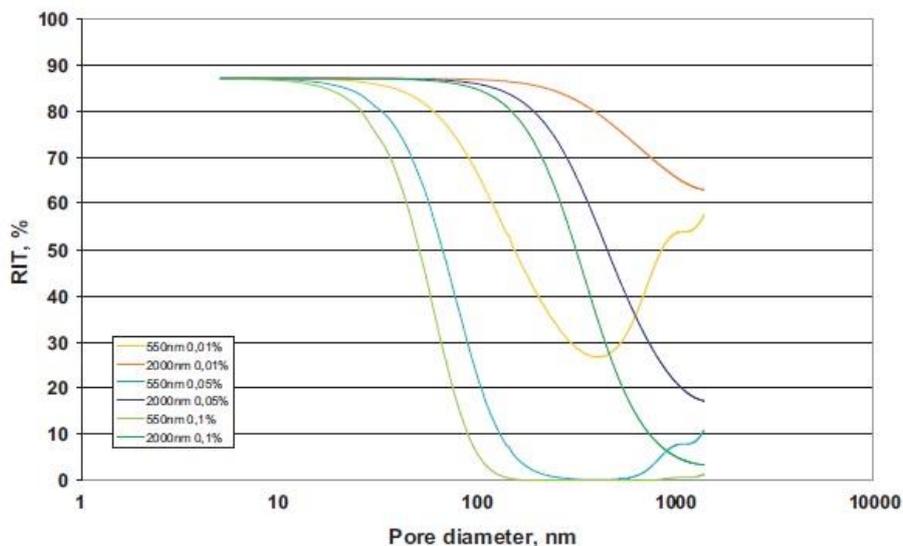


Figure I.5 : Effet de la taille des pores sur la transmission en ligne pour des longueurs d'onde comprises entre 550 et 2000nm [Bonn 12].

❖ Seconde phase :

La deuxième condition pour avoir une céramique transparente, suite à un changement d'indice de réfraction au sein du matériau. La lumière peut être diffusée lors du passage du

rayonnement d'une phase à une autre dans le même matériau. Dans les céramiques polycristallines, ce paramètre est généralement négligé en prenant une grande attention envers la pureté des précurseurs ainsi que la qualité des joints de grain. Ce phénomène peut devenir important lorsqu'on utilise un dopant ou aide au frittage [Bern 11, DuMe 12-a]. Le coefficient de diffusion de la seconde phase est donné par :

$$\gamma_{dopant} = \frac{(ppmw)_{dopant} \cdot \rho_{matrice}}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{dopant}^3 \cdot \rho_{dopant}} \cdot C_{sca,dopant} \quad (I.21)$$

Avec $(ppmw)_{dopant}$, la concentration du dopant introduit en ppm massique ; $\rho_{matrice}$, la masse volumique théorique du matériau étudié ; r_{dopant} , le rayon moyen des particules de seconde phase, supposées sphériques ; ρ_{dopant} , la masse volumique théorique de la seconde phase et $C_{sca,dopant}$, la section efficace de diffusion d'une particule seule.

Ce phénomène a été étudié par plusieurs chercheurs [Bern 11, DuMe 12-a] qui ont utilisés des dopants comme le MgO ou le TiO₂ pour améliorer la transmission optique de certaines céramiques.

❖ **Diffusion dans les joints de grains :**

Dans les matériaux à structure cubique cette anisotropie est très petite et presque négligeable ce qui facilite l'obtention de la transparence dans ces matériaux. Par contre dans les matériaux biréfringents on trouve une anisotropie de l'indice de réfraction c'est-à-dire entre deux grains qui ont deux différentes orientations, l'indice de réfraction diffère. Ce phénomène a été observé par Yoshinoro [Yosh 09] sur une alumine à gros grains (>50µm).

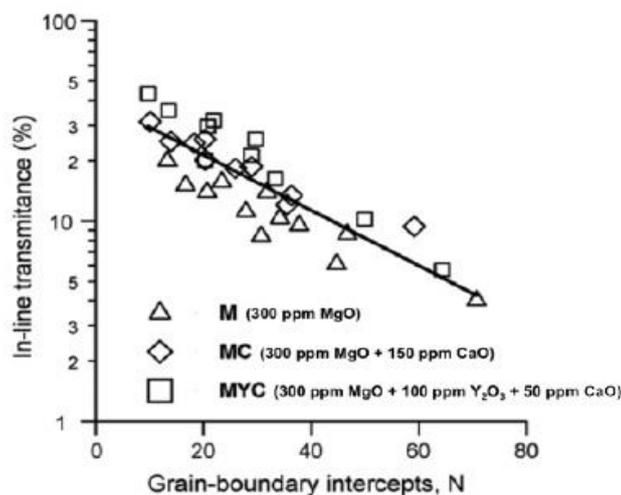


Figure I.6 : Illustration de la diminution de transmission optique en fonction du nombre de joint de grains rencontrés par le rayon incident [Yosh 09].

La **figure I.6** montre la variation de la transmission optique en fonction du nombre de joint de grains rencontré par le rayon traversant l'échantillon d'alumine. Il est évident que la transparence augmente avec l'augmentation de la taille des grains qui est assurée par la réduction des joints de grains rencontrés par le faisceau lumineux.

En revanche, d'autres études sur l'effet de la taille des grains signalent un effet désavantageux. D'après Apte et al. [Apte 03], le passage du faisceau lumineux à travers les joints de grains cause une réfraction, réflexion et une diffusion. La réflexion peut être négligée à cause de la très petite différence entre les deux indices de réfraction (inférieure à 0.008). Contrairement à la réflexion, la réfraction ne peut pas être négligée. Les grains sont très grands par rapport à la longueur d'onde et le faisceau lumineux va traverser une dizaine ou une centaine de joints. En ce qui concerne la diffusion, Apte et al. [Apte 03] ont utilisé un modèle de calcul basé sur la théorie de diffusion de Mie et l'approximation de Rayleigh - Gans – Debye, valable lorsque les tailles de particules et la longueur d'onde incidente sont du même ordre de grandeur. Le coefficient de diffusion des joints de grains s'écrit :

$$\gamma_{jdg} = \frac{3 \cdot \pi^2 \cdot r \cdot \Delta n^2}{\lambda_0^2} \quad (\text{I.22})$$

Où, r : le rayon de grain sphérique équivalent au rayon moyen des grains du matériau.

Δn : la différence de l'indice de réfraction.

λ : la valeur de la longueur d'onde incidente dans le vide.

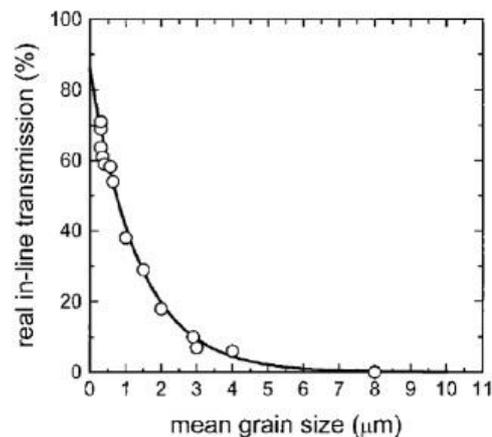


Figure I.7 : Transmission en fonction de la taille moyenne des grains d'alumine (Épaisseur = 0,8 mm) [Apte 03].

Les résultats obtenus par ces mêmes chercheurs sont représentés dans la **figure I.7**. D'après cette figure, la diffusion par les joints de grains augmente avec la taille moyenne des

grains, faisant ainsi, diminuer la transparence de l'échantillon en lui affectant une certaine translucidité.

L'état de surface doit être, également, pris en considération car les considérables pertes de transmission peuvent avoir lieu au niveau de la surface d'incidence avant même de pénétrer dans le matériau. Généralement, un mauvais polissage signifie une grande rugosité qui représente une source importante d'atténuation de la lumière transmise.

Aussi, une autre cause de la diffusion est la taille des grains, selon la taille des grains et la longueur d'onde on peut distinguer deux cas :

- La taille des grains est très faible devant la longueur d'onde :

Là on utilise la théorie de Rayleigh (**figure I.8**) qui prédit que plus la taille des grains est petite plus la diffusion de la lumière est faible [**Klim 11**] selon la relation suivante :

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2R} \right) \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{d}{2} \right)^2 \quad (\text{I.23})$$

θ : l'angle de diffusion

R : la distance entre deux particules

d : le diamètre des grains

n : l'indice de réfraction du milieu

La théorie de Mie (**figure I.8**) qui prédit que plus le grain devient grand, moins la lumière sera diffusée. [**Mei 08**]. Ce modèle s'applique à des grains sphériques et il a été utilisé pour calculé numériquement la diffusion des pores en les considérant comme sphérique à l'aide des logiciels [**Bonn 12, Apte 03**].

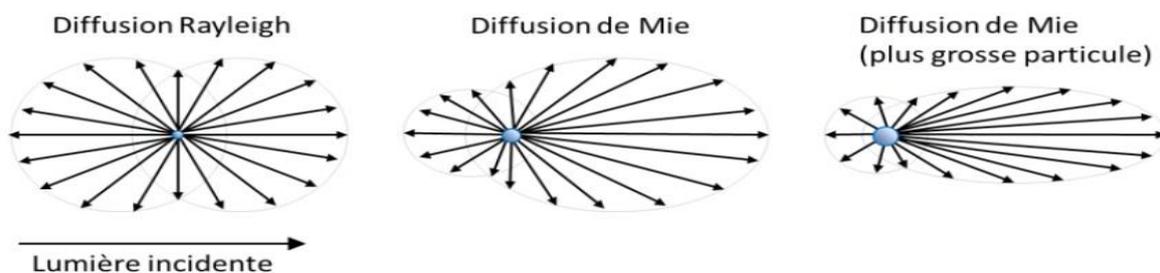


Figure I.8 : Intensité de diffusion de la lumière selon les théories de Mie et Rayleigh [**Boye 16**].

- La taille des grains est importante devant la longueur d'onde, dans ce cas ce sont les lois de l'optique géométrique qui sont appliqués où des phénomènes comme la réflexion spéculaire ou la diffraction de la lumière auront lieu et décrites par la loi de Snell-Déscartes $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$. La grande taille des grains limite le nombre des joints de grain ce qui permet à chaque interface de diffuser le rayonnement [Boye 16].

I.5.2 Transparence du spinelle

La transparence des échantillons est caractérisée par la transmission en ligne (En anglais : real in-line transmission), dans laquelle on ne prendra que les rayons transmis dans un très faible angle d'ouverture dans le spectrophotomètre (figure I.9, I.10).

$$RIT = (1 - R_s) \cdot e^{(-(\beta + \gamma) \cdot d)} \quad (I.24)$$

Avec γ , le coefficient de diffusion du matériau équivalent à la somme des coefficients provenant de toutes les sources de diffusion de la lumière [Kim 10].

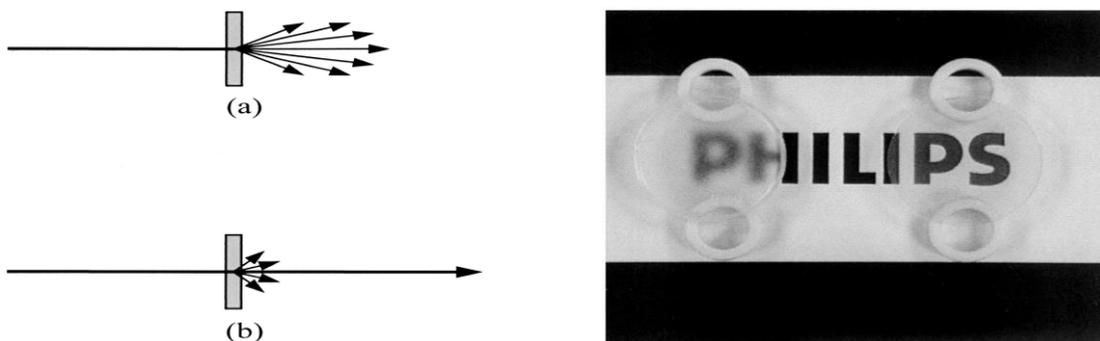


Figure I.9 : Phénomène de diffusion de la lumière : (a) illustration pour des échantillons translucides (haut) et transparents (bas) et (b) échantillons correspondants translucides (gauche) et transparents (droite) [Apte 03].

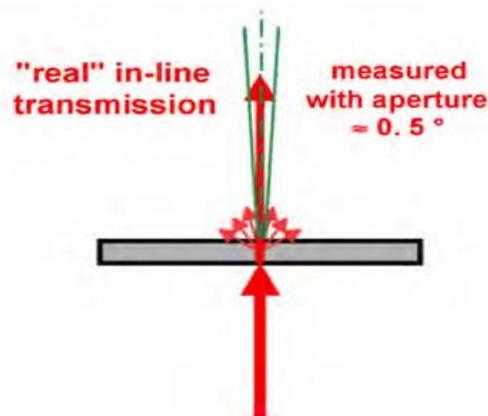


Figure I.10 : Illustration d'une mesure de RIT avec un faible angle d'ouverture [Krel 09].

N.Benamour [Bena 09] a calculé les RIT théoriques de certaine céramiques transparentes, **tableau (I.5)**. Le RIT du spinelle élaboré va être comparé aux résultats théoriques calculés à partir de l'équation (I.24).

<i>Matériaux</i>	<i>Valeur théorique de la transmission à 0.5μm (%)</i>	<i>Valeur théorique de la transmission à 4μm (%)</i>
<i>MgF₂ (mono cristal)</i>	95.0	95.7
<i>LiF</i>	94.7	95.7
<i>CaF₂</i>	93.8	94.4
<i>Verre</i>	88.0	89.7
<i>MgAl₂O₄ (poly cristal)</i>	86.8	89.0
<i>MgO</i>	86.3	88.2
<i>Saphir</i>	85.6	88.0
<i>Y₂O₃</i>	81.3	83.7

Tableau I.5 : Valeur théorique de la transmission en ligne des différents matériaux transparents à 500 et 4000nm [Bena 09].

A l'aide d'un logiciel, les valeurs théoriques de ces matériaux transparents ont été calculées, tous les matériaux transparents exhibent une transmission d'abord dans l'ultra-violet en suite dans le visible à 550nm de longueur qui la longueur de référence pour beaucoup de chercheurs [Krel 09, DuMe 12-a] et finalement dans l'infra-rouge.

La valeur théorique de la transparence du spinelle est 87% à 550 nm de longueur d'onde, ainsi, il présente une grande transmission dans le domaine ultra-violet qui dépasse les 85% et une bonne transmission dans l'infra-rouge aussi utilisé dans des différents domaines selon les besoins.

Le spinelle a été utilisé irrégulièrement dans des applications militaires complexes telles que les armures transparentes, les fenêtres transparentes aux infrarouges pour les lances missiles et les pods de reconnaissance aérienne, les dômes transparents pour missiles de recherche infrarouge comme montre **la figure I.11**.

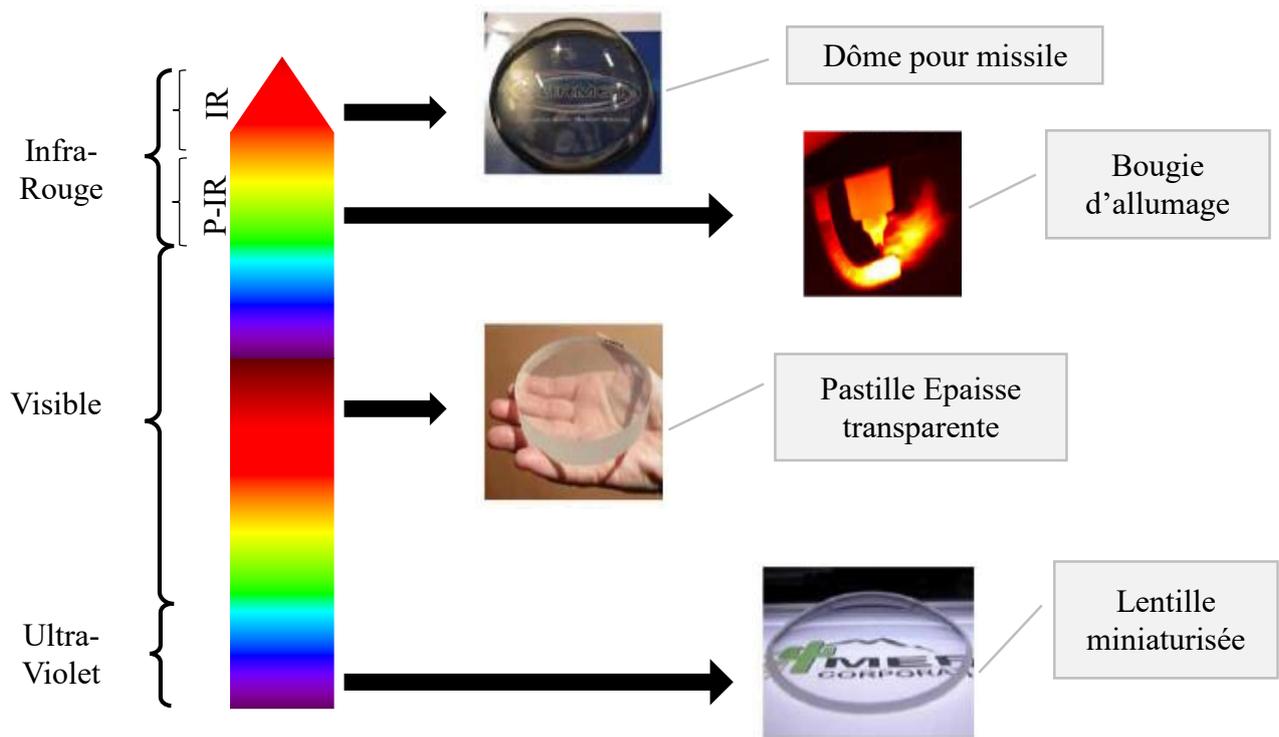


Figure I.11 : Sélection d'applications et de composants spinelles transparents.

Cependant, le spinelle est maintenant utilisé ou envisagé pour de nombreuses applications, notamment pour les fenêtres pour la lithographie UV, les engins spatiaux, les scanners de codes à barres, les montres, les systèmes de vision nocturne, voyants haute température, et les systèmes d'allumage à laser. De plus, les fenêtres multi spectrales pour imagerie, la télémétrie et le ciblage dans les véhicules terrestres, maritimes et aériens. En outre, les lentilles miniaturisées UV et à gradient d'indice de réfraction, les hôtes laser et scintillateur [DuMe 13].

II Synthèse de spinelle

II.1 Introduction

Un bon contrôle des propriétés des céramiques nécessite une haute qualité des poudres de départ. Les caractéristiques importantes de celles-ci incluent la composition chimique et cristallographique, la distribution de la taille des grains, la forme, le degré et l'état d'agglomération, la surface spécifique... [Barr 13]. En général, le contrôle de l'agglomération au cours de la production des poudres révèle d'une importance majeure [Pize 10]. La conséquence directe de la présence d'agglomération est l'hétérogénéité des corps crus pressés, ce qui aboutira à un phénomène de frittage différentiel [Bouv 01]. Donc, l'agglomération doit être évitée afin de fabriquer des céramiques à microstructure homogène et à haute densité. Un autre défi pour le traitement des poudres est la distribution granulométrique. Selon les tailles et les distributions de tailles, les poudres peuvent être classées en deux types : poudres poly dispersées et poudres mono dispersées [Kong 15]. En effet, les gros grains grandissent beaucoup plus rapidement en éliminant des grains plus petits qui les entourent. A cet égard, un pressage homogène des poudres avec une distribution granulométrique étroite est préféré, du point de vue du contrôle de la microstructure. De plus, les poudres constituées de particules sphériques ou quasi sphériques sont souhaitables pour avoir un pressage uniforme. Cependant, jusqu'à présent, la synthèse de poudres fines mono dispersées et de formes bien contrôlées constituait toujours un défi dans la synthèse des poudres céramiques [Kong 15, Barr 13, Gao 01].

II.2 Synthèse de spinelle

Plusieurs techniques physiques et/ou chimiques ont été développées pour synthétiser le spinelle $MgAl_2O_4$. Ces techniques diffèrent par les précurseurs utilisés, le processus mis en jeu, la température du traitement thermique appliqué... Dans la suite de ce chapitre on va présenter une synthèse bibliographique sur les différentes techniques de synthèse utilisées et les différences entre elles.

Divers procédés ont été développés pour synthétiser des poudres de céramique en général, notamment des procédés physiques et chimiques [John 81]. Les méthodes physiques incluent la condensation de la vapeur sous vide et le dépôt physique en phase vapeur (PVD) etc... La condensation ou le dépôt physique ne convient pas pour produire des poudres en grande quantité en comparaison aux méthodes chimiques. Celles-ci peuvent être conduites à l'état solide ou à l'état liquide (voie humide). Ces dernières sont les plus utilisées pour synthétiser les poudres céramiques et spécifiquement les céramiques avancées tel que le spinelle.

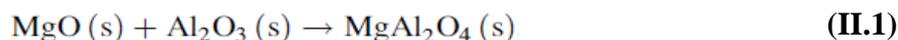
La voie de synthèse chimique à l'état solide englobe, essentiellement, deux méthodes : la décomposition chimique qui ne va pas être détaillée puisqu'elle n'est pas utilisée pour la synthèse du spinelle et la réaction chimique à l'état solide.

II.2.1 Décomposition chimique

II.2.1.1 Réaction chimique à l'état solide

Les réactions chimiques entre solides permettent de synthétiser des poudres mixtes ou des oxydes complexes. Les réactifs sont généralement des oxydes simples, des carbonates, des nitrates, des sulfates, des oxalates ou des acétates, qui sont mélangés pour avoir un composé souhaité avec une composition stœchiométrique bien définie.

La formation du spinelle peut avoir lieu par une réaction entre la magnésie et l'alumine, selon l'équation de réaction suivante :



Cette réaction nécessite un traitement thermique pour avoir le composé final qui est le spinelle.



Figure II.1 : Schéma de la réaction à l'état solide entre deux monocristaux (A et B) [Barr 13].

La réaction la plus simple qui peut se produire entre deux phases solides, A et B mène à la formation d'une nouvelle solution solide C (**figure II.1**). A et B sont généralement des composés polycristallins. Une fois que la réaction commence, A et B seront séparés par le produit C. La réaction ultérieure est assurée par le transport d'atomes, d'ions ou de molécules, qui sont contrôlés par plusieurs mécanismes (les limites de phases et la matière première utilisée).

La formation d'un spinelle (AB_2O_4) se fait selon le modèle suivant $\text{AO} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{AB}_2\text{O}_4$, **la figure II.2** montre certains mécanismes les plus possibles impliqués dans la réaction :

- Les ions $2B^{+3}$ se déplacent dans une direction, et les électrons ou les anions O_2 se déplacent dans la direction opposée.
- Les ions $3A^{+2}$ se déplacent dans une direction, et les électrons ou les ions O_2 se déplacent dans la direction opposée.
- $2B^{+3}$ se déplacent dans un sens et $3A^{+2}$ se déplacent dans le sens opposé.

En raison de leurs propriétés intrinsèques, les coefficients de diffusion des différents ions pourraient être très différents. La diffusion des ions d'oxygène de grande taille est beaucoup plus lente que celle des cations. En conséquence, les mécanismes montrés dans **la figure II.2** ne sont pas dominants. De plus, si les limites de phase ont des contacts idéaux, le transport des molécules d' O_2 est très lent [Barr 13].

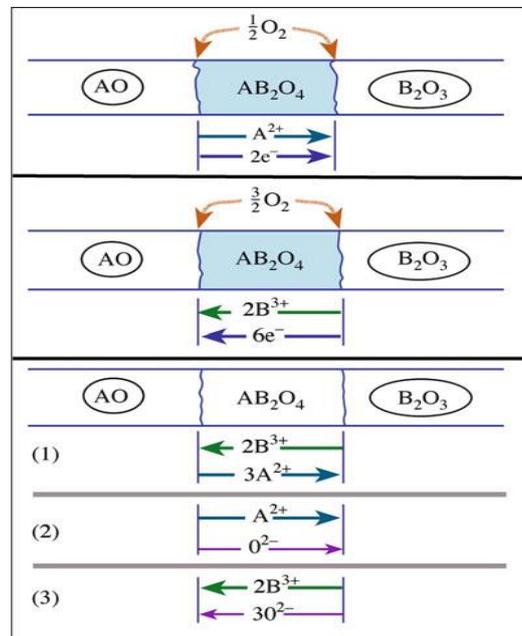


Figure II.2 : Mécanismes réactionnels de la réaction de formation de spinelle $AO B_2O_3 = AB_2O_4$ [Barr 13].

La formation du spinelle à partir d'un mélange de MgO et d'alumine s'accompagne d'une expansion volumique de 8%. Celle-ci peut être simplement calculée à partir de leurs différences de densité ($MgO : 3,58 \text{ g cm}^{-3}$; $Al_2O_3 : 3,99 \text{ g cm}^{-3}$; $MgAl_2O_4 : 3,58 \text{ g cm}^{-3}$) [Kana 87]. En raison de cette expansion de volume, la fabrication de pièces en spinelle nécessite un processus de frittage en deux étapes. Cela affecte notablement le coût du spinelle fabriqué.

Dans la littérature, de nombreuses études ont été consacrées à la compréhension du comportement de la formation de la phase spinelle et l'expansion de volume conséquente pour contribuer à la réduction des coûts [Kong 15, Barr 13].

Kanai et al. [Kana 87] ont étudié l'expansion de divers mélanges de poudre de MgO/Al₂O₃ avec une taille de particule presque égale à 0,5µm en fonction de la température et ont remarqué une augmentation du volume au-dessus de 900 °C, donnant naissance à la formation du spinelle. Cependant, un certain retrait a été observé au-dessus de 1300 °C en raison du frittage. La plus importante expansion (~5%) a été observée pour la composition stœchiométrique du spinelle.

Le spinelle possède également une large gamme de solutions solides du côté de l'alumine à des températures élevées. Le volume molaire du spinelle diminue légèrement avec la solubilité solide de l'alumine. La valeur théorique est de 39.77 cm³.mol⁻¹ pour MgAl₂O₄ et de 39.24 cm³.mol⁻¹ pour MgO.2Al₂O₃ (diagramme de phase **figure I.3**). Cette diversité du spinelle joue un rôle essentiel dans le produit final fritté [**Gane 05-a**].

Pour mieux comprendre ce phénomène, Wagner [**Wagn 36**] a expliqué le mécanisme conduisant à la formation de la phase spinelle à partir de l'alumine et l'oxyde de magnésium lors de la réaction à l'état solide à des températures élevées (**Figure II.3**). Il suggère que la réaction se déroule par contre-diffusion des cations à travers la couche de composé, où les ions oxygène restent sur les sites initiaux. Pour conserver l'électro neutralité, 3Mg⁺² diffusent vers le côté alumine et 2Al⁺³ vers le côté magnésie.

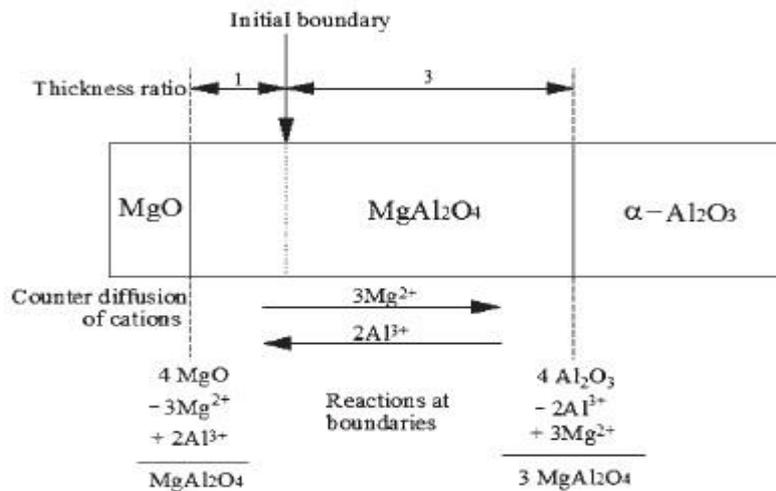


Figure II.3 : Mécanisme de formation du spinelle à partir de l'Al₂O₃ et du MgO lors de la réaction à l'état solide à des températures élevées [**Wagn 36**].

A la limite MgO/spinelle, les 2Al⁺³ diffusés réagissent avec le MgO pour former le MgAl₂O₄, tandis que les cations 3Mg⁺² diffusés réagissent avec les alumines 3Al₂O₃ pour former 3MgAl₂O₄ à la limite Al₂O₃/spinelle. En conséquence, le rapport d'épaisseur des deux couches du spinelle formées du côté d'alumine et du côté de la magnésie est de 3:1. Le rapport

d'épaisseur de deux couches de spinelle formées du côté de l' Al_2O_3 et du côté du MgO , noté **R**, est toujours égal à 3. Cependant, il a été trouvé que cette valeur **R** était augmentée dans les expériences réelles en raison des modifications de la composition et la température de frittage.

Dans l'industrie, cette réaction est accélérée en la réalisant en deux étapes [**Gane 05-a**]. La première étape, les réactifs sont calcinés à une température basse d'environ 1200 à 1400 °C pour une formation partielle du spinelle, suivis d'un re-broyage, d'un re-compactage et d'un second frittage à ~1700 °C.

Ainsi, la synthèse du spinelle par réaction à l'état solide est fortement influencée par les caractéristiques des matières premières, telles que l'humidité, les impuretés (CaO , Na_2O , etc.), la taille moyenne des particules, la densité à crue, la température de calcination, les vitesses de chauffage et de refroidissement, le temps de maintien à la température de calcination finale, etc. [**Gane 05-a**, **Gane 01**, **Gane 08**]. Ganesh et al. [**Gane 05-a**] suggèrent que les précurseurs d'oxydes réagissent plus lentement que leurs mélanges de précurseurs d'hydroxydes correspondants. Ils ont trouvé qu'un mélange compacté d'hydroxydes d'aluminium et de magnésium réagit pour former une phase du spinelle à 90% à 1300 °C pendant 1h, tandis qu'un mélange d'oxydes d'aluminium et de magnésium compacté de manière similaire pour atteindre environ la même quantité de spinelle a nécessité un temps de maintien de 4 heures à 1300 °C. En outre, il est généralement admis que la température de formation de la phase spinelle doit être maintenue aussi basse que possible pour éviter la formation de gros agglomérats, qui empêchaient l'activité du frittage lors d'une opération de densification ultérieure [**Gane 01**].

Certains minéralisateurs sont également utilisés pour accélérer la formation de cette phase et sa densification [**Gane 08**]. Ces minéralisateurs sont de deux types : le premier réduit la température de formation du spinelle et l'autre type, la température de frittage. Les composés AlF_3 , V_2O_3 et MgCl_2 entrent dans la première catégorie, alors que les composés suivants : TiO_2 , Y_2O_3 , LiF , B_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 et CaO appartiennent à la deuxième catégorie.

II.2.1.2 Synthèse mécano-chimique

La synthèse mécano-chimique vise à synthétiser la poudre du spinelle par réaction à l'état solide. Elle est assurée par une réaction chimique déclenchée thermiquement par un ou plusieurs traitements et facilitée par l'application d'un broyage. Celui-ci est utilisé pour réduire la taille des particules et augmenter l'homogénéité du mélange pour favoriser les réactions à l'état solide [**Kong 08**]. L'énergie utilisée dans un broyage mécanique est définie comme étant le rapport entre la nouvelle surface créée et l'énergie mécanique totale utilisée. Le taux de broyage est

défini comme la quantité de nouvelle surface créée par unité de masse de particules par unité de temps. Des modifications des propriétés chimiques, en particulier sur les surfaces, pourraient se produire si un broyage prolongé est appliqué ou si les conditions de broyage sont très sévères.

Le broyage à billes est la technique la plus largement utilisée dans les laboratoires de recherche (**Figure II.4**). L'efficacité du broyage dépend de nombreux facteurs, tels que la vitesse, la taille, la densité et la dureté des billes, le rapport de masse billes/poudre, le type, les propriétés et la taille du milieu de broyage... etc. Pour un volume donné, le nombre de billes dépend inversement de leur rayon. L'efficacité du broyage dépend du nombre de points de contact entre les billes et la poudre. Cependant, des billes trop petites ne peuvent pas fournir suffisamment d'énergie mécanique pour fracturer les particules. L'inconvénient majeur du broyage à billes est l'usure du milieu de broyage, qui peut entraîner une contamination de la poudre à broyer et qui peut poser pour les céramiques avancées un problème sérieux [**Kong 15**].

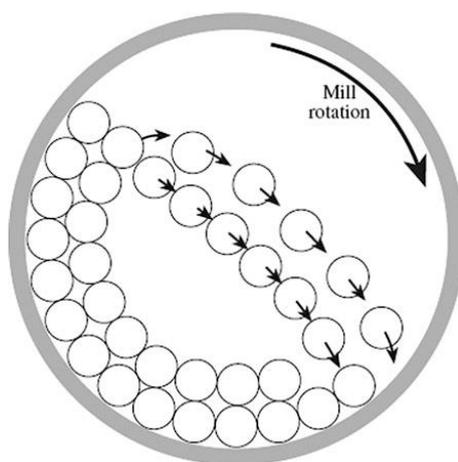


Figure II.4 : Schéma d'un broyeur à boulets en mouvement [**Barr 13**].

Kim et Saito [**Kim 00**] ont préparé la poudre spinelle en broyant un mélange de $Mg(OH)_2$ et $Al(OH)_3$, suivi par une calcination à $800\text{ }^\circ\text{C}$. Bien que le broyage mécano-chimique puisse activer la réaction à l'état solide à température ambiante, un traitement thermique à $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ était nécessaire. La **figure II.5** montre des micrographies MEB du mélange dans ses différents états.

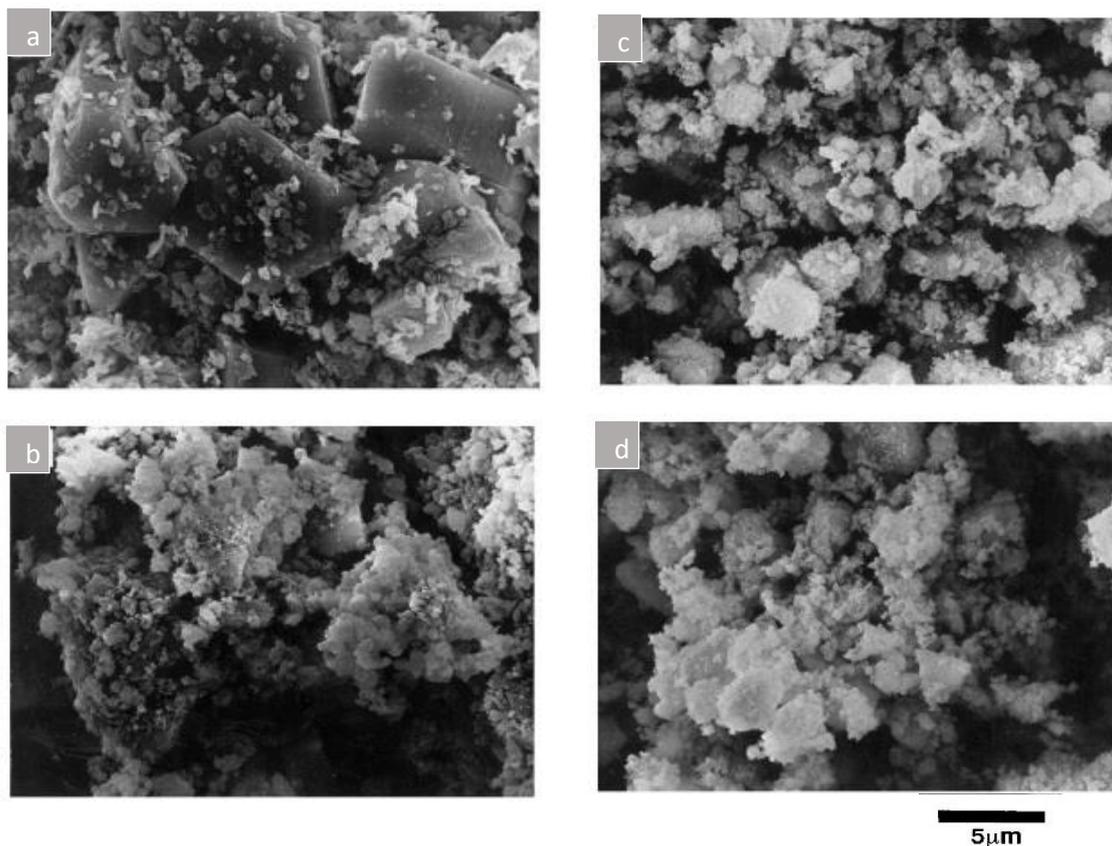


Figure II.5 : Observations MEB des mélanges : **a** : non broyés, **b** : broyés 60 min, et des mélanges calcinés à 900 °C : **c** : 15 min, **d** : 120 min [Kim 00].

D'après ces images MEB, les mélanges de départ ont été finement broyés pendant 15 min, où des agrégations ont eu lieu (**figure II.5 : a, b**). L'agrégation des fines particules broyées est devenue plus importante lorsque le broyage dure 60 minutes. Au contraire, l'augmentation de la taille des particules n'a pas été observée pour les poudres calcinées (**figure II.5 : c, d**), la taille des particules à l'équilibre étant maintenue à 3,8µm dans les mélanges calcinés. Les agglomérats ont été transformés en fragments fins par déshydroxylation de fines particules adhérentes pendant la calcination.

Dans une autre étude, Kong et al. [Kong 02] ont synthétisé une poudre de spinelle de granulométrie moyenne de 100nm à 900 °C à partir d'un mélange de MgO et d'Al₂O₃ broyé pendant 12h. L'opération de broyage a été effectuée dans un broyeur à boulets planétaire, dans l'air, à la température ambiante. Ces poudres ont conduit à une céramique dense avec 98% de densité crue et une granulométrie moyenne de 2–5µm lors du frittage à 1550 °C pendant 2h.

II.2.2 Synthèse chimique en voie liquide

Pour certaines applications, telles que les dômes, les armures transparentes, les catalyseurs et supports de catalyseurs, les capteurs d'humidité, etc. [DuMe 13], les poudres formées par les voies chimiques sont préférées en raison de leurs meilleures caractéristiques issues d'un bon contrôle de la morphologie, la granulométrie ainsi que la pureté, par rapport à celles formées à l'état solide. Il existe deux voies principales pour produire des poudres de céramique à partir d'une solution : l'évaporation d'un liquide ou la précipitation qui s'amorce en ajoutant un réactif chimique à la solution. Dans ce qui suit, nous allons détailler un certain nombre de méthodes chimiques très citées dans la littérature.

II.2.2.1 Précipitation et co-précipitation

La cinétique et le mécanisme de précipitation (figure II.6) ont été bien étudiés et bien présentés dans la littérature [Rash 09, Schr 01, Amin 07, Liu 99]. Pour favoriser la précipitation, il est nécessaire de produire une solution sursaturée. Ceci peut être réalisé, par exemple, en modifiant le pH ou la température. Une quantité plus élevée d'un composant soluble (par exemple un sel métallique) peut être dissoute dans une solution à température élevée mais un peu moins à une température plus basse [Barr 13]. La précipitation à partir d'une solution implique deux étapes fondamentales : la nucléation de fines particules et la croissance des noyaux. Les caractéristiques de la poudre sont maîtrisées par le contrôle des conditions de réaction afin de conduire la nucléation et la croissance, ainsi que le degré de couplage entre les deux processus [Kong 15].

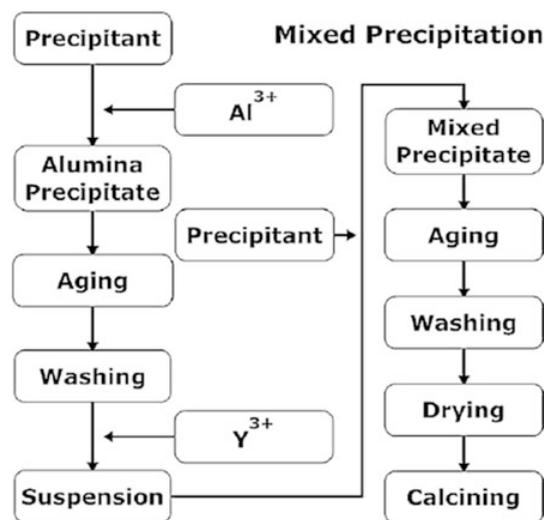


Figure II.6 : Organigramme du processus de précipitation mixte [Wang 12].

La co-précipitation est généralement appliquée pour obtenir des composés complexes tels que les oxydes mixtes. Elle consiste à préparer une solution de différents précurseurs (nitrates...) puis à provoquer leur insolubilisation par l'ajout d'une base forte de type ammoniacque (ou dérivés) ou soude ou bien, grâce à un composé comme l'urée qui mènent à la formation d'hydroxydes ou de carbonates [Li 04, Wang 00]. Le précipité peut également être formé, en ajoutant goutte à goutte, la solution des précurseurs à la solution de précipitant. Après l'étape de précipitation, le précipité est séparé du solvant par filtration ou par centrifugation [Pan 04, Yuan 04]. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol, séché puis décomposé thermiquement en oxydes.

Rashad et al. [Rash 09] ont synthétisé une poudre de spinelle monocristallin monophasé à partir de chlorures d'aluminium et de magnésium anhydres, en utilisant soit l'hydroxyde de tétraéthylammonium comme agent précipitant, soit la 8-hydroxylquinoléine comme agent complexant. La poudre du spinelle formée en utilisant de la 8-hydroxylquinoléine présentait une surface spécifique de $182 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ après calcination à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une structure en forme de bâtonnet. Celle formée en utilisant l'hydroxyde de tétraéthylammonium se présentait, après recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, sous forme de particules sphériques.

Dans une autre étude, Schreyeck et al. [Schr 01] ont étudié la synthèse de spinelle par chauffage simultané des sulfates de Mg et d'Al entre 1200 et $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 à 14h. Ils ont constaté une meilleure homogénéité et pureté des poudres synthétisées par les sulfates en comparaison avec celles synthétisées par des oxydes.

Néanmoins, les poudres formées par les voies de co-précipitation utilisant des chlorures de métaux, des sulfates, des nitrates, des carbonates, etc. comme précurseurs, contiennent toujours une certaine quantité d'anions résiduels sous forme d'impuretés difficiles à éliminer. Ces impuretés anioniques restent aux limites des grains après frittage et entraînent la dispersion de la lumière transmise ce qui attribue aux poudres frittées une certaine translucidité [Gane 01].

II.2.2.2 Synthèse par décomposition hydrothermale

La précipitation à partir de la solution dans des conditions hydrothermales a été largement utilisée pour la synthèse de fines particules cristallines de divers oxydes [Amin 07].

La synthèse hydrothermale est un processus qui utilise des réactions en phase unique ou hétérogène dans des milieux aqueux à température variable (entre 80 et $800 \text{ }^\circ\text{C}$) et pression (100kPa) pour cristalliser des céramiques directement à partir d'une solution. Cette méthode offre de nombreux avantages par rapport aux autres voies de synthèse des poudres céramiques [Gang 97]. Les poudres synthétisées par cette méthode sont des poudres cristallisées. Ainsi, et

contrairement à la précipitation en solution normale, l'étape de calcination n'est pas nécessaire. Les poudres ont également une taille de particules très fine (10–100nm), une distribution granulométrique étroite de particules monocristallines, une grande pureté et une bonne homogénéité chimique. Cependant, l'application de la précipitation hydrothermale pour la synthèse de poudres de céramique transparentes n'a toujours pas été très appréciée [Kong 15]. Les poudres préparées par le procédé hydrothermal ont tendance à présenter une face cristalline polyhédrique régulière [Liu 99].

Chen et al. [Chen 06] ont utilisé cette voie de synthèse pour produire une poudre de spinelle. Par un traitement hydrothermal de γ -AlO(OH) dans une solution aqueuse de nitrate de magnésium à 400 °C, ils ont obtenu un spinelle sous forme de plaquettes de largeur comprise entre 100 à 200nm et une épaisseur de l'ordre de 25nm (figure II.7). Ils ont démontré que les morphologies des spinelles dépendaient du mécanisme de formation lors de la synthèse.

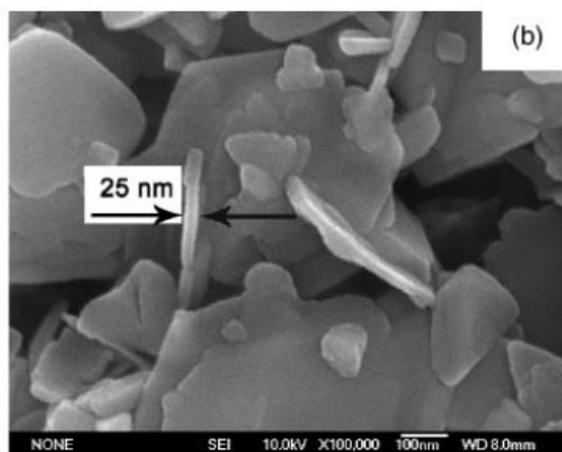


Figure II.7 : Observations MEB de plaquettes de spinelle (MgAl_2O_4) synthétisées par voie hydrothermale [Chen 06].

II.2.3 Synthèse par évaporation du solvant

La méthode la plus simple de préparation d'une poudre à partir d'une solution est son évaporation pour obtenir un solide pulvérulent. Le procédé implique donc le chauffage, par exemple, d'une solution de sel soluble contenant un ou plusieurs composants dans un récipient jusqu'à ce que l'évaporation complète des molécules du solvant (par exemple de l'eau) se produise et un matériau solide se forme. La difficulté de contrôle du processus de formation de la poudre fait que les produits obtenus se présentent sous forme de petites particules fortement agglomérées ou un assemblage de particules grossières. L'idée de base pour surmonter ce problème étant de permettre la formation rapide de nombreux points de nucléation et une

croissance lente permettant d'obtenir de fines particules ce qui suppose l'agitation très rapide de la solution, lors du chauffage. Un autre point, également important, concerne la prévention d'une éventuelle ségrégation des différents composants de la solution, sous chauffage, jusqu'au stade de sursaturation. Le produit séché est, ensuite, calciné à une température appropriée (500 °C ou plus) pour obtenir des poudres d'oxydes [Gang 97].

II.2.3.1 Séchage par pulvérisation « spray drying »

Lors du séchage par pulvérisation, une solution est décomposée en fines gouttelettes par un atomiseur à fluide et pulvérisée dans une chambre de séchage, comme indiqué schématiquement sur **la figure II.8**. L'humidité s'évapore aux contacts entre le spray et le milieu de séchage qui est généralement de l'air chaud. Les produits obtenus sont des particules sèches des sels métalliques, qui sont transportés par le flux d'air pour quitter la chambre et sont ensuite collectés à l'aide de collecteurs de sacs ou de cyclones [Barr 13].

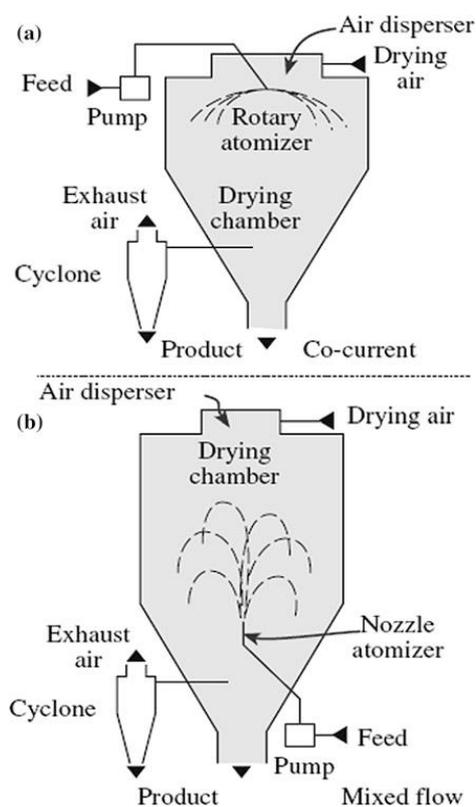


Figure II.8 : Schémas des atomiseurs : **a)** un atomiseur centrifuge à flux d'air simultané, **b)** un atomiseur à buse utilisant des conditions d'écoulement mixte [Barr 13].

Kanerva et al. [Kane 15] ont utilisé l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) et l'oxyde de magnésium (MgO) en tant que précurseur du Mg et l'hydroxyde d'oxyde d'aluminium $Al(O)OH$ et l'alumine $\alpha-Al_2O_3$ en tant que précurseur d'Al. Après la synthèse, les granulés ont été traités à 1000, 1100, 1200, 1300 et 1400 °C. Ces auteurs ont réussi à synthétiser une poudre de spinelle avec des grains sphériques qui ont une distribution granulométrique comprise entre 4 et 24 μm .

Par la même méthode, Montouillout et al. [Mont 99] ont pu synthétiser le spinelle en partant des nitrates de magnésium et d'aluminium, moyennant de l'air comprimé préchauffé à 200 °C. La poudre a d'abord été calcinée à 300 °C puis soumise à un traitement thermique à différentes températures, pour avoir le spinelle.

II.2.3.2 Pulvérisation pyrolytique « spray pyrolysis »

Cette technique, appelée pyrolyse par pulvérisation, utilise une température plus élevée et un environnement réactif (souvent oxydant) dans la chambre. Cela permet aux sels d'être séchés et décomposés directement. Les étapes du processus de pyrolyse par pulvérisation sont montrées dans la **figure II.9**. Cette technique a été largement utilisée pour produire des films minces et des fibres [Kong 15].

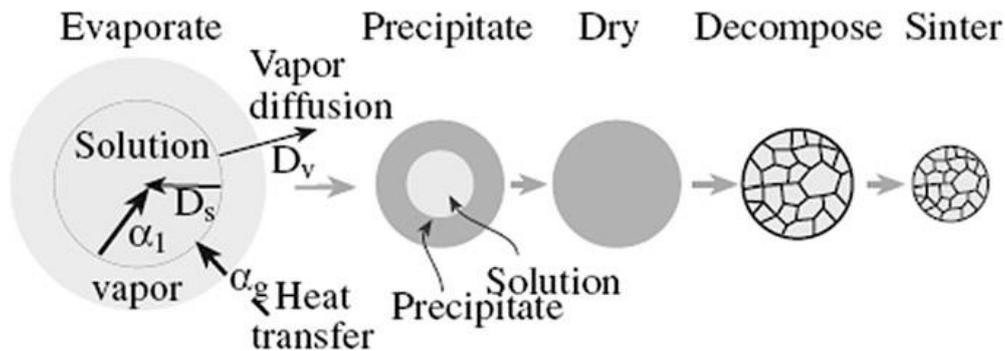


Figure II.9 : Schéma des étapes du processus de pyrolyse par pulvérisation [Mess 93].

Une étude a été menée par Bickmore et al. [Bick 96] pour synthétiser le spinelle par pulvérisation pyrolytique. Ils ont utilisé des solutions alcooliques d'un précurseur d'alcoxyde double. Les particules produites (**figure II.10**) se présentent sous forme de monocristaux sphériques, denses, de diamètre comprise entre 10 à 100 nm et d'une surface spécifique allant de 40 à 60 m^2g^{-1} . Des vitesses de production de poudre de 50 à 100 g/h sont obtenues à l'aide d'un appareil de table. La formation de particules semble se produire par une oxydation rapide

des ligands organiques suivie d'une nucléation et d'une croissance à partir d'oxydes dans la phase vapeur.

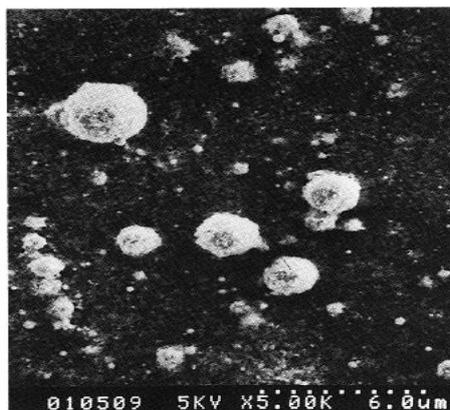


Figure II.10 : Observation MEB de la poudre de spinelle synthétisée par pulvérisation pyrolytique [Bick 96].

D'après l'étude de Golden et al. [Gold 08], la poudre de spinelle $MgAl_2O_4$ préparée par pulvérisation pyrolytique présente une excellente aptitude au frittage, permettant d'atteindre des niveaux de densification très élevés. La morphologie de la poudre est montrée dans **la figure II.11**.

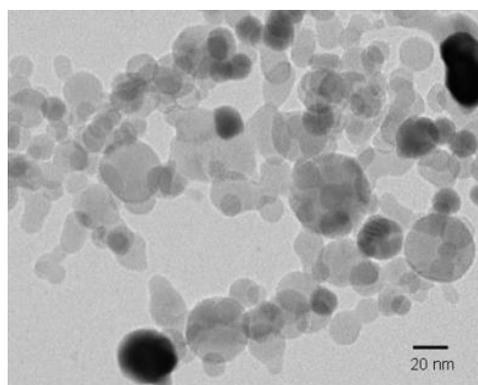


Figure II.11 : Observation MET de la poudre de spinelle préparée par pulvérisation pyrolytique à la flamme [Gold 08].

II.2.3.3 Synthèse par lyophilisation

Contrairement aux autres méthodes décrites précédemment qui utilisent la chaleur comme agent, la lyophilisation est complètement différente. Le principe de cette méthode est le suivant :

1- Introduction d'une solution atomisée (généralement par pulvérisation) dans une chambre maintenue en dessous du point de congélation du solvant.

2- Congélation du solvant afin de forcer le soluté à précipiter.

3- Sublimation du solvant congelé sous vide.

Des agglomérats sphériques de fines particules primaires peuvent être produits, avec une taille d'agglomérat identique à celle des gouttelettes congelées. La taille des particules primaires, comprise entre 10 et 500 nm, est déterminée par les paramètres de traitement, notamment le taux de congélation, la concentration du sel métallique dans la solution et la composition chimique du sel. Après le processus de séchage, la poudre de sel est chauffée à haute température pour obtenir des oxydes [Gang 97].

Dans le travail de Wang et al. [Wang 92], une poudre de spinelle a été synthétisée en utilisant des précurseurs d'alcoxydes via un procédé de lyophilisation. La morphologie de la poudre formée par cette voie est montrée dans la figure II.12. Dans une autre étude [Naka 83] Z. Nakagawa et al. ont utilisé des sulfates métalliques comme matières de départ pour préparer la poudre de spinelle.

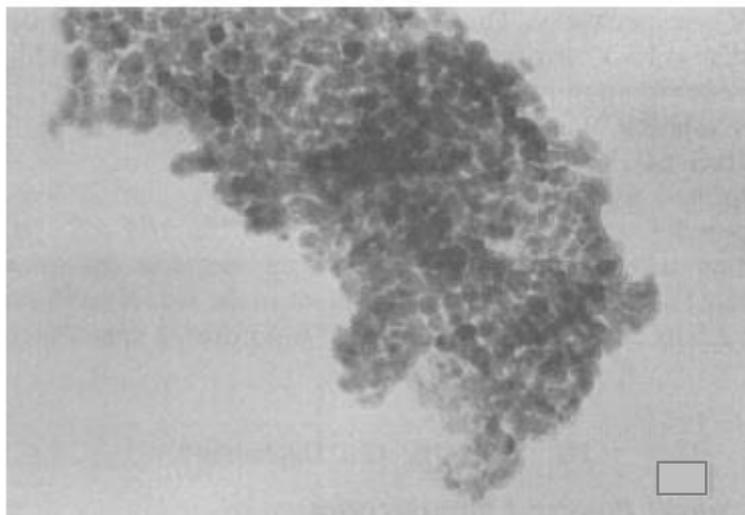


Figure II.12 : Observation TEM de la poudre de spinelle synthétisée par lyophilisation et calcinée à 1100 ° C pendant 20h. (Barre =1000 Å) [Wang 92].

II.2.4 Synthèse par combustion

La synthèse dite par combustion est considérée comme une voie de synthèse efficace, simple et économique [Pati 97]. Elle ne nécessite aucun acide ni base pour hydrolyser les sels correspondants, et les étapes de lavage, filtration, séchage et calcination peuvent être supprimées, ce qui économise considérablement l'énergie et le temps. Cependant, les poudres synthétisées par cette méthode ont une faible surface spécifique et une morphologie en plaque ce qui défavorise le frittage de ces poudres [Pati 08].

II.2.4.1 Synthèse par combustion des oxydes

Pour générer du feu, un oxydant, un carburant et la bonne température sont nécessaires. Ces trois éléments constituent un triangle de feu. Le feu peut être décrit comme une combustion incontrôlée, qui produit de la chaleur, de la lumière et des cendres (Figure II.13).

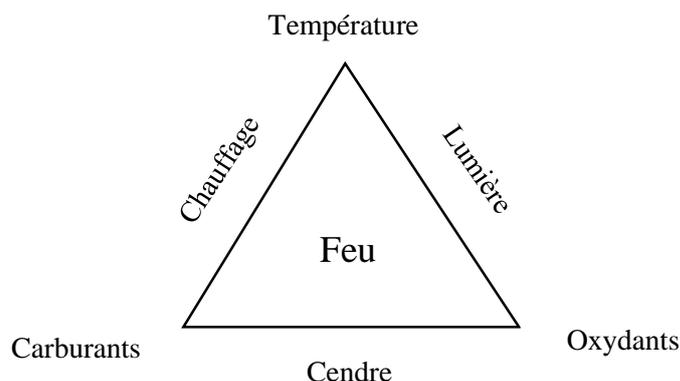


Figure II.13 : Triangle du feu de la méthode de combustion [Pati 08].

Toutes les réactions de synthèse à haute température auto-propagées sont des réactions d'oxydoréduction. Le terme combustion recouvre les réactions enflammées (phase gazeuse), ou de lente combustion (gaz ou phase solide) ainsi que les réactions explosives. Il peut s'agir d'une combustion linéaire ou d'une combustion en volume. En combustion linéaire, la surface de combustion recule de haut en bas en couches, tandis qu'en combustion volumique, tout le mélange réactionnel s'enflamme pour déclencher la flamme [Pati 02].

II.2.4.2 Carburants

Il existe plusieurs types de carburants dans la littérature comme l'urée, la glycine, Carbohydrazide, l'acide oxalique et Maleic hydrazide. Certains de ces carburants se sont avérés spécifiques à une classe particulière d'oxydes [Mima 01]. La spécificité du carburant semble

être dictée par la formation du complexe métal-ligand, la thermodynamique de la réaction ainsi que la stabilité thermique de l'oxyde formé. Théoriquement, tout mélange oxydo-réduction une fois enflammé, subit une combustion. La température de décomposition des nitrates métalliques est abaissée par l'addition d'un carburant. Le choix du combustible est donc important pour déterminer le dégagement de la chaleur de la réaction oxydo-réduction entre le nitrate de métal et le combustible. En fonction du dégagement de la chaleur de la réaction, la combustion est lente, inflammable ou explosive. Par exemple, la réaction nitrate d'aluminium-urée est hautement exothermique ($T \sim 1500 \text{ °C}$) mais n'est pas explosive, probablement en raison de la nature isolante thermique de l'alumine formée. Alors que la réaction nitrate – urée des métaux de transition est violente. En modifiant le combustible de l'urée en CH ou en glycine, la combustion est beaucoup plus contrôlée en raison de la formation complexe des ions métalliques avec un ligand comme CH [Pati 08].

II.2.4.3 Rôle du carburant

- Ils sont la source de C et de H qui, lors de la combustion, forment de simples molécules gazeuses de CO_2 et de H_2O et libèrent de la chaleur.

- Ils forment avec les ions métalliques des complexes facilitant le mélange homogène des cations en solution.

- Ils se décomposent en composants à partir desquels ils sont formés. Ces composants se décomposent à leur tour pour produire des gaz combustibles tels que le HNCO, le NH_3 , qui s'enflamme avec le NO [Mima 01].

Dans une synthèse par combustion, on doit tenir compte du coefficient d'équivalence entre l'oxydant et le carburant. Ce rapport est exprimé en termes de coefficient stœchiométrique élémentaire.

$$\Phi_e = \frac{\sum(\text{Coefficient d'éléments oxydants dans une formule spécifique}) \times (\text{Valence})}{(-1) \sum(\text{Coefficient d'éléments réducteurs dans une formule spécifique}) \times (\text{Valence})} \quad (\text{II.2})$$

Un mélange est dit stœchiométrique lorsque $\Phi_e = 1$, pauvre en combustible lorsque $\Phi_e > 1$ et riche en combustible lorsque $\Phi_e < 1$. Les mélanges stœchiométriques produisent un maximum d'énergie [Desh 15]. Le rapport molaire oxydant/combustible (O/F) requis pour un mélange stœchiométrique ($e = 1$) est déterminé en faisant la somme des valences oxydantes et réductrices totales dans les composés oxydants et en la divisant par la somme des valences oxydantes et réductrices totales dans le mélange de carburant. Dans ce type de calcul, l'oxygène est le seul élément oxydant ; le carbone, l'hydrogène et les cations métalliques sont des éléments

réducteurs tandis que l'azote est neutre. Les éléments oxydants ont des valences positives et les éléments réducteurs, des valences négatives [Jain 81].

La synthèse du spinelle $MgAl_2O_4$ par combustion a fait l'objet de certains travaux de recherche [Desh 15, Bhad 99, Iano 09]. Deux précurseurs ont été utilisés : les citrates et les nitrates d'aluminium et de magnésium. Dans le mélange acétate-carburant, le feu est de courte durée et la combustion est plus contrôlée que les mélanges de nitrates métalliques-urée. Par rapport au nitrate métallique dans le mélange oxydo-réduction, la combustion avec le mélange acétate est plus douce et donne des spinelles d'une taille nanométrique avec une grande surface spécifique. Ceci a été illustré de manière appropriée par la comparaison des propriétés de $MnAl_2O_4$ dérivé de divers combustibles [Kash 97]. Ainsi, l'utilisation de l'acide oxalique comme carburant avec les nitrates donne le meilleur résultat qu'avec les autres carburants [Pati 08].

R. Deshpande et R.M. Lathe [Desh 15] ont étudié la synthèse par combustion du spinelle en utilisant le $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ avec l'urée et la glycine (figure II.14). La variation du rapport carburant/oxydant (F/O) a également été étudiée. Les travaux menés par ces chercheurs ont abouti à la formation d'un spinelle ($MgAl_2O_4$) pur et nano cristallisé.

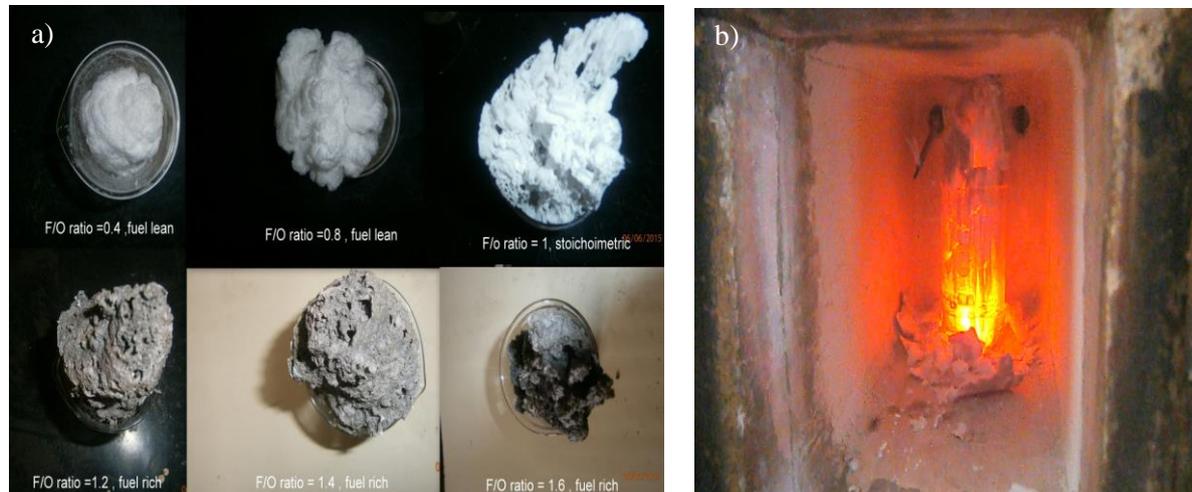


Figure II.14 : a) Différentes poudres obtenues avec les différents oxydants et carburants. b) Le feu généré lors de la formation de la phase du spinelle par combustion [Desh 15].

Dans une autre étude menée par Bhaduri et al. [Bhad 99], une poudre de spinelle stoechiométrique nanocristalline a été synthétisée en utilisant des nitrates métalliques comme oxydants et de l'urée comme combustible.

Dans les travaux de Lanos et al. [Iano 09], une poudre de spinelle a été également synthétisée par la voie de combustion, en utilisant des nitrates métalliques en tant qu'oxydants et de l'urée, de la glycine et de la b-alanine en tant que carburants. L'urée est apparue comme le combustible le plus approprié pour le nitrate d'aluminium, tandis que la b-alanine s'est avérée être le combustible approprié pour le nitrate de magnésium. L'utilisation de mélanges de carburants a conduit à la formation du spinelle pur, nanocristallin, directement à partir de la réaction de combustion, sans aucune étape de recuit ultérieure. L'utilisation d'un seul carburant (urée, glycine ou b-alanine) produit une poudre amorphe, qui nécessite un recuit supplémentaire pour obtenir le spinelle cristallin.

II.2.5 Procédé Sol/Gel

La synthèse chimique par la voie sol-gel est devenue de plus en plus importante et des développements intensifs ont été enregistrés au cours de la dernière décennie en matière de synthèse et réalisation de céramiques techniques [Barr 13]. La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » [Ebel 46]. Le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke a utilisé pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs et le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 [Schm 06].

Le principe du procédé sol-gel, appelé aussi « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être traités thermiquement pour former les composés finaux [Brin 90]. Les applications que couvrent les matériaux élaborés par ce procédé sont désormais multiples [Schm 06], car il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles [Brin 90].

II.2.5.1 Principe de la technique Sol/Gel

Le processus sol-gel comprend deux étapes : Nous formons d'abord un sol et nous le transformons, ensuite, en un gel. En synthèse céramique, deux voies sol – gel différentes ont été identifiées et dépendent de la structure du gel [Pier 98]. La méthode se fait suivant deux principaux processus illustrés par la figure II.15.

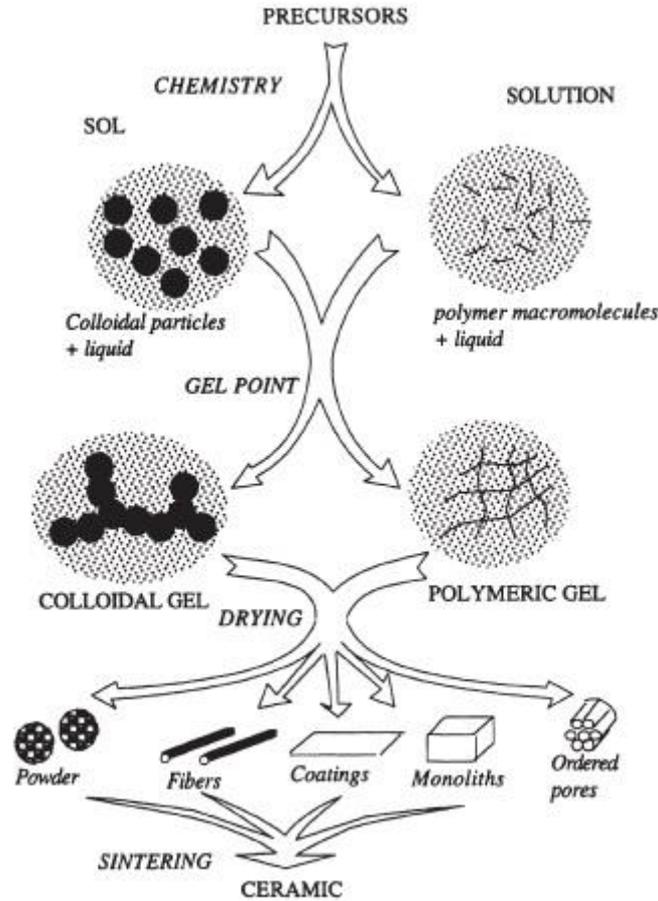


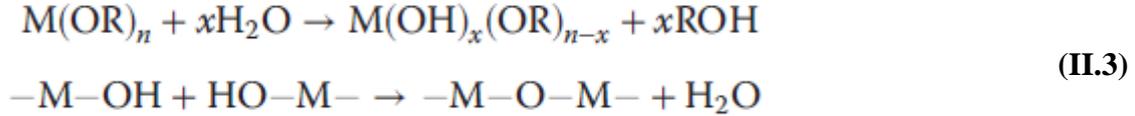
Figure II.15 : Schéma simplifié des processus sol-gel appliqués pour les céramiques [Pier 98].

Les procédés sol-gel pour la synthèse des poudres autorisent des structures plus élaborées du point de vue composition, pureté, taille et distribution en taille. Les alkoxydes sont principalement utilisés comme réactifs, mais des sels inorganiques ou organiques sont également utilisés. En fonction du milieu de synthèse, deux types de procédés sol – gel sont développés : milieu alcoolique (organique) ou milieu aqueux.

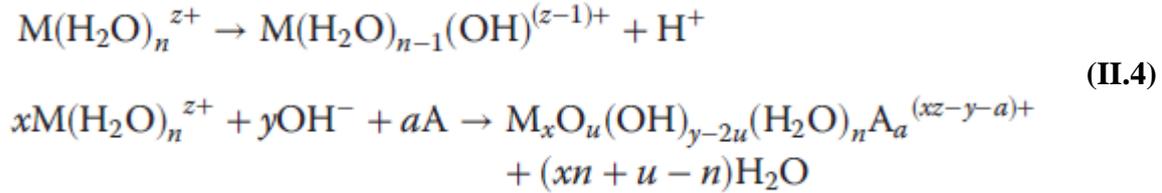
Au cours de la formation de la poudre, les précurseurs subissent la séquence de transformations suivantes en présence d'eau [Levy 15] :

Hydrolyse \longrightarrow Polymérisation \longrightarrow Nucléation \longrightarrow Croissance

Dans le cas d'une voie à base d'alcoolate (précurseurs non ionisés), les réactions qui se produisent sont les suivantes :



Dans le cas des précurseurs sous forme de sels métalliques en solution aqueuse. Les réactions ayant lieu sont décrites comme suit [Liva 98] :



Où **M** est le sel métallique et **A** est l'agent chélateur.

II.2.5.2 Mécanisme réactionnel

- **Hydrolyse des cations métalliques :**

Suivant le principe d'égalisation de l'électronégativité, la déprotonation se poursuit jusqu'à ce que l'électronégativité des espèces hydrolysées devienne égale à l'électronégativité moyenne de la solution aqueuse. Selon la thermodynamique, le potentiel chimique des protons varie linéairement avec le pH.

Les réactions d'échange de protons entre H_3O et H_2O sont très rapides en solution aqueuse. L'électronégativité moyenne des précurseurs hydrolysés peut être calculée en fonction du pH et le rapport d'hydrolyse h est déduit du modèle de charge partielle. Le rapport d'hydrolyse h peut être exprimé en fonction des charges partielles dépendant de l'électronégativité moyenne de la solution aqueuse. À un pH donné, h dépend principalement de l'état d'oxydation z et du nombre de coordination N du cation M^{Z+} [Liva 98].

- **Condensation des précurseurs hydroxylés :**

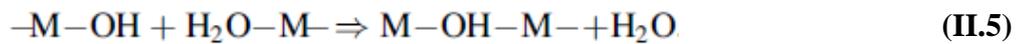
Les espèces monomères ne peuvent généralement être observées que dans une solution très diluée ($c < 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$). Les réactions de condensation se produisent souvent à des concentrations plus élevées. Ils procèdent par attaque nucléophile de groupes $HO^{\delta-}$ sur des cations métalliques $M^{\delta+}$. Deux voies différentes, substitution ou addition, sont suivies selon la satisfaction du cation métallique en termes de coordination maximale. Dans tous

les cas, au moins un groupe OH nucléophile doit être présent dans la sphère de coordination du précurseur hydrolysé.

Le processus de condensation est complexe. Deux mécanismes compétitifs peuvent avoir lieu selon les conditions expérimentales : olation, oxolation [Liva 98].

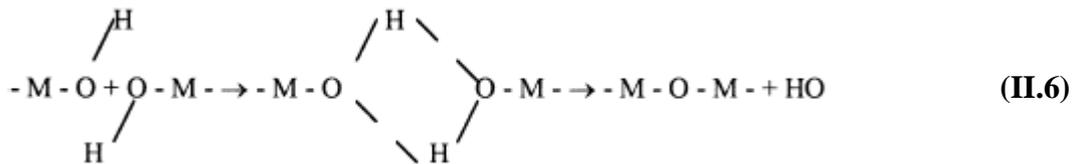
• **Olation :**

L'olation ou l'oxygénation correspond à l'addition nucléophile d'un groupe OH chargé négativement sur un cation métallique hydraté chargé positivement. Comme les aquo-cations présentent déjà leur numéro de coordination maximal, la formation d'un pont 'ol' nécessite le départ d'une molécule d'eau.



• **Oxolation :**

L'oxydation se produit avec des précurseurs qui ne contiennent aucune molécule d'eau coordonnée au cation métallique. Il implique la condensation de deux groupes OH pour former une molécule d'eau qui est ensuite éliminée, ce qui donne lieu à un pont «oxo». Ceci s'effectue via un mécanisme associatif qui se présente comme suit :



Cette réaction peut être décrite comme la déshydratation d'espèces d'olation via la formation d'une molécule d'eau entre deux groupes OH liés par un atome d'hydrogène. Il est catalysé par des acides qui favorisent la protonation de la molécule d'eau en sortie [Levy 15].

En fait, c'est la combinaison des phases d'hydrolyse et de condensation qui entraîne le passage du sol vers le gel. En effet, les réactions impliquées dans ces différentes étapes conduisent généralement à l'élaboration de macromolécules ou polymères. La nature du polymère obtenu dépend également de la contribution de chaque type de réaction (hydrolyse ou condensation). On peut par exemple accélérer l'étape d'hydrolyse en se plaçant en milieu acide alors qu'un pH basique favorisera la condensation [Liva 97]. Par la suite, c'est le séchage puis la calcination du composé obtenu qui conduisent à l'oxyde du métal M.

II.2.6 Synthèse par sol/gel auto-combustion

Dans les travaux actuels, tous les échantillons ont été préparés en utilisant la technique Sol/gel auto-combustion. Dans la technique d'auto-combustion Sol-gel, les sels métalliques oxydants et l'agent de combustion (carburant) sont essentiels au processus de combustion. Les nitrates métalliques et l'acide oxalique sont utilisés comme sels oxydants et comme carburant de combustion. La technique Sol/gel auto-combustion s'est avérée extrêmement simple, rapide et économique de point de vue énergie, pour la synthèse de poudres ultrafines de spinelle [Pati 97].

II.2.6.1 Principe

La méthode Sol-gel est basée sur la gélification et la combustion ultérieure d'une solution aqueuse contenant des sels et du combustible organique, donnant un produit volumineux et moelleux de grande surface. Des sels métalliques oxydants, tels que les nitrates métalliques, et un agent de combustion (carburant), tel que l'acide oxalique, l'acide polyacrylique ou l'urée peuvent être utilisés [Fang 08]. En raison de la bonne capacité de chélation des ions métalliques et des basses températures de décomposition, l'acide citrique est adapté à l'obtention de précurseurs d'oxydes de métaux de transition. Ce procédé utilise une solution au cours de la phase initiale du processus de préparation, de sorte que les réactifs sont bien dispersés et dans un état réactif beaucoup plus élevé, fournissant un mélange réactionnel homogène. Le carburant organique joue un rôle important, formant des mélanges complexes avec des ions métalliques empêchant la précipitation de composés hydroxylés [Cann 04]. La combustion peut être considérée comme une réaction d'oxydo-réduction induite thermiquement. L'énergie issue de la réaction exothermique entre oxydant et réducteur peut être suffisamment élevée pour former de fines particules [Pati 02].

II.2.6.2 Avantages du processus Sol/gel auto-combustion

Les méthodes de combustion sol-gel présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux autres procédés [Fang 08, Cann 04, Nass 14] :

- Processus à faible coût et qui s'effectue à basse température.
- Meilleur contrôle de la stoechiométrie.
- Taille cristalline des poudres à base d'oxydes est invariablement de l'ordre du nanomètre.

- Possibilité d'obtention d'oxydes multi composants monophasés et de grande surface spécifique.

II.2.6.3 Limites du processus Sol/gel auto-combustion

En face des avantages cités auparavant, certains points font inconvénient à ce procédé, essentiellement :

- La contamination par les résidus carbonés, agglomération de particules, contrôle médiocre de la morphologie des particules.
- Possibilité de réaction de combustion violente nécessitant une production spéciale.

II.3 Comparaison des différentes méthodes de synthèse

Le tableau II.1 récapitule, les avantages les inconvénients et les conditions expérimentales des différentes techniques de synthèse de spinelle.

<i>Méthode de synthèse</i>	<i>Conditions expérimentales</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<i>Voie solide</i>	Traitement thermique de plusieurs heures à 1500 °C-1600 °C en présence d'un fondant.	Economique, rapide et facile à mettre en œuvre.	Phase spinelle pas toujours pure, pas de contrôle morphologique, répartition inhomogène des éléments (ségrégation).
<i>Co-précipitation</i>	Réaction en solution, en milieu très basique puis traitement thermique à 800-900 °C	Economique, température de cristallisation relativement basse	Pas ou peu de contrôle Morphologique.
<i>Combustion</i>	Mise en solution des réactifs puis combustion du milieu réactionnel dont la température peut atteindre 1600 °C.	Economique, obtention de nanoparticules dont la taille peut être contrôlée plus moins efficacement	Risques d'explosion, matériaux très poreux, ce qui peut être préjudiciables pour les propriétés optiques.

Voies hydrothermale et solvothermale	Réaction en autoclave sous haute pression (10-30MPa) et température moyenne (300-400 °C)	Température de cristallisation très basse	Pas de contrôle morphologique, formation de poudres uniquement, Utilisation d'autoclave
Pulvérisation	Réaction en solution puis pulvérisation à 900 °C post-calcination autour de 1300-1400 °C	Obtention de particules sphériques et non agrégées, formation possible de films	Traitement thermique important, Difficile à mettre en œuvre
Sol- gel	Réaction en solution puis traitement thermique à 800-900 °C.	Possibilité de synthétiser des oxydes mixtes, contrôle de la morphologie	Précurseurs Couteux et le temps de réaction trop long.
Sol/gel auto-combustion	Réaction en solution puis traitement thermique à température relativement basse (800- 900 °C).	Possibilité de synthétiser des oxydes mixtes de faible cout et réaction à temps court.	Contamination par les résidus carbonés, Agglomération de particules d'où contrôle difficile de la morphologie des particules.

Tableau II.1 : Comparaison entre les différentes méthodes de synthèse.

III Elaboration des céramiques transparentes

Les techniques de mise en forme et de frittage conventionnels ou non conventionnels sont très diverses. Cependant pour avoir des céramiques techniques, comme le spinelle transparent, les techniques utilisées sont des techniques non conventionnelles telles que : le HP (hot pressing), le HIP (Hot isostatic pressing), le frittage par microonde et le SPS (spark plasma sintering). Dans ce chapitre, nous allons mettre l'accent sur ces différentes méthodes, en mieux détaillant le frittage SPS qui fait l'objet de cette thèse.

III.1 Frittage

Le processus de traitement thermique dans lequel une poudre ou un matériau poreux, déjà formé, est converti en un solide est appelé frittage [King 92]. Il conduit à la formation de liaisons solides entre les grains qui peut ou non s'accompagner d'une densification et de l'élimination de la porosité [Haus 05]. Le processus de frittage est gouverné par un certain nombre de paramètres, qui peuvent être utilisés pour créer des interrelations entre le traitement, la microstructure, les propriétés et les performances du produit final. Le comportement au cours du frittage et le développement de la microstructure ont fait l'objet de nombreuses études y compris les forces motrices du frittage, les mécanismes de densification, les facteurs déterminants, tels que la taille des particules des poudres à fritter, la température de frittage, la durée et la pression appliquées...

III.1.1 Aspects fondamentaux du frittage « la thermodynamique »

Comme tout processus irréversible, le frittage s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie libre du système (état initial : état de grains séparés au sein du corps cru). Cette variation d'enthalpie libre est due à l'ensemble des énergies motrices (appelées également forces motrices) provoquant le frittage. Trois forces motrices sont possibles, provenant de [Raha 03] :

1. la courbure des surfaces des particules
2. l'application d'une pression extérieure
3. une réaction chimique.

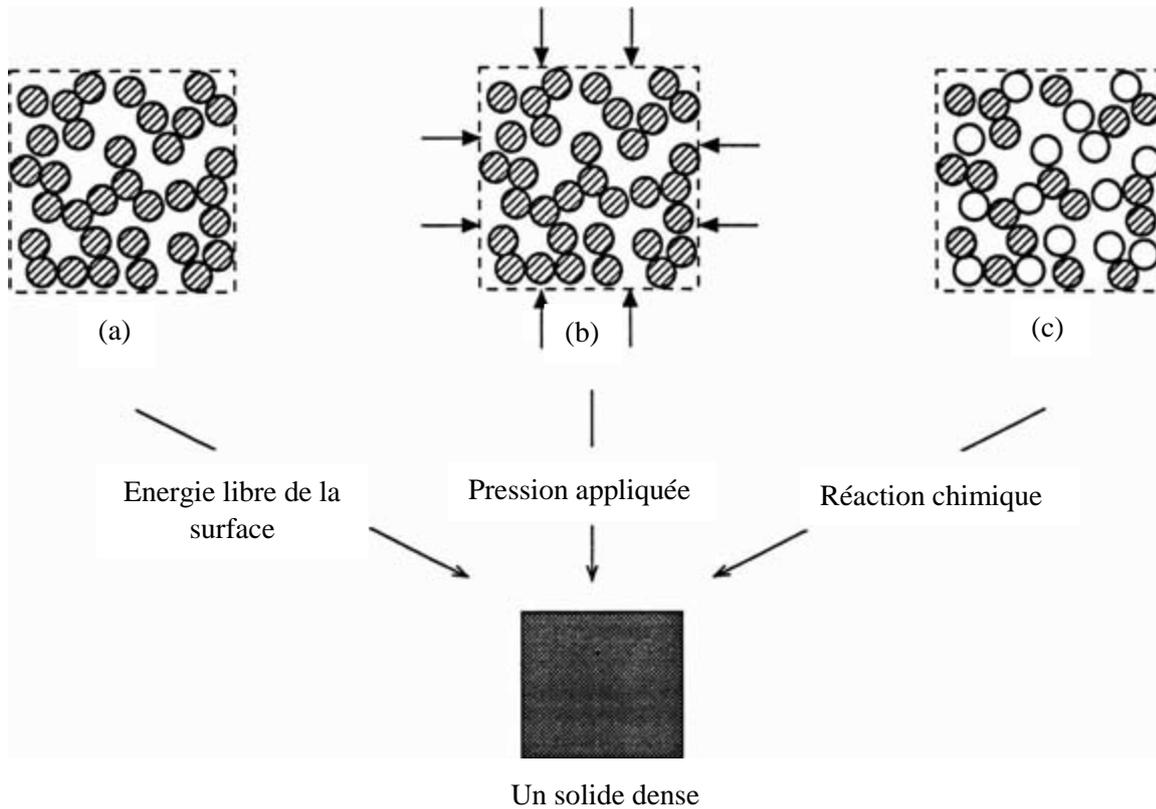


Figure III.1 : Diagramme schématisant les trois principales forces motrices du frittage : énergie libre de surface, pression appliquée et réaction chimique [Raha 03].

- **Surfaces courbes :**

En l'absence de contrainte externe et de réaction chimique, la courbure de surface constitue la force motrice du frittage (**Figure III.1**). Considérons, par exemple, une mole de poudre constituée de particules sphériques de rayon r . Le nombre de particules est [Haus 05] :

$$N = \frac{3M}{4\pi r^3 \rho} = \frac{3V_m}{4\pi r^3} \quad \text{(III.1)}$$

Où ρ est la masse volumique des particules (qu'on suppose sans porosité interne), M est la masse molaire du matériau et V_m son volume molaire. L'aire de l'interface solide-vapeur d'un tel système de particules est :

$$S = 4\pi r^2 N = 3 \frac{V_m}{r} \quad \text{(III.2)}$$

Si γ_{sv} est l'énergie spécifique de l'interface solide-vapeur, l'énergie de surface associée à ce système de particules est :

$$E_s = \frac{3\gamma_{sv}V_m}{r} \quad \text{(III.3)}$$

E_s représente la diminution de l'énergie libre de surface du système si un corps totalement dense devait se former à partir de la mole de particules et constitue une motivation pour le frittage. Cependant, il est intéressant de noter que l'énergie motrice de frittage, étant inversement proportionnelle à la taille des particules, elle sera d'autant plus importante que la taille des particules sera faible. Afin de favoriser le frittage ultérieur, des poudres submicroniques sont généralement utilisées. Ainsi, pour les matériaux polycristallins, les joints de grains jouent un rôle qui doit être pris en compte dans la détermination de l'amplitude de cette force motrice. La diminution de l'énergie libre de surface s'accompagne d'une augmentation de l'énergie associée aux joints [Raha 03].

- **Application d'une pression extérieure :**

En l'absence de réaction chimique, l'application lors du traitement thermique d'une pression extérieure pendant un temps significatif contribue majoritairement à la force motrice. C'est le cas, du frittage sous charge (Hot Pressing) ou du pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing). L'énergie de surface contribue à la force motrice, mais elle reste, dans la plupart des cas, très nettement inférieure à celle apportée par la pression extérieure. Pour une mole de particules, le travail fourni par la pression extérieure est donné par la relation :

$$W = P_a V_m \quad \text{(III.4)}$$

Où P_a est la pression appliquée et V_m est le volume molaire.

- **Réaction chimique :**

Une réaction chimique peut, en principe, constituer une force motrice pour le frittage si elle peut être utilisée pour faciliter le processus de densification. Le changement d'énergie libre qui accompagne une réaction chimique est donné par :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad \text{(III.5)}$$

Où R est la constante des gaz parfaits (8,3 J/mol), T : la température absolue et K_{eq} : la constante d'équilibre de la réaction. En prenant $T = 1000\text{K}$ et $K_{eq} = 10$, un calcul rapide donne $\Delta G^0 \approx 20000\text{J/mol}$. Cette diminution d'énergie est bien supérieure à la force motrice due à

l'application d'une contrainte extérieure. En pratique, cependant, une réaction chimique est rarement utilisée délibérément pour mener la densification des céramiques avancées. Le contrôle de la microstructure est, en effet, extrêmement difficile lorsque la réaction chimique et le frittage sont concomitants. Le procédé présente notamment l'inconvénient de conduire à des matériaux poreux, le rendant inutile pour l'obtention de produits denses [Raha 03].

III.1.2 Diffusion dans les solides cristallins

La diffusion est le processus par lequel la matière est transportée d'une partie d'un système à un autre à la suite de mouvements atomiques (ou ioniques ou moléculaires). Le mouvement d'un atome peut être décrit en termes du processus de marche aléatoire bien connu, dans lequel aucun atome n'a de direction de mouvement préférée. Cependant, le transfert d'atomes se produit de la région de concentration élevée à celle de concentration inférieure [Raha 03]. Des discussions détaillées sur la diffusion dans les solides cristallins apparaissent dans de nombreuses références bibliographiques, notamment le traitement des concepts par P. Shewmon [Shew 89], le traitement mathématique par J. Crank [Cran 75] et le traitement des réactions à l'état solide par H. Schmalzried [Schm 81]. Les articles de synthèse de R.E. Howard et A.B. Lidiard [Lidi 64] et d'A. Atkinson [Atki 94] proposent des traitements condensés de concepts clés.

III.1.2.1 Mécanismes de la diffusion

Les différents types de défauts détaillés dans le premier chapitre, déterminent le chemin du transport de la matière. La diffusion toute au long des chemins principaux donne lieu aux mécanismes principaux de ce transport : la diffusion dans les réseaux (également appelée diffusion en volume ou en masse), la diffusion au niveau des grains et la diffusion en surface.

a- Diffusion dans les réseaux :

La diffusion dans le réseau a lieu par le mouvement des défauts ponctuels à travers la masse du réseau. Selon le type de défauts (lacune ou interstitiel), cette diffusion peut se produire par le mécanisme de lacune ou le mécanisme interstitiel qui sont considérés comme les plus importants.

- **Mécanisme de lacune :**

Certains sites de réseau peuvent être vacants et un atome voisin sur un site de réseau normal peut alors échanger sa place avec un site vide (**Figure III.2**). Lorsque des atomes successifs se déplacent de cette manière, la lacune migre à travers le cristal. Le mouvement de

l'atome est opposé à celui de la lacune et nous pouvons, donc, suivre le mouvement de l'atome (c'est-à-dire la diffusion de l'atome) ou, de manière équivalente, le mouvement de la lacune (c'est-à-dire sa diffusion). Les coefficients de diffusion des atomes et des lacunes sont liés mais ils ne sont pas égaux. Nous pouvons voir ceci comme suit : Un atome ne peut sauter que si un poste vacant est situé sur un site de réseau adjacent, mais un poste vacant peut passer à n'importe quel site voisin le plus proche occupé.

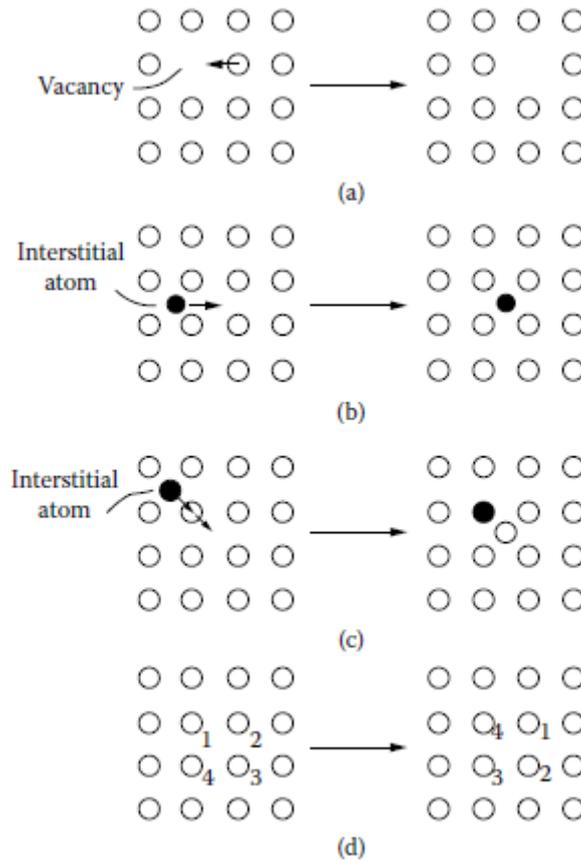


Figure III.2 : Diffusion du réseau par (a) le mécanisme de lacune, (b) le mécanisme interstitiel, (c) le mécanisme interstitiel et (d) le mécanisme en anneau [Raha 03].

- **Mécanisme interstitiel :**

Si la distorsion du réseau devient trop importante pour que la diffusion interstitielle soit favorable, le mouvement des atomes interstitiels peut alors se produire par le mécanisme interstitiel. L'atome interstitiel se déplace en poussant l'un des atomes du réseau normal voisins dans un site interstitiel et en reprenant lui-même le site du réseau normal (**Figure III.2-c**). Les deux mouvements ne doivent pas nécessairement être du même type d'atome [Raha 03].

- **Échange et mécanismes d'anneau :**

Une paire d'atomes voisins peut simplement échanger des lieux, où un anneau d'atomes voisins peut exécuter une rotation dans laquelle chaque atome saute et prend la place de l'atome avant celui-ci sans la participation d'un défaut (**Figure III.2-d**). Plusieurs atomes peuvent participer à un échange simultané. La distorsion momentanée importante, associée aux importants changements d'énergie résultant de la répulsion électrostatique, rend ce mécanisme improbable dans les solides ioniques.

b- Diffusion dans les joints de grains :

Dans les matériaux polycristallins, les cristaux ou les grains sont séparés les uns des autres par des régions de désadaptation des réseaux et de désordre appelées joint des grains. En raison de la nature hautement défectueuse des joints de grain, nous nous attendons à ce que la diffusion de la limite de grain soit plus rapide que la diffusion sur réseau dans les grains adjacents. En microscopie électronique à transmission à haute résolution, on observe souvent que la largeur de la région des joints de grains est souvent comprise entre 0,5 et 1nm, bien qu'elle ne soit pas connue avec précision [**Raha 03**].

c- Diffusion dans la surface :

La surface libre d'un solide cristallin n'est pas parfaitement plane. Il contient quelques lacunes (comme dans la majeure partie du cristal), des pliures, des arêtes et des adatoms [**Raha 06**]. Un adatome est un atome qui se trouve sur une surface cristalline et peut être considéré comme l'opposé d'une lacune superficielle [**John 71**]. La migration des lacunes et le mouvement des adatoms constituent les principaux mécanismes de diffusion en surface. Le processus de diffusion est supposé se limiter à une couche superficielle mince d'une épaisseur de 0,5 à 1nm [**Raha 06**].

III.1.2.2 Différents stades du frittage

Il est généralement admis que le frittage a lieu en trois étapes, appelées stade initiale, stade intermédiaire et stade final. Dans certaines analyses du frittage, on considère un stade supplémentaire, le stade 0, qui décrit le contact instantané entre les particules, lorsqu'elles sont rapprochées, du fait de la déformation élastique en réponse à la réduction de l'énergie de surface à l'interface. Une étape représente un intervalle de temps ou de densité sur lequel la microstructure est considérée comme étant raisonnablement bien définie. Pour les matériaux polycristallins, la **figure III.3** montre la suggestion de R.L Coble [**Cobl 58**] des structures

géométriques idéalisées comme étant représentatives des trois stades. Pour les matériaux amorphes, le modèle géométrique supposé pour le stade initial est similaire à celui du système polycristallin. Cependant, les modèles pour les stades intermédiaires et finaux sont très différents de ceux du cas polycristallin. Dans ce qui suit, nous n'intéressons qu'aux systèmes polycristallins [Haus 05].

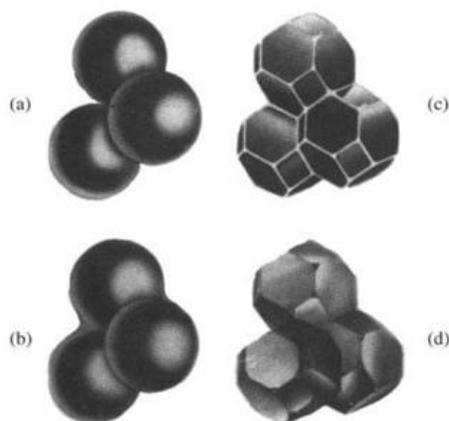
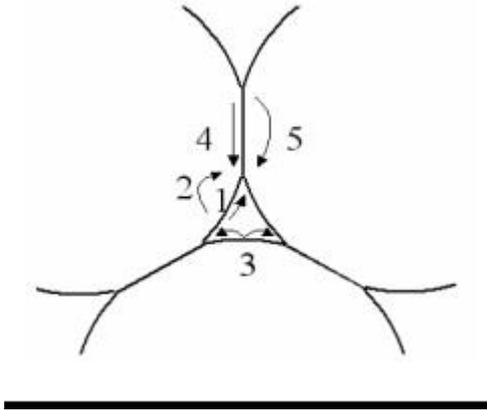


Figure III.3 : Microstructures schématisées des différents stades de frittage [Haus 05]. (a) « stade 0 », formation de cous aux points de contact des grains de poudre ; (b) stade initial, croissance des ponts entre les particules ; (c) stade intermédiaire, grains de forme polyédrique et porosité ouverte ; (d) stade final, fermeture de la porosité et grossissement des grains.

- **Stade initial :**

Ce stade correspond à la croissance relativement rapide des ponts entre les particules en contact. Pour un système de particules sphériques, ce stade fait passer du schéma (a) au schéma (b) de la Figure III.3. La croissance des ponts se fait par transport de matière par des chemins qui définissent les mécanismes de frittage (figure III.4). Les régions sources de matière sont soit les surfaces convexes des grains, soit les joints de grains alors que les régions puits de matière correspondent aux surfaces concaves des cous. Les chemins de diffusion sont le volume du cristal, les joints de grains, la surface des grains et la phase vapeur [Haus 05].



1. Diffusion en surface à partir de la surface
2. Diffusion en volume à partir de la surface
3. Transport en phase vapeur depuis la surface
4. Diffusion par les joints de grains depuis les joints de grains
5. Diffusion en volume depuis les joints de grains

Figure III.4 : Mécanismes de frittage en phase solide [Haus 05].

Aucun de ces processus de transport n'aura les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure de l'échantillon. On peut distinguer deux types d'effets suivant la source de matière. Lorsque la matière vient de la surface des grains, le matériau se consolide (formation de joints de grains), sans changer de dimension (les centres des grains ne se rapprochent pas), on parle alors de coalescence. Si par contre la matière vient du centre des joints de grains, la cohésion de la pièce impose que peu à peu les centres se rapprochent : il y a donc à la fois consolidation et densification (retrait).

- **Stade intermédiaire :**

Au début du stade intermédiaire, les grains ont déjà pris la forme de polyèdres et les pores résiduels, résultant de la formation des ponts, évoluent en pores cylindriques situés le long des arêtes des grains (**Figure III.3**). Au cours du stade intermédiaire, la densification intervient par réduction de la section des canaux poreux. La porosité reste continue et ouverte jusqu'à ce que les pores se rétrécissent localement pour devenir isolés. La fermeture de la porosité marque la fin du stade intermédiaire de frittage. La densité est alors généralement de l'ordre de 90 à 95% de la densité théorique.

- **Stade final :**

En général, on considère que les pores, une fois isolés, rétrécissent continuellement jusqu'à leur disparition plus ou moins complète. Les processus de densification sont semblables à ceux se produisant lors du stade intermédiaire. La microstructure pendant ce stade final peut, cependant, évoluer de différentes manières avec des phénomènes plus ou moins marqués de croissance granulaire.

Lorsque le processus de consolidation est favorisé, un phénomène de coalescence granulaire intervient au détriment de la densification du massif. On parle alors de croissance granulaire normale lorsque la distribution granulométrique des particules reste homogène et, de croissance anormale lorsque la répartition granulométrique devient bimodale démontrant la présence d'une population de grains de taille beaucoup plus importante. Ce dernier cas est préjudiciable à la bonne qualité des frittés, ainsi les conditions de traitement thermique devront être reconsidérées pour favoriser la poursuite de la densification.

III.1.2.3 Problèmes liés à la densification

Au cours de la densification, «le moteur» de la réduction de la taille des pores est la tension superficielle. Cette force motrice est fortement dépendante de la taille des grains et du diamètre des pores. Cette force motrice est augmentée de plusieurs ordres de grandeur pour les grains à très petites dimensions (souhaitées pour les céramiques). Dans le cas d'une diffusion aux joints de grains, la vitesse de densification est proportionnelle à r^3 , ce qui est expérimentalement vérifié (**figure III.5**), et l'on trouve une énergie d'activation qui correspond à celle de la diffusion aux joints de grains. On comprend que pour les matériaux céramiques constitués d'agglomérats, il sera très difficile de réduire les pores de grande dimension [Mayo 96].

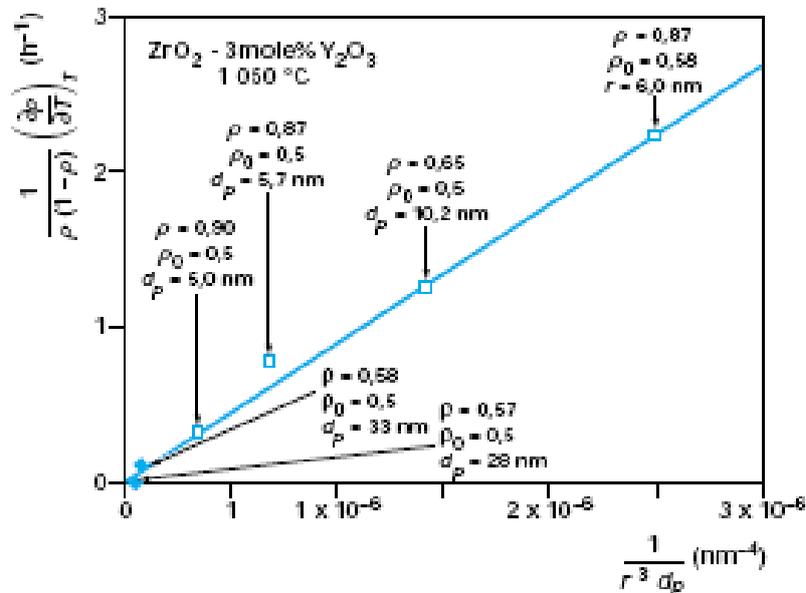


Figure III.5 : Variation de la vitesse de densification en fonction de la taille des grains et de la taille des pores à 1050 °C pour ZrO₂ - 3 mol% Y₂O₃ [Mayo 96].

- **Croissance des grains :**

L'enjeu le plus important pour les procédés de frittage des céramiques est d'éviter la croissance des grains pendant la densification. La vitesse de croissance des grains est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dg}{dt} = 2M_b\gamma(3/g) \quad \text{(III.6)}$$

Avec g est la taille des grains, M_b est la mobilité aux joints de grains et γ est l'énergie d'interface. D'après cette équation, on remarque que, plus la taille des grains est fine, plus leur croissance sera favorisée. Par conséquent, en raison d'une vitesse de croissance élevée dans le cas du frittage d'une poudre ultrafine/nanocristalline, la rétention d'une structure micrométrique finale devient extrêmement difficile.

- **Limitation de la croissance des grains :**

La maîtrise de la microstructure des céramiques et, en particulier, celle d'une microstructure fine et homogène est une préoccupation essentielle des céramistes en raison de l'impact important de cette caractéristique sur la plupart des propriétés. Plusieurs démarches ont été adoptées pour limiter la croissance des grains lors de la densification.

Par frittage traditionnel, on favorise les mécanismes de diffusion en volume et aux joints de grains conduisant à la densification et à la limitation des mécanismes de diffusion en surface favorables à la croissance cristalline. Pour cette raison, la diminution de la température du frittage a été recherchée afin d'aboutir à la structure nanométrique. Cependant, des études récentes [Bern 08] ont montré qu'il existe une relation densité relative-taille des grains, indépendante du chemin de frittage suivi (**figure III.6**).

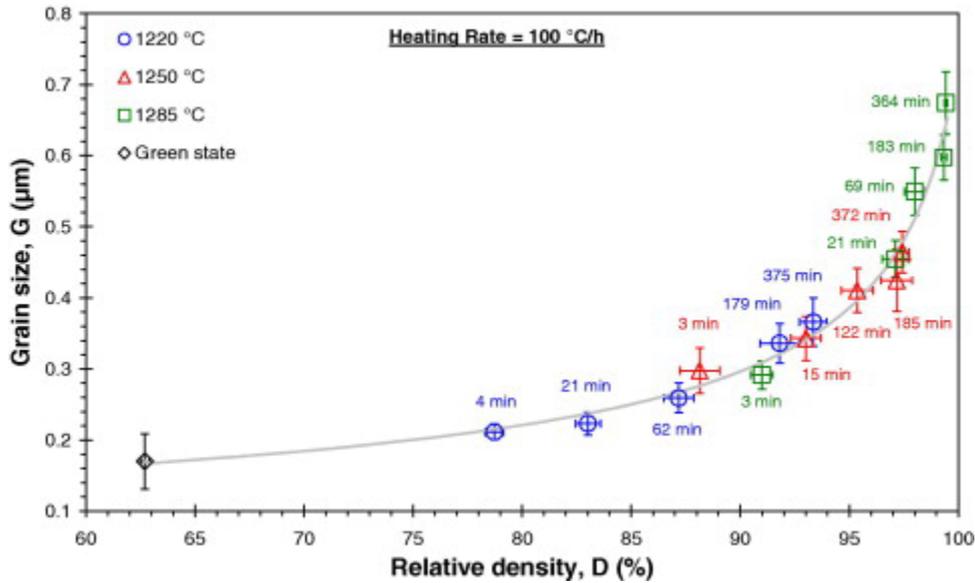


Figure III.6 : Variation de la taille des grains en fonction de la densité relative pour une alumine submicronique [Bern 08].

L'utilisation des techniques de frittage sous pression (Hot Pressing HP, Hot Isostatic Pressing HIP), classiquement employées pour limiter la croissance des grains lors de la densification de poudres microniques, ne permet pas d'empêcher cette croissance à partir de 90% de densification pour les poudres nanométriques [Vaße 99].

III.1.3 Frittage des céramiques transparentes

Diverses techniques de frittage peuvent être utilisées pour fabriquer des céramiques transparentes. Elles comprennent le frittage sous vide, le pressage à chaud (HP), le pressage isostatique à chaud (HIP), le frittage par microonde et le frittage flash ou SPS (spark plasma sintering). Chaque technique possède ses propres avantages et inconvénients et le choix de la technique de frittage dépend, également, des matériaux à fritter. Dans la suite de ce chapitre, nous allons détailler les méthodes les plus fameuses de frittage en mettant l'accent sur la technique utilisée dans ce travail qui est le frittage SPS.

III.1.3.1 Pressage à chaud (HP)

A présent, il devrait être clair que la force motrice de la densification est le gradient de potentiel chimique entre les atomes au niveau des pores. Ceci peut être renforcé en appliquant une pression sur le compact lors du frittage, autrement dit en appliquant simultanément de la chaleur et de la pression. La densification à haute pression passe par le réarrangement des

particules et la déformation plastique aux contacts des particules. Le frittage HP est principalement utilisé pour fabriquer des matériaux durs et fragiles. En conséquence, il est devenu une technique importante pour obtenir des céramiques transparentes.

Le schéma d'un montage classique de frittage sous charge est présenté dans la **figure III.7**. Il est à noter que la presse à chaud peut être à simple effet (un seul piston mobile) ou à double effet (deux pistons mobiles).

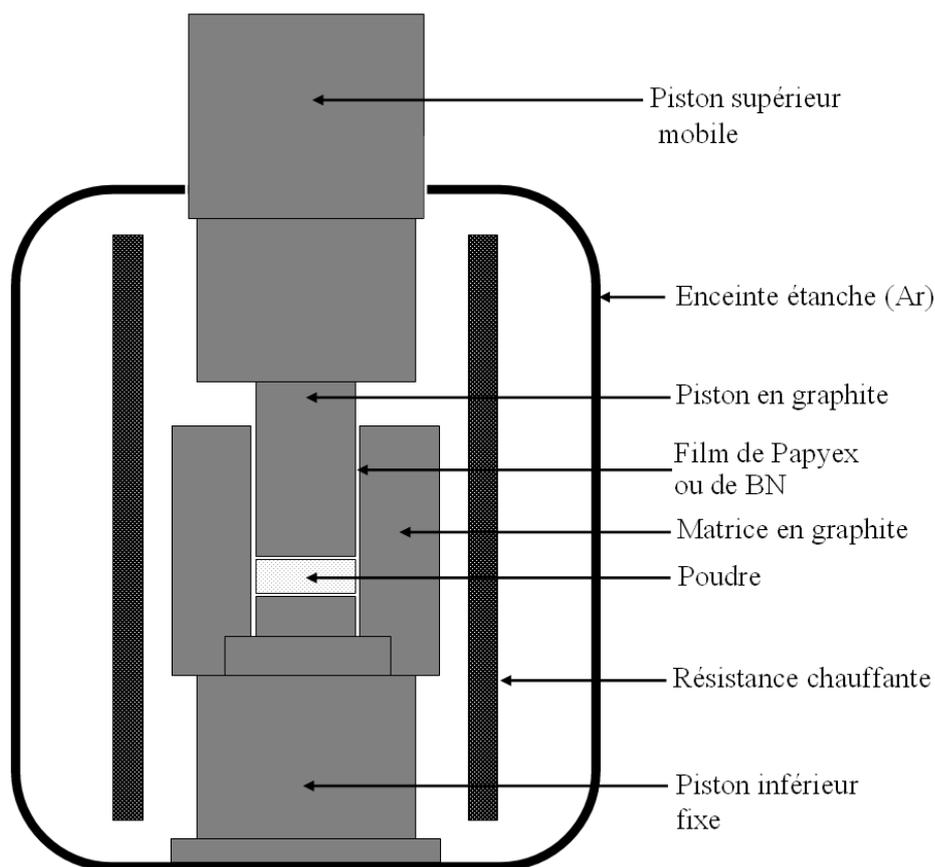


Figure III.7 : Schéma de principe du frittage sous charge (pressage à chaud ou HP) [Gend 10].

La première fois que le HP a été utilisé pour la fabrication du spinelle transparent était en 1977 [Homa 77]. K. Hamano et S. Kanzaki [Homa 77] ont pu obtenir un spinelle transparent ayant une faible taille de grains (1-2 μm) en utilisant une haute pression (70MPa) et une basse température (1400 °C). Les poudres du spinelle de départ ont été préparées à partir d'un mélange équimolaire des oxydes, dérivés de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ après calcination à 900 °C pendant 2h et à 1400 °C pendant 2h, respectivement. La formation du spinelle a été accompagnée d'une expansion volumique d'environ 7,9%, qui a été supprimée par une pression supérieure à 330 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 950 °C, de manière à favoriser la densification de la céramique de spinelle. Un

pressage à chaud à 770 kg/cm^2 à 1300 et 1350 °C pendant 0,5h et à 1400 °C pendant 1h a été conduit. Les échantillons de spinelle fritté présentaient une transmittance optique de 35 à 75% dans le visible. Depuis ce temps, le HP est devenu une technique largement utilisée pour préparer des céramiques en spinelle transparent [Cook 05].

Dans un travail récent, Y.T Zou et al. [Zou 10] ont fabriqué le spinelle transparent à l'aide d'un frittage HP sous 4GPa à 600 °C et sous 4GPa à 1100 °C. Les observations de microscopie électronique à transmission réalisée (figure III.8), montrent que les joints de grains sont très propres et ne présentent pas un phénomène de diffusion ce qui explique la bonne transmission optique atteinte (figure III.8). Les résultats obtenus par ces mêmes chercheurs montrent que la température de formation du spinelle MgAl_2O_4 transparent peut être considérablement réduite en appliquant une pression suffisamment élevée.

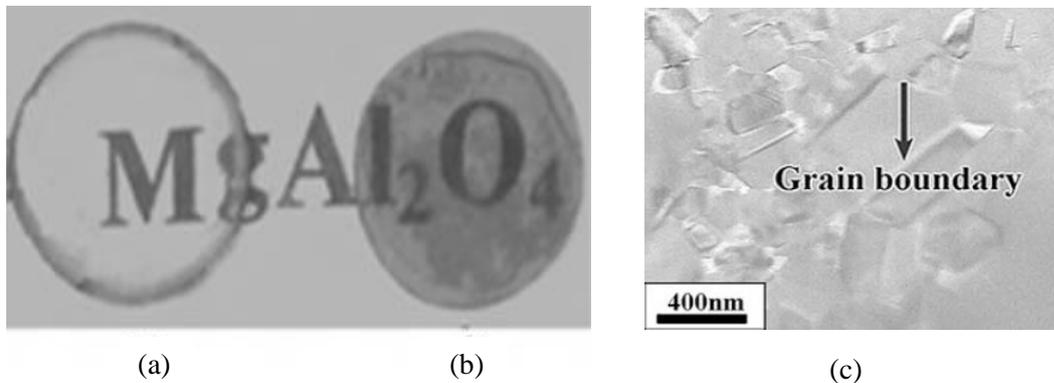


Figure III.8 : a, b) : Images des échantillons du spinelle MgAl_2O_4 fritté, **c) :** Image MET montrant la microstructure du spinelle [Zou 10].

Dans une autre étude, T.C. Lu et al. [Lu 06] ont prouvé qu'une pression comprise entre 2 et 5GPa, et des températures de frittage très basses, comprises entre 500 et 700 °C, peuvent conduire à un spinelle transparent de taille nanométrique.

III.1.3.2 Frittage à haute pression isostatique HIP

Le pressage isostatique à chaud (HIP) est un procédé de fabrication utilisé pour réduire la porosité et augmenter la densité de divers métaux et matériaux céramiques [Swin 83, Boca 04]. La technique de pressage isostatique est fondée sur le principe de PASCAL : "La pression appliquée à un fluide statique ou à un milieu gazeux est distribuée uniformément dans toutes les directions et les forces exercées sur les surfaces exposées sont directement proportionnelles à l'aire de ces surfaces". Le pressage isostatique à chaud ou HIP fait intervenir, en plus de la

pression exercée par un gaz qui est le plus souvent l'argon [Bonc 85], l'effet de la chaleur. La **figure III.9** montre un schéma de principe pour ce procédé. Le HIP est devenu une technique clé pour atteindre une transmission optique élevée dans le cas des céramiques transparentes. Cependant, les équipements sophistiqués et les conditions expérimentales critiques utilisées dans cette technique rendent son utilisation un peu compliquée. Pour réduire les coûts de fabrication, le pressage isostatique à chaud est généralement utilisé comme dernière étape, bien que cela se soit avéré être une étape critique pour préparer une céramique transparente de haute qualité [Boca 04].

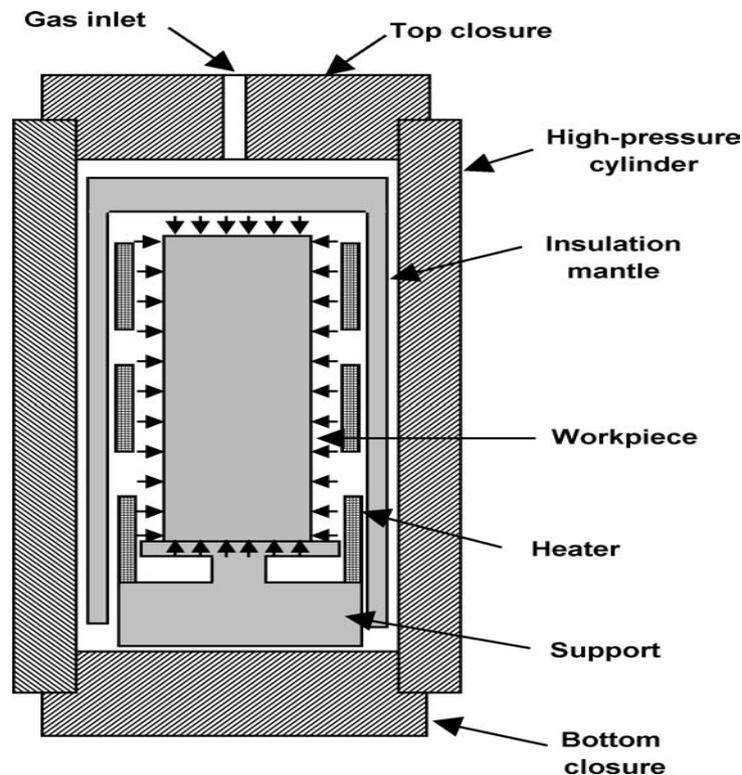


Figure III.9 : Schéma de principe du frittage à haute pression isostatique HIP [Boca 04].

Les études qui ont été menées pour fabriquer du spinelle transparent et optimiser les conditions de la fabrication en utilisant le HIP sont nombreuses. A.F. Dericioglu et al. [Deri 03] ont pu produire le spinelle transparent à partir d'une poudre synthétisée de mélange du MgO et d'alumine par voie mécanique. Le frittage HIP de la poudre a été réalisé, par la suite, sous argon à 1900 °C pendant 1h sous une pression de 189MPa. Le $MgAl_2O_4$ pressé à chaud a été directement traité sous pression. Une densification de 99.96% a pu être atteinte ce qui a donné une transparence optique élevée. Le HIP du spinelle a été précédé par un HP pour réduire le

cout de fabrication. Les images de la microstructure obtenue sont présentées dans la **figure III.10**.

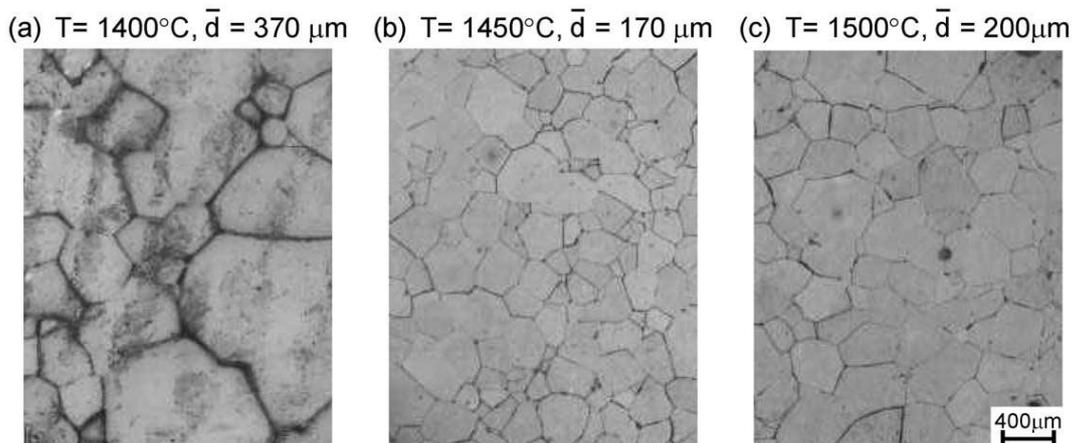


Figure III.10 : Microstructure du MgAl_2O_4 fritté avec leur température de pressage à chaud, T , taille de grain moyenne, d [Deri 03].

Dans une autre étude réalisée par Sutorik et son équipe de recherche [Suto 12], un pur mélange a été réalisé chimiquement à base de MgO et de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les poudres de spinelle obtenues étaient frittées à chaud à 1600°C (HP) sous vide avec une pression de 20MPa et moyennant un aide au frittage. Dans un deuxième temps, un frittage HIP à 1850°C pendant 5h sous une pression de 200MPa a été appliquée pour atteindre la densification totale. Une transmission optique de 83% ($\lambda=550\text{nm}$) a été enregistrée. Presque un même niveau de transmission optique (82.5%) a été atteint par Gilde et al. [Gild 05] en pressant la poudre de spinelle à chaud (HP) puis par HIP à 1900°C pendant 6h à une pression de 200MPa . La taille des grains de la structure développée était plus ou moins importante ($200\text{--}300\mu\text{m}$).

Tsai et al. [Tsai 94] ont utilisé une poudre commerciale de Baikowski (S30CR) ayant une taille de particule moyenne de 60nm . Ils l'ont frittée initialement par HP à 1500°C pendant 2h sous 40MPa , puis par HIP à 1500°C pendant 2h sous 200MPa . Ils ont mesuré une transmittance d'environ 72% à la longueur d'onde 700nm (épaisseur $=2\text{mm}$) et la taille moyenne des grains était de $2\mu\text{m}$.

Dans une autre étude, Tsukuma et al. [Tsuk 06] a fritté par HIP à une température relativement basse (1300°C) sous 150MPa une autre poudre commerciale (Taimei Chemical Industry) ayant une taille moyenne de particule de 150nm . Il ajoutée à la poudre de spinelle utilisée de petites quantités de B_2O_3 ($0.05\text{--}0.5\%$ en masse) comme aide au frittage. Les spinelles

fabriqués ont une taille de grain comprise entre 2 et 4 μ m et les échantillons d'épaisseur $e=1$ mm présentent une transmission optique de l'ordre de 81% ($\lambda=550$ nm).

III.1.3.3 Frittage par microonde

Récemment, les chercheurs se sont rendu compte qu'ils pouvaient utiliser l'énergie des micro-ondes pour fabriquer des céramiques dans lesquelles des réactions des composants d'oxydes sont impliquées sous des températures élevées [Ming 93]. Le frittage micro-onde des matériaux est fondamentalement différent des autres types de frittage en termes de mécanisme de chauffage. Dans les fours à micro-ondes, la chaleur est générée dans le volume d'échantillon lui-même par l'interaction des micro-ondes avec le matériau [Ebad 09]. L'énergie micro-onde chauffe le matériau à un niveau moléculaire, ce qui permet un chauffage uniforme. En effet, les systèmes de chauffage conventionnels chauffent le matériau à partir de la surface extérieure vers l'intérieur, ce qui entraîne des gradients thermiques importants [Ebad 03].

Le principe du procédé de frittage par microonde est schématisé sur la figure III.11. Des vitesses de chauffage supérieures à 1000 °C/min peuvent être atteintes et des vitesses de densification considérablement améliorées ont été rapportées. Cependant, le contrôle du frittage par micro-ondes a été considéré difficile. La forme du corps en céramique influe sur les vitesses de chauffage locales, et la fréquence des micro-ondes peut jouer un rôle important dans les gradients de température qui se développent dans le corps. Il est donc difficile d'obtenir un chauffage suffisamment uniforme [Raha 07].

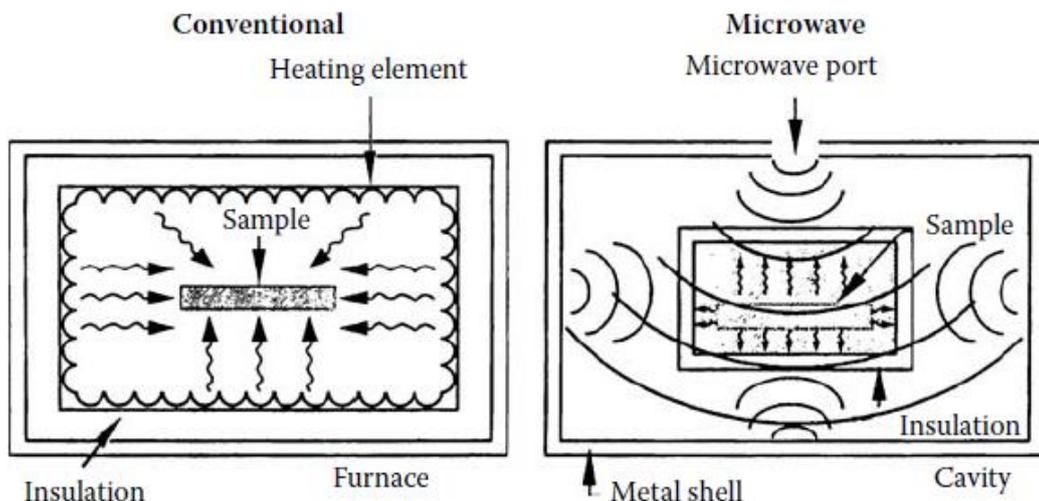


Figure III.11 : Modèles de chauffage dans des fours conventionnels et à micro-ondes [Raha 07].

Le chauffage par micro-ondes a été utilisé dans le frittage d'une variété de céramiques et l'intérêt pour cette technique devient de plus en plus pertinent. Les études les plus détaillées sur le frittage par micro-ondes ont été réalisées sur l'alumine Al_2O_3 . Le spinelle a fait, également, l'objet de certains autres travaux de recherche [Gold 98, Gane 04, Gane 05-b]. La densification du spinelle par microonde est souvent assistée par un suscepteur ; matériau utilisé pour sa capacité d'absorption de l'énergie électromagnétique et de la convertir en chaleur. Il est utilisé pour transférer la chaleur à la pièce cible (à fritter) par conduction ou radiation [Perr 09].

La technique de frittage micro-ondes a été utilisée par Goldstein et al. [Gold 98] pour fabriquer des spinelles denses à partir d'une poudre pure quasi stœchiométrique. La poudre du spinelle avait des particules agglomérées ayant une taille moyenne de 30 nm et une surface spécifique de $29 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Cette poudre a été pressée sous 240–260MPa puis traitée dans un four microonde fonctionnant à 2,45 GHz utilisant une puissance de pointe multimode de 2kW. La température mesurée sur la surface externe du creuset était de 600 à 750 °C. Une couche cylindrique de grains de SiC d'une épaisseur de 3mm, a également été employée comme suscepteur dans le creuset lors d'expériences de frittage, L'échantillon obtenu était translucide (figure III.12).

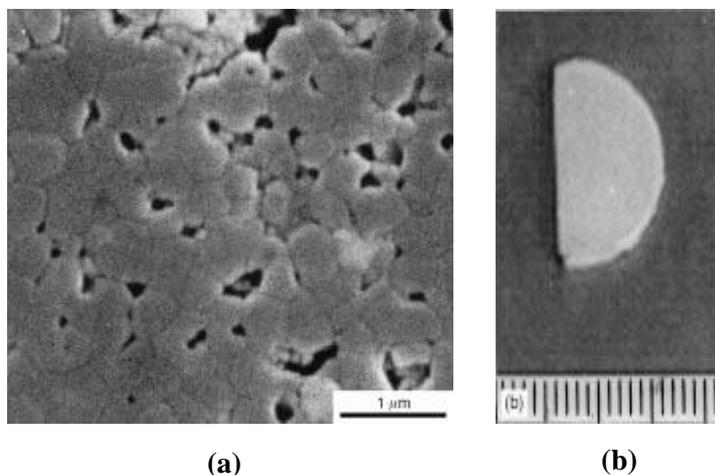


Figure III.12 : a) Echantillon translucide obtenu par frittage microonde et b) Microstructure obtenue par MEB [Gold 98].

Les poudres de spinelle frittées dans un four micro-ondes présentaient une microstructure très similaire à celles classiquement frittées rapidement par les autres méthodes. Cela signifie qu'aucune amélioration de la microstructure n'est apportée par l'utilisation du chauffage par microonde dans le cas du spinelle [Gane 13].

III.1.3.4 Frittage flash ou SPS (Spark Plasma Sintering)

Le frittage SPS est connu dans la littérature sous différentes nominations :

- (FAST) Field Assisted Sintering Technique [Orrù 09].
- (PECS) Pulsed Electric Current Sintering [Orrù 09].
- (PAS) Plasma activated sintering [Ishi 93].
- (EPAC) Electric pulse assisted consolidation [Khal 12].

La technique SPS a été développée au début des années 1960 par Inoue et al. [Inou 63, Inou 66-a, Inou 66-b, Inou 61], sous l'idée d'utiliser le plasma sur une machine à décharge électrique pour le frittage du métal et de la céramique. Ils s'attendaient à ce que le frittage assisté par plasma puisse aider à réaliser des matériaux avancés. L'équipement SPS a été breveté en Amérique [Inou 66-a, Inou 66-b] et peu de machines SPS étaient vendues en Amérique et au Japon. À la fin des années 1980, le brevet a expiré et diverses sociétés ont commencé à fabriquer du matériel SPS et les travaux de recherche sur cette technique de frittage ont évolué considérablement.

Le frittage SPS offre de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes de frittage (HP, HIP, fours atmosphériques). Il permet, notamment, la facilité d'utilisation et le contrôle précis de l'énergie de frittage. Il est caractérisé par une reproductibilité élevée, une sécurité et une fiabilité très acceptables en plus des vitesses de frittage élevées qui peuvent être atteintes [Taya 14].

Le principe du frittage SPS est simple : une force uniaxiale et un courant électrique continu sous basse pression atmosphérique sont utilisés pour effectuer la consolidation d'une poudre à grande vitesse. Ce mode de chauffage direct permet d'appliquer des vitesses de chauffage et de refroidissement très élevées, améliorant, ainsi, la densification en face aux mécanismes de diffusion qui favorisent la croissance des grains [Suár 13]. La vitesse de chauffage pendant le processus SPS dépend de la géométrie de l'ensemble matrice /échantillon, de ses propriétés thermiques et électriques. Des vitesses de chauffage aussi élevées que

1000°C/min peuvent être atteintes. En conséquence, et en fonction du matériau, des dimensions de la pièce, de la configuration et de la capacité de l'équipement, le temps de traitement ne prend généralement que quelques minutes [Taya 14].

- **Principe du frittage SPS :**

Le principe du frittage flash SPS, schématisé sur la **figure III.13**, est proche de celui du frittage à haute pression HP présenté précédemment. La matrice est préalablement recouverte d'un film mince en graphite ou en nitrure de bore pour améliorer le glissement des pistons dans celle-ci. Il permet, aussi, d'empêcher toute réaction entre l'échantillon pulvérulent et la matrice en graphite. Des impulsions de courant électrique sont alors appliquées aux extrémités des pistons par l'intermédiaire des entretoises en graphite. Cela permet d'assurer la montée en température, par effet Joule, de l'ensemble des parties conductrices du système. Les impulsions de courant continu sont le plus souvent employées comme type de signal électrique, mais d'autres formes de courant peuvent aussi être utilisées (courant alternatif...) [Gend 10].

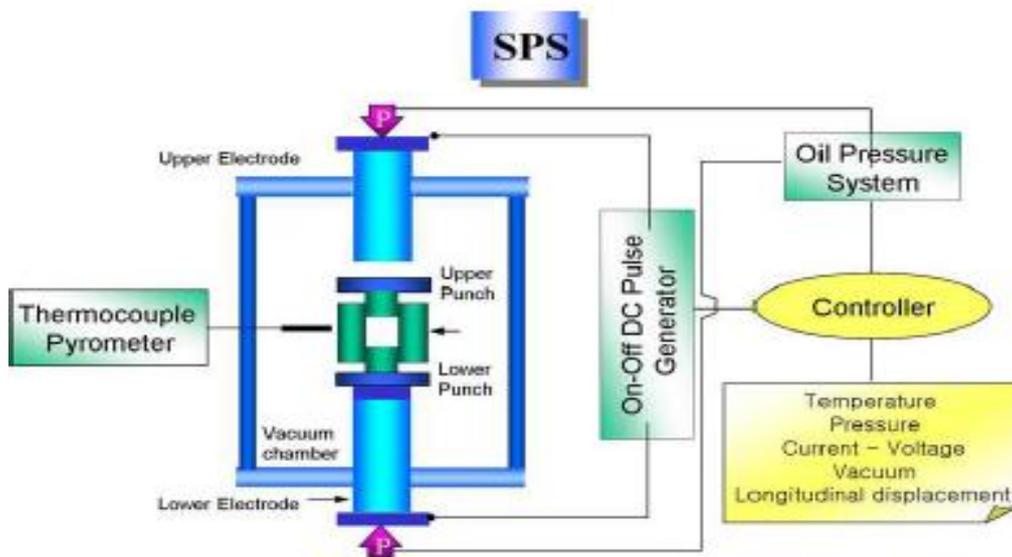


Figure III.13 : Configuration de base d'un système de frittage SPS typique [Pavi 12].

Le mode de chauffage dans une machine SPS dépend de l'échantillon. Si celui-ci est conducteur électrique, il peut être chauffé directement par effet Joule. Dans le cas contraire (échantillon isolant, cas le plus écheant des céramiques), le chauffage est réalisé par conduction thermique à partir des pistons et de la matrice en graphite qui, dans ce cas, constituent les éléments chauffants du système. Les appareillages utilisés possèdent, en général, une limite de fonctionnement en température de l'ordre de 2000 °C pour une charge uniaxiale appliquée de

200 kN [Pavi 12]. Les phénomènes qui régissent le frittage dans une machine SPS sont toutefois encore mal connus et font l'objet de nombreuses recherches afin de mieux maîtriser ce procédé.

Différents auteurs présentent des hypothèses permettant d'expliquer la différence de température de frittage entre ce nouveau procédé et les procédés conventionnels [Chai 05].

III.1.4 Frittage SPS du spinelle

Pour fritter une poudre de spinelle $MgAl_2O_4$ par SPS et obtenir de bonnes propriétés, il faudra mettre en œuvre un cycle de frittage bien étudié. Les paramètres de ce dernier influencent de manière significative les processus mis en jeu au cours du frittage et les propriétés des pièces fabriquées.

III.1.4.1 Effet de la température de frittage, du temps de maintien et de la vitesse de montée en température

L'effet de la température finale de frittage a été étudié sur des échantillons de spinelle, YAG et d'alumine. La température a été trouvée d'un grand rôle dans l'obtention de la transparence. En effet, une température trop faible pourrait induire une densification incomplète alors qu'une température trop élevée pourrait induire un grossissement des grains.

Dans le travail de Shen et al. [Shen 02] effectué sur l'alumine, la température de frittage a été variée dans l'intervalle 1175 -1600 °C. Les échantillons frittés à $T < 1250$ °C ont présenté une croissance très limitée des grains. Par contre, les échantillons frittés à $T > 1250$ °C ont montré une croissance très importante des grains et qui a causé une diminution de la transparence. Kim et al. [Kim 09] dans leurs travaux sur l'alumine, ont noté une augmentation de la transmission optique avec la température du frittage jusqu'à 1300 °C. Au-delà, une chute des propriétés optiques a été enregistrée suite au grossissement des grains.

Des conclusions identiques ont été faites par L. An et al. [An 12], qui ont constaté que la température de frittage avait un effet significatif sur la densification, la microstructure, les propriétés optiques et mécaniques de certaines céramiques étudiées. La poudre de YAG frittée à 1100 °C, avait une densité relative de 98% (**figure III.14**). Des pièces entièrement denses (densité supérieure à 99%) ont pu être réalisées après un frittage à 1200 jusqu'à 1550 °C. La taille moyenne des grains a subi une certaine croissance de 0,24 à 0,32 μm en augmentant la température de 1200°C à 1300 °C. Après frittage à 1550 °C, la taille des grains passe à 1,97 μm .

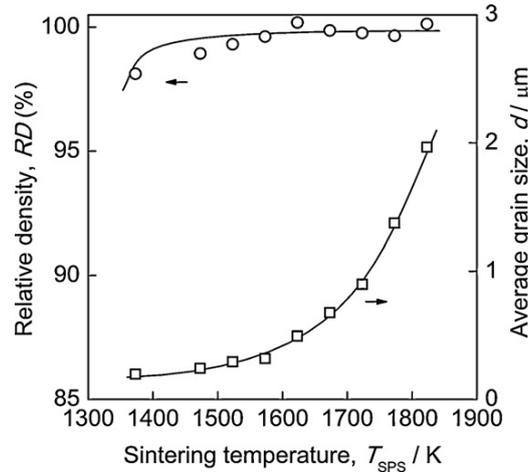


Figure III.14 : Effet de la température de frittage sur la densité relative et la taille moyenne des grains de Y_2O_3 fritté par SPS [An 12].

Un certain nombre d'études sur la vitesse de chauffage, a montré que l'effet sur les cinétiques de densification ou sur les valeurs des densités relatives finales est minime [Stan 01, Zhou 03], mais pouvait toutefois affecter la microstructure de la céramique obtenue. En effet, une diminution de la taille des grains a été observée à plusieurs reprises lorsque la vitesse de montée en température augmente [Shen 02, Stan 01, Zhou 03]. Cependant, et dans la majorité des études effectuées, ce paramètre cause un phénomène connu sous le nom du gradient de la densification qui conduit à une transparence plus prononcée près du centre. Dans un travail récent, Lallemand et al. [Lall 12] ont trouvé un gradient de 40 °C entre le centre et les bords, ce gradient peut être minimisé en diminuant la vitesse de chauffage ou en modifiant les conditions de frittage (ajout ou non de feutre de graphite, diamètre de la matrice...). Kim et al. [Kim 09] ont expliqué ce même phénomène de gradient de transparence par une concentration de défauts à l'intérieur de l'échantillon due à la répartition du courant lors du frittage. Selon ces chercheurs, la petite taille d'échantillon ne provoque pas de différence de température évidente dans l'échantillon fritté. Cependant, au-delà d'une certaine température de frittage, le phénomène disparaît et les échantillons deviennent transparents de manière indifférente.

En ce qui concerne l'effet du temps de maintien, Z. Shen et al. [Shen 02] dans leurs travaux sur l'alumine ont constaté que même si on applique un traitement thermique très prolongé à 1200 °C on ne pourra pas atteindre la taille des grains développés à 1300 °C (figure III.15). Donc le rôle du temps de maintien peut être négligé devant l'effet de la température de

frittage et la vitesse de montée en température, raison pour laquelle le temps de maintien a été négligé dans le cadre de ce travail.

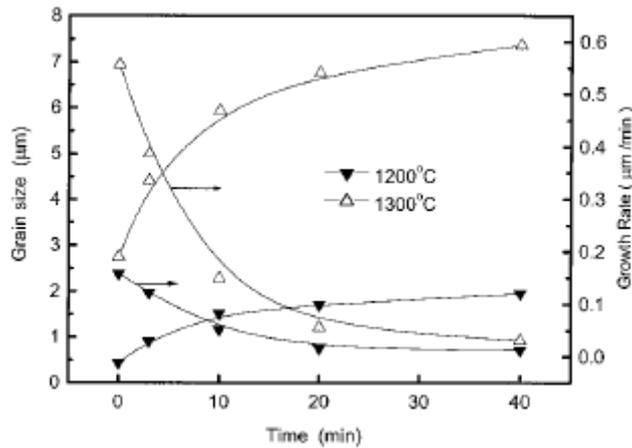


Figure III.15 : Taille et vitesse de croissance des grains en fonction du temps de maintien d'une alumine frittée [Shen 02].

III.1.4.2 Effet de la pré-pression et la pression appliquée

La pression au cours du frittage SPS a été trouvée d'une importance notable. Dans certaines études [Wang 11, Gras 11], la pression a été appliquée en deux étapes :

- une faible pression au début du frittage afin de maintenir le contact et de permettre ainsi le passage du courant.
- une pression finale appliquée pendant le frittage du matériau.

Dans leurs travaux sur le spinelle, Wang et al. [Wang 09] ont constaté que l'application d'une pré-pression n'avait aucun effet significatif sur la microstructure finale. Les travaux de L. Lallemand et al. effectués sur l'alumine [Lall 12] contredisent ces conclusions. En effet, ils ont trouvé que l'application d'une pression élevée au début du frittage entraîne une densification importante des échantillons et que les grains auront, par la suite, une tendance à grossir lors du maintien en température. L'application de la pression finale sur le même cycle en température, permettrait à l'échantillon de se densifier tardivement et mène à une microstructure plus fine à la fin du cycle thermique appliqué. **La figure III.16** montre les échantillons d'alumine obtenus. La perte des propriétés optiques a été attribuée, essentiellement, à l'augmentation du volume et/ou de la taille de pores.

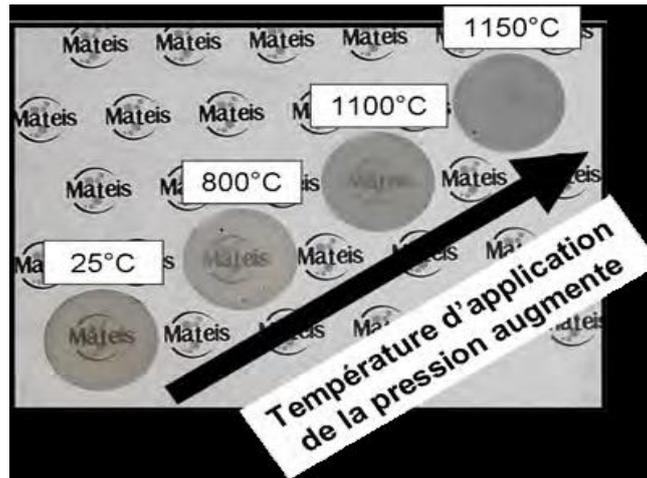


Figure III.16 : Echantillons d'alumine pure frittés par SPS à différentes températures finales en variant le moment d'application de la pression [Lall 12].

Par ailleurs, Morita et al. [Mori 12] ont montré que l'effet du moment d'application de la pression dépendait de la vitesse de chauffe. Pour des vitesses de chauffe élevées (100 °C/min), l'application de la pression dès le début du frittage entraîne des contraintes importantes au niveau des contacts inter particulaires ce qui va causer une densification préférentielle autour de ces points de contact. Il en résulte un frittage différentiel et la formation de larges porosités, difficiles à résorber par la suite. Par contre, l'application de la pression tardivement, permet une densification plus homogène au sein du matériau et mène à de meilleures propriétés optiques. Pour des vitesses de chauffe faibles, les particules vont avoir le temps de se réarranger. L'application de la pression dès le début du frittage va favoriser ce réarrangement permettant ainsi d'obtenir une microstructure fine et une porosité résiduelle faible après frittage. En outre, Morita [Mori 12] a obtenu les meilleures propriétés optiques grâce à une vitesse de chauffe lente (10°C/min) avec l'application de la pression de 80 MPa dès le début du frittage

III.1.4.3 Rôle des impuretés et de la contamination sur la transparence lors d'un frittage SPS

En dehors des paramètres technologiques du frittage SPS, il s'avère très important de discuter les autres paramètres qui n'ont pas une relation avec le cycle thermique appliqué et qui affectent de manière significative la transparence. On sous-entend par cela, l'état chimique de la matière au départ (impuretés) et après frittage (contamination).

- **Impuretés de la matière première :**

Les impuretés dans les matières premières proviennent essentiellement des différents précurseurs utilisés pour la synthèse de ces matières (nitrates ou carbonates ou agents ajoutés pour activer les réactions). Les impuretés présentes en parties par million dans les poudres de départ causent une limitation de la taille de grain et la transparence [DuMe 12-a], sachant que le premier responsable de la diminution de ce dernier est la porosité, qui ne doit pas dépasser 0.01% [Mori 12]. Les impuretés volatiles telles que le carbone, l'azote et le soufre et qui peuvent avoir un grand impact sur le produit final sont difficiles à quantifier et ne sont souvent pas citées par les fournisseurs. Quelques ppm donnent de la couleur [Krel 09] et quelques centaines provoquent une absorption sur une large plage du spectre des ondes électromagnétiques [Cook 05]. Le contenu tolérable en impuretés dépend de l'impureté elle-même, du traitement de calcination et de la taille après pressage. En général, et pour avoir une transparence, les chercheurs exigent des poudres une pureté d'environ 99,99%, moins de 500 ppm d'impuretés [Gold 12]. Les impuretés volatiles peuvent être piégées par l'utilisation d'aide au frittage et l'application de champs électriques, qui abaissent au même temps la température de densification. Ainsi, le frittage sous vide est bénéfique pour éliminer la plupart des impuretés volatiles [DuMe 12-a] tandis que, le frittage à l'air permet la formation de substances volatiles à partir de matières organiques, tels que le carbone et le soufre, et il peut en résulter un grossissement des grains comme dans le cas de l'alumine [Benn 85].

Les éléments chimiques (C, S, Si, Ca, Fe, K, Ti, Na, F, Li) se placent sur les surfaces et s'accumulent plus tard aux joints des grains. Certaines études indiquent que les impuretés ont peu d'effet sur la mobilité et la croissance des grains [DuMe 12-b]. Cependant, des études plus récentes suggèrent le contraire [Chia 90]. Au fur et à mesure que la microstructure évolue pendant le frittage, la surface des joints de grains diminue et les impuretés se concentrent et affectent la mobilité des joints de grains [DuMe 12-a]. À forte concentration, les impuretés et les additifs forment des phases secondaires, en particulier aux jonctions triples, aux joints de grains.

- **Contamination issue de l'appareillage :**

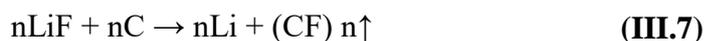
Les impuretés issues de l'appareillage ou d'une mauvaise manipulation des matières premières influencent, également, les propriétés des produits frittés. Un phénomène appelé contamination en carbone a été noté, il y'a peu de temps, par Granger et son équipe de recherche [Bern 09]. Cette contamination induit une coloration grise des échantillons (figure III.17) et

une diminution de la transparence. La complexité de ce phénomène réside du fait que la source du carbone n'est pas précise. Il est incorrect d'associer la contamination au poinçon ou à la matrice (en graphite), pour la simple raison que le graphite est détecté non seulement sur les surfaces, mais également dans la majeure partie de l'échantillon fritté. Granger et al. [Bern 09] propose que la contamination en carbone résulte de l'atmosphère résiduelle contenant le CO lors des expériences SPS, en raison de la configuration en graphite de l'équipement. Pendant le SPS, une pompe rotative génère un vide dans lequel les gaz résiduels peuvent créer une atmosphère contenant du CO₂. Une telle atmosphère s'infiltré dans le corps poreux au début du frittage et le CO₂ se transforme éventuellement en CO à haute pression dans les pores rétrécis. Ensuite, pour une raison inexplicée et via un mécanisme inexplicé aussi, des particules à base de carbone précipitent dans la plus grande partie de l'échantillon.



Figure III.17 : Aspect visuel des échantillons de spinelle frittés [Bern 09].

La présence du carbone dans le spinelle fritté par SPS et par HIP a été indirectement prouvée par S. Meir et al. [Meir 09] et I. Reimanis et al. [Reim 09]. Ils ont montré que le LiF, outre son effet comme aide au frittage, pouvait également aider à «nettoyer» les échantillons frittés SPS selon la réaction chimique suivante :



Selon Morita et al. [Mori 16], le pré-recuit de la poudre de spinelle de départ peut réduire les impuretés mineures et réduire la décoloration du spinelle fritté par SPS. En conséquence, la transmission en ligne a été trouvée améliorée de 10% par un tel traitement. Les mêmes constatations ont été faites par Kim et al. [Kim 10] en traitant préalablement la poudre de spinelle mais sans aucun effet sur la microstructure.

Morita et al. [Mori 16] ont mené une recherche afin d'augmenter les propriétés optiques du spinelle fritté par SPS, ainsi, pour éliminer la décoloration causée par l'instrument de frittage. Un traitement thermique à 1100, 1200, 1250 et 1300 °C a été réalisé sur les échantillons déjà frittés. La figure III.18 montre l'aspect visuel des échantillons avant et après frittage. Ils ont noté une diminution de la décoloration, en revanche, une diminution de la transmission optique a été enregistrée.

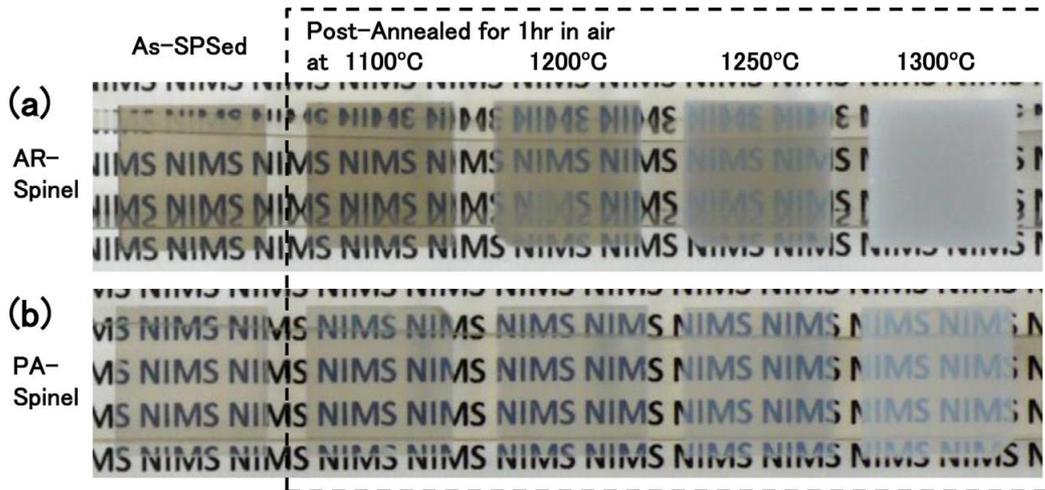


Figure III.18 : Spinelles frittés à $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ et à $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 20 min, (a) poudres telles que reçues et (b) pré-recuites. Les photos entourées par la ligne intermittente sont le spinelle post-recuit à différentes températures de 1100 à 1300 °C pendant 1 h à l'air libre [Mori 16].

Certaines pièces frittées SPS présentent une autre coloration jaune qui s'accompagne parfois d'une teinte grise telle évoquée ci-dessus. De telles teintes n'apparaissent que lorsque des poudres synthétisées à partir de sulfates sont utilisées. Les anions sulfates résiduels peuvent pénétrer dans le réseau en se substituant aux anions O^{2-} [Gold 12].

IV Procédure expérimentale

IV.1 Synthèse de la poudre de spinelle $MgAl_2O_4$

IV.1.1 Objectif du travail

L'objectif de ce travail est la fabrication de céramique transparente par frittage flash ou SPS d'une poudre de spinelle. Dans ce qui suit, nous présenterons les protocoles expérimentaux suivis pour la synthèse chimique de la poudre spinelle et pour le frittage. Nous présenterons, également, les diverses techniques ayant servi à la caractérisation des poudres et des pastilles frittées : fluorescence des rayons X (FRX), granulométrie laser, analyses thermiques (ATD-DSC/ATG), diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF ou FTIR), observation microscopique par microscope optique, microscope confocal et microscope électronique à balayage, mesures des grandeurs optiques par sphère intégrante ...

IV.1.2 Matériaux utilisés

Comme nous venons de rappeler dans la partie bibliographique, la synthèse du spinelle peut être réalisée selon plusieurs techniques. La technique qui a été choisie dans le cadre de ce travail est la technique sol/gel auto-combustion. Plusieurs précurseurs ont été utilisés y compris :

- 1- Nitrate d'Aluminium Nonahydraté ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) \longrightarrow source d'alumine.
- 2- Nitrate de Magnésium Hexahydraté ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) \longrightarrow source de magnésie.

En plus de ces deux précurseurs essentiels nous avons utilisé l'acide oxalique ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$) comme carburant pour la réaction. Toutes ces matières de départ sont sous forme de poudres ultra pures livrées dans des flacons en plastique (**figure IV.1**). Elles sont synthétisées par la firme Sigma-Aldrich, leader mondial dans la production et la commercialisation des produits chimiques de laboratoire.

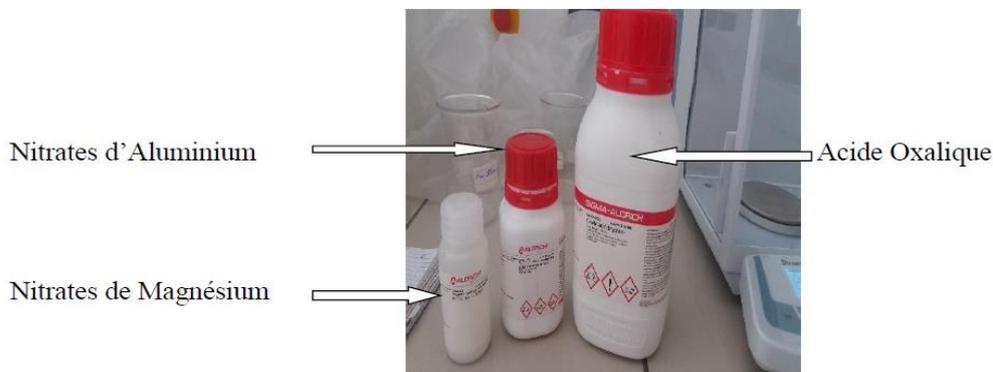


Figure IV.1 : Précurseurs utilisés pour la synthèse du spinelle par voie chimique.

Le **tableau IV.1** présente quelques caractéristiques physico-chimiques fournies par le fabricant et qui montrent la pureté relativement élevée des précurseurs utilisés.

<i>Matière</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Pureté</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>	<i>Point de fusion (°C)</i>
<i>Nitrates d'Aluminium</i>	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,997 %	375.13	73
<i>Nitrates de Magnésium</i>	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,999%	256.41	89
<i>Acide Oxalique</i>	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99\%$	126,07	104-106

Tableau IV.1 : Caractéristiques des poudres utilisées.

IV.1.3 Matériels utilisés

La synthèse du spinelle a été réalisée dans deux laboratoires, le laboratoire MATEIS à l'INSA de Lyon et l'Unité de Recherche Matériaux Emergents (URME, Sétif). Nous avons utilisé un certain nombre de petits matériels et équipements disponibles au niveau de ces deux laboratoires. Nous citons à titre indicatif : la verrerie ordinaire (bêchers, cristallisoirs...), la petite instrumentation (spatules, barreaux magnétiques, sonde de température...) et certains petits équipements (plaque chauffante avec agitation magnétique, balances, hotte...) ; voir l'exemple de **la figure IV.2** montrant le montage utilisé dans nos expériences.

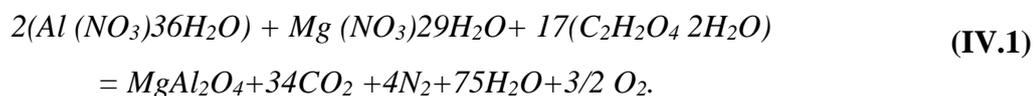


Figure IV.2 : Plaque chauffante à agitation magnétique munie d'une sonde de température.

IV.1.4 Préparation du spinelle $MgAl_2O_4$

La méthode chimique utilisée dans notre travail, permet la synthèse de la poudre de spinelle $MgAl_2O_4$ sans avoir besoin de très hautes températures et de longues durées que peuvent exiger certaines autres méthodes de synthèse. La synthèse est basée sur le mélange de trois poudres de très haute pureté ($\geq 99\%$) dissoutes chacune dans l'eau distillée, au préalable. L'organigramme de **la figure IV.3** schématise les étapes suivies durant nos essais d'élaboration.

La réaction chimique mise en jeu entre les trois matières de départ peut être présentée comme suit :



Deux moles de Nitrates d'Aluminium nécessitent 01 mole de Nitrate de Magnésium et 17 mol d'Acide Oxalique. Cette réaction mène à la formation du composé désiré $MgAl_2O_4$ et au dégagement des gaz CO_2 , N_2 et O_2 . D'après le travail de M. Nassar et al. [Nass 14] et d'après certains essais préliminaires qui ont été effectués par nous même, l'expérience doit se dérouler dans des conditions précises et stables de température et d'agitation magnétique.

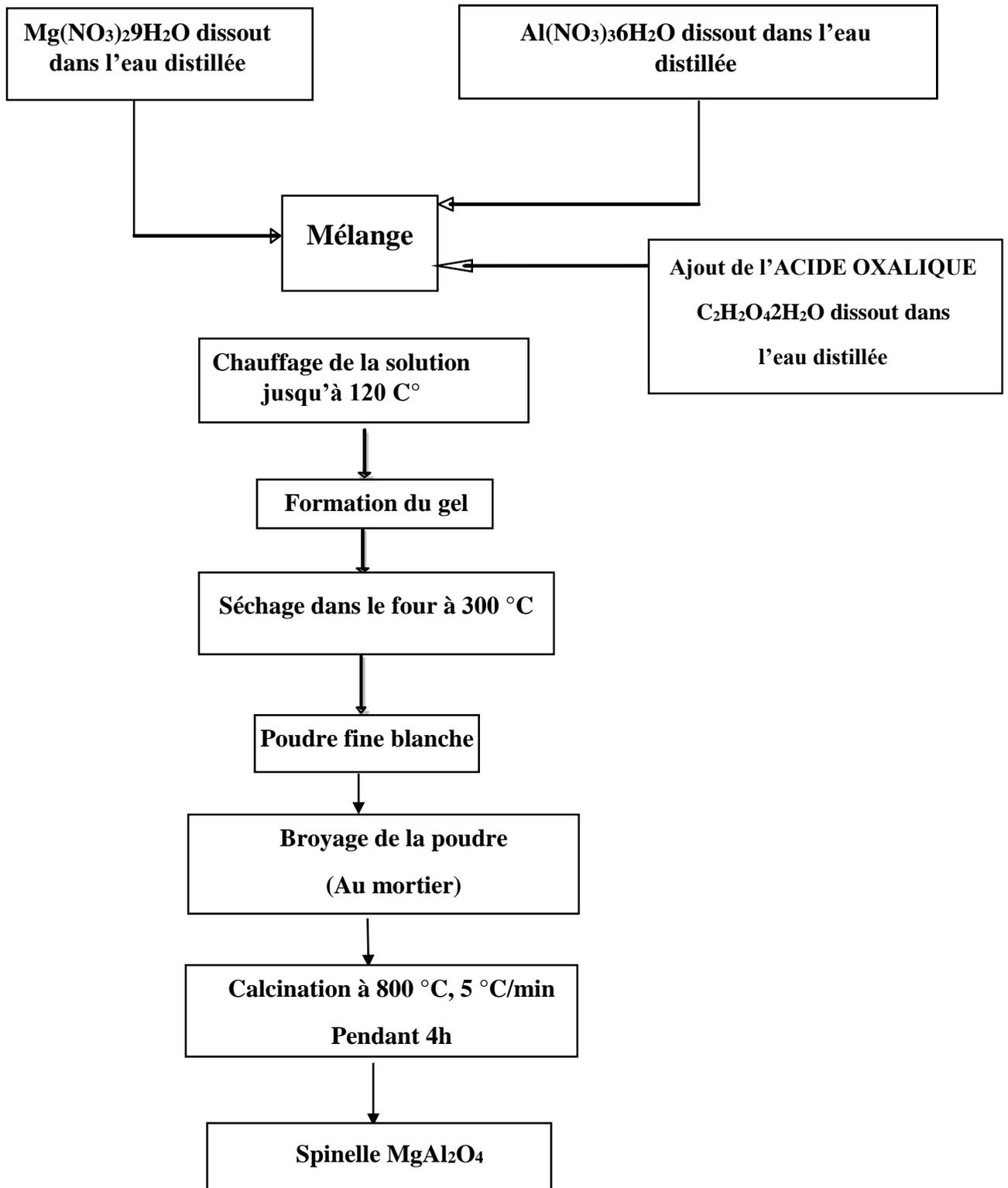


Figure IV.3 : Différentes étapes suivies durant la synthèse du spinelle.

Avant de réaliser les mélanges, les trois composants utilisés ont été dissouts dans de l'eau distillée. Une quantité de 11,8g de nitrate d'Aluminium, a été dissoute dans 50ml. Pour le nitrate de magnésium, une quantité de 4g a été dissoute dans 30ml d'eau distillée alors que pour l'acide oxalique, 23.9g a été dissoute dans 50ml d'eau distillée. Ce mélange satisfait la stœchiométrie de la réaction citée ci-dessus.

Dans un premier temps, les deux solutions de nitrates d'aluminium et de nitrates de magnésium sont mélangées sous agitation magnétique. La température augmente continuellement jusqu'à environ 60 °C. Après un maintien d'environ 10 minutes à cette même température, on ajoute la solution de l'acide oxalique préalablement préparée. Ce dernier est le responsable de l'intégration des liaisons chimiques des réactifs.

Dans un deuxième temps, la température du mélange est augmentée de façon continue jusqu'à 80 °C, sous forte agitation magnétique. On maintient le mélange à cette température environ 1h, puis on l'augmente à nouveau jusqu'à 120 °C. Au cours de cette montée en température et à partir d'environ 115 °C, la solution devient de couleur jaune ou orange et se transforme, après cela, en un gel ou liquide visqueux de couleur blanche (après qu'il soit retiré de la plaque chauffante à 120 °C).

Par la suite, le gel est séché selon le cycle thermique suivant :

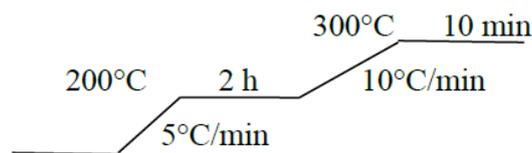


Figure IV.4 : Cycle thermique suivi pour le séchage du gel.

A la fin du séchage, une poudre blanche plus ou moins agglomérée est obtenue. Après cela, une désagglomération de cette poudre a été effectuée moyennant un mortier en agate et une fine poudre blanche a été obtenue. Cette poudre a été calcinée à 800 °C pendant 4 heures avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min. **La Figure IV.5** montre la poudre de spinelle obtenue à la fin de l'opération de synthèse.



Figure IV.5 : Poudre du spinelle obtenue

Il est à noter qu'une prudence particulière a été accordée aux différentes étapes d'élaboration (mélange, traitement thermique, broyage) pour empêcher la contamination des mélanges réalisées et obtenir une poudre de spinelle absolument pure.

IV.1.5 Caractérisation de la poudre du spinelle

IV.1.5.1 Analyses thermiques (ATD/ATG/DSC)

L'analyse thermique (ou calorimétrique) différentielle et thermogravimétrique permettent l'étude du comportement thermodynamique des matériaux, par la mesure de la température (ou le flux de chaleur) et de la masse d'un échantillon lorsque sa température croît linéairement. L'ATD (ou DSC) représente la variation de la température (Flux de chaleur) entre l'échantillon et une référence. Elle permet d'identifier les réactions (exothermiques ou endothermiques) se produisant lors de la montée en température : évaporation, fusion, cristallisation, oxydation.

L'ATG est utilisée pour étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent par une variation de masse. Elle permet de mesurer la stabilité thermique de l'échantillon et de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction.

Nos essais ont été effectués sur un appareil ATD (DSC)-ATG couplés de type SDT Q600, marque TA instrument (**figure IV.6**) qui peut atteindre une température d'essai de 1500°C. Les essais ont été conduits jusqu'à 1300 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min et dans une atmosphère ambiante. Le but de cet essai est de déterminer les températures des transformations ayant lieu sur les poudres synthétisées, avant cuisson finale.



Figure IV.6 : Appareil de mesure d'ATD (DSC) et ATG utilisé (SDT Q600, TAinstrument).

IV.1.5.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. Dans le cadre de notre travail, elle a été utilisée pour confirmer la formation du spinelle (MgAl_2O_4) à la fin du processus d'élaboration. Le diffractomètre utilisé (**figure IV.7**) est de type Bruker D8 advance, doté d'une anticathode en cuivre donnant la longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}} (\text{K}\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$. Les essais ont été réalisés au niveau du laboratoire MATEIS INSA de Lyon. Les spectres de diffraction ont été enregistrés dans l'intervalle $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ avec un pas de 0.02° . Le faisceau monochromatique de longueur d'onde (λ) de rayons X est diffracté sur les plans atomiques (hkl) selon la loi de Bragg :

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

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

θ : angle sur une famille de plans cristallins (hkl).

n : nombre entier positif (ordre de diffraction).

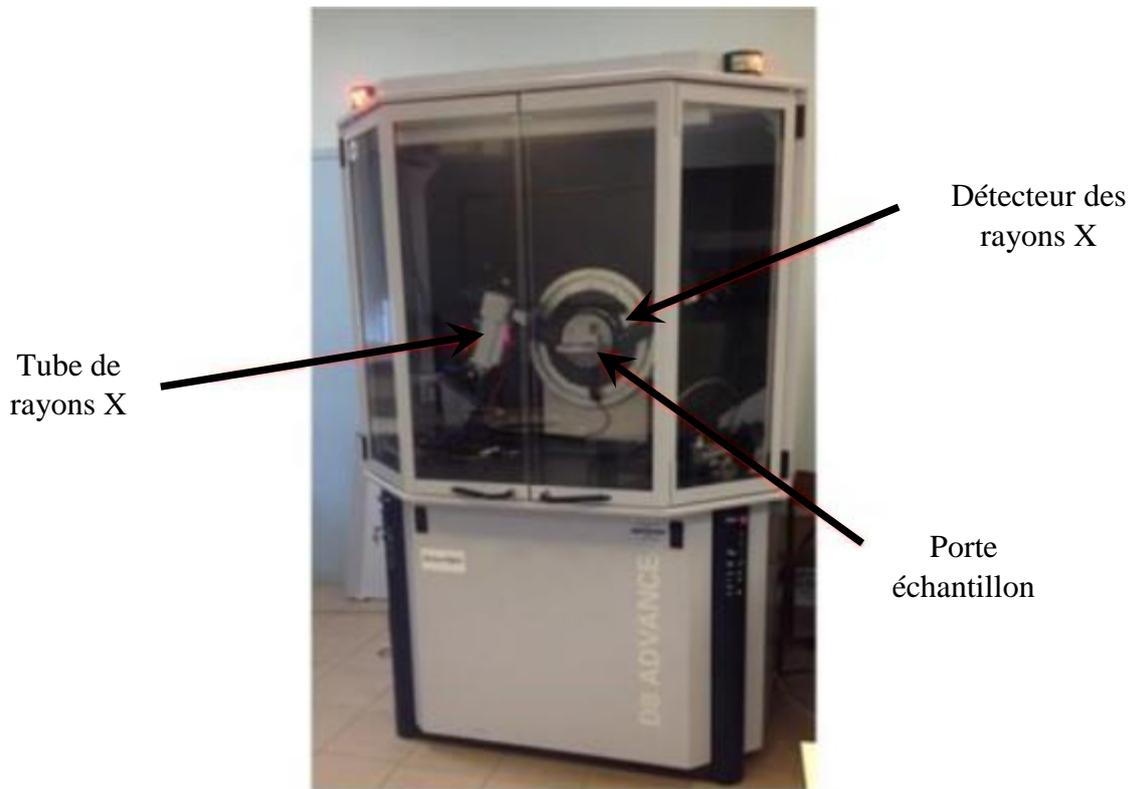


Figure IV.7 : Diffractomètre des rayons X de marque Bruker, utilisé.

Le dépouillement des résultats a été effectué à l'aide du logiciel EVA installé sur le PC de pilotage du même diffractomètre.

Les résultats de la diffraction des RX ont été exploités pour la mesure de la taille des cristallites par simple utilisation de la méthode de Scherrer. Celle-ci permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine des tailles : 2 - 100 nm. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée, simple et rapide à mettre en œuvre, est suffisante pour caractériser les cristallites dans les matériaux cristallins. La formule de Scherrer s'écrit comme suit :

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\left(\beta \cos \frac{2\theta}{2}\right)} \quad \text{(IV.3)}$$

L_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) ; la longueur obtenue est pondérée en volume.

K : constante.

λ : longueur d'onde monochromatique.

β : largeur de la raie en radians. Il est préférable d'utiliser la largeur intégrale de la raie β_i (surface de la raie divisée par l'intensité de la raie au maximum) plutôt que la largeur

à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) $\beta_{1/2}$ pour tenir compte d'un fond continu oblique ou d'une raie de diffraction asymétrique.

2θ : angle de Bragg au sommet de la raie.

On prendra, $K = 1$ avec β_i et $K = 0.9$ avec $\beta_{1/2}$.

IV.1.5.3 Microscopie

a- Microscopie optique :

Pour la réalisation d'observations primaires et à faible grandissement, nous avons utilisé un microscope métallographique fonctionnant en réflexion de type AXIOVERT 40 MAT de marque ZEISS (**Figure IV.8**), disponible au niveau du laboratoire des matériaux métalliques (IOMP). Il a été utilisé essentiellement pour l'observation des grains de la poudre (morphologie grossière) et la détermination de la taille des particules et de leur état (aggloméré ou non).

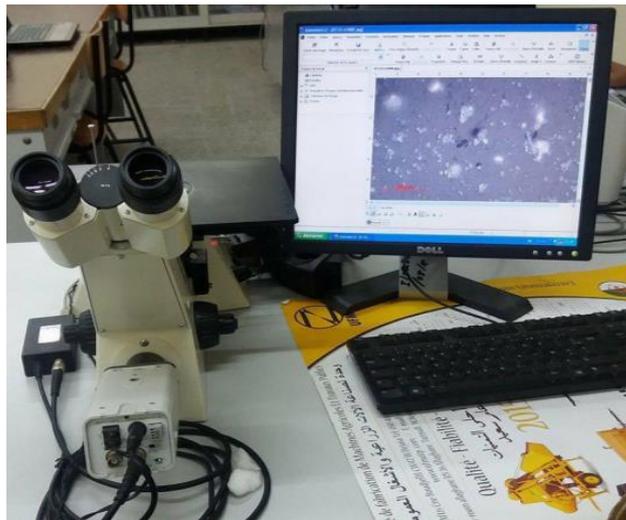


Figure IV.8 : Microscope optique AXIOVERT 40 MAT.

b- Microscopie confocale :

Puisque le microscope optique est limité de point de vue résolution latérale et profondeur de champ, on a eu recours à un autre moyen d'auscultation qui est le microscope confocal. En effet, ce microscope permet d'obtenir des coupes optiques non seulement dans le plan (X, Y) mais, également, suivant un plan (X, Z). Il permet donc d'observer des structures en 2D et en 3D. Le microscope confocal employé pour observer notre poudre est de marque LEICA, type DCM8 3D (**figure IV.9**) disponible au niveau de l'unité de recherche matériaux émergents (URME) de l'université Ferhat Abbas Sétif 1.

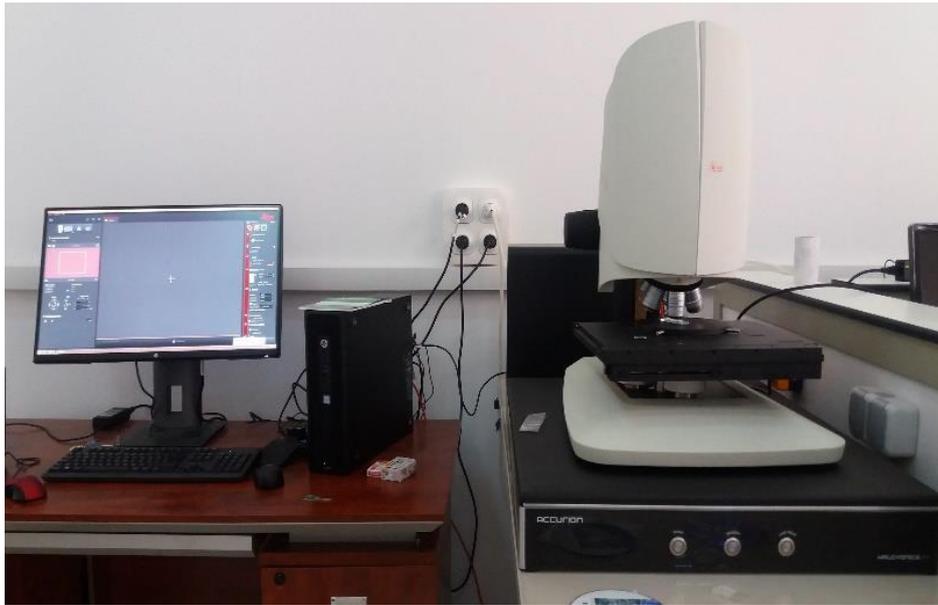


Figure IV.9 : Microscope confocal LEICA, type DCM8 3D.

c- Microscopie électronique à balayage :

L'observation microscopique des grains de la poudre synthétisée et de la structure des massifs frittés a été réalisée sur un microscope électronique à balayage (MEB) de type SUPRA 55 VP (**figure IV.10**), disponible au niveau du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. Ce MEB est muni d'une sonde EDX (analyse dispersive des rayons X) permettant d'effectuer une analyse élémentaire à l'échelle microscopique.



Figure IV.10 : Microscopie électronique à balayage (MEB) de type SUPRA 55 VP.

IV.1.5.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou encore FTIR, de l'anglais Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans les matériaux et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. Elle peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Le spectromètre FT-IR utilisé dans le cadre de notre travail (**figure IV.11**) est de type PerkinElmer, disponible au niveau du laboratoire de physico-chimie des Hauts polymères (LPCHP), Département de Génie des procédés de l'université FAS1. Les poudres à analyser ont été mélangées avec du Kbr (99% Kbr) et comprimées sous forme de pastilles cylindriques.



Figure IV.11 : Spectromètre FT-IR PerkinElmer.

IV.1.5.5 Fluorescence des rayons X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés, sous forme solide ou liquide (minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres...), allant de quelques ppm à 100% avec des résultats précis et surtout reproductibles. L'appareil utilisé dans ce travail (**figure IV.12**) est de type Rigaku ZSX PrimusIV disponible au niveau de l'unité de recherche matériaux émergents (URME, UFAS 1).



Figure IV.12 : Spectromètre à Fluorescence X type Rigaku ZSX PrimusIV.

IV.1.5.6 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique de notre poudre a pour objectif la détermination de la distribution granulométrique de la poudre synthétisée. Elle a été effectuée sur le granulomètre Laser MASTERSIZER 2000 (marque MALVERN instruments), disponible au niveau du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. Cet appareil (**Figure IV.13**) est de la plus haute performance (D=10 nm à 5 mm).



Figure IV.13: Granulomètre laser MALVERN MASTERSIZER 2000.

IV.2 Fabrication des échantillons du spinelle transparent par SPS

IV.2.1 Poudres utilisées

En plus de la poudre synthétisée par nous-même, trois autres lots de poudre de spinelles (S25CRX12, S25CRX14 et S30CR) ont été utilisés pour la fabrication de spinelle fritté. Ces trois lots ont été fournis par la compagnie Baikowski (La Balme de Sillingy, France). Elles ont été synthétisées par réaction thermo-chimique à l'aide de sulfates d'aluminium et de magnésium, puis broyées pour obtenir des grains de petite taille. La composition chimique moyenne (en ppm en poids) fournie par le fabricant (Baikowski) est donnée dans **le tableau IV.2**. On note qu'à l'exception du soufre, la composition chimique est presque identique pour les trois lots. La poudre S30CR se caractérise par la teneur la plus élevée en soufre (600ppm) suivie de la poudre S25CRX14 (300 ppm) alors que la poudre S25CRX12 présente la plus faible teneur (200ppm). Il semble que cette différence provient de l'utilisation de précurseurs sous forme de sulfates dans la synthèse de ces spinelles. L'utilisation de la loi de Scherrer (**équation IV.3**) montre que les poudres utilisées (S25CRX12, S25CRX14 et S30CR) présentent des tailles de cristallites respectivement égales à : 29, 60 et 73nm.

	<i>Poids (ppm)</i>						<i>SSA (m²/g)</i>
	Na	K	Fe	Si	Ca	S	
S25CRX « 12 »	11	14	8,1	13	4,3	200	17,1
S25CRX « 14 »	11	13	6,5	14	6,9	300	27,4
S30CR	13	35	1	36	<1	600	31

Tableau IV.2 : Composition chimique moyenne (en ppm en poids) fournie par la compagnie Baikowski.

IV.2.2 Compressibilité des poudres

L'étude de l'aptitude à la compression uni-axiale des poudres utilisées et l'évaluation de la densification atteinte ont été effectuées. Les poudres ont été soumises à un pressage uniaxial sous une pression $P=72\text{MPa}$ (même pression utilisée dans le processus de frittage SPS). Afin d'évaluer le degré de densification, les pastilles obtenues ont été soumises à des tests de mesure de la porosité moyennant un porosimètre à mercure, disponible au sein du laboratoire MATEIS INSA de Lyon (Autopore III Micrometrics, USA). Les poudres pressées sont placées dans un pénétromètre et le mercure est introduit dans le pénétromètre à basse pression (**figure IV.14**). Par la suite, la pression est augmentée progressivement et le mercure rentre dans des pores de tailles de plus en plus petites. Cela permet de remonter à la distribution de tailles des pores et au volume total de la porosité.

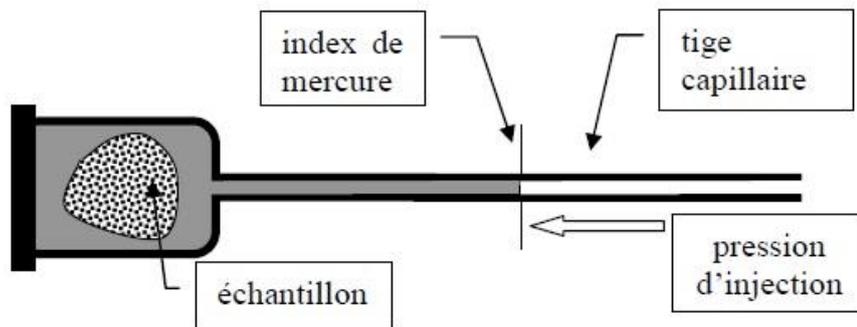


Figure IV.14 : Principe d'injection du mercure dans un pénétromètre.

IV.2.3 Frittage SPS des poudres

Le frittage des poudres a été effectué par la technique de frittage flash ou SPS (Spark Plasma Sintering) sur une machine SPS disponible au niveau du laboratoire MATEIS INSA de Lyon (FCT, Germany), voir **la figure IV.15**. Une quantité de poudre égale à 3.5g a été placée dans le moule en graphite ayant un diamètre intérieur égal à 20mm. Dans le but de faciliter le démoulage des échantillons, des feuilles de Papyex (en graphite) ont été disposées entre la poudre et la matrice. Pour contrôler la température, une visée pyrométrique radiale est placée à une distance de 3mm de l'échantillon.

Avant frittage, une pression de 72 MPa a été appliquée à la température ambiante. Le chauffage a été effectué avec une vitesse de 100 °C/min jusqu'à 800 °C et avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min jusqu'à 1100 °C . L'augmentation du déplacement du poinçon peut être principalement attribuée au retrait de la poudre qui mène à un taux de densification important. Le chauffage à la température de frittage finale est effectué avec une vitesse de chauffage faible

(1 °C/min) et sans temps de maintien. Le frittage est suivi par un maintien à 1000 °C pendant 10min pour éliminer les éventuelles contraintes résiduelles induites durant le frittage. La vitesse de refroidissement après frittage et après recuit est de 100 °C/min. Les différentes étapes suivies durant le cycle de frittage utilisé sont résumées dans la **figure IV.16**.



Figure IV.15: Machine SPS 25/1 (FCT, Germany).

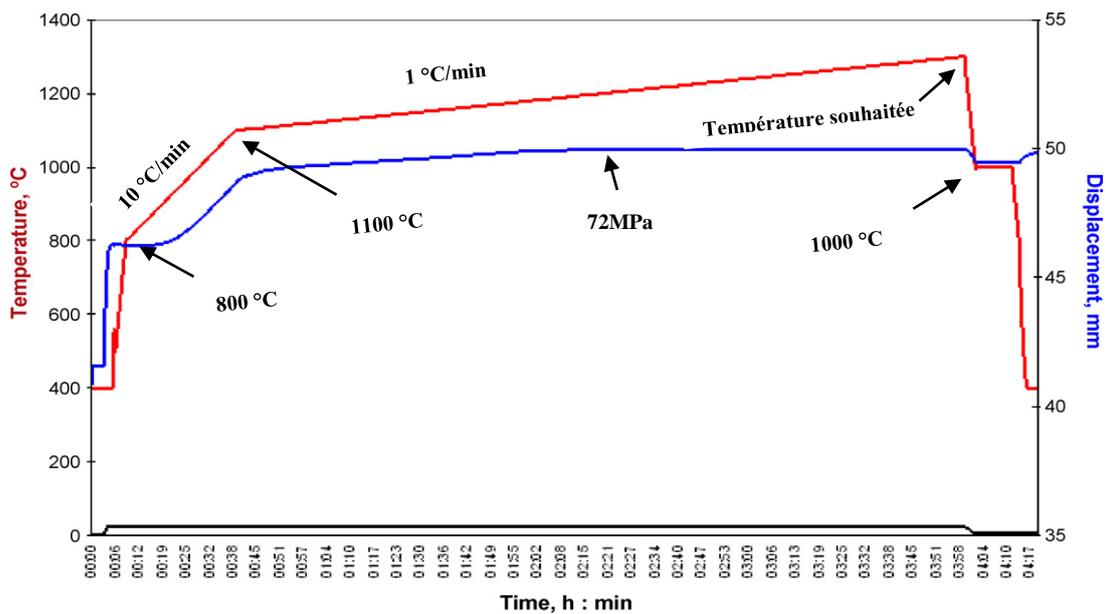


Figure IV.16 : Conditions de frittage SPS suivies.

IV.2.4 Polissage des échantillons frittés

Avant la caractérisation, les deux faces des disques fabriqués ont été polies jusqu'à l'obtention d'une surface parfaitement lisse. Cette opération de polissage a été réalisée sur une polisseuse automatique Mecatech 334 (**figure IV.17**) 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...). Cette machine est dotée d'un plateau de diamètre $\varnothing=300\text{mm}$ et d'une tête de polissage permettant de polir plusieurs échantillons en même temps. Un protocole précis et identique a été suivi [**Bena 17**] pour tous les échantillons et à chaque étape de l'opération de polissage (durée, pression et vitesse). Des disques de SiC (80, 120, 600 et 1200) et des pâtes de finition diamantées (6, 3, 1 et $\frac{1}{4}\mu\text{m}$) ont été utilisés. Après polissage, l'épaisseur des échantillons passe de sa valeur initiale ($\sim 2,5\text{ mm}$) vers environ 2mm.

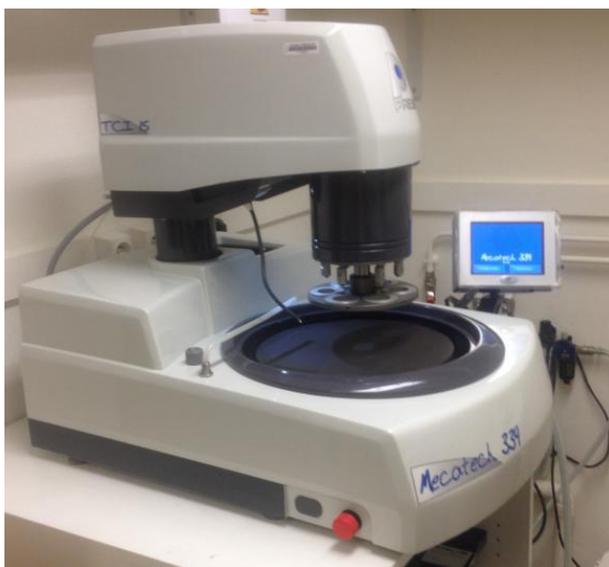


Figure IV.17 : Polisseuse automatique Mecatech 334.

IV.2.5 Caractérisation optique des échantillons frittés

Les échantillons frittés et polis présentent une transparence qui diffère d'un échantillon à un autre selon les conditions d'élaboration ce qui exige la mesure des paramètres optiques qui la caractérisent. Pour cette raison, nous avons utilisé un spectrophotomètre (UV-Vis/NIR V-670, Jasco, voir **figure IV.18**). Le principe de cet appareil est basé sur la spectroscopie enregistrée à doubles faisceaux : le premier est considéré comme référence alors que le

deuxième passe par l'échantillon à caractériser. Dans ce qui suit, nous allons présenter quelques paramètres optiques qui peuvent être mesurés et le principe de mesure de chacun d'entre eux.



Figure IV.18 : Spectrophotomètre (UV-Vis/NIR V-670, Jasco).

IV.2.5.1 Transmission en ligne réelle ou RIT : « Real in line transmission RIT »

Le paramètre RIT est différent de la transmission linéaire que l'on trouve souvent dans la littérature. La transmission en ligne normale est principalement mesurée à l'aide d'un spectromètre standard à grande ouverture (jusqu'à 3° - 5°), de sorte que, outre le paramètre (RIT), une grande partie de la lumière diffusée est, également, mesurée. Par conséquent, une transmission en ligne élevée ne signifie pas nécessairement que l'échantillon est transparent. Le paramètre unique qui quantifie de façon plus précise la transparence est le paramètre RIT. Celui-ci est généralement mesuré à l'aide d'un laser rouge ($\lambda=645$ nm) et d'un détecteur (figure IV.19) [Apte 03]. En raison de la grande distance entre le détecteur et l'échantillon, seule la lumière non dispersée est mesurée. Toute la lumière dispersée à un angle de $0,5^{\circ}$ ou plus n'est pas détectée.

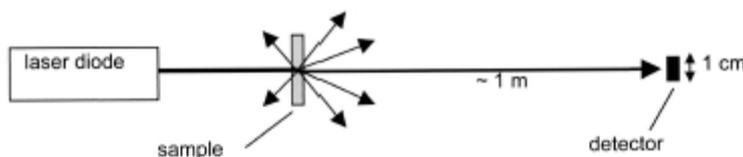


Figure IV.19 : Schéma de mesure de la transmission en ligne réelle.

Les disques sur lesquels la transmission optique a été mesurée sont d'épaisseurs proches mais inégales. Pour que la comparaison soit valide, les transmissions mesurées ont été recalculées pour une épaisseur constante et équivalente à 0,88mm, en utilisant la relation suivante :

$$RIT(d_2) = (1 - R_S) \left(\frac{RIT(d_1)}{1 - R_S} \right)^{\frac{d_2}{d_1}} \quad (\text{IV.4})$$

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 et $RIT(d_2)$ la transmission en ligne calculée pour une épaisseur donnée (0.88 mm dans notre cas).

IV.2.5.2 Transmission totale (Total forward transmission TFT) et transmission diffuse (TD)

La transmission totale est la somme des rayons lumineux qui ont traversé l'échantillon. Afin de mesurer cette grandeur, le spectrophotomètre doit être équipé d'une sphère intégrante (**figure IV.20**). Le principe de mesure de la TFT est schématisé sur **la figure IV.21**.



Figure IV.20 : Sphère intégrante associée au spectrophotomètre Jasco 600.

A partir de la transmission totale mesurée, on peut déduire la transmission diffuse par la relation suivante :

$$I_{td} = I_{TFT} - RIT \quad (\text{IV.5})$$

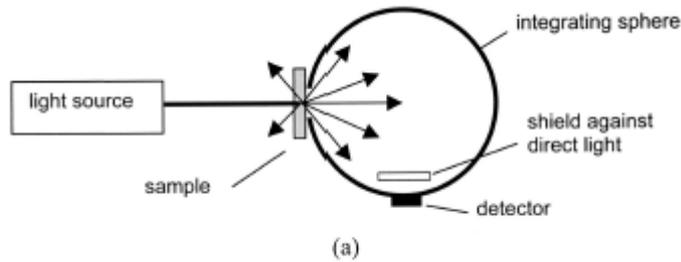


Figure IV.21 : Schéma de mesure de la transmission totale.

IV.2.5.3 Réflexion totale (RT)

La réflexion totale (RT) se définit comme étant la somme de la réflexion spéculaire (RS) des deux surfaces de l'échantillon et de la réflexion diffuse (RD) issue de la surface du plan d'incidence. Une partie de la diffusion venant des porosités du matériau revient vers le plan d'incidence et sera prise en compte dans le paramètre RD.

$$R_T = R_S + R_D \quad (\text{IV.6})$$

Pour qu'il y ait réflexion totale, les conditions suivantes doivent être réunies [Bena 17] :

- 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).

Dans nos essais, nous avons utilisé la sphère d'intégration pour mesurer la réflexion totale (**figure IV.22**).

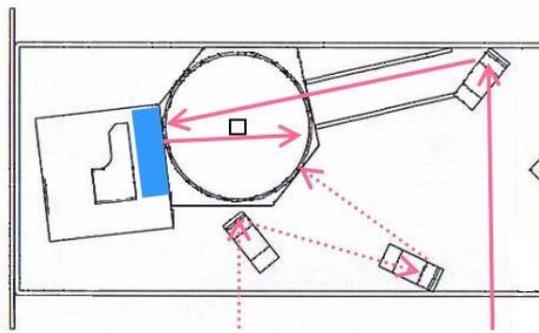


Figure IV.22 : Schéma optique de mesure de la réflexion totale à l'intérieur de la sphère d'intégration.

Nous remarquons 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 la 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 IV.23**), afin de rendre le faisceau incident normal avec la surface de l'échantillon. Par conséquent, la réflexion a été éliminée des deux surfaces c'est-à-dire la réflexion spéculaire est égale à 0.

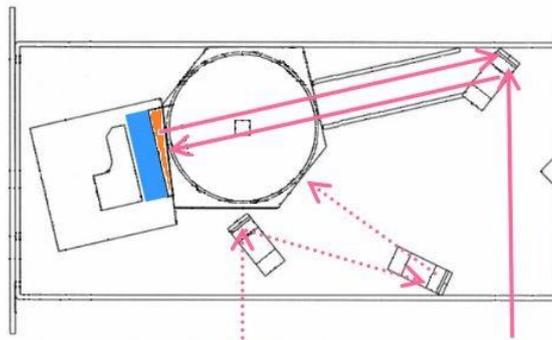


Figure IV.23 : Schéma optique de mesure de la réflexion diffuse à l'intérieur de la sphère d'intégration.

Le schéma de **la figure IV.24** montre les grandeurs optiques mesurées sur nos échantillons et qui ont été décrites ci-dessus et les mécanismes majeurs de diffusion.

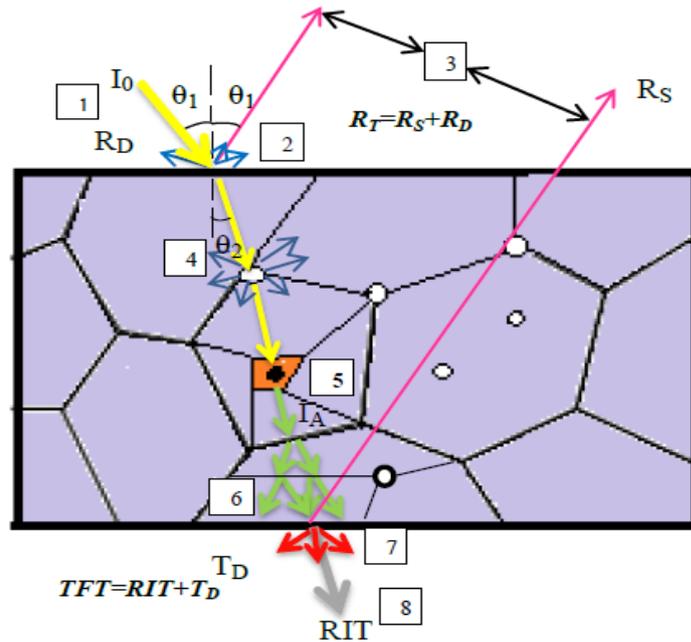


Figure IV.24 : Illustration des plus importants mécanismes de diffusion de la lumière d'un matériau bi réfringent [Bena 17].

Les chiffres mentionnés sur la figure désignent :

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

IV.2.6 Mesure de la densité apparente

La densité des échantillons frittés est un paramètre très important dans l'étude du frittage en général et du frittage SPS en particulier. Pour arriver à une estimation plus ou moins proche de la réalité, nous avons utilisé la méthode d'Archimède. Les essais de mesure ont été conduits de façon rigoureuse (mêmes conditions, même protocole, même appareil) pour minimiser les erreurs sur les valeurs mesurées qui sont très proches. A l'aide d'une balance (Mettler AE100) ayant une précision de 10^{-4} g (MATEIS INSA de Lyon), on mesure le poids de l'échantillon à l'air libre (ma), puis dans l'eau (mie). Enfin, l'échantillon est extrait et séché afin d'éliminer l'eau

en surface et on mesure sa masse (m_{ia}). Le montage de mesure utilisé est présenté dans la figure IV.25.



Figure IV.25 : Montage de mesure de densité apparente utilisé.

La masse volumique de l'échantillon a été calculée selon la relation suivante :

$$\rho_{\text{échan}} = \frac{m_a \rho_{\text{eau}}}{m_{ia} - m_{ie}} \quad (\text{IV.7})$$

IV.2.7 Microdureté Vickers

L'essai d'indentation Vickers a été mené sur la machine d'indentation Zwick/Roell disponible au niveau du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. L'indentation a été réalisée sur la surface polie des échantillons par un pénétrateur en diamant pyramidal à base carré et d'angle au sommet égal à 136° (Pénétrateur Vickers). Nous avons appliqué les charges ($P=3\text{N}$ et $P=5\text{N}$) pendant une durée de maintien de 15 secondes de façon presque statique (vitesses de chargement et de déchargement faibles et égales à 0.5mm/min). L'empreinte créée est visualisée et la dureté est directement affichée.

V Synthèse du spinelle



V.1 Introduction

Les méthodes chimiques de synthèse du spinelle $MgAl_2O_4$ sont les plus utilisées et les plus rassurantes en matière de contrôle de la stœchiométrie, la morphologie de la poudre et notamment la pureté des poudres synthétisées. La méthode sol/gel auto-combustion, présentée dans le chapitre précédent, a été utilisée dans notre travail pour la synthèse du spinelle $MgAl_2O_4$. Les précurseurs utilisés (nitrates d'aluminium et de magnésium) sont dissous dans l'eau distillée puis mélangées à l'acide oxalique ce qui donne après chauffage un gel qui se transforme, après séchage, en une poudre blanche friable. La poudre synthétisée se présente sous forme d'agglomérats de nitrates d'aluminium et de magnésium hydraté de structure amorphe. Un traitement thermique de calcination transformera cette poudre en spinelle cristallin. Plusieurs recherches ont été menées par différents auteurs pour déterminer la température optimale de calcination ainsi que le temps de maintien [Kuma 97, Parm 98, Nass 14]. V. Kumar et al. [Kuma 97] ont effectué la calcination d'une poudre, préparée à partir de sulfates, entre 320 et 1200 °C pendant une durée de 1h. La cristallisation du spinelle commence aux environs de $T=375$ °C mais beaucoup d'impuretés sous forme de sulfates persistent dans la composition. La calcination à 600 °C augmente le taux de cristallisation qui atteint ses limites aux environ de 900 °C. J. Parmentier et al. [Parm 98], ont étudié l'optimisation de la température de calcination des poudres synthétisées à partir de nitrates. Ils ont fait varier la température de calcination entre 800 et 1400 °C et le temps de maintien entre 3min et 15 min. Ils ont constaté que la calcination à 800 °C pendant 15min suffit pour avoir une poudre cristallisée presque pure. P.V Marakar et al. [Mara 13], ont calciné leur poudre de spinelle synthétisée à partir de nitrates entre 600 et 1000 °C pendant 4h. Ils ont montré que la cristallisation commence à partir de la température $T=600$ °C et que l'augmentation de la température de calcination affecte la morphologie des particules et la taille des cristallites. En revanche, les travaux menés par M.Y Nassar et al. [Nass 14], ont montré que la cristallisation de leur poudre, synthétisée à partir de nitrates, ne s'obtient pas à 600 °C mais il faudra la calciner à 800 °C.

D'après les résultats des travaux présentés ci-dessus, il s'avère que les conditions de calcination dépendent sensiblement des précurseurs et des modes d'obtention des poudres ce qui exige une optimisation particulièrement adaptée à notre poudre.

V.2 Caractérisation de la poudre synthétisée

V.2.1 Analyse thermique (ATD-DSC/ ATG)

Les poudres synthétisées ont été soumises à une analyse thermique (ATD-DSC/ ATG) de l'ambiante à $T=1300\text{ °C}$. L'essai a été conduit dans une atmosphère ambiante et le chauffage a été effectué avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min . La figure V.1 présente les courbes ATD-DSC/ATG obtenues.

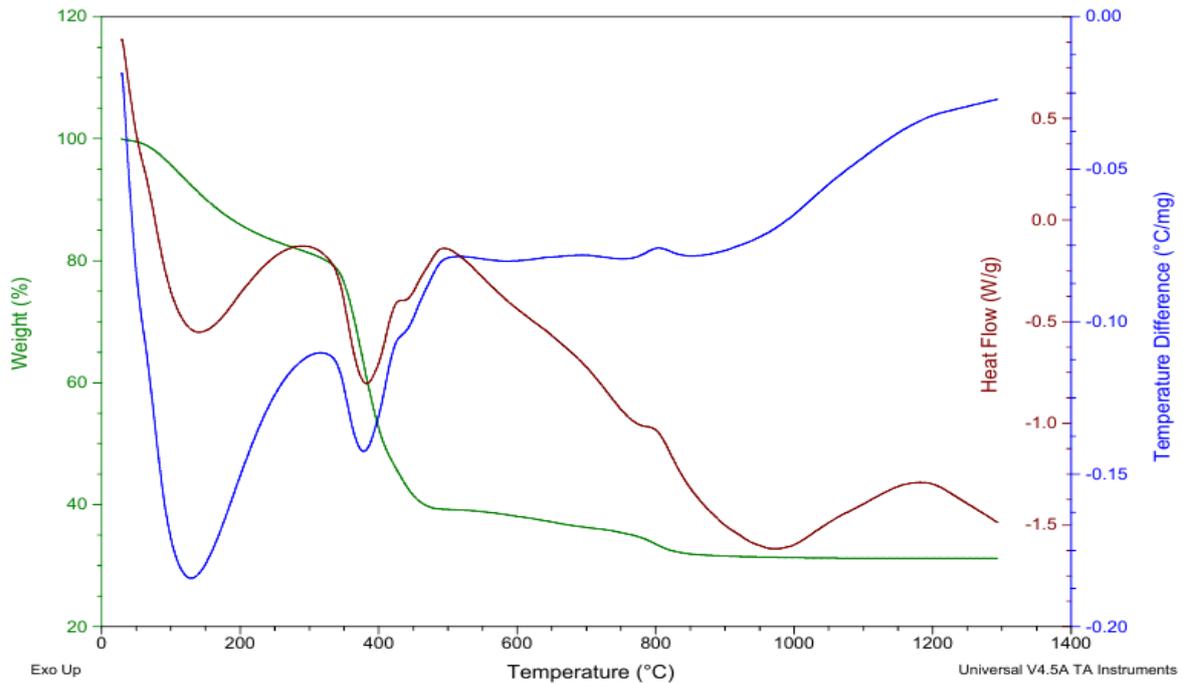


Figure V.1 : Courbes d'ATG /ATD /DSC de la poudre obtenue après synthèse.

D'après les courbes obtenues, on peut noter trois importants évènements thermiques :

- Le premier évènement, très intense, est endothermique. Il débute de la température $T \approx 50\text{ °C}$ et prend son maximum aux environs de 150 °C . Il est associé à une perte de masse de plus de 20%. Cet évènement est attribué au dégagement de l'humidité adsorbée par la poudre provenant du procédé d'élaboration.
- Le deuxième évènement, également endothermique mais d'intensité moins importante, commence juste après le premier ($T \sim 330\text{ °C}$), atteint son maximum à 370 °C et s'accompagne d'une perte de masse de plus de 40%. Cet évènement est probablement dû au dégagement des nitrates et la calcination des composés

carboniques résiduels de l'acide oxalique qui nécessitent des énergies thermiques plus importantes.

- Près de 800 °C, on observe un faible phénomène exothermique attribué, probablement, à la cristallisation avancée du spinelle.

Toutes les réactions qui se manifestent lors du traitement thermique sont compliquées mais suggèrent que la cristallisation du spinelle commence à partir de la température $T=800$ °C. Cette constatation est en bon accord avec certains résultats trouvés dans la bibliographie [Nass 14, Mara 13].

V.2.2 Fluorescence des rayons X

La pureté de la poudre de spinelle synthétisée, à l'état brut et après calcination (700 °C et 1000 °C), a été évaluée par des analyses élémentaires de FRX. Les résultats obtenus sont présentés en termes de pourcentages en masse des éléments constitutifs dans le **tableau V.1**.

<i>Elément chimique</i>	<i>Non calcinée</i>	<i>Calcinée à 700 °C</i>	<i>Calcinée à 1000 °C</i>
<i>Al</i>	17.2	26.6	29.4
<i>Mg</i>	8.37	14.1	15.8
<i>O</i>	64.8	54.3	51.0
<i>C</i>	9.31	4.71	3.45
<i>Na</i>	0.203	0.0846	0
<i>Si</i>	0.0365	0.0302	0.0424
<i>S</i>	0.0392	0.0692	0.0238
<i>K</i>	0.0131	0	0
<i>Ca</i>	0.0101	0.0223	0.0176
<i>Fe</i>	0.031	0.0735	0.104
<i>Zn</i>	0.0429	0	0.0088
<i>Ni</i>	0	0.0107	0.0153
<i>Mo</i>	0	0.0016	0

Tableau V.1 : Composition chimique moyenne de la poudre synthétisée.

Normalement, le spinelle stœchiométrique et pur contient (Al : 37.95%, Mg : 17.08%, O₂ : 44.97%) ce qui correspond à un rapport Al/Mg égal à 2.22. La FRX montre que la poudre non calcinée contient les éléments Al, Mg et O avec un pourcentage en masse respectivement égal à 17.2 %, 8.37% et 64.8 % ce qui donne un rapport Al/Mg égal à 2.05. On note, également, la présence d'une importante quantité de carbone (~ 9.31%) provenant de l'acide oxalique. Une teneur plus ou moins importante en impuretés a été, de même, enregistrée (Na, Si, S K, Ca, Fe,

Zn, Ni et Mo). En ce qui concerne la poudre calcinée à 700 et 1000 °C, on note une déviation plus importante de la stœchiométrie. Le rapport Al/Mg avoisine 1.88 après calcination à 700°C et 1.86 à 1000 °C. En revanche, la teneur en carbone diminue jusqu'à 3.45 % après calcination à 1000 °C. L'autre remarque qui mérite d'être tirée est que le taux d'oxygène diminue, également, avec l'augmentation de la température de calcination. La diminution concomitante des teneurs en carbone et en oxygène avec la température de calcination suggère le dégagement du CO_2 . Cette suggestion est témoinnée par le fait que la perte en oxygène rapportée à la perte en carbone ($64.8\% - 51\% / 9.31\% - 3.45\% = 2.35$) avoisine le rapport stœchiométrique O_2/C du dioxyde de carbone CO_2 ($O_2/C \approx 2.66$).

D'après ces résultats, on peut dire qu'à l'exception du carbone, la poudre synthétisée semble être de bonne qualité de point de vue pureté.

V.2.3 Diffraction des rayons X

La poudre synthétisée a été soumise à des essais de diffraction de R.X, sous différents états (brut et calcinée entre 600 °C et 1000 °C). La figure V.2 présente les spectres de diffraction obtenus.

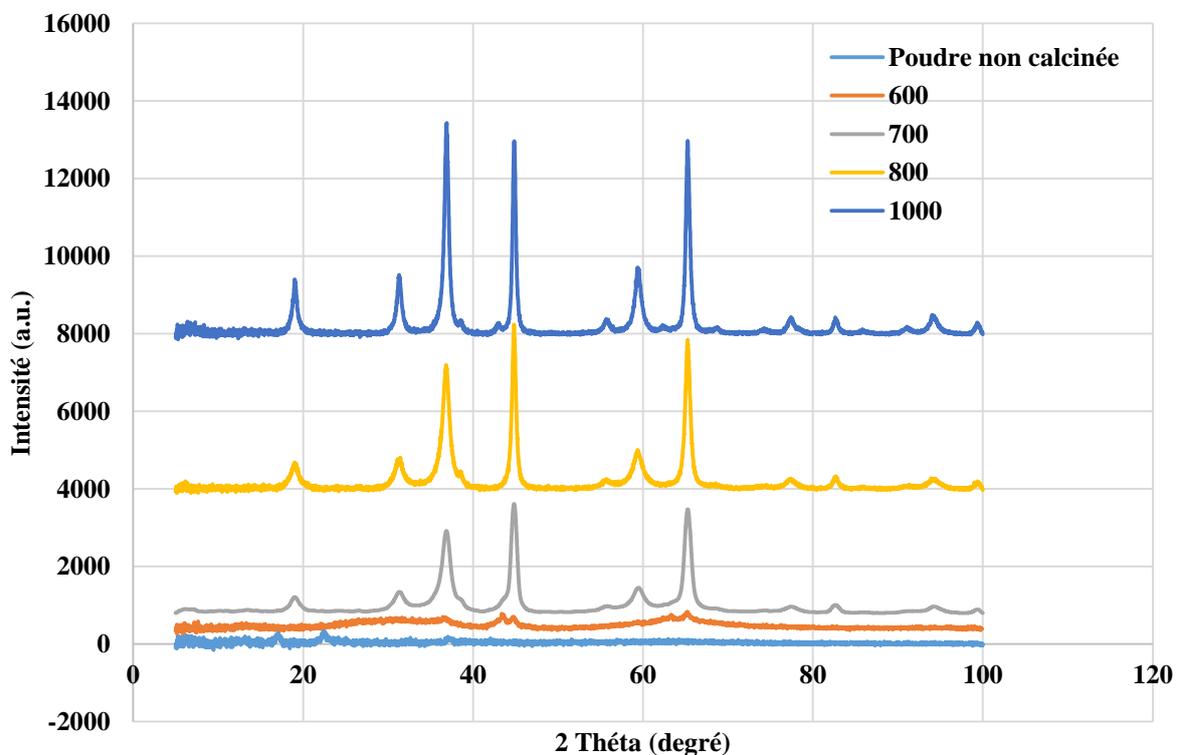


Figure V.2 : Spectres de diffraction des rayons X.

La poudre brute est de nature amorphe, elle ne présente aucun pic de diffraction sur son spectre. Après traitement à 600 °C certains pics à base larges apparaissent mais avec des intensités très faibles ce qui suggère le début de la cristallisation. La poudre est devenue partiellement cristallisée et la phase amorphe demeure toujours majoritaire. En augmentant la température de traitement à 700 °C ou plus, la cristallisation se poursuit et les pics attribués au spinelle $MgAl_2O_4$ (JCPDS Card no.77-1203) deviennent de plus en plus nets et bien établis.

La taille des cristallites a été calculée pour les poudres calcinées à 700, 800 et 1000 °C en utilisant la formule de Scherrer (IV.3) présentée dans le chapitre précédent. **La figure V.3** montre l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température. On remarque que l'augmentation de la température de calcination engendre une augmentation de la taille des cristallites. Après calcination à 700 °C, la poudre développe des cristallites de 12nm de taille et qui augmentent de taille vers environ 17nm, à 800 °C. La calcination à 1000 °C donne des cristallites de taille proche de 22nm. Cette évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination de la poudre brute est identique à celle constatée par Marakar et al. [Mara 13]. Il semble que c'est la température de calcination $T=800$ °C qui favorise à la fois une cristallisation presque complète et des cristallites de petite taille.

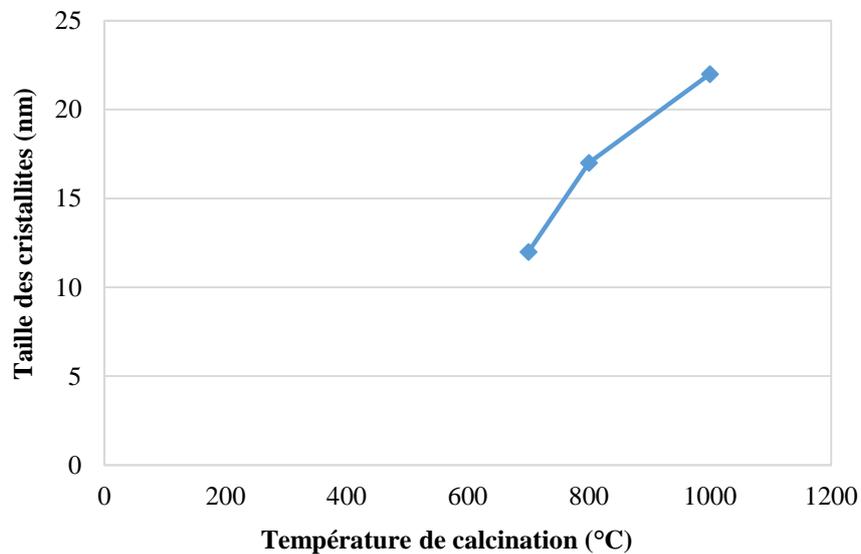


Figure V.3 : Taille des cristallites en fonction de la température de calcination.

V.2.4 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette analyse a été effectuée pour suivre l'évolution chimique de la poudre lors de la calcination, en détectant chaque liaison atomique créée ou disparue. Les spectres FTIR ($400-4000\text{cm}^{-1}$) obtenus pour les poudres de spinelle : brute (non calcinée) et calcinées aux différentes températures en plus d'une poudre de spinelle commercialisée par Sigma-Aldrich, sont tous rassemblés dans **la figure V.4**. Le spectre du spinelle ($MgAl_2O_4$) commercial a été utilisé comme référence. Sa masse molaire est égale à $142,27\text{g/mol}$ et la taille moyenne des grains est inférieure à 50nm (BET) alors que la température de fusion est de $2130\text{ }^\circ\text{C}$ (Fiche technique du produit).

Le spectre de la poudre synthétisée à l'état brut (non calcinée) montre une large bande autour de 3414 cm^{-1} due aux liaisons (O-H) de la molécule d'eau. Une large bande observée autour de 1690 cm^{-1} correspond aux liaisons (C=O) provenant de l'acide oxalique. Les bandes dans la zone de $1320-1420\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux liaisons (C=O) de l'oxalate coordonné qui se chevauche avec un pic intense du nitrate à 1380 cm^{-1} [**Mara 13**].

Le pic à 2450 cm^{-1} du spectre IR est dû au CO_2 ambiant. La bande à 1630 cm^{-1} est due au mode vibratoire des déformations dans les liaisons H-O-H. Les pics compris entre 575 et 840 cm^{-1} sont difficiles à prévoir [**Naka 97**]. Cependant, de larges bandes autour de 692 et 515 cm^{-1} deviennent plus fortes avec l'augmentation de la température de calcination correspondant au groupe AlO_6 qui donne naissance au spinelle $MgAl_2O_4$. Lorsque la température de calcination augmente, les pics dus aux O-H, C-O, C-H et nitrates disparaissent progressivement, indiquant l'élimination des impuretés et la formation du spinelle stable [**Kutt 11**].

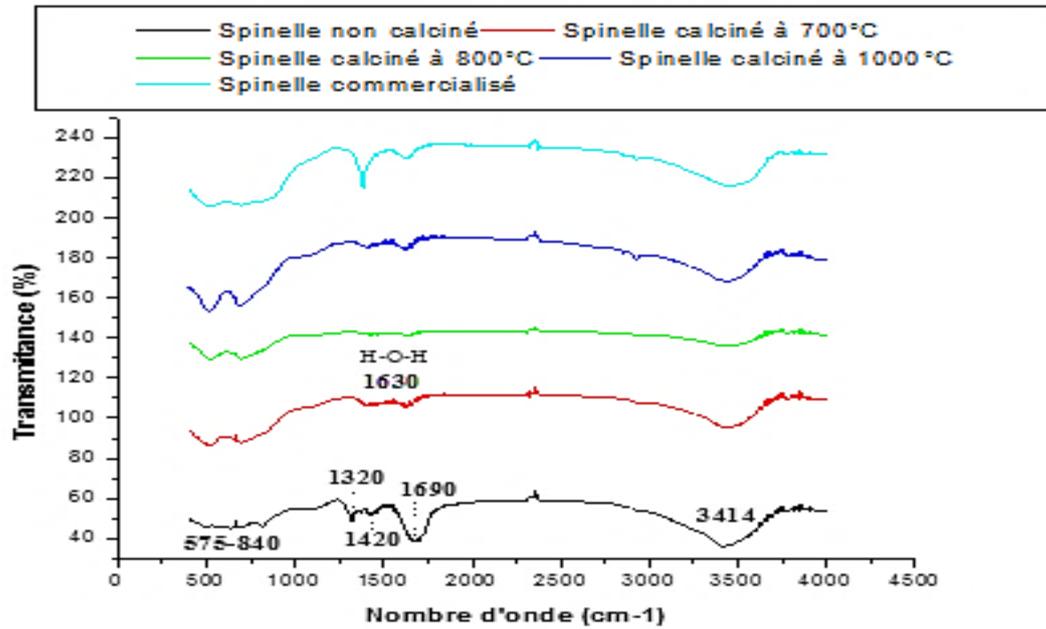


Figure V.4 : Spectre de FTIR de précurseur d'aluminate de magnésium et de ses formes calcinées aux différentes températures.

V.2.5 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique de la poudre de spinelle synthétisée, calcinée à 800°C, a été étudiée par granulométrie laser et la courbe de distribution, représentant le volume en fonction de la taille des particules, a été tracée sur **la figure V.5**. La distribution granulométrique possède la forme d'une cloche renversée plus ou moins symétrique, centrée autour de la taille $D=29,91\mu\text{m}$. On remarque, également, que la distribution de tailles est plus ou moins large. Elle s'étale de quelques centaines de nm à plus de 170 μm (0.67 μm -174.62 μm). Sachant que les grains de spinelle peuvent s'agglomérer, on peut comprendre la raison pour laquelle des grains de taille relativement grande comme 170 μm se trouvent dans notre poudre.

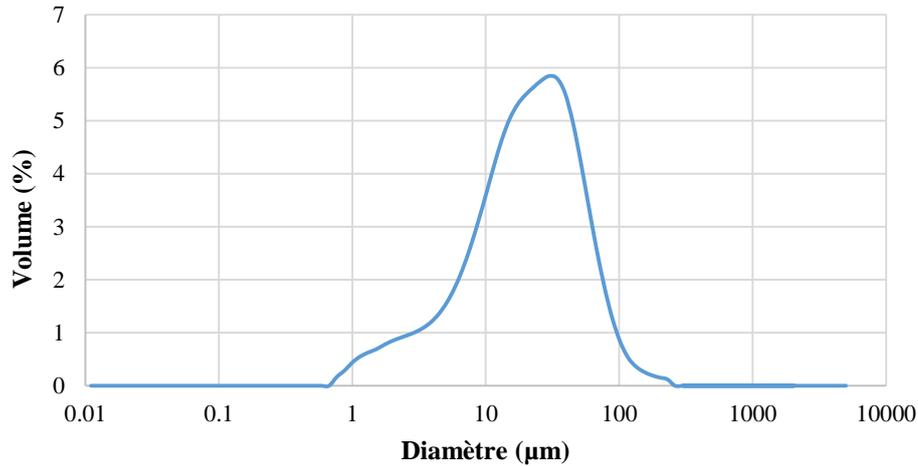


Figure V.5 : Distribution granulométrique de la poudre de spinelle synthétisée.

Pour tirer certains paramètres de la distribution granulométrique de notre poudre, une représentation en volume cumulé (CPFT) a été réalisée et la courbe a été tracée sur **la figure V.6**. Les paramètres normalisés **D(0,1)**, **D(0,5)** et **D(0,9)** ont été tirés de cette courbe et ont été rassemblés dans **le tableau V.2**. On voit que 50% du volume des grains de cette poudre est de taille inférieure à $17.42\mu m$ et que 90% du volume des grains reste inférieure à $47\mu m$ ce qui suggère que la poudre synthétisée est fine. Malgré ça, 10% de la totalité du volume de la poudre possède des particules de taille pouvant atteindre $175\mu m$. Les grandes tailles peuvent être réduites par une simple désagglomération et dispersion adéquates de la poudre.

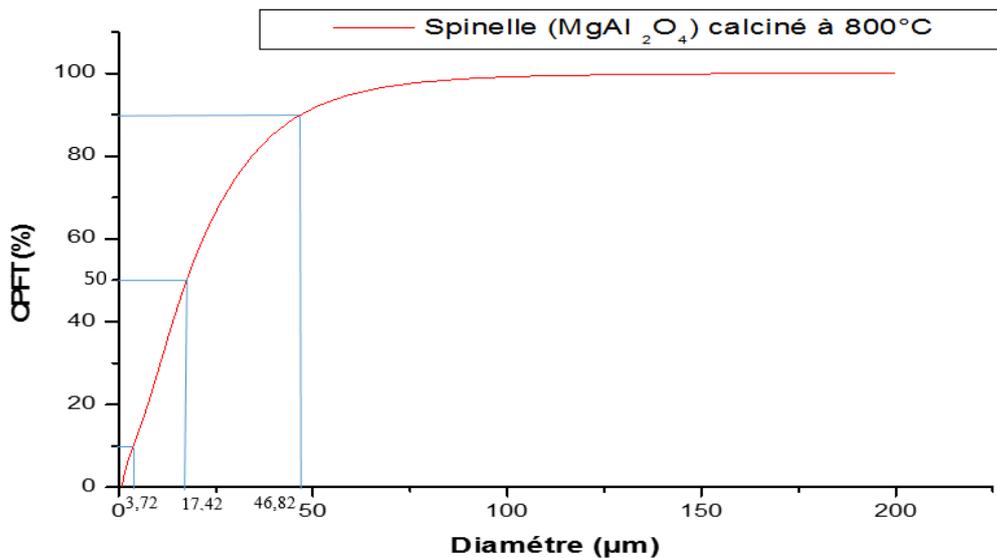


Figure V.6 : Pourcentage cumulé de la taille des particules de la poudre synthétisée.

Diamètre (D)	(μm)
<i>D(0,1) diamètre minimal</i>	3,723
<i>D(0,5) diamètre moyen</i>	17,427
<i>D(0,9) diamètre maximal</i>	46,826

Tableau V.10 : Paramètres de la distribution granulométrique de la poudre synthétisée.

Après avoir présenté la distribution granulométrique de la poudre du spinelle, des observations microscopiques ont été effectuées pour comprendre cette distribution.

V.2.6 Observations microscopiques

La poudre de spinelle synthétisée a été examinée dans un premier temps par microscopie optique. **La figure V.7** montre une micrographie obtenue sur un échantillon de cette poudre. Cette observation a été complétée par des observations réalisées sur un microscope confocal. **Les figures V.8 et V.9** présentent les micrographies obtenues respectivement en 2D et en 3D.

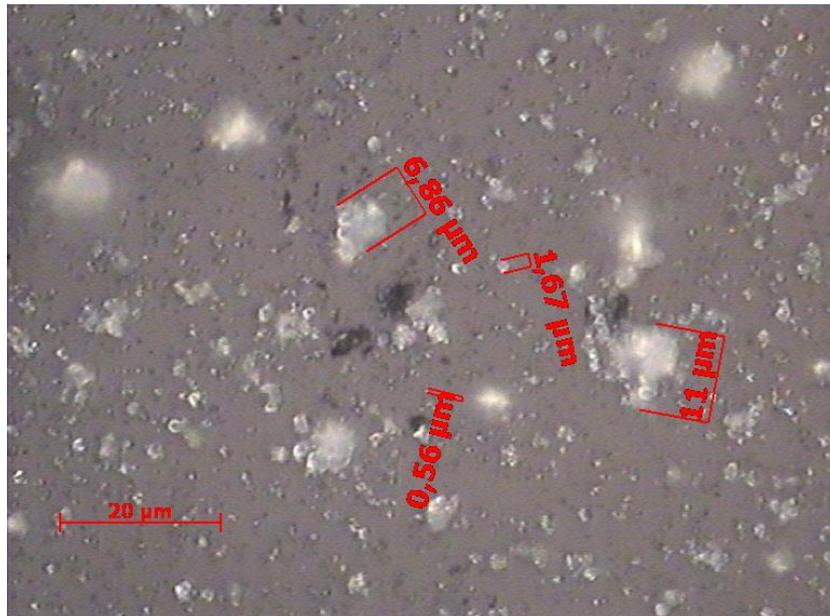


Figure V.7 : Micrographie optique de la poudre de spinelle synthétisée.

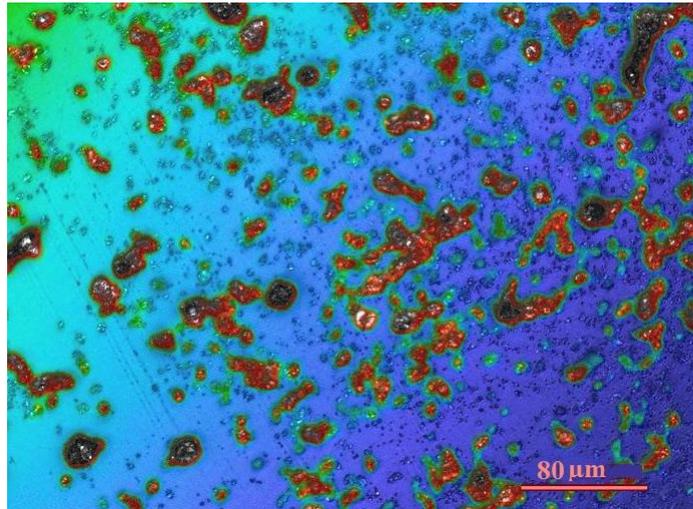


Figure V.8 : Micrographie en 2D obtenue par microscope confocal de la poudre de spinelle synthétisée.

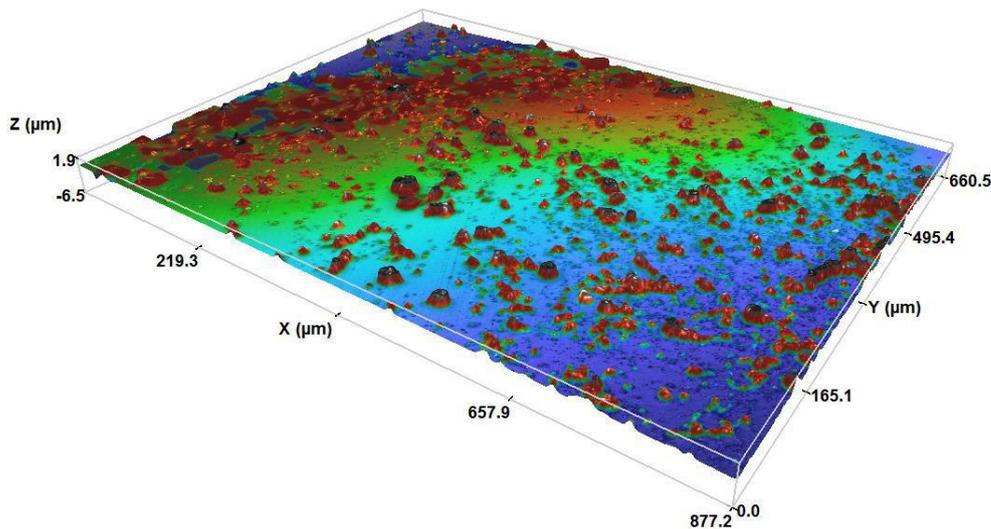


Figure V.9 : Micrographie en 3D obtenue par microscope confocal de la poudre de spinelle synthétisée.

Il est évident que les grains sont de formes plus ou moins arrondies et de tailles très divergentes. Ils se présentent sous forme de particules individuelles et sous forme d'agglomérats ce qui a permis de mesurer des tailles submicroniques, en majorité, accompagnées de tailles relativement plus importantes, de l'ordre de quelques dizaines de micron.

Les observations réalisées par microscopes optique et confocal ont été suivies par des observations MEB. Les micrographies obtenues sont présentées sur **la figure V.10**. D'après ces

observations, il s'avère que les grains de la poudre synthétisée se présentent sous forme d'agglomérats de formes plus ou moins arrondies et de surfaces plus ou moins rugueuses. Une micro-analyse par EDX a été conduite et le résultat a été présenté dans **la figure V.11**. On note la présence de 3 pics attribués à l'oxygène, l'aluminium et le magnésium (constituants majeurs du spinelle) en plus d'un quatrième, très intense, attribué au carbone. Ces résultats concordent avec les résultats de la FRX présentés dans **la section V.2.2** qui suggèrent l'existence des éléments : Al, Mg et O_2 , comme éléments principaux et le carbone comme impureté majeure.

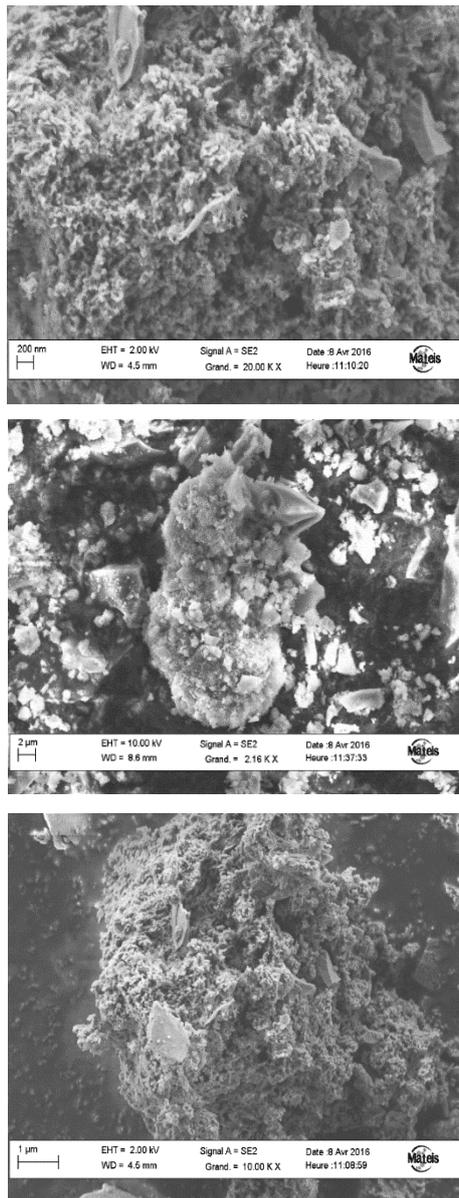


Figure V.10 : Images MEB de la poudre synthétisée.

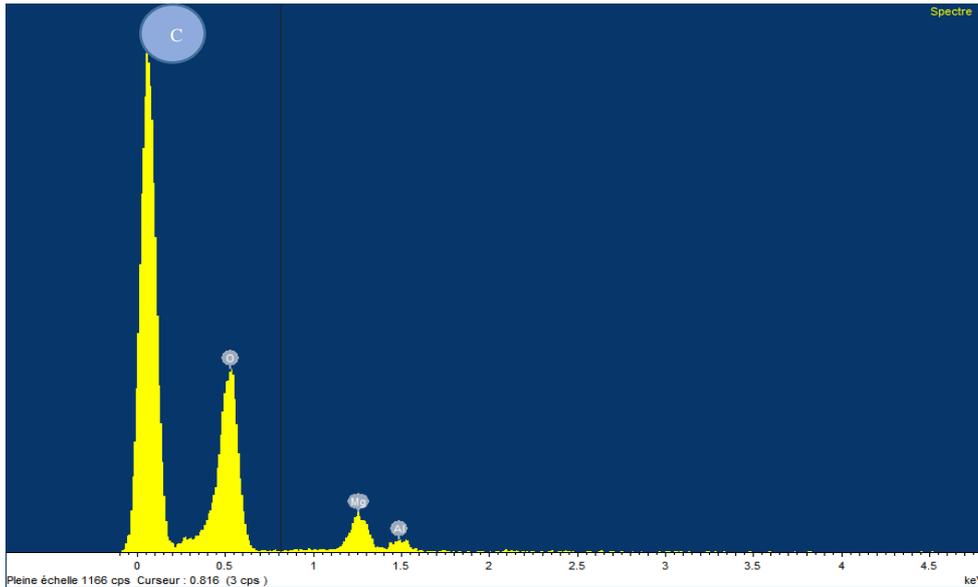


Figure V.11 : Spectre de l'analyse EDX de la poudre du spinelle synthétisée.

V.3 Frittage par SPS de la poudre synthétisée

La poudre de spinelle synthétisée a été frittée par SPS sous différentes conditions de température et de pression et sous deux différents états : état aggloméré (tel reçu) et état désaggloméré. Nous avons suivi le cycle de frittage présenté sur **la figure IV.16** du chapitre précédent. Toutes les pastilles obtenues après frittage et polissage présentent une coloration grise foncée (voir l'exemple de **la figure V.12**).



Figure V.12 : Echantillon spinelle fritté à 1310 °C par SPS.

Les résultats de la FRX et de l'EDX présentés dans ce chapitre et qui montrent la présence évidente du carbone dans la composition chimique suggèrent que l'origine de cette coloration revient à la contamination par celui-ci.

L'opacité des pastilles élaborées ne résulte pas uniquement du carbone, mais également, de la porosité emprisonnée dans celles-ci. Pour mieux cerner cet aspect, des mesures de la densité apparente par la méthode d'Archimède ont été menées. D'après les résultats obtenus,

celle-ci n'excède guère 96.54% ce qui donne une porosité totale relativement importante de l'ordre de 3.46%. Cette porosité représentée par la porosité intraparticulaire (provenant de la poudre elle-même) et interparticulaire (demeurant après l'opération de frittage) empêche d'aboutir à la transparence requise pour les céramiques optiques qui ne doit pas dépasser 0.01%.

D'après les résultats de cette partie, il s'avère que l'utilisation de la poudre synthétisée telle qu'elle ne convient pas pour fabriquer du spinelle transparent. L'optimisation du processus de synthèse de notre poudre pourra améliorer sa pureté, ce qui permettra d'arriver à une certaine transparence, même avec la présence de certaines quantités de carbone dans la composition chimique. L'utilisation du fluorure de lithium (LiF) comme aide au frittage peut promouvoir la densité des pastilles et minimiser, encore plus, la présence du carbone dans les pastilles selon le mécanisme de purification présenté dans les travaux [DuMe 14]. En revanche, notre poudre synthétisée peut être utilisée avec succès dans d'autres domaines de technologies céramiques en tant que céramique structurale, réfractaire, balistique...

Compte tenu des résultats obtenus dans cette partie du travail et pour élaborer des spinelles transparents, nous avons décidé de poursuivre notre travail par l'utilisation de poudres synthétisées par la compagnie Baikowski (La Balme de Sillingy, France) et qui ont témoigné leurs aptitude à fabriquer des spinelles transparents [DuMe 14, Bonn 12]. Les différents résultats de la caractérisation de ces poudres commerciales et de l'élaboration et la caractérisation des échantillons transparents obtenus sont présentés dans le chapitre suivant.

***VI Fabrication de spinelle
transparent***

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude comparative du frittage SPS de trois différentes poudres commerciales. Au début, une caractérisation des poudres a été effectuée en termes d'analyse granulométrique, morphologique et étude de l'aptitude au pressage ou compressibilité. Par la suite, les poudres ont été frittées par SPS et la température finale de frittage a été optimisée vis-à-vis de la transparence.

VI.1 Caractérisation des poudres utilisées

VI.1.1 Analyse granulométrique

La granulométrie des trois lots de spinelle (S30CR, S25CRX12 et S25CRX14) a été déterminée par un granulomètre Laser et les résultats présentant la population en pourcentage de volume en fonction de la taille des particules sont rassemblés dans **la figure VI.1**. Il semble que ces trois poudres ont des distributions presque identiques. Dans chacune d'entre elles, on peut noter la présence de deux populations distinctes. Une population significative centrée autour de la taille 10 μ m, précédée par une autre moins importante centrée autour de 1 μ m.

La figure VI.2 montre la représentation du volume cumulé (CPFT) en fonction de la taille des particules pour ces mêmes trois poudres. Les paramètres de la distribution granulométrique suivant : d (0.1), d (0.5), d (0.9) tirés des courbes CPFT ainsi que la surface spécifique fournie par le fournisseur sont présentés dans **le tableau VI.1**. D'après **la figure VI.2**, on remarque que pour les trois poudres utilisées, 50% du volume total des particules est inférieure à 10 μ m et que 90% du volume demeure inférieure à 20 μ m. Cela permet de dire que les poudres utilisées sont relativement très fines. On note, également, que les deux poudres (S30CR, S25CRX12) ont des distributions granulométriques très proches avec une légère différence notée pour la poudre S25CRX14. Les paramètres granulométriques présentés dans **le tableau VI.1** sont presque identiques pour les trois poudres à l'exception du paramètre d (0,1) de la poudre S30CR, qui est légèrement plus élevé (~ 2,3 μ m) que ceux des deux autres poudres (~0,6 μ m). La poudre S30CR possède la surface spécifique la plus grande 31m²/g suivie de la poudre S25CRX14 ayant une surface spécifique de l'ordre de 27.4m²/g alors que la poudre S25CRX12 présente la plus faible surface spécifique 17.1m²/g.

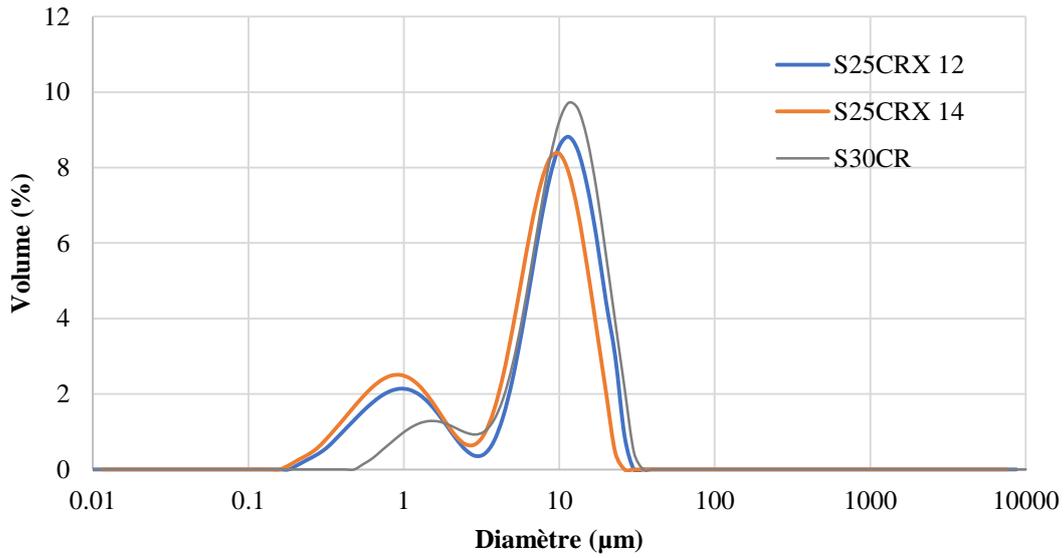


Figure VI.1 : Distribution granulométrique des poudres de spinelle

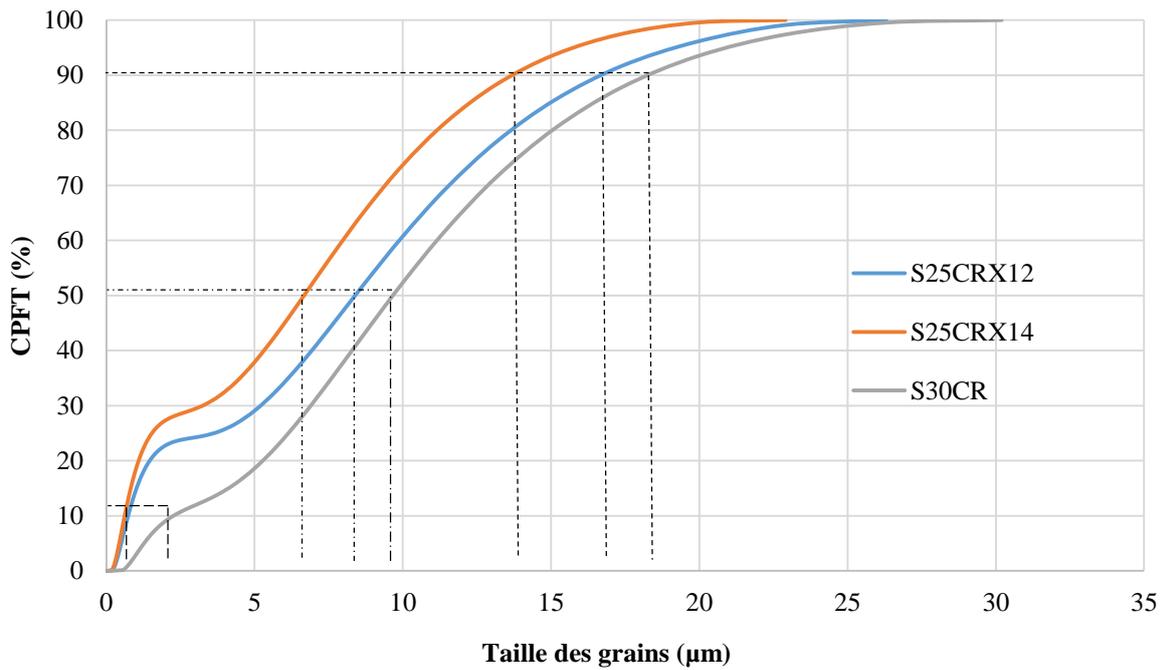


Figure VI.2 : Représentation sous forme de pourcentage cumulé de la distribution granulométrique des poudres utilisées.

<i>Poudre</i>	<i>d (0.1) (μm)</i>	<i>d (0.5) (μm)</i>	<i>d (0.9) (μm)</i>	<i>SSA (m²/g)</i>
<i>S25CRX12</i>	0.6	8.70	17.37	17,1
<i>S25CRX14</i>	0.54	6.60	13.18	27,4
<i>S30CR</i>	2.18	9.66	19.75	31

Tableau VI.1 : Paramètres granulométriques de chaque lot de poudre et sa surface spécifique.

VI.1.2 Observations microscopiques

La figure VI.3 montre les micrographies réalisées par MEB, des poudres utilisées. Dans la majorité des cas, les grains se présentent sous forme d'agglomérats expliquant, ainsi, la présence de la large population dans la distribution granulométrique des poudres utilisées (section V.1.1). Les surfaces de ces agglomérats sont extrêmement rugueuses et diffèrent d'une poudre à une autre ce qui justifie en plus de la taille des particules, la différence dans la surface spécifique mentionnée par le fournisseur.

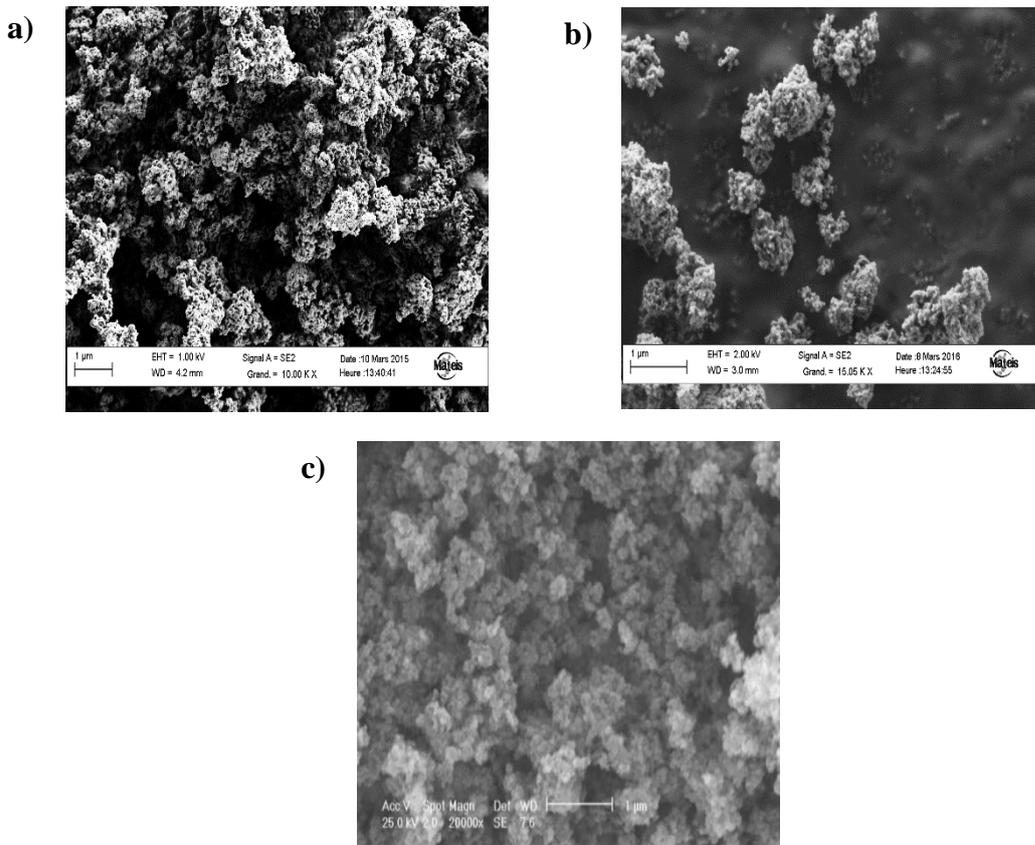
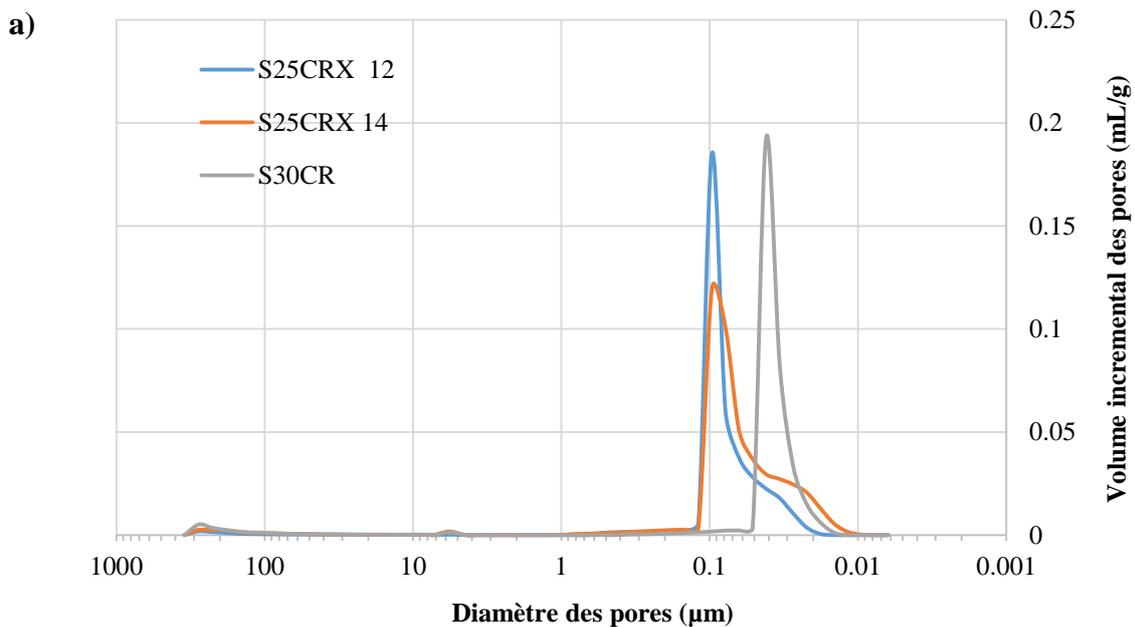


Figure VI.3 : Observations au MEB de poudres du spinelle S25CRX12 (a), S25CRX14 (b), S30CR (c).

VI.1.3 Aptitude au pressage

Durant le cycle de frittage SPS et avant d'être chauffées, les poudres sont pressées à froid avec une pression égale à 72MPa. Pour cette raison, nous avons mené une étude préliminaire de l'aptitude à la compression uniaxiale des poudres utilisées. Celles-ci ont été pressées (72MPa) puis soumises à des essais de mesure de la porosité pour évaluer le degré de densification achevé. Les résultats obtenus sont présentés sous deux formes : distribution de la taille des pores (**Figure VI.4.a**) et volume cumulé de la porosité (**Figure VI.4.b**). Les deux poudres (S25CRX12 et S25CRX14) présentent une distribution de pores relativement large (0,01–0,1 μ m). La troisième poudre (S30CR) présente une distribution plus étroite avec une famille de pores unique répartie sur une plage de pores de faibles tailles (0,05-0,01 μ m). Selon la courbe du volume cumulé des pores, il apparaît que la troisième poudre S30CR contient le volume de porosité le plus faible. L'absence de grandes porosités (> 0.5 de la taille moyenne des particules) [Krel 06] et l'homogénéité de la distribution granulométrique impliquent une bonne compressibilité des trois poudres avec un léger avantage pour la poudre S30CR.



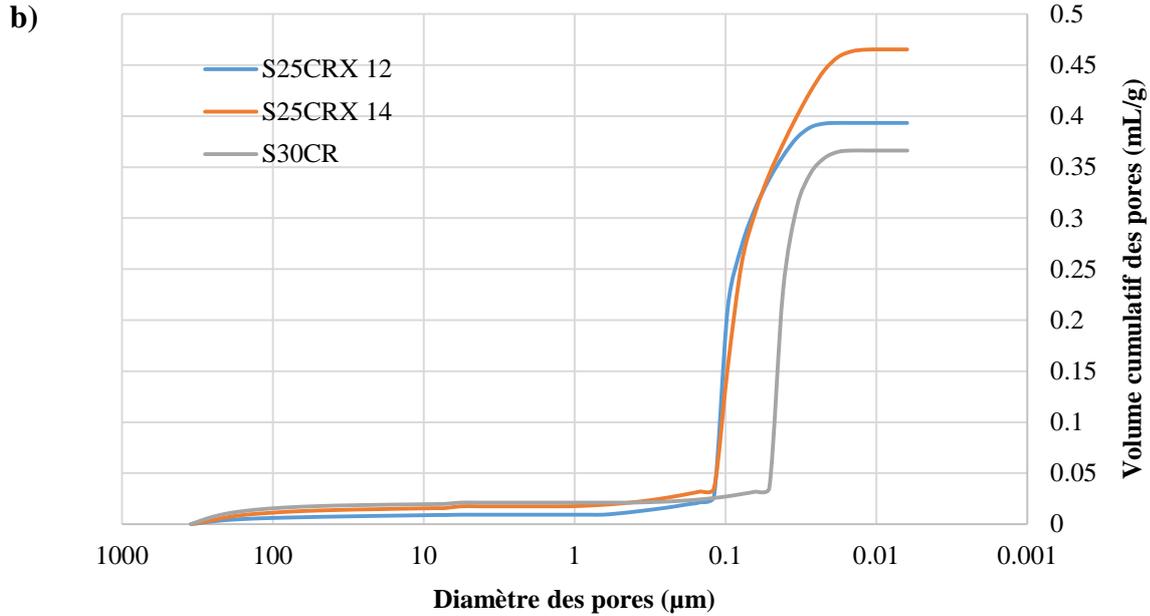


Figure VI.4 : Distribution de la taille des pores après compression uniaxiale à 72MPa des trois poudres : (a) Volume de pore incrémental, (b) Volume de pore cumulatif.

VI.2 Frittage SPS

VI.2.1 Aspect des pastilles fabriquées

Après frittage SPS à différentes températures, les échantillons fabriqués ont présenté une différence significative dans leur aspect optique (**figure VI.5**). La visibilité des lettres (INSA) à travers ces échantillons diffère selon la nature de la poudre et la température de frittage. Les échantillons fabriqués par la poudre S30CR montrent une bonne visibilité pour toutes les températures de frittage utilisées. Les deux autres poudres frittées à 1270 °C sont presque opaques. Les lettres sous les échantillons sont presque invisibles. Avec une température de frittage de 1310 °C, ces lettres deviennent clairement apparentes. Cependant, une couleur jaune ou grise a été observée sur certains échantillons après frittage. La couleur jaune est due à la présence du soufre dans les poudres de départ (**tableau IV.2**). La couleur grise est attribuée au carbone diffusé dans l'échantillon à partir des poinçons, de la matrice ou du papier de graphite lors du frittage. Certains travaux de recherche [**Bena 09, Bern 09, Mori 16**], ont confirmé la possibilité de contamination des échantillons de spinelle par le carbone provenant de l'équipement de frittage (poinçons, matrices...).

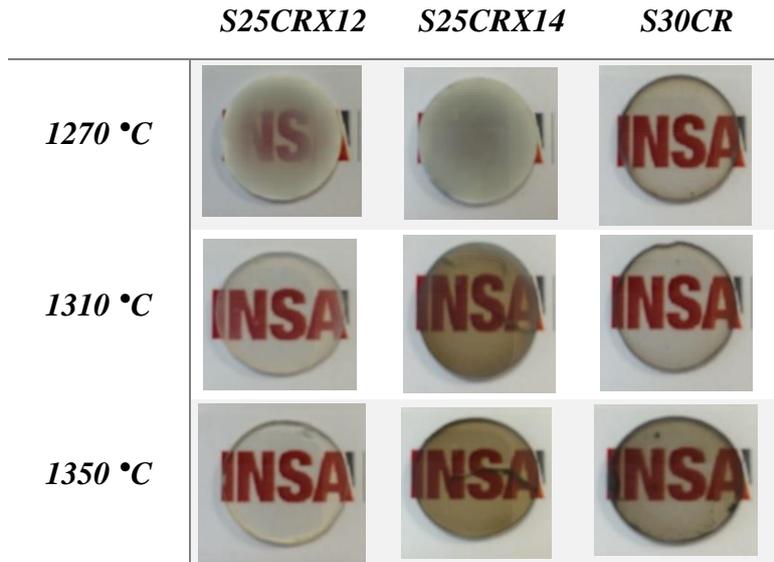


Figure VI.5 : Pastilles frittées par SPS à partir des trois poudres à 1270, 1310 et 1350 °C.

Pour certains échantillons frittés à des températures de frittage basses (par exemple, S25CRX12), la visibilité n'est pas homogène radialement. Elle est meilleure près du centre et mauvaise aux bords. Le même phénomène a été observé sur l'alumine [Kim 09] ou le spinelle [Lall 12] frittés par SPS et plusieurs tentatives ont été menées pour l'expliquer. Certaines hypothèses ont été bien détaillées dans la synthèse bibliographique présentée dans le troisième chapitre.

VI.2.2 Dureté Vickers

La caractérisation mécanique des échantillons frittés à différentes températures a été effectuée par des essais d'indentation Vickers. Les résultats de dureté obtenus pour les trois lots de spinelles sont rassemblés dans le tableau VI.2 et présentés sous forme de courbes dans la figure VI.6.

Température de frittage (°C)	Dureté (GPa)		
	S25CRX12	S25CRX14	S30CR
1250	15.12	15.32	15.55
1270	15.24	13.49	15.60
1290	15.09	14.95	15.6
1310	15.25	14.48	15.72
1330	15.27	15.38	15.4
1350	15.45	13.54	15.05

Tableau VI.2 : Valeurs de dureté pour chaque lot de poudre fritté.

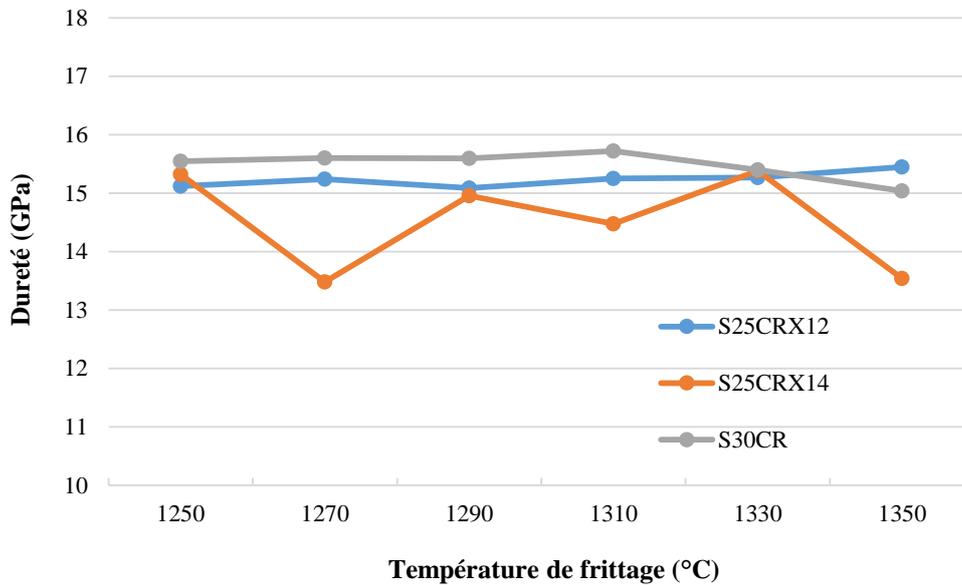


Figure VI.6 : Dureté des échantillons frittés à différentes températures.

On remarque que la dureté varie entre 13.5 et 15.5GPa selon la température finale de frittage, voir le **tableau VI.2**.

Ainsi une stabilité de la valeur de dureté est remarquée pour les deux poudres S25CRX12 et S30CR, par contre, une large variation de 2GPa est notée pour la S25CRX14. Cela est dû à l'homogénéité de la microstructure résultante de meilleures propriétés de la morphologie de la poudre de départ confirmée par la granulométrie et l'essai de la compressibilité montrés avant. On remarque aussi une variation de la valeur de dureté entre les

différentes températures de frittage notamment pour les grandes températures, cela revient au phénomène de grossissement des grains qui affecte les propriétés mécaniques du spinelle fritté [Krel 11]. Afin de confirmer ce phénomène, les échantillons ont été observés par MEB.

VI.2.3 Observation microscopique des échantillons frittés

Pour mettre en évidence la structure, les échantillons frittés ont été attaqués chimiquement avec de l'acide sulfurique en température d'ébullition ($T \approx 300$ °C). Pour pouvoir comparer les structures développées pour les différents lots de poudre frittés, on a considéré la température de frittage $T = 1310$ °C. La figure VI.7 montre les observations microscopiques réalisées.

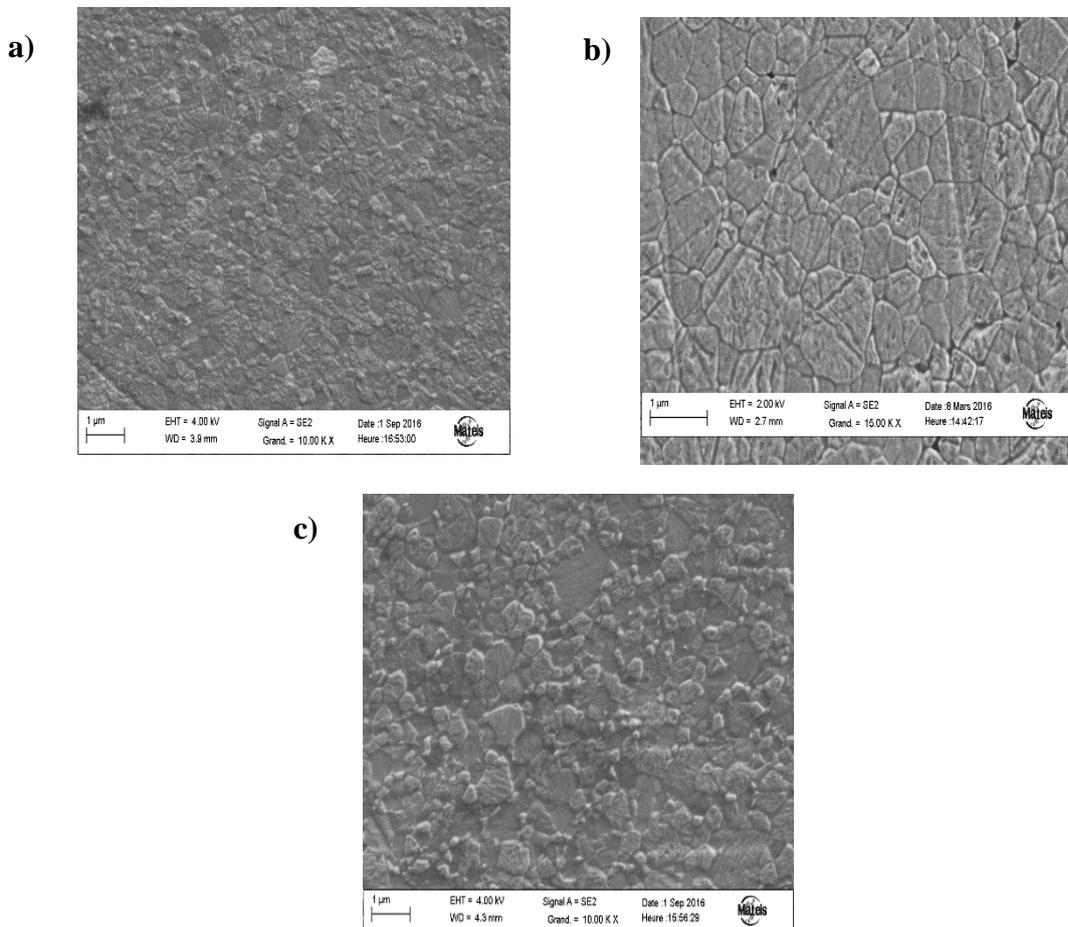


Figure VI.7 : Images au MEB des échantillons S25CRX12 (a), S25CRX14 (b), S30CR (c) frittés à 1310 °C.

D'après ces micrographies, il apparaît que l'échantillon fabriqué à partir de la poudre S25CRX14 présente une porosité plus importante par rapport aux deux autres poudres. Les pores sont essentiellement situés aux jonctions multiples des grains et leur taille moyenne est d'environ 100nm. Cette porosité est justifiée par la faible compressibilité de cette poudre, tel constaté dans la section VI.1.3.

La taille des grains a été calculée à partir des images microscopiques moyennant le logiciel ImageJ avec un facteur correcteur égal à 1.22 [Apte 03]. Le tableau VI.3 résume les résultats concernant la taille des grains (nm) pour les différents lots.

Température de frittage (°C)	1270	1310	1350
S25CRX 12	338	500	835
S25CRX 14	366	628	805
S30CR	408	614	964

Tableau VI.3 : Taille des grains (nm) pour les différents échantillons frittés.

Il est évident que l'augmentation de la température de frittage entraîne une augmentation de la taille des grains pour toutes les poudres frittées. Celle-ci varie entre 338nm et 964nm selon la température et la nature de la poudre.

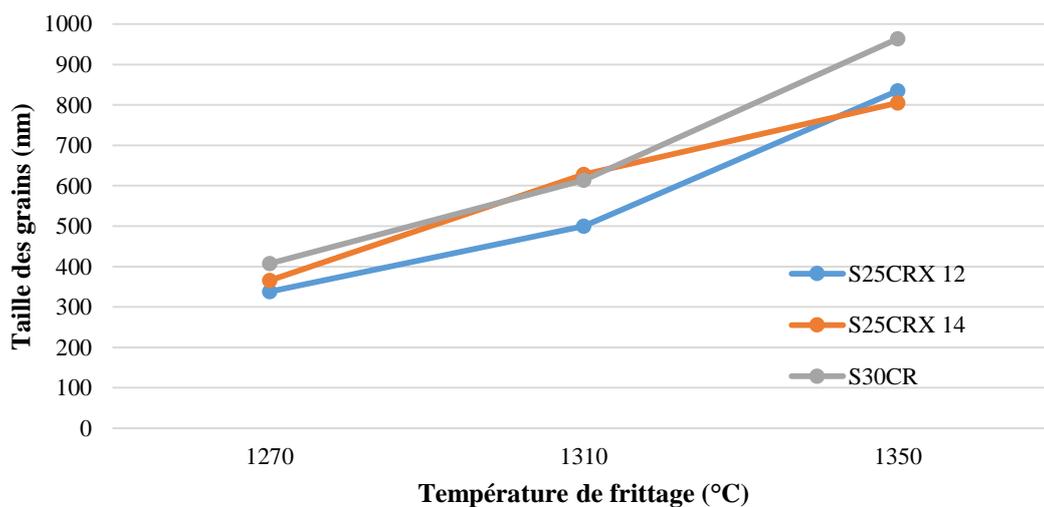


Figure VI.8 : Variation de la taille des grains en fonction de la température finale du frittage.

Pour mieux voir les résultats de la taille des grains, on a tracé sur **la figure VI.8**, les courbes de sa variation en fonction de la température finale de frittage pour les trois lots de poudres utilisés.

Les échantillons fabriqués par les poudres S30CR et S25CRX14 présentent des grains de tailles proches surtout aux basses températures de frittage avec une prépondérance notée pour la poudre S30CR aux hautes températures ($T > 1310$ °C). Les grains développés dans les échantillons de la poudre S25CRX12 sont de tailles plus petites. On pense que la taille des grains est en relation avec l'état de pureté des poudres utilisées. Pour la poudre S25CRX12 qui contient moins d'impuretés (≈ 250 ppm) la taille des grains développés est faible alors que pour la poudre S30CR où le degré de pureté est faible (≈ 686 ppm d'impuretés), la taille des grains est la plus grande.

VI.2.4 Caractérisation optique

VI.2.4.1 Transmission en ligne réelle

Les transmissions en ligne réelles mesurées sur tous les échantillons frittés aux différentes températures ont été ramenées à une épaisseur équivalente à 0.88mm. Les résultats obtenus sont présentés dans **la Figure VI.9**. Il semble que pratiquement pour tous les lots de poudre et dans la gamme de longueurs d'ondes du visible, la transmission en ligne dépend sensiblement de la température de frittage. Pour la poudre S25CRX12, la transmission optique présente une amélioration significative entre 1250 °C et 1310 °C et au-delà, l'effet est moins important. Pour la poudre S25CRX14, l'effet est important entre 1250 °C et 1290 °C et moins remarquable au-delà. Dans le cas de la poudre S30CR, on note une légère variation de la transmission optique lorsqu'on fait augmenter la température de frittage.

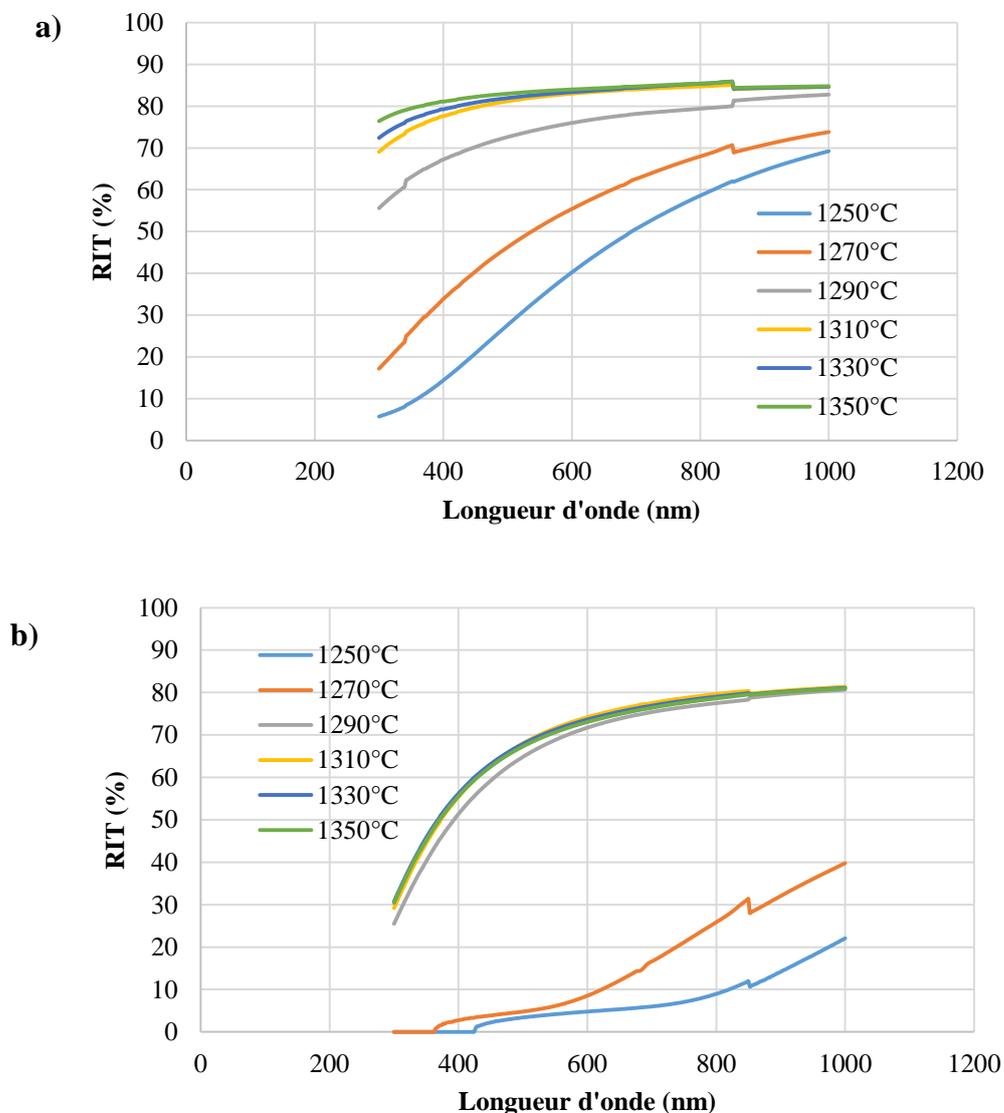
Les meilleures valeurs de RIT enregistrées aux longueurs d'onde de 550 et 1000 nm du spectre des ondes électromagnétiques, sont rassemblées dans le tableau **VI.4**.

<i>Poudre</i>	<i>Température de frittage optimale (°C)</i>	<i>RIT à 550nm (%)</i>	<i>RIT à 1000nm (%)</i>
<i>S25CRX 12</i>	1350	83.4	84.7
<i>S25CRX 14</i>	1310	71.6	81.3
<i>S30CR</i>	1310	81.2	83.1

Tableau VI.4 : meilleures valeurs de RIT aux longueurs d'onde de 550 et 1000nm.

On peut remarquer que les échantillons du lot S25CRX12 frittés à 1350 °C présentent la valeur de transmission la plus élevée (RIT = 83,6% à une longueur d'onde de 550nm), qui est très acceptable par rapport à la valeur de la transmission théorique du spinelle RIT ($\approx 87\%$).

D'après les **Tableaux VI.1 et VI.3**, Il apparait que le bon résultat de transmission optique enregistré ici ne peut être attribué ni à la taille des grains ni à la surface des poudres de départ, car l'échantillon le plus performant S25CRX12 possède la plus faible surface spécifique (17,1 m²/g) et une taille de grain relativement grande (835nm). Ce bon résultat peut être attribué à l'importante différence qui réside dans la grande pureté de cette poudre (c'est à dire S25CRX12) et en particulier à la faible teneur en soufre mentionnée précédemment.



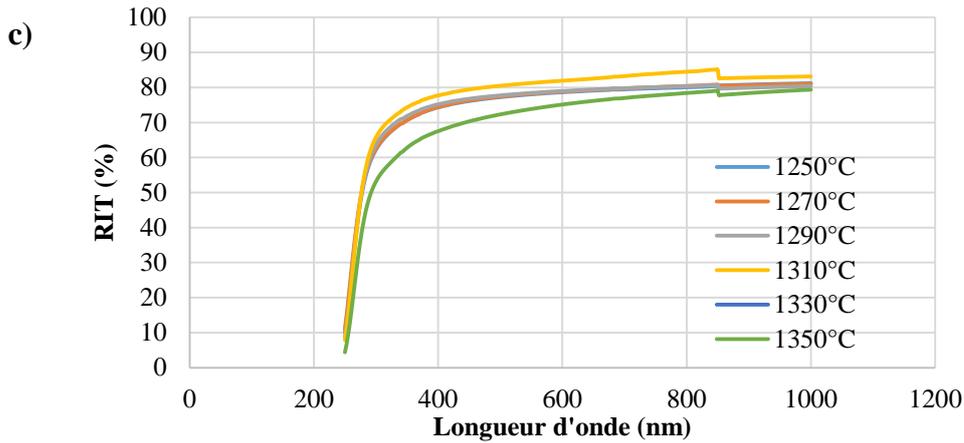


Figure VI.9 : Transmission en ligne réelle évaluée pour une épaisseur de 0,88mm, après frittage à différentes températures des poudres : **a)** S25CRX12, **b)** S25CRX14 et **c)** S30CR.

Les meilleurs spectres de transmission optiques obtenus pour les différents lots de poudres frittés ont été mis ensembles dans la même figure (**Figure VI.10**). Il est évident que les échantillons des poudres : S25CRX12 frittée à 1350 °C et S30CR frittée à 1310 °C présentent les meilleurs résultats avec un petit avantage pour la première. Le résultat de la poudre S25CRX14 frittée à 1310 °C est remarquablement moins inférieur et ce sur tout le domaine des longueurs d’ondes examiné. La différence entre les résultats des trois lots se minimise lorsque la longueur d’onde augmente mais le résultat de la poudre S25CRX12 demeure le meilleur.

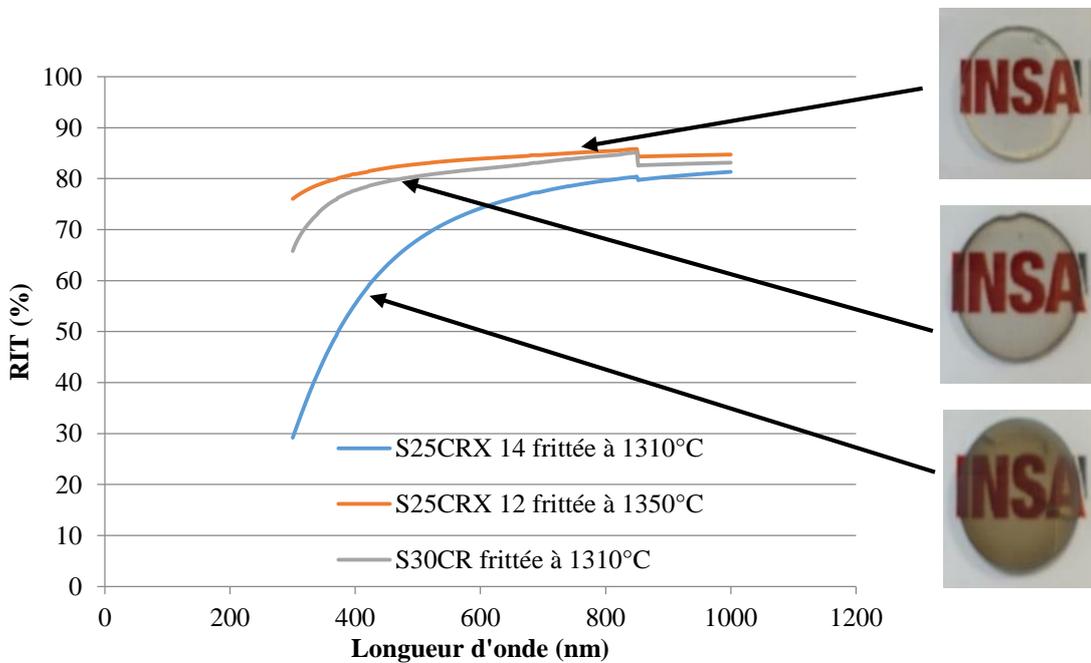
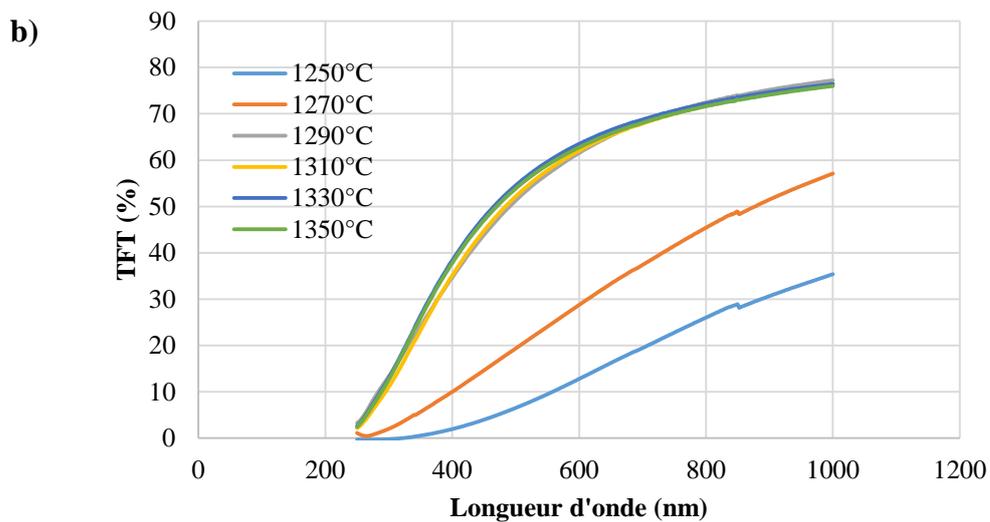
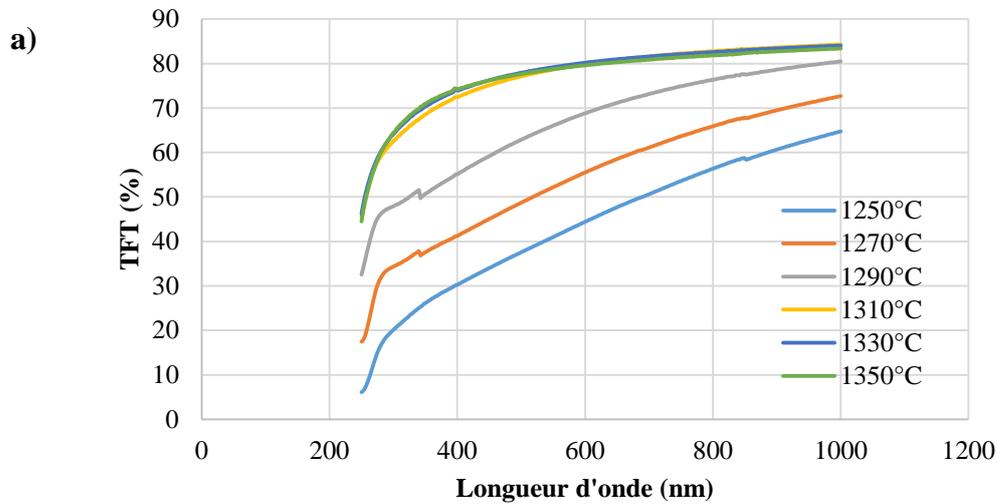


Figure VI.10 : Meilleurs résultats de la transmission en ligne réelle (RIT) pour les trois lots utilisés.

VI.2.4.2 Transmission totale (TFT: total forward transmission)

Les résultats de la mesure de la TFT en fonction de la longueur d'onde pour les différents lots frittés aux différentes températures sont présentés dans la **figure VI.11**. Les résultats de la TFT sont en bon accord avec les résultats de transmission en ligne réelle présentés dans la **Figure VI.9**. L'effet presque similaire des températures de frittage sur la TFT est clairement visible. Cette similitude s'explique par le fait que le TFT n'est que le RIT augmenté de la partie transmise dans les directions autres que la direction principale de propagation et qui est relativement moins significative.



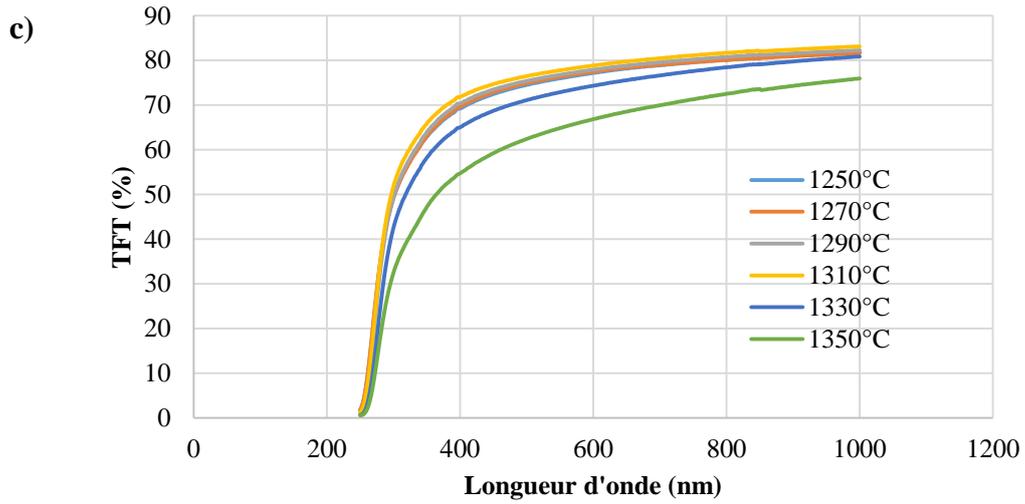
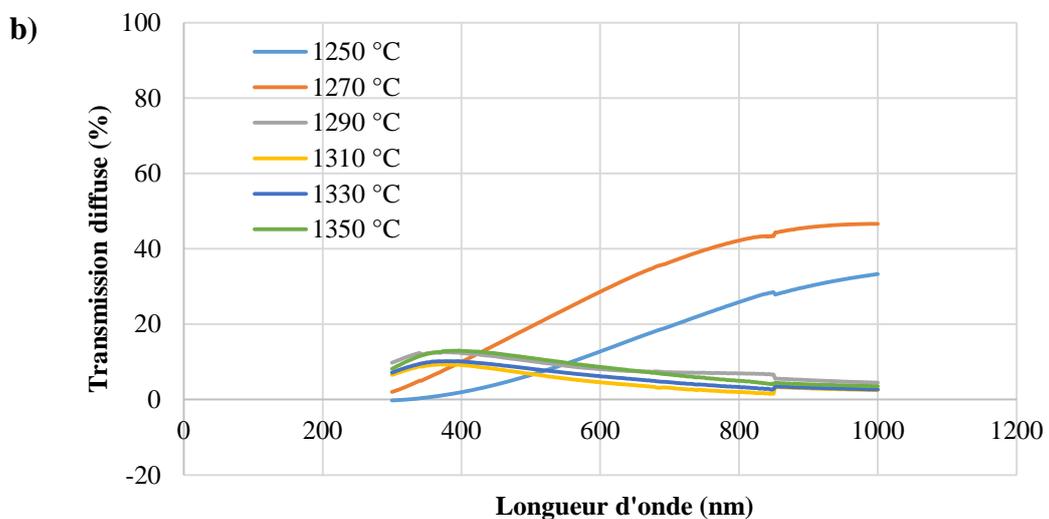
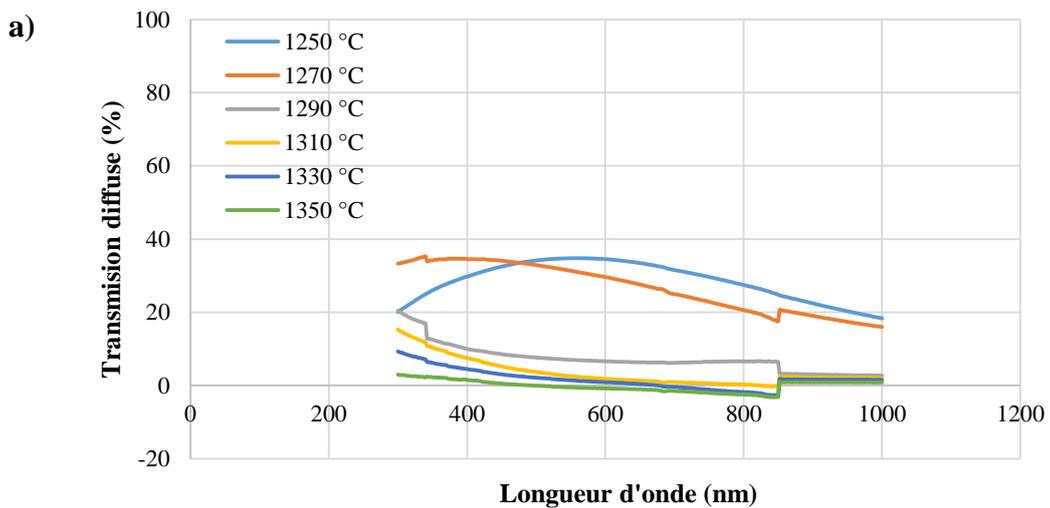


Figure VI.11 : Transmission totale (TFT) des spinelles après frittage à différentes températures : a) S25CRX12, b) S25CRX14 et c) S30CR.



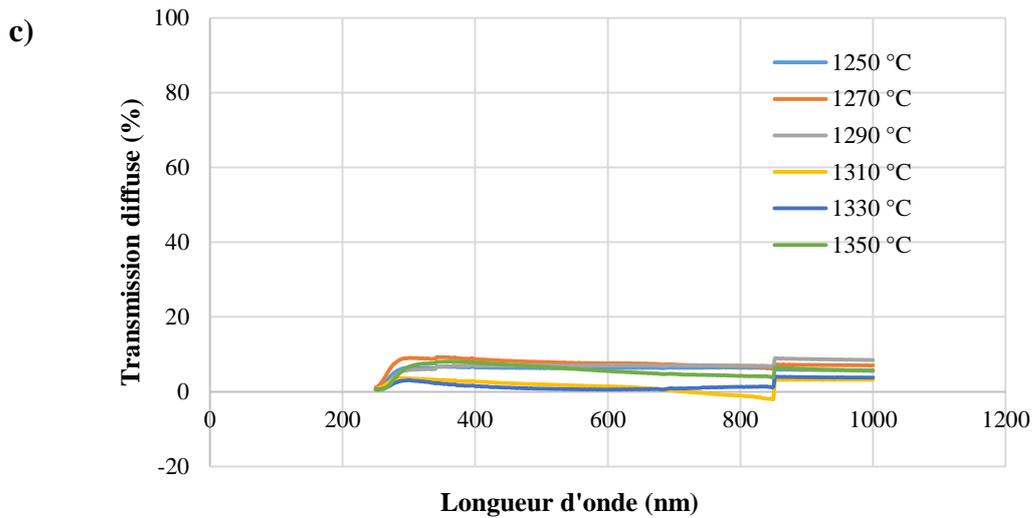


Figure VI.12 : La transmission diffuse (TD) des spinelles après frittage à différentes températures : **a)** S25CRX12, **b)** S25CRX14 et **c)** S30CR.

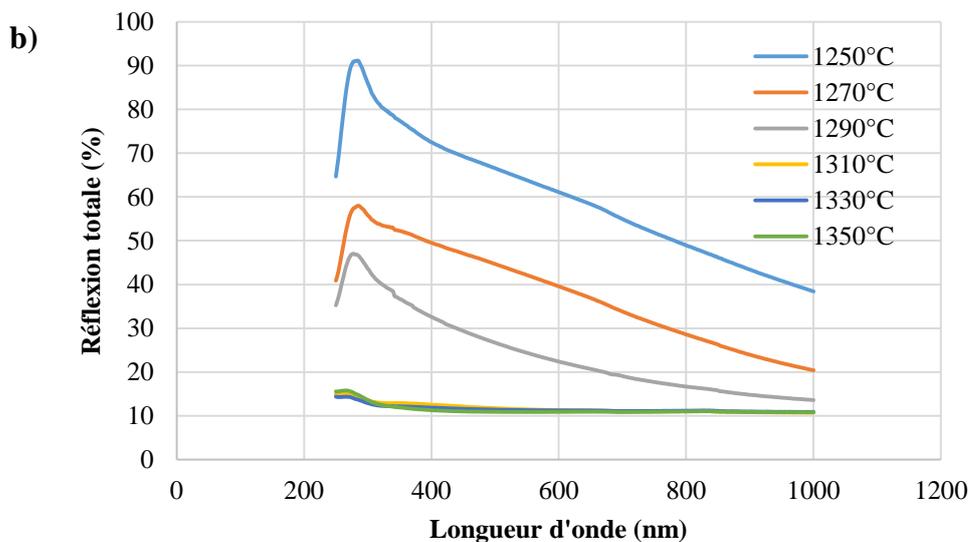
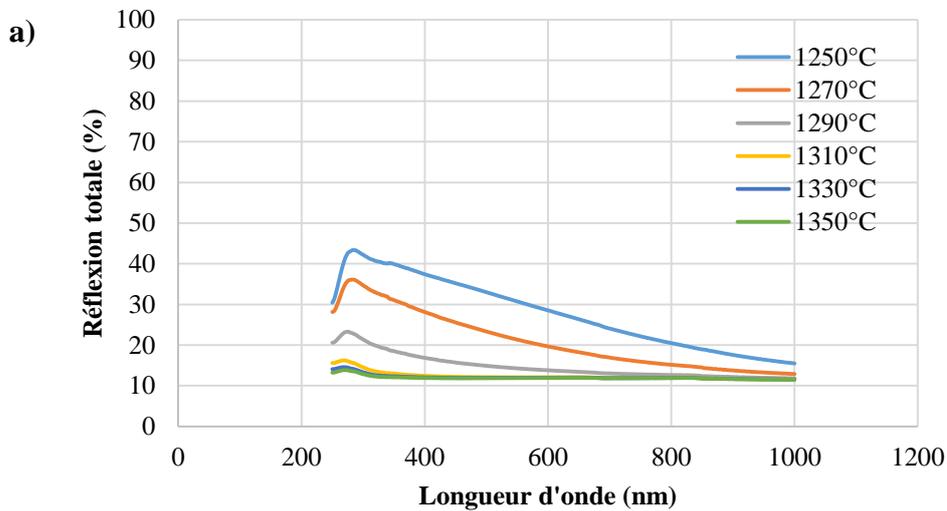
La transmission diffuse des échantillons frittés a été calculée à partir de la TFT et le RIT. Les résultats sont présentés dans **la figure VI.12**. Il est à signaler que les valeurs négatives de certains résultats sont dues aux franges causées par le spectrophotomètre lors du changement de la lampe pour passer d'un rayonnement électromagnétique à un autre.

D'après les courbes de cette figure et pour les lots S25CRX12 et S25CRX14, les échantillons frittés à 1290, 1310, 1330, 1350 °C présentent une faible transmission diffuse qui varie entre 8 et 20% étant donné que ces échantillons sont pratiquement transparents notamment les échantillons du lot S25CRX12. Cependant pour les basses températures de frittage (1250 et 1270 °C), les échantillons testés présentent une grande transmission diffuse qui a causé une opacité bien évidente. En ce qui concerne le lot S30CR, tous les échantillons frittés présentent une transmission diffuse quasi constante autour de 10%. Il s'avère que la cause majeure de la diffusion est la contamination par le carbone et le soufre d'une part et d'une autre part à la présence de la porosité.

VI.2.4.3 Réflexion totale (RT), diffuse (RD) et spéculaire (RS)

La réflexion totale (RT) et la réflexion diffuse (RD) de chaque lot de poudre fritté sont présentées sur les **figure VI.13 et VI.14** respectivement.

La réflexion totale et la réflexion diffuse des deux poudres S25CRX12 et S25CRX14 varient en fonction de la longueur d'onde et dépendent sensiblement de la température de frittage. Au-dessus de 1310 °C, les valeurs de RT et RD restent presque constantes (RT 12% et RD \approx 1–4%) dans la gamme de longueurs d'onde étudiée et leur variation en fonction de la température de frittage semble être presque négligeable. Pour la poudre S30CR, la RT et la RD semblent être indépendants de la longueur d'onde et de la température de frittage ; la RT se situe autour de 11% alors que le RD reste insignifiant (1-2%).



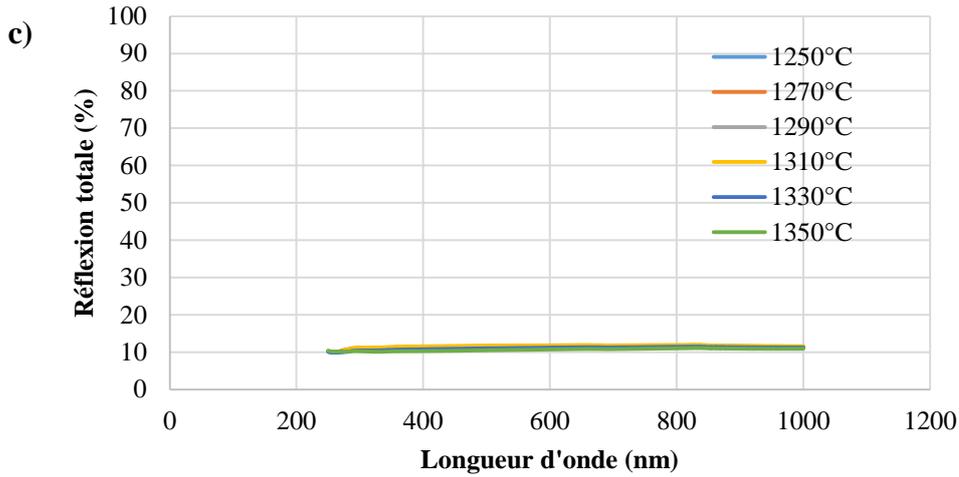
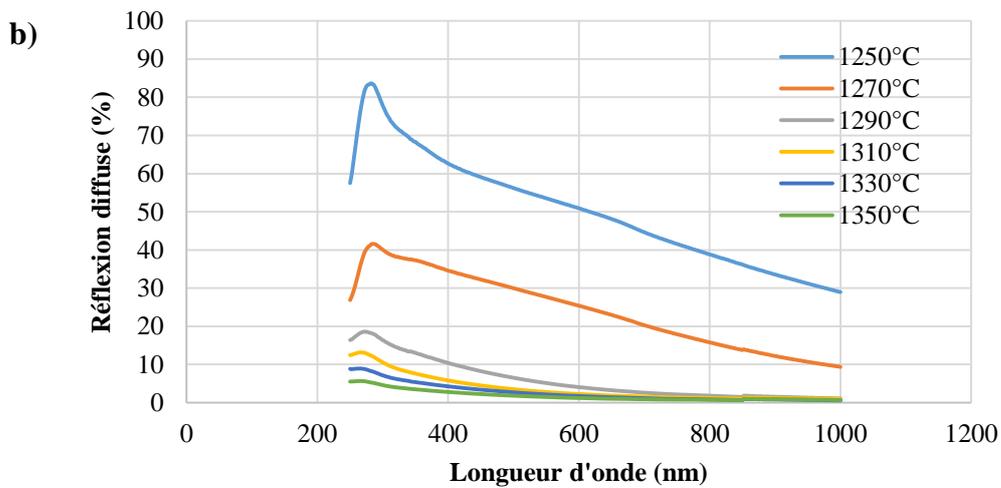
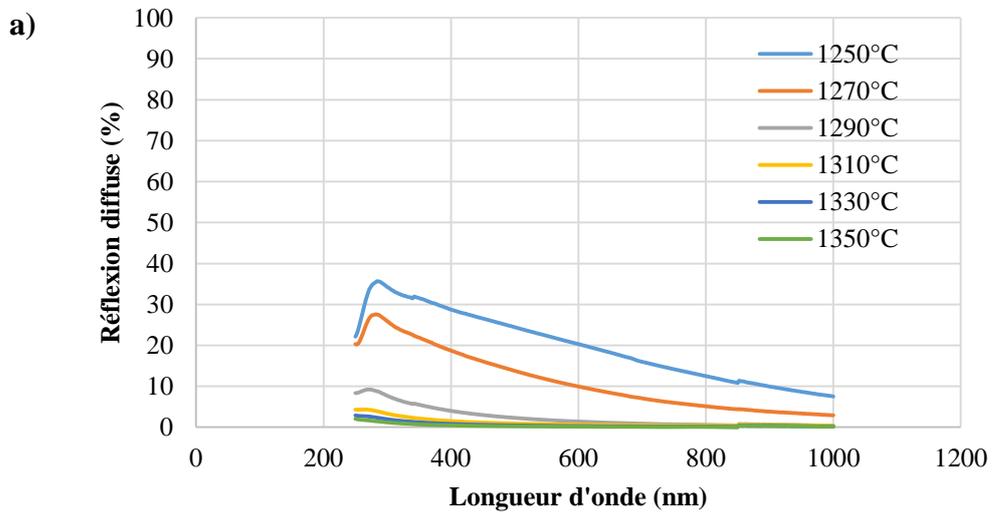


Figure VI.13 : Réflexion totale (RT) des spinelles après frittage à différentes températures :
a) S25CRX12, b) S25CRX14 et c) S30CR.



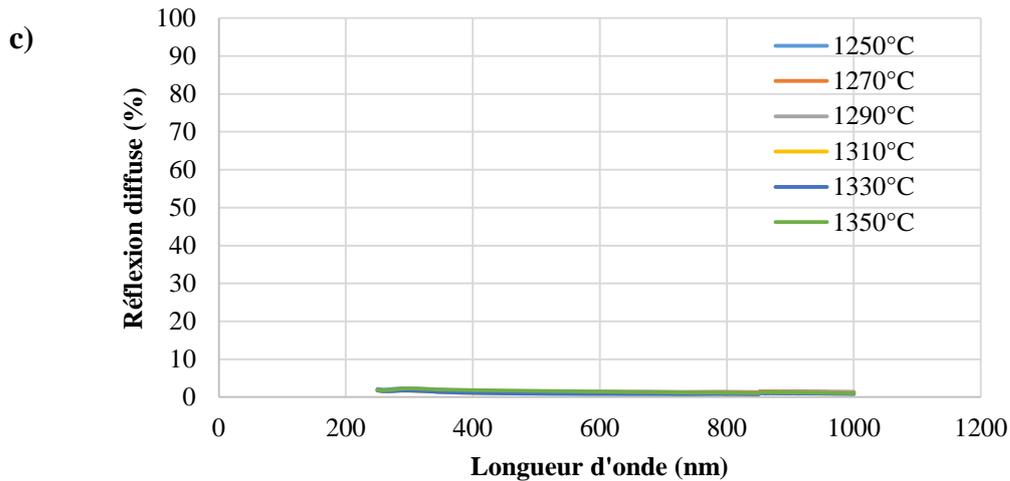


Figure VI.14 : Réflexion diffuse (RD) des spinelles après frittage à différentes températures : a) S25CRX12, b) S25CRX14 et c) S30CR.

La figure VI.15 montre la RD des échantillons frittés à 1310 °C à partir des trois poudres en fonction de la longueur d'onde. Dans le visible, l'échantillon préparé avec la poudre S25CRX12 présente une réflexion diffuse presque égale ou légèrement inférieure à celle de la poudre S30CR. Les valeurs enregistrées pour ces deux lots restent bien inférieures à la RD du lot S25CRX14. En plus de la RT et la RD, on a pu calculer les valeurs de la réflexion spéculaire de chaque lot de poudre fritté. La réflexion spéculaire RS inclue les rayons réfléchis des deux surfaces de l'échantillon pour un angle égal à l'angle d'incidence. La méthode de calcul a été présentée dans le chapitre IV. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure VI.16.

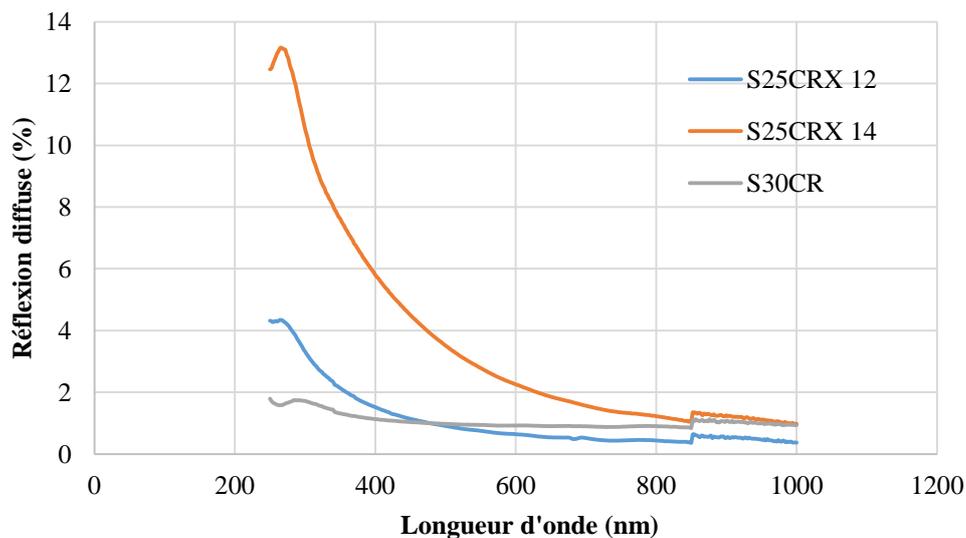


Figure VI.15 : Réflexion diffuse (RD) des trois lots de poudres frittés à 1310 °C.

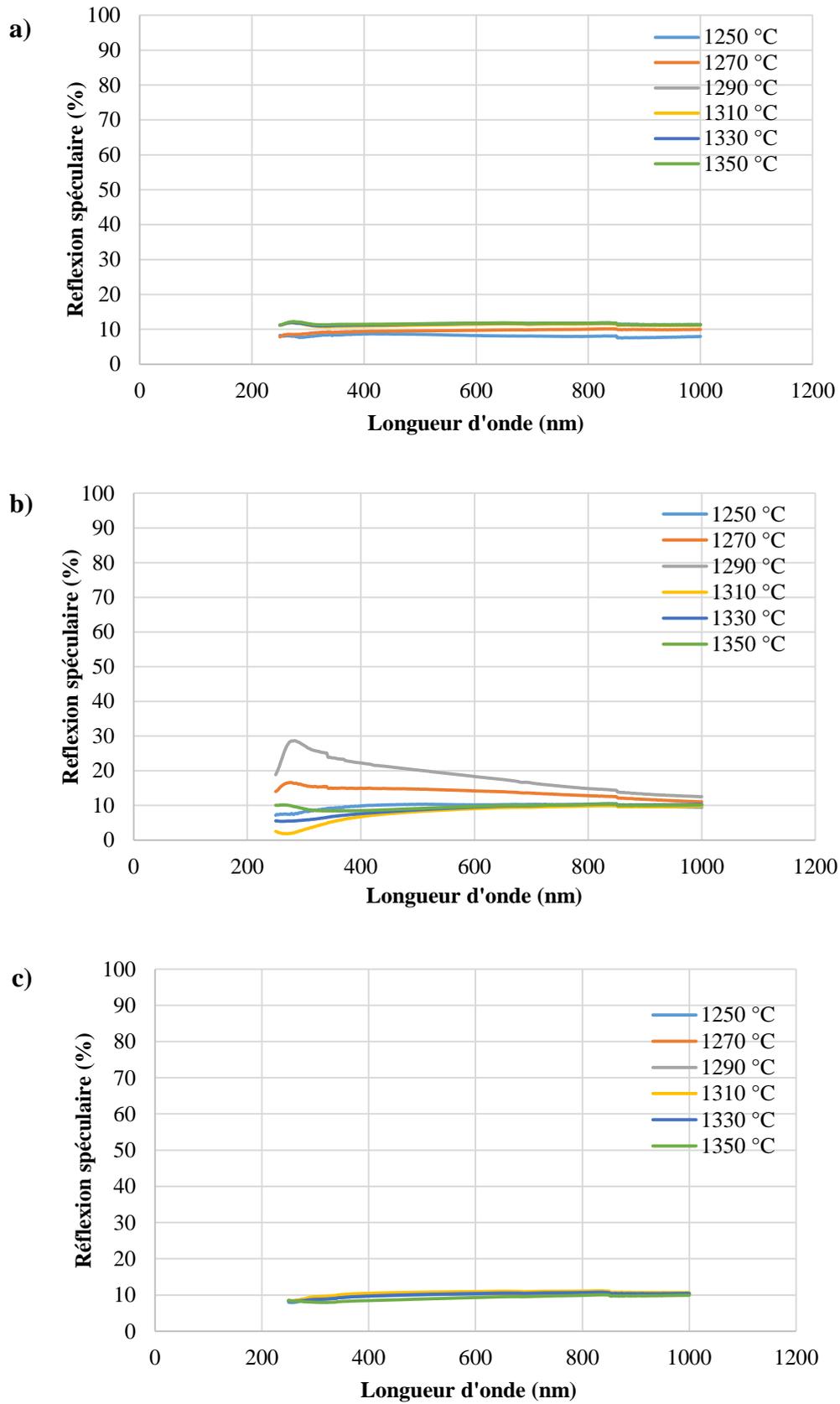
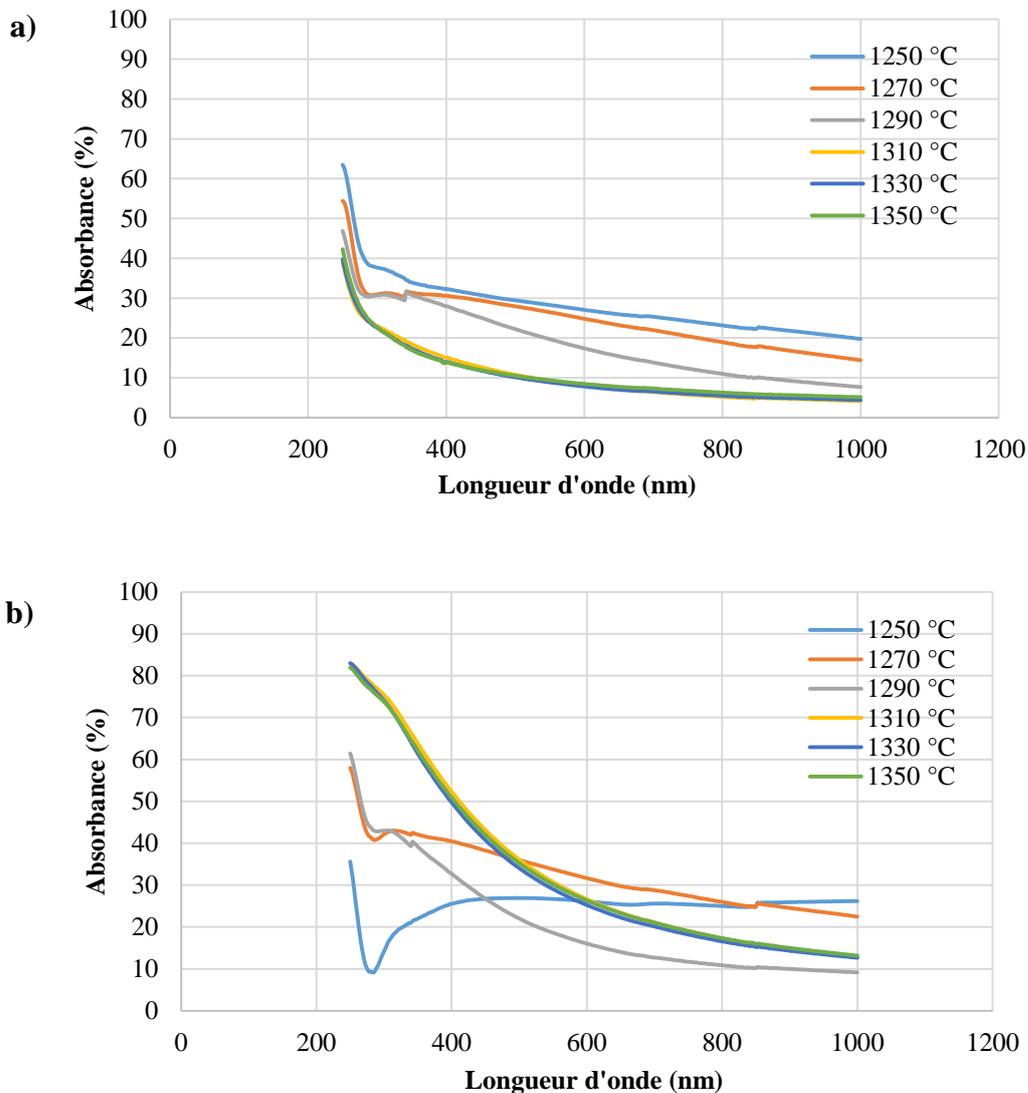


Figure VI.16 : Réflexion spéculaire (RS) des différents lots après frittage à différentes températures : a) S25CRX12, b) S25CRX14 et c) S30CR.

VI.2.4.4 Absorbance

L'absorbance ou l'intensité lumineuse absorbée (IA) a été calculée suivant la méthode décrite dans le **chapitre IV**. Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure VI.17**. Nous remarquons que l'absorbance est importante dans le domaine des faibles longueurs d'onde (UV) et chute lorsqu'on passe à des longueurs d'onde de plus en plus grandes. Pour les deux lots de poudre frittés S25RX12 et S25CRX14, l'absorbance chute jusqu'à 10% ou encore moins sauf pour les températures de frittage 1250 et 1270 °C où elle marque une diminution moins significative (vers environ 15 ou 25%). Cependant, pour le lot S30CR et à l'exception de la température de frittage T=1350 °C, l'absorbance diminue à environ 7%. Pour T=1350 °C, l'absorbance diminue mais à 30% environ. L'absorption de l'énergie lumineuse par les spinelles fabriqués revient vraisemblablement à la contamination révélée en carbone et en soufre.



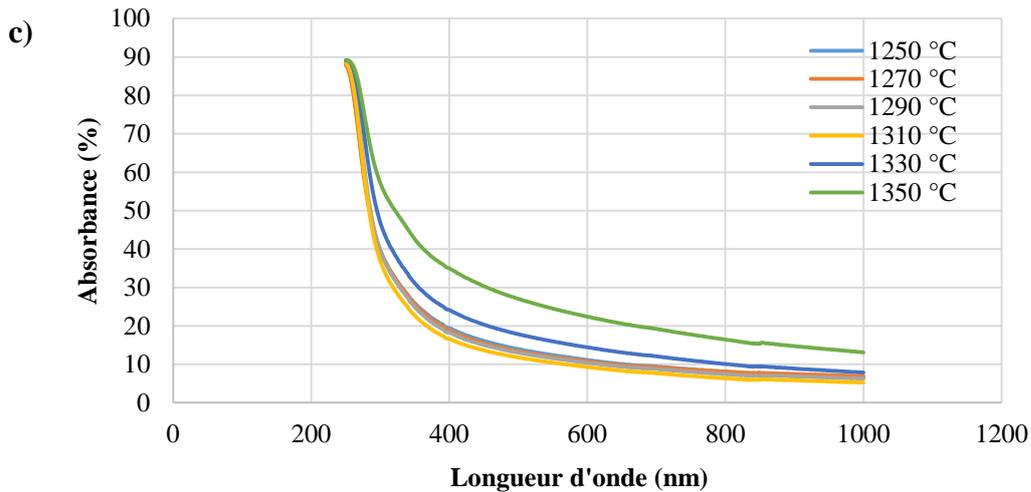


Figure VI.17 : Absorbance (IA) en fonction de la longueur d'onde des spinelles frittés à différentes températures : a) S25CRX12, b) S25CRX14 et c) S30CR.

Le **tableau VI.5** montre une récapitulation de certaines grandeurs optiques, mesurées à la longueur d'onde $\lambda = 550\text{nm}$, sur les échantillons frittés aux températures optimales : 1350 °C pour le lot S25CRX 12 et 1310 °C pour les deux autres lots (S25CRX14 et S30CR). Nous attirons l'attention que les grandeurs (RIT, TD, RD, RS, I_{abs}) présentées dans ce tableau sont celles mesurées effectivement sur les épaisseurs initiales des échantillons et qui sont mentionnées dans ce même tableau. En ce qui concerne les valeurs de RIT, nous remarquons qu'elles sont légèrement inférieures aux RIT calculées sur une épaisseur équivalente ($\sim 0.88\text{mm}$) et présentées dans la section **VI.2.4.1**. La somme des grandeurs présentées (RIT, TD, RD, RS, I_{abs}), pour chaque lot de poudre frittée représente le faisceau lumineux total qui tombe sur l'échantillon. Parmi ces résultats optimaux des trois poudres utilisées, c'est le lot S25CRX12 qui présente les meilleurs résultats de RIT suivie par le lot S30CR puis le lot S25CRX14.

	<i>RIT</i>	<i>TD</i>	<i>RD</i>	<i>RS</i>	<i>I absorbée</i>	<i>Epaisseur moyenne réelle</i>	<i>Ecart type</i>
S25CRX 12	79.28	0.03	0.18	11.71	9.33	2.41	0.075
S25CRX 14	52.53	5.6	2.79	8.7	30.75	2.38	0.075
S30CR	76.11	1.68	0.95	10.85	10.42	2.01	0.116

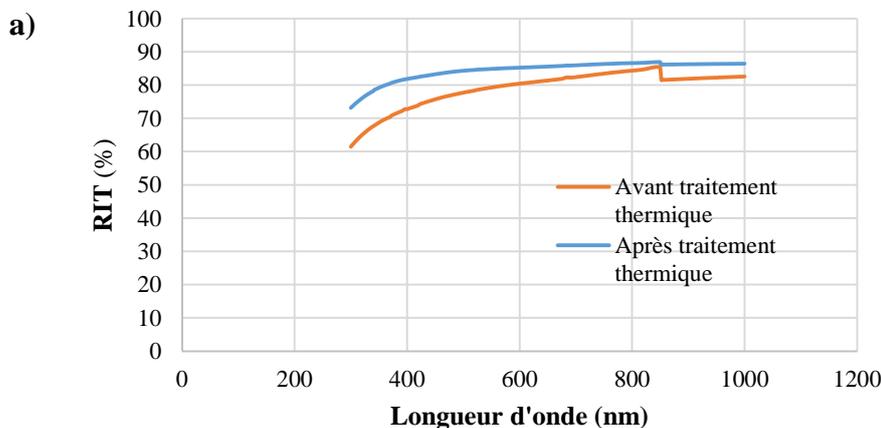
Tableau VI.5 : Grandeurs optiques (%) pour les températures optimales du frittage de chaque lot de poudre, et l'épaisseur moyenne réelle (mm).

VI.2.5 Effet du traitement thermique après frittage

La molécule de soufre contenue dans les poudres de départ reste stable à la température ambiante mais à la température de frittage, elle réagit avec l'oxygène pour former la molécule S_8 , qui remplace la molécule O_2 dans le réseau du spinelle [Gold 12], ce qui se répercute négativement sur les propriétés optiques des pastilles frittées. Récemment, il a été proposé dans certains travaux de recherche [Gold 12, Mori 16] d'améliorer la transparence des échantillons frittés SPS par un post-traitement de recuit thermique. Dans le cadre de ce travail, un post-traitement de recuit a été effectué sous air à 1200 °C, pendant deux heures. La **figure VI.18** montre la transmission en ligne réelle (RIT) des spinelles frittés par SPS, avant et après le post-traitement thermique appliqué. Les échantillons du lot S25CRX12, post-traités présentent une légère amélioration du RIT en comparaison à l'état fritté. À une longueur d'onde de 550 nm, le RIT du S25CRX12 était augmenté de sa valeurs après frittage 83,6% vers environ 85%. Un phénomène similaire a été observé par certains chercheurs [Mori 16] et a été attribué à deux événements essentiels : l'élimination des lacunes d'oxygène résultant du frittage en milieu réducteur [Mori 16], le second est la réaction entre le soufre et l'oxygène selon la réaction suivante [Gold 12] : $(S_8 + O_2 \rightarrow SO_2)$.

Les RIT des deux autres poudres (S25CRX14 et S30CR) subissent une légère diminution par rapport à leurs valeurs initiales. Elles passent respectivement de (71,6% et 81,3%) à (71,5% et 80,1%) après post-traitement. En fait, le post-traitement élimine le soufre contenu dans le spinelle, ce qui peut avoir un effet bénéfique sur la transmission optique.

Malheureusement, la libération du soufre engendre une porosité qui peut affecter négativement la transmission optique. Il semble que ce phénomène défavorable soit prédominant dans le cas des deux poudres (S25CRX14 et S30CR) qui contiennent des quantités relativement plus importantes de soufre en comparaison avec la poudre S25CRX12.



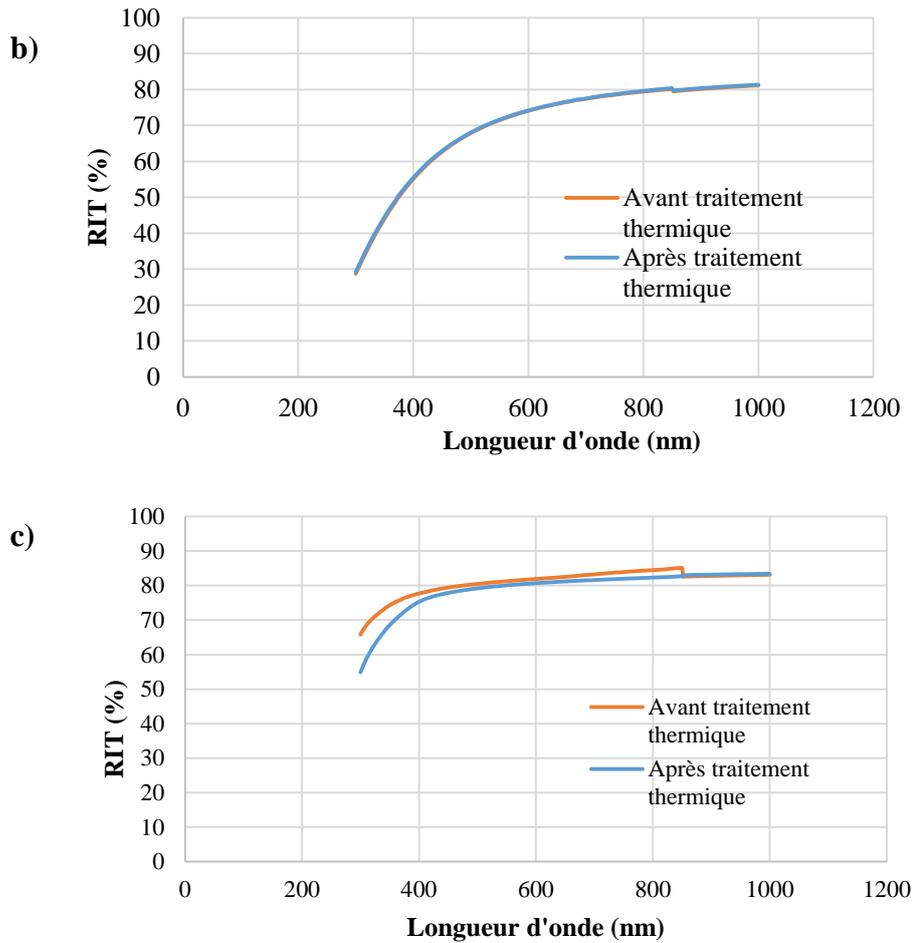


Figure VI.18 : Transmission en ligne réelle des échantillons frittés SPS puis post-traités thermiquement sous air, à 1200 °C : **a)** S30CRX 12 fritté à 1350 °C, **b)** S25CRX 14 fritté à 1310 °C, **c)** S30CR fritté à 1310 °C.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, et dans un premier temps, une poudre de spinelle (MgAl_2O_4) a été synthétisée par la technique sol-gel/ auto-combustion. Nous avons suivi le protocole et les conditions de synthèse présentés dans le travail de M. Y. Nassar [Nass 14]. Un frittage SPS a été effectué afin d'aboutir à des pastilles transparentes. D'après les résultats obtenus dans cette première partie, nous pouvons conclure que :

La technique et les conditions de synthèse utilisées permettent l'obtention d'une poudre parfaitement blanche. Les particules sont de taille micronique ($D_{0.5} = 17.42\mu\text{m}$) se présentent sous forme d'agglomérats. La transformation de cette poudre en spinelle cristallin (MgAl_2O_4) de taille de cristallites nanométrique (17nm) se réalise après traitement thermique à 800 °C (DRX, FTIR, ATD). Frittée SPS dans différentes conditions, cette poudre a donné des résultats optiques non satisfaisants (pastilles complètement opaques). Cela est dû essentiellement à l'existence d'une quantité relativement importante de carbone dans la poudre synthétisée (9.3%) qui peut être minimisée légèrement par calcination à 1000 °C (3.45%). L'utilisation de cette poudre ne convient, donc, pas pour fabriquer des céramiques transparentes. En revanche, elle peut être utilisée avec succès dans d'autres domaines de la technologie céramique, sous forme de poudre ou de massifs frittés.

Après cela, nous avons poursuivi notre travail par l'utilisation de poudres synthétisées par la compagnie Baikowski (La Balme de Sillingy, France). Nous avons effectué une étude comparative de trois lots de poudres à l'état dispersé et sous la forme de pastilles frittées SPS. D'après les résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Les trois poudres utilisées sont très fines ($d_{0.5} \approx 9\mu\text{m}$) et possèdent des distributions granulométriques similaires qui se caractérisent par la présence de deux populations distinctes. Une population centrée autour de la taille $1\mu\text{m}$ suivie par une autre plus significative centrée autour de la taille $10\mu\text{m}$.
- Les trois poudres utilisées présentent une bonne aptitude à la compression avec un léger avantage pour la poudre S30CR.
- La poudre S30CR se caractérise par la teneur la plus élevée en soufre (600ppm) suivie de la poudre S25CRX14 (300ppm) alors que la poudre S25CRX12 présente la plus faible teneur (200ppm). A l'exception du soufre, la composition chimique des trois poudres est presque identique

Après frittage SPS à différentes températures, les échantillons fabriqués ont présenté une différence significative dans leur aspect visuel. Des mesures optiques ont été conduites pour quantifier les paramètres optiques les plus significatives.

- La transmission en ligne réelle (RIT) de tous les échantillons frittés par SPS dépend sensiblement de la température de frittage. Les valeurs maximales de la RIT pour les trois lots S25CRX12, S25CRX14 et S30CR ont été obtenues respectivement par les températures de frittage suivantes : 1350 °C, 1310 °C et 1310 °C. Les valeurs de RIT mesurées à la longueur d'onde $\lambda=550\text{nm}$ sont respectivement 83,6%, 71,6% et 81,3%. Le meilleur résultat obtenu pour la poudre S25CRX12 peut être attribué à la pureté relativement grande de cette poudre, en particulier la faible teneur en soufre, différence majeure entre les trois poudres.
- Le post-traitement thermique réalisé à 1200 °C pendant 2 heures et sous air améliore légèrement la transmission optique. La RIT du S25CRX12 passe de 83,6% à environ 85% après traitement (RIT théorique $\approx 87\%$). Les RIT des deux autres poudres (S25CRX14 et S30CR) subissent une légère diminution par rapport à leurs valeurs initiales vu l'importante porosité qui peut être engendrée après élimination du soufre.

En perspective du travail effectué nous proposons d'optimiser les conditions de synthèse et de traitement de la poudre en vue de minimiser au maximum la teneur en carbone et en autres impuretés. Nous proposons également d'utiliser le fluorure de lithium (LiF) comme aide au frittage et comme purificateur des pastilles élaborées à partir des poudres optimisées.

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'unité de recherche matériaux émergents (URME, Sétif) et le laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon.

Références bibliographiques

- [Amin 07] **M.M. Amini, M. Mirzaee, N. Sepanj.**
The effect of solution chemistry on the preparation of MgAl_2O_4 by hydrothermal-assisted sol gel processing, *Materials Research Bulletin*, 42, 2007, 563–570.
- [An 12] **L. An, A. Ito, T. Goto.**
Transparent yttria produced by spark plasma sintering at moderate temperature and pressure profiles. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, 2012, 1035–1040.
- [Apte 03] **R. Apetz, M. P. B. Van Bruggen.**
Transparent Alumina: A Light-Scattering Model. *Journal of the American Ceramic Society*, 86 (3), 2003, 480–486.
- [Atki 94] **A. Atkinson.**
Diffusion in ceramics, in *Materials Science and Technology*, Vol. 11: Structure and Properties of Ceramics, Cahn, R.W., Haasen, P., and Kramer, E.J., Eds., VCH, New York, 1994, 295p.
- [Bars 03] **M. W. Barsoum.**
Series in Materials Science and Engineering, Fundamentals of ceramics, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2003, 662p.
- [Barr 13] **C. Barry Carter, M. Grant Norton.**
Ceramic Materials Science and Engineering, Second Edition, Springer Science + Business Media, New York, 2013, 774p.
- [Bena 09] **Nassira Benameur.**
Elaboration et caractérisations d'un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infrarouge, Thèse de doctorat soutenue le 2 octobre 2009 à l'université de LILLE 1 (France).
- [Bena 17] **Salim Benaissa.**
Elaboration et caractérisation d'une nano céramique à usage optique, thèse doctorat, soutenue le 14 février 2017 à l'université Ferhat Abbas Sétif 1.
- [Benn 85] **S.J. Bennison, M.P. Harmer.**
Swelling of Hot-Pressed Al_2O_3 , *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (11), 1985, 591-97.
- [Bern 07] **G. Bernard-Granger, C. Guizard.**
Influence of MgO or TiO_2 doping on the sintering path and on the optical properties of a submicronic alumina material, *Scripta Materialia*, 56 (11), 2007, 983-986.
- [Bern 08] **G. Bernard-Granger, C. Guizard.**
New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders, *Acta Materialia*, 56 (20), 2008, 6273-6282.
- [Bern 09] **G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard, M. Nygren.**
Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering, *Scripta Materialia.*, 60, 2009, 164–167.
- [Bern 11] **G. Bernard-Granger, C. Guizard, N. Monchalain.**
Sintering of an ultra-pure α -alumina powder: II. Mechanical, thermo-mechanical, optical properties and missile dome design, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8 (2), 2011, 366–382.
- [Bhad 99] **S. Bhaduri, S.B. Bhaduri, K.A. Prisbrey.**
Auto ignition synthesis of nanocrystalline MgAl_2O_4 and related nanocomposites, *Materials Research Society*, 14 (9), 1999, 3571-3580.
- [Bick 96] **C.R. Bickmore, K.F. Waldner, D.R. Treadwell, R.M. Laine.**
Ultrafine spinel powders by flame spray pyrolysis of a magnesium aluminum double alkoxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (5), 1996, 1419-25.

- [Boca 04] M.H. Bocanegra-Bernal.**
Hot isostatic pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics. *J. Mater. Sci.*, 39, 2004, 6399–6420.
- [Bonc 85] M. Boncoeur, M. Lieven, F. Palàcio, Mandet.**
Pressage isostatique à chaud des céramiques, Congress on shaping processes, Paris (France). CEA-CONF 8047, 25 Jun 1985.
- [Bonn 12] G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Trombert, L. Bonneau.**
Fine-grained transparent MgAl_2O_4 spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders, *Ceram. Int.* 38, 2012, 131–140.
- [Bouv 01] D. Bouvard, C. Carry, J.M. Chaix, C.M. Martin, J.M. Missiaen, L.P Camby, E. Serris, G. Thomas.**
Compression and Sintering of Powder mixtures: Experiments and Modelling advanced engineering materials, 3 (8), 2001, 593-597.
- [Boye 16] Marina Boyer.**
Synthèse de nouvelles céramiques polycristallines transparentes par cristallisation complète du verre, Thèse de doctorat soutenue en septembre 2016 à l'université d'ORLEANS (France).
- [Brin 90] C.J. Brinker, G.W. Scherer.**
Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel processing, Academic Press, San Diego, 1990, 455p.
- [Cann 04] C. Cannas, A. Musinu, D. Peddis, G. Piccaluga.**
New synthesis of ferrite–silica nanocomposites by a sol–gel auto-combustion, *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 2004, 223–232.
- [Chai 05] R. Chaim, M. Margulis.**
Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 407 (1-2), 2005, 180-187.
- [Chen 06] Z.Z. Chen, E. W. Shi, H.W. Zhang, Y. Zhang, X.B. Li, X.C. Liu, B. Xiao.**
Hydrothermal Synthesis of Magnesium Aluminate Platelets *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (12), 2006, 3635–3637.
- [Chia 90] Y.M. Chiang, W.D. Kingery.**
Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate Spinel: II, Effect of Grain-Boundary Nonstoichiometry, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (5), 1990, 1153-58.
- [Cobl 58] R.L. Coble.**
Initial sintering of alumina and hematite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41(2), 1958, 55-62.
- [Cook 05] R. Cook, M. Kochis, I. Reimanis, H.J. Kleebe.**
A new powder production route for transparent spinel windows: powder synthesis and window properties. In: Tustison RW (ed) *Window and dome technologies and materials IX*. SPIE-The International Society for Optical Engineering, Bellingham, 2005, 41–47.
- [Cran 75] J. Crank.**
The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford university press, 1975, 421p.
- [Deri 03] A.F. Dericioglu, Y. Kagawa.**
Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl_2O_4 , *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 2003, 951–959.
- [Desh 15] R. Deshpande, R.M. Lathe.**
Synthesis and characterization of magnesium aluminate spinel by solution combustion method using variation of fuel to oxidizer ratio and mixed fuels, *Indian journal of applied research*, 5 (8), 2015, 2249-555.

- [Duff 01] J. A. Duffy.**
Ultraviolet Transparency of Glass: A Chemical Approach in Terms of Band Theory, Polarisability and Electronegativity. *Phys. Chem. Glasses*, 42 (3), 2001, 151–157.
- [DuMe 12-a] M. R. du Merac, I. E. Reimanis.**
Effect of Impurities and LiF Additive in Hot-Pressed Transparent Magnesium Aluminate Spinel, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2012, 1-16.
- [DuMe 12-b] Rubat du Merac.**
Sintering Theory, Practice & Applications, Case Study: Transparent MgAl_2O_4 , (Netzsch) Ceramic & Nuclear Focused Workshop, Albuquerque, NM, May 8-9, 2012, 353-395.
- [DuMe 13] M. R. du Merac, H.J. Kleebe, M. M. Müller.**
50 years of research and development coming to fruition: unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 (11), 2013, 3341-3365.
- [DuMe 14] Marc Rubat Du Merac.**
The role of impurities, LiF, and processing on the sintering, microstructure, and optical properties of transparent polycrystalline magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel, these de doctorat soutenue en Mai 2014, COLORADO, US.
- [Ebad 03] T. Ebadzadeh.**
Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties, *Materials Science and Engineering*, A355, 2003, 56–61.
- [Ebad 09] T. Ebadzadeh, M. H. Sarrafi, E. Salahi.**
Microwave-assisted synthesis and sintering of mullite, *Ceramics International*, 35, 2009, 3175–3179.
- [Ebel 46] M. Ebelmen.**
Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers, *Ann. Chim. Phys.*, 16, 1846, 129-166.
- [Fang 08] H. Fang, H. Binyuan, L. Wang.**
Preparation of nanometer MgO by sol-gel auto-combustion, *Front. Chem. China*, 3 (2), 2008, 193–197.
- [Fing 86] Finger, L.W., R.M. Hazen, A.M. Hofmeister.**
High-Pressure crystal chemistry of spinel (MgAl_2O_4) and magnetite (Fe_3O_4): Comparisons with silicate spinels. *Physics and Chemistry of Minerals*, 13 (4), 1986, 215-220.
- [Frey 80] H. C. Freyhardt.**
Crystals Growth, Properties, and Applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York 1980, 203p.
- [Gane 01] I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B.P. Saha, R. Johnson, Y.R. Mahajan.**
A new sintering aid for magnesium aluminate spinel, *Ceramics International*, 27, 2001, 773–779.
- [Gane 04] I. Ganesh, B. Srinivas, R. Johnson, B. P. Saha, Y. R. Mahajan.**
Microwave assisted solid-state reaction synthesis of MgAl_2O_4 spinel powders, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2004, 201–207.
- [Gane 05-a] I. Ganesh, W. Teja, N. Thiyagarajan, R. Johnson.**
Formation and Densification Behavior of Magnesium Aluminate Spinel: The Influence of CaO and Moisture in the Precursors, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (10), 2005, 2752–2761.
- [Gane 05-b] 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*, 31, 2005, 67–74.

- [Gane 08] I. Ganesh, S.M. Olhero, A.H. Rebelo, J. M. F. Ferreira.**
Formation and densification behavior of MgAl₂O₄ spinel: The Influence of Processing Parameters, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (6), 2008, 1905–1911.
- [Gane 13] I. Ganesh.**
A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: synthesis, processing and applications, *International materials reviews*, 58 (2), 2013, 63-112.
- [Gang 97] D. Ganguli, M. Chatterjee.**
Ceramic powder preparation: a handbook Central Glass and Ceramic Research Institute Calcutta, springer science + business media, India, 1997, 227p.
- [Gao 01] L. Gao, W. Li, H.Z. Wang, J.X. Zhou, Z.J. Chao, Q.Z. Zai.**
Fabrication of nano Y-TZP materials by super high-pressure compaction, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2), 2001, 135-138.
- [Gend 10] Mathieu Gendre.**
Approche des mécanismes de synthèse par carboréduction et de frittage « flash » de l'oxycarbure de zirconium, Thèse de doctorat soutenue en 2010 à l'université de LIMOGES (France).
- [Gild 05] G. Gilde, P. Patel, P. Patterson, D. Blodgett, D. Duncan, D. Hahn.**
Evaluation of hot pressing and hot isostatic pressing parameters on the optical properties of spinel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 2005, 2747-2751.
- [Gold 98] A. Goldstein, I. Giefman, S. Bar Ziv.**
Susceptor assisted microwave sintering of MgAl₂O₄ powder at 2.45 GHz, *Journal of materials science letters*. 17, 1998, 977-979.
- [Gold 08] A. Goldstein, W. A. Goldenberg, Y. Yeshurun, M. Hefetz.**
Transparent MgAl₂O₄ Spinel from a Powder Prepared by Flame Spray Pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (12), 2008, 4141- 4144.
- [Gold 12] A. Goldstein.**
Correlation between MgAl₂O₄-Spinel Structure, Processing Factors and Functional Properties of Transparent Parts (Progress Review), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, 2012, 2869-2886.
- [Gras 11] S. Grasso, C. Hu, G. Maizza, B-N. Kim, Y. Sakka.**
Effects of Pressure Application Method on Transparency of Spark Plasma Sintered Alumina *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (5), 2011, 1405–1409.
- [Hall 92] B. Hallstedt.**
Thermodynamic Assessment of the System MgO-Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (6), 1992, 1497-1507.
- [Harr 05] Daniel C. Harris.**
History of development of polycrystalline optical spinel in the U. S, *Proc. of SPIE*, Bellingham, WA, 5786, 2005, 1-22.
- [Haus 05] J.M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton.**
Traité des matériaux 16, Céramiques et Verres, Principes et techniques d'élaboration, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2005, 815p.
- [Homa 77] K. Hamano, S. Kanzaki.**
Fabrication of transparent spinel ceramics by reactive hot pressing. *J. Ceram. Soc.*, Japan, 85, 1977, 225–230.
- [Iano 09] R. Ianos, R. Lazau.**
Combustion synthesis, characterization and sintering behavior of magnesium aluminate (MgAl₂O₄) powders, *Materials Chemistry and Physics*, 115, 2009, 645–648.
- [Inou 61] K. Inoue.**
Spark discharge machining energy source, 182 *Yoga Tamagawa Setagaya-ku, Tokyo, Japan Filed*, 8,960, 1961, 315-171.

- [Inou 63] K. Inoue.**
Electric power supply apparatus for electric discharge machining, 182 Yoga Tamagawa Setagaya-ku, Tokyo, Japan Filed, 52,395, 1963, 219-69.
- [Inou 66-a] K. Inoue.**
Apparatus for electrically sintering discrete bodies, 182 Yoga Tamagawa Setagaya-ku, Tokyo, Japan Filed, 247,387, 1966, 219-149.
- [Inou 66-b] K. Inoue.**
Electric-discharge sintering, 100 Sakato, Kawasaki, Kanagawa, Japan Filed, 319,821, 1966, 75-226.
- [Ishi 93] M. Ishiyama.**
Plasma activated sintering (PAS) system in Y. Bando, K. Kosuge (Ed.), Proceedings of the 1993 Powder Metall. World Congress, Kyoto, Jpn. Soc. Powder & Powder Metall. Japan, 1993, 931–934.
- [Jain 81] S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R. Pai Vernekar.**
A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidiser mixtures, *Combust Flame*, 40, 1981, 71–79.
- [John 71] K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts.**
Surface energy and the contact of elastic solids, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 324, 1971, 301-313.
- [John 81] D.W. Johnson.**
Non-conventional powder preparation techniques. *Am. Ceram. Soc., Bull.* 60, 1981, 221-224.
- [Kana 87] T. Kanai, Z. Nakagawa, Y. Ahya, M. Hasegawa, K. Hamano.**
Report RLEMTIT, 13, 1987, 75–83.
- [Kane 15] U. Kanerva, T. Suhonen, J. Lagerbom, E. Levänen.**
Evaluation of crushing strength of spray dried $MgAl_2O_4$ granule beds, *Ceramics International*, 41, 2015, 8494–8500.
- [Kash 97] Kashinath, C Patil, S. T. Aruna, S. Ekambaram.**
Combustion synthesis, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2, 1997, 156-165.
- [Khal 12] K. A. Khalil.**
Ceramic Materials Progress in Modern Ceramics, Chapter 4: Advanced Sintering of Nano-Ceramic Materials, Prof. Feng Shi (Ed.), 2012, 240p.
- [Kim 00] W. Kim and F. Saito.**
Effect of grinding on synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel from a powder mixture of $Mg(OH)_2$ and $Al(OH)_3$, *Powder Technology*, 113, 2000, 109–113.
- [Kim 09] B. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida.**
Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina, *Journal of the European Ceramic Society* 29, 2009, 323–327.
- [Kim 10] B. N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Y. Kagawa.**
Light scattering in MgO-doped alumina fabricated by spark plasma sintering. *Acta Materialia*, 58 (13), 2010, 4527-4535.
- [King 92] W.D. Kingery.**
Sintering from prehistoric times to the present, in *Sintering '91: Proc. Fifth Int. Symp. Science and Technology of Sintering*, Chacklader, A.C.D., and Lund, J.A., Eds., Trans Tech, Brookfield, VT, 1992, 1-10.
- [Klim 11] J. Klimke, M. Trunec, A. Krell.**
Transparent Tetragonal Ytria-Stabilized Zirconia Ceramics, Influence of Scattering Caused by Birefringence. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (6), 2011, 1850–1858.

- [Kong 02] L. B. Kong, J. Ma and H. Huang.**
MgAl₂O₄ spinel phase derived from oxide mixture activated by a high-energy ball milling process, *Materials Letters*, 56, 2002, 238–243.
- [Kong 08] L.B. Kong, T.S Zhang, J. Ma, F. Boey.**
Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. *Prog Mater Sci.*, 53, 2008, 207–322.
- [Kong 15] L.B. Kong, Y. Huang, W. Que, T. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z. Dong, D. Tang, Carlos P. Bergmann.**
Transparent Ceramics, Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering, Springer International Publishing Switzerland, Porto Alegre, Brazil, 2015, 734 p.
- [Krel 06] A. Krell, J. Klimke.**
Effects of the homogeneity of particle coordination on solid-state sintering of transparent alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 2006, 1985–1992.
- [Krel 09] A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke.**
Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2), 2009, 207-221.
- [Krel 11] A. Krell, A. Bales.**
Grain Size-Dependent Hardness of Transparent Magnesium Aluminate Spinel, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 8 (5), 2011, 1108–1114.
- [Krög 74] F.A. Kröger.**
The chemistry of imperfect crystals: Amsterdam: North Holland Publishing Company, 1974, 608 p.
- [Kuma 97] V. Kumar, R. Kumar.**
Low temperature synthesis of spinel (MgAl₂O₄), *Materials Letters*, 31 (28), 1997, 1-285.
- [Kutt 11] P.V.M Kuttty, S. Dasgupta, S.Bandyopadhyay.**
Soft chemical synthesis of nano sized zinc aluminate spinel from the thermolysis of different organic precursors, *Materials Science, Poland*, 29 (2), 2011, 121–126.
- [Lall 12] Lucile Lallemand.**
Obtention d'aluminés- α dopées polycristallines transparentes par Spark Plasma Sintering, thèse de doctorat soutenue en septembre 2012 à l'INSA de LYON (France).
- [Levy 15] D. Levy, M. Zayat,**
The Sol-Gel Handbook Volume 1: Synthesis and Processing, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2015, 1557p.
- [Li 04] X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang, H. Cui.**
Preparation and properties of YAG nanosized powder from different precipitating agent, *Opt. Mater*, 25, 2004, 407-412.
- [Lidi 64] A.B. Lidiard, R.E. Howard.**
Matter transport in solids, *Rept. Prog. Phys.*, 27 (161), 1964, 162-236.
- [Liu 99] Y. Liu, R. M. Laine.**
Spinel Fibers from Carboxylate Precursor, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 1999, 1949-1959.
- [Liva 98] J. Livage.**
Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions, *Catalysis Today*, 41, 1998, 3-19.
- [Liva 97] J. Livage.**
Les procédés sol-gel : de l'art du feu à la chimie douce, *Actual. Chimique*, 4 (10), 1997.
- [Lu 06] T.C. Lu, X.H. Chang, J.Q. Qi, X.J. Luo, Q.M. Wei, S. Zhu.**
Low-temperature high-pressure preparation of transparent nanocrystalline MgAl₂O₄ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 88 (21), 2006, 213120–213120.

- [Mara 13] P.V. Marakkar, K, S. Dasgupta.**
 Low temperature synthesis of nano crystalline magnesium aluminate spinel by a soft chemical method, *Ceramics International*, 39, 2013, 7891–7894.
- [Mayo 96] M.J. Mayo, D.J. Chen, D.C. Hague.**
 Nanomaterials Synthesis, Properties and Application, (ed. A.S. Edelstein, R.C. Cammarata), Bristol, the Institute of Physics, 1996, 165-197.
- [Mei 08] G. Mie.**
 Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions. *Ann. Phys.-Berlin*, 25 (3), 1908, 377–445.
- [Meir 09] S. Meir, S. Kalabukhov, N. Frumin, MP. Dariel, N. Frage.**
 Synthesis and densification of transparent magnesium spinel by SPS processing. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 2009, 358–64.
- [Mess 93] G.L. Messing, S.C. Zhang, G.V. Jayanthi.**
 Ceramic powder synthesis by spray-pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1993, 2707–2726.
- [Mima 01] T. Mimani.**
 Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates, *Journal of Alloys and Compounds* 315, 2001, 123–128.
- [Ming 93] D. Mingos, P. Michael.**
 Microwave synthesis of inorganic materials, *Advanced Materials*, 5, 1993, 857–859.
- [Mont 99] V. Montouillout, D. Massiot, A. Douy, J. P. Coutures.**
 Characterization of MgAl₂O₄ Precursor Powders Prepared by Aqueous Route, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (12), 1999, 3299–304.
- [Mori 12] K. Morita, B. N. Kim, H. Yoshida, H. Zhang, K. Hiraga, Y. Sakka.**
 Effect of loading schedule on densification of MgAl₂O₄ spinel during spark plasma sintering (SPS) processing. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 2012, 2303–2309.
- [Mori 16] K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka.**
 Influence of pre- and post-annealing on discoloration of MgAl₂O₄ spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS), *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (12), 2016, 2961-2968.
- [Naka 97] K. Nakamoto.**
 Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, John Wiley & Sons Inc., New York, 1997, p 70–75.
- [Naka 83] Z. Nakagawa, H. Hamano, M. Sakaguchi, S. Kanzaki.**
 Thermal Decomposition Processes of Magnesium Aluminum Sulfate Hydrate Prepared With a Freeze-Dried Method, *Yogyo Kyokaishi*, 91, 1983, 297–303.
- [Nass 80] K. Nassau.**
 Gems Made by Man, Chilton book, Chilton Book, first edition 1980, 364p.
- [Nass 14] M. Y. Nassar, Ibrahim S. Ahmed, I. Samir.**
 A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl₂O₄) nanoparticles using sol-gel auto combustion method and their photocatalytic properties, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131, 2014, 329–334.
- [Orrù 09] 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: R: Reports*, 63 (4-6), 2009, 127-287.
- [Pan 04] Y. Pan, M. Wu, Q. Su.**
 Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG : Ce phosphor, *Mat. Sci. Eng. B* 106, 2004, 151-156.

- [Parm 98] J. Parmentier, M. Richard-Plouet, S. Vilminot.**
Influence of the sol-gel synthesis on the formation of spinel $MgAl_2O_4$, *Materials Research Bulletin*, 33 (11), 1998, 1717–1724.
- [Pati 02] C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani.**
Combustion synthesis: an update, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 2002, 507–512.
- [Pati 97] K. C. Patil, S. T. Aruna and S. Ekambaram.**
Combustion synthesis, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2, 1997, 158–165.
- [Pati 08] K. C. Patil, M. S. Hegde, T. Rattan, S. T. Aruna.**
Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials Combustion Synthesis Properties and Applications, World Scientific Publishing Company, 2008, 362p.
- [Pavi 12] Anthony Pavia.**
Études fondamentales pour la compréhension des mécanismes de densification des matériaux par la technologie Spark Plasma Sintering, thèse de doctorat soutenue en 2012 à l'université de TOULOUSE (France).
- [Perr 09] M.R. Perry, R.R. Lentz.**
Susceptors in microwave packaging, *Development of Packaging and Products for Use in Microwave Ovens*, 2009, 207-236.
- [Pier 98] Alain C. Pierre.**
The Kluwer international series in sol-gel processing technology and applications, introduction to sol-gel processing, Springer, US, 1998, 401p.
- [Pize 10] P. Pizette, C.L. Martin, G. Delette, P. Sornay, F. Sans.**
Compaction of aggregated ceramic powders: From contact laws to fracture and yield surfaces. *Powder Technology*, 198, 2010, 240–250.
- [Raha 03] M.N. Rahaman.**
Ceramic Processing and Sintering, second edition, CRC Press, Taylor & Francis, 2003, 875p.
- [Raha 06] M.N. Rahaman.**
Ceramic Processing, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006, 465p.
- [Raha 07] M. N. Rahaman.**
Sintering of Ceramics, Taylor & Francis Group, LLC, 2007, 392p.
- [Rash 09] M. M. Rashad, Z. I. Zaki, H. El-Shall.**
Novel approach for synthesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ powders by co-precipitation method, *J. Mater. Sci.*, 44, 2009, 2992–2998.
- [Schm 81] H. Schmalzried.**
Solid State Reactions, 2nd ed., Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1981, 254p.
- [Schm 06] H. Schmidt.**
Considerations about the sol-gel process: From the classical sol, gel route to the advanced chemical nanotechnologies, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 40, 2006, 115-130.
- [Schr 01] L. Schreyeck, A. Wlosik, H. Fuzellier.**
Influence of the synthesis route on $MgAl_2O_4$ spinel properties, *J. Mater. Chem.*, 11, 2001, 483-486.
- [Shen 02] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren.**
Spark Plasma Sintering of Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (8), 2002, 1921–27.
- [Sick 99] K. E. Sickafus, J. M. Wills.**
Spinel Compounds: Structure and Property Relations, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (12), 1999, 3279–92.

- [Stan 01] **L.A. Stanciu, V.Y. Kodash, J.R. Groza.**
Effects of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of α -Al₂O₃ and MoSi₂ powders, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32 (10), 2001, 2633-2638.
- [Suár 13] **M. Suárez, A. Fernández, J.L. Menéndez, R. Torrecillas, H. U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner, T. Kessel.**
Sintering Applications, Chapter 13: Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials, *Burcu Ertuğ*, 2013, 319p.
- [Suto 12] **A.C. Sutorik, G. Gilde, J.J. Swab, C. Cooper, R. Gamble, E. Shanholtz.**
Transparent solid solution Magnesium Aluminate Spinel polycrystalline ceramic with the alumina-rich composition MgO-1.2Al₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95, 2012, 636–643.
- [Swin 83] **F.B. Swinkels, D.S. Wilkinson, E. Arzt, M.F. Ashby.**
Mechanism of hot-isostatic pressing *Acta Metall.*, 31, 1983, 1829–1840.
- [Taya 14] **Renuka Tayade.**
Theoretical and experimental contribution to the study of exchange-spring magnets, thèse de doctorat soutenue en 2014 à l'école normale supérieure de CACHAN (France).
- [Thom 88] **M. Thomas, R. Joseph, W. Tropf.**
Infrared Transmission Properties of Sapphire, Spinel, Yttria, and Alon. *Appl. Optics.*, 27 (2), 1988, 239–245.
- [Tsai 94] **D.S. Tsai, C.T. Wang, S.J. Yang, S.E. Hsu.**
Hot isostatic pressing of MgAl₂O₄ spinel infrared windows, *Mater. Manuf. Proc.*, 9, 1994, 709–719.
- [Tsuk 06] **K. Tsukuma.**
Transparent MgAl₂O₄ spinel ceramics produced by HIP post-sintering, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 114, 2006, 802–806.
- [Vaße 99] **R. R. Vaßen, D. Stover.**
Processing and properties of nanophase ceramics, *Journal of Materials Processing Technology*, 92-93, 1999, 77-84.
- [Wagn 36] **C. Wagner.**
Mécanisme de formation de composés ioniques d'ordre supérieur. *Z. Phys. Chem.*, B34, 1936, 309–316.
- [Wang 92] **C. T. Wang, L. S. Lin, S. J. Yang.**
Preparation of MgAl₂O₄ Spinel Powders via Freeze-Drying of Alkoxide Precursors, *J Am Ceram Soc.*, 75 (8), 1992, 2240-43.
- [Wang 00] **H. Wang, L. Gao, K. Niihara.**
Synthesis of nanoscaled Yttrium Aluminum Garnet powder by the co-precipitation method, *Mat. Sci., Eng. A* 288, 2000, 1-4.
- [Wang 09] **C. Wang, Z. Zhao.**
Transparent MgAl₂O₄ ceramic produced by spark plasma sintering, *Scripta Materialia.*, 61, 2009, 193–196.
- [Wang 11] **C. Wang, X. Wang, Z. Zhao.**
Microstructure homogeneity control in spark plasma sintering of Al₂O₃ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 2011, 231–235.
- [Wang 12] **L. Wang, H.M. Kou, Y.P. Zeng, J. Li, Y.B. Pan, J.K. Guo.**
Preparation of YAG powders and ceramics through mixed precipitation method. *Ceram Int.*, 38, 2012, 4401–4405.
- [Yosh 09] **H. N. Yoshimura, H. Goldenstein.**
Light scattering in polycrystalline alumina with bi-dimensionally large surface grains. *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2), 2009, 293-303.

[Yuan 04] F. Yuan, H. Ryu.

Ce-doped YAG phosphor powders prepared by coprecipitation and heterogeneous precipitation, *Mat. Sci. Eng. B* 107, 2004, 14-18.

[Zawr 04] M.F. Zawrah.

Investigation of lattice constant, sintering and properties of nano Mg–Al spinels, *Materials Science and Engineering, A* 382, 2004, 362–370.

[Zhou 03] Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki.

Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina, *Scripta Materialia*, 48 (12), 2003, 1631-1636.

[Zou 10] Y.T. Zou, D.W. He, X.K. Wei, R.C. Yu, T.C. Lu, X.H. Chang.

Nanosintering mechanism of MgAl₂O₄ transparent ceramics under high pressure. *Mater. Chem. Phys.*, 123, 2010, 529–533.

Résumé

Dans le cadre de ce travail, on a réussi à synthétiser une poudre de spinelle $MgAl_2O_4$ avec une méthode simple et économique qui est la méthode sol/gel auto-combustion. La poudre obtenue, d'une couleur blanche, est constituée de particules de forme plus ou moins arrondies dans un état aggloméré. La distribution granulométrique est étroite et centrée autour de la taille $29,91\mu m$ alors que la taille des cristallites est de l'ordre de $17nm$. Le frittage SPS de cette poudre a donné des pastilles opaques d'une couleur grise foncée. Cette opacité a été attribuée au carbone présent comme impureté majeure et à la porosité résiduelle ($\sim 3.5\%$).

En plus, trois autres différentes poudres commerciales de spinelle $MgAl_2O_4$ (S25CRX12, S25CRX14 et S30CR) produites par la compagnie Baikowski ont été frittées entre 1250 et 1350 °C par SPS. Le lot S25CRX12 frittée à $T = 1350$ °C présente la transmission en ligne réelle (RIT) la plus élevée à $\lambda=550$ nm ($83,6\%$). Celle-ci a été améliorée jusqu'à $T\sim 85\%$ par un post-traitement thermique effectué à 1200 °C. Les réflexions : totale (RT) et diffuse (RD) de l'échantillon S30CR semblent être indépendantes de la longueur d'onde et de la température de frittage. La réflexion totale (RT) se situe autour de 11% alors que la réflexion diffuse (RD) demeure insignifiante ($1-2\%$). Pour les deux poudres S25CRX12 et S25CRX14, les deux paramètres (RT) et (RD) varient en fonction de la longueur d'onde et dépendent sensiblement de la température de frittage. Au-dessus de 1310 °C, ils deviennent presque constants ($RT \approx 12\%$ et $RD 1-4\%$) dans la gamme des longueurs d'onde examinées. La faible transparence de certains lots a pu être attribuée à la présence du soufre ou du carbone comme impuretés ou contaminants majeurs.

Mots clés : Spinelle, synthèse de poudre, SPS, transparence, RIT, TFT.

Abstract

In this work, we synthesized a spinel powder $MgAl_2O_4$ with a simple and economical method, which is the sol/gel self-combustion method. The powder obtained, a white color, consists of particles of more or less rounded shape in an agglomerated state. The particle size distribution is narrow and centered around the size of $29.91\mu m$ while the crystallite size is in order of 17 nm. SPS sintering of this powder gave opaque pellets of a dark gray color. This opacity has been attributed to the carbon presence as major impurity and to the residual porosity ($\sim 3.5\%$).

In addition, three other different $MgAl_2O_4$ commercial spinel powders (S25CRX12, S25CRX14 and S30CR) produced by the company Baikowski were sintered between 1250 and 1350 °C by SPS. The powder S25CRX12 sintered at $T = 1350$ °C has the highest real in-line transmission (RIT) at $\lambda = 550nm$ (83.6%). This RIT was improved to $T \sim 85\%$ by a thermal post-treatment done at 1200 °C. The total reflection (RT) and diffuse reflection (RD) of the S30CR sample appear to be independent of wavelength and sintering temperature. Total reflection (RT) is around 11% while diffuse reflection (RD) remains insignificant ($1-2\%$). For the two powders S25CRX12 and S25CRX14, the two parameters (RT) and (RD) vary according to the wavelength and depend substantially on the sintering temperature. Above 1310 °C, they become almost constant ($RT \approx 12\%$ and $RD 1-4\%$) in the range of wavelengths examined. The low transparency of certain lots could be attributed to the presence of sulfur or carbon as impurities or major contaminants.

Key words: Spinel, synthesis of powder, SPS, transparency, RIT, TFT.