HAL
open science

Élaboration de spinelle MgAl2O4 transparent par frittage naturel et post-HIP pour des applications en protections balistiques

Caroline Gajdowski

To cite this version:

Caroline Gajdowski. Élaboration de spinelle MgAl2O4 transparent par frittage naturel et post-HIP pour des applications en protections balistiques. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2018. Français. NNT : 2018VALE0022 . tel-01880163

HAL Id: tel-01880163

https://theses.hal.science/tel-01880163v1

Submitted on 24 Sep 2018

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

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

Université Polytechnique HAUTS-DE-FRANCE

Thèse de doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur de

L'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE

Discipline et spécialité : Molécules et Matière Condensée

Présentée et soutenue par

Caroline GAJDOWSKI

Le 03/07/2018, à Saint-Louis

Ecole doctorale :
Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

Equipes de recherche, Laboratoire :
Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL)
Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA)

Elaboration de spinelle $MgAl_2O_4$ transparent par frittage naturel et post-HIP pour des applications en protections balistiques

JURY

Présidente du jury
- GOEURIOT, Dominique. Professeur. Ecole des Mines, Saint-Etienne.

Rapporteurs
- FANTOZZI, Gilbert. Professeur. INSA, Lyon.
- MERDRIGNAC CONANEC, Odile. MCF, HDR. Université de Rennes.

Directrice de thèse
- LERICHE, Anne. Professeur. LMCPA, Université de Valenciennes, Maubeuge.

Co-encadrants
- BÖHMLER, Judith. Docteur. ISL, Saint-Louis.
- LORGOUILLOUX, Yannick. Docteur. LMCPA, Université de Valenciennes, Maubeuge.

Membres invités
- LEMONNIER, Sébastien. Docteur. ISL, Saint-Louis.
- MIDAVAINE, Thierry. Directeur technique. THALES Optronique, Elancourt.
- MORTAIGNE, Bruno. Docteur. DGA, Paris.
- RUBAT DU MERAC, Marc. Docteur. CeramTec, Plochingen.
- STRASSBURGER, Elmar. Ingénieur. Fraunhofer EMI, Kandern.

Remerciements

Aucun nom mentionné, aucune personne oubliée

Merci à toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à cette thèse : collègues, amis, famille. Ce n'était pas un travail individuel pendant ces 3 années et 9 mois, mais bien un travail d'équipe. Sans vous, je n'aurai pas pu finir et écrire ce manuscrit.

No names mentioned, none forgotten

Many thanks to all who have contributed directly or indirectly to this PhD work: colleagues, friends, family. This was a teamwork during these 3 years and 9 months, not an individual project. Without you, I couldn't have finished this and write this manuscript.

We become what we behold.
We shape our tools and then our tools shape us.

John Culkin

Résumé : Cette étude s'intéresse à l'amélioration et l'allégement des protections balistiques transparentes. L'utilisation conventionnelle de verre assure une haute efficacité face à un projectile, cependant associée à une masse élevée et à une forte épaisseur du blindage. Le remplacement de la face avant par une céramique polycristalline, telle que le spinelle $MgAl_2O_4$, assure un gain de performance et une réduction du volume de l'assemblage. L'élaboration de ce matériau requiert la combinaison d'une haute qualité optique dans le domaine du visible et de propriétés mécaniques élevées. Dans ce travail, l'application d'un frittage naturel sous vide d'une poudre commerciale de haute pureté a permis de limiter l'introduction d'impuretés néfastes à la transparence et la croissance granulaire. Une étape supplémentaire de pressage isostatique à chaud s'est montrée nécessaire à l'élimination des pores résiduels et à l'obtention de spinelles transparents de haute qualité optique (80% à 400-800 nm, e = 2 mm, Ø21 mm). Une étude de la microstructure avant et après post-traitement a permis de mettre en relation la taille des grains et des pores avant post-frittage avec la croissance granulaire observée pendant ce traitement. Une optimisation du procédé a ainsi pu être mise en place afin de limiter l'augmentation de la taille des grains et obtenir une microstructure homogène (~ 12 µm). Après un changement des dimensions des échantillons réussi (e = 4 mm, Ø60 mm), différents spinelles à propriétés microstructurales et mécaniques distinctes ont été sélectionnés pour une évaluation en conditions balistiques.

Mots-clés : $MgAl_2O_4$, spinelle, céramique transparente, métallurgie des poudres, pressage uniaxial, pressage isostatique à froid, frittage naturel sous vide, pressage isostatique à chaud, protection balistique.

Abstract: This work focuses on the improvement and the lightening of transparent ballistic armours. The conventional use of glass provides high efficiency against a projectile, however associated with a heavy and thick armour. The replacement of the strike face by a polycrystalline ceramic, such as $MgAl_2O_4$ spinel, leads to a performance gain and a decrease of the protection volume. The development of this material requires the combination of a high optical quality in the visible domain and high mechanical properties. In this work, pressureless sintering under vacuum of a high purity commercial powder allowed to minimize the addition of impurities, detrimental to the transparency, and the grain growth phenomenon. An additional step of hot isostatic pressing was necessary to eliminate residual porosity and to obtain transparent spinel with high optical quality (80% at 400-800 nm, t = 2 mm, Ø21 mm). An analysis of the microstructure before and after the post-treatment made it possible to determine the link between the grain and pore sizes before post-sintering and the observed grain growth during this treatment. An optimisation of the process was established in order to restrain the grain size increase, and thus to obtain a homogeneous microstructure (~ 12 µm). After a successful up-scaling of the samples (t = 4 mm, Ø60 mm), several spinel samples with distinctive microstructural and mechanical properties were selected in order to evaluate their performances through ballistic tests.

Keywords: $MgAl_2O_4$, spinel, transparent ceramic, powder metallurgy, uniaxial pressing, cold isostatic pressing, pressureless sintering under vacuum, hot isostatic pressing, ballistic protection.

Laboratoire de rattachement : Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés, Pôle Universitaire de Maubeuge. Boulevard du Général de Gaulle, 59600 Maubeuge.

Sommaire

Glossaire **1**

Introduction générale **3**

CHAPITRE I – ETAT DE L'ART **7**

1. Protection balistique transparente **9**

2. Matériaux transparents pour la protection balistique **10**

2.1. Verre et vitrocéramique 11

2.2. Monocristal de saphir 12

2.3. Alumine polycristalline 13

2.4. Oxynitrure d'aluminium (AlON) 14

2.5. Spinelle $MgAl_2O_4$ 14

2.6. Comportement en conditions balistiques 15

3. Conditions requises pour la balistique **18**

3.1. Propriétés optiques 18

3.1.1. Aspects théoriques 18

3.1.2. Sources de diffusion de la lumière 22

3.2. Propriétés mécaniques 23

4. Elaboration de céramiques polycristallines transparentes **27**

4.1. Poudres commerciales de spinelle 27

4.1.1. Caractéristiques 27

4.1.2. Comportement lors du frittage 28

4.2. Frittage réactif $MgO-Al_2O_3$ 30

4.3. Mise en forme des échantillons 33

4.3.1. Influence de la poudre sur la mise en forme 33

4.3.2. Influence de la technique de mise en forme 35

4.4. Frittage de céramiques transparentes 37

4.4.1. Mécanismes de frittage et évolution de la microstructure 37

4.4.1.1. Pores inter et intragranulaires 37

4.4.1.2. Stabilité des pores et des grains 38

4.4.1.3. Croissance granulaire normale et anormale 39

4.4.1.4. Cartes de frittage 40

4.4.2. Méthodes de frittage 41

4.4.2.1. Frittage naturel et pressage isostatique à chaud 41

4.4.2.2. Frittage avec l'application d'une charge 43

4.4.2.3. Recuit sous air 45

4.4.3. Aides au frittage 46

4.4.4. Récapitulatif des conditions d'élaboration du spinelle issues de la littérature 48

5. Bilan **50**

CHAPITRE II – ETUDE DES POUDRES DE SPINELLE 53
1. Choix des poudres 55
2. Caractérisation des poudres 56
2.1. Conditions expérimentales 56
2.1.1. Microscope électronique à balayage (MEB) 56
2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX) 56
2.1.3. Méthode Brunauer–Emmett–Teller (BET) 57
2.1.4. Granulométrie laser 57
2.1.5. Caractérisations chimiques 57
2.2. Résultats 58
2.2.1. Taille des particules 58
2.2.2. Distribution granulométrique 59
2.2.3. Phases cristallines et impuretés 61
3. Comportement à la densification 63
3.1. Conditions expérimentales 64
3.1.1. Rhéomètre à poudres 64
3.1.2. Pressage uniaxial et compaction isostatique à froid 65
3.1.3. Porosimètre à intrusion de mercure 66
3.1.4. Dilatomètre 66
3.1.5. Densité relative et taux de porosité 66
3.2. Résultats 67
3.2.1. Comportement à la compressibilité 67
3.2.1.1. Stabilité de la poudre 67
3.2.1.2. Consolidation et compressibilité de la poudre 69
3.2.1.3. Influence de la mise en forme sur la porosité des crus 71
3.2.1.4. Evolution de la densité lors de la mise en forme 73
3.2.2. Comportement lors du frittage 74
4. Bilan 75

CHAPITRE III – FRITTAGE ET POST-TRAITEMENT DU SPINELLE 77
1. Conditions expérimentales 79
1.1. Four sous vide 79
1.2. Presse isostatique à chaud 79
1.3. Caractérisation des échantillons 80
1.3.1. Spectrophotomètre 80
1.3.2. Caractérisations microstructurales 81
1.3.3. Spectroscopie Raman 81
2. Résultats du frittage naturel sous vide 81
2.1. Caractérisations optiques 81
2.1.1. Qualité optique 81
2.1.2. Transmission en ligne 83
2.2. Densité et microstructure 84
2.2.1. Densité et porosité 84

2.2.2. Microstructure 86
2.2.2.1. Frittage naturel court 86
2.2.2.2. Frittage naturel long 88
2.2.3. Carte de frittage 90
2.3. Discussion 92
3. Résultats du pressage isostatique à chaud 94
3.1. Effet du recuit sous air 95
3.1.1. Impact sur les propriétés optiques 95
3.1.2. Analyses Raman 96
3.2. Qualité optique des spinelles après un post-traitement 96
3.3. Cas d'un post-traitement à basse température 97
3.3.1. Propriétés optiques 97
3.3.2. Microstructure 101
3.4. Cas d'un post-traitement à haute température 103
3.4.1. Propriétés optiques 103
3.4.2. Microstructure 108
3.4.2.1. Spinelles obtenus par frittage naturel à 1500°C 108
3.4.2.2. Spinelles obtenus après un post-HIP à 1800°C 109
3.5. Discussion 112
3.5.1. Elimination de la porosité 112
3.5.2. Evolution de la microstructure 112
4. Optimisation des paramètres d'élaboration 113
4.1. Propriétés optiques 114
4.2. Microstructure 115
5. Bilan 116

CHAPITRE IV – CARACTERISATIONS MECANIQUES ET ESSAIS BALISTIQUES .. 119
1. Sélection des échantillons de spinelle 121
1.1. Transmission en ligne 121
1.2. Microstructure 122
2. Caractérisations mécaniques 124
2.1. Conditions expérimentales 124
2.1.1. Module d'Young 124
2.1.2. Dureté 125
2.1.3. Ténacité 125
2.1.4. Ball-on-three-balls test (B3B) 127
2.2. Résultats 128
2.2.1. Coefficient de Poisson et module d'Young 128
2.2.2. Dureté Knoop 129
2.2.3. Ténacité 131
2.2.4. Module de Weibull et contrainte à la rupture 133
2.3. Discussion 135
3. Augmentation du diamètre des échantillons 137
3.1. Conditions expérimentales 137

3.2. Résultats 137
3.2.1. Propriétés optiques 137
3.2.2. Microstructure 139
3.2.3. Dureté Knoop 140
3.3. Echantillons réalisés pour les tests balistiques 141
4. Comportement en conditions balistiques 142
4.1. Conditions expérimentales 142
4.2. Résultats 144
4.2.1. Multicouche sans spinelle 144
4.2.2. Multicouche avec un spinelle élaboré par frittage naturel et post-HIP 144
4.2.2.1. Spinelle opaque 144
4.2.2.2. Spinelles transparents 145
4.2.3. Multicouche avec un spinelle commercial 146
4.3. Discussion 146
5. Bilan 148
Conclusion générale 151
Annexe A – Certificats d'analyse des poudres 155
Annexe B – Mesure de la densité et de la porosité 159
Annexe C – Normalisation de la transmission en ligne 163
Annexe D – Analyses EBSD 173
Annexe E – Test B3B : module de Weibull et contrainte à la rupture 179
Valorisation des travaux de thèse 187
Références bibliographiques 191

Glossaire

Applications

HUMVEE / HMMWV	High Mobility Multipurpose Wheeled Vehicle – Véhicule de transport à roues de l'US Army

Matériaux

AlON	Oxynitrure d'aluminium de formule $Al_{23}O_{27}N_5$
Al_2O_3	Oxyde d'aluminium ou alumine
$MgAl_2O_4$	Oxyde de magnésium et d'aluminium ou spinelle
MgO	Magnésie
Y_2O_3	Oxyde d'yttrium
YSZ	Yttria-Stabilized Zirconia – Zircone stabilisée par de l'oxyde d'yttrium de formule Y_2O_3-ZrO_2

Techniques de caractérisation

Méthode BET	Brunauer-Emmett-Teller
DRX	Diffraction des Rayons X
EBSD	Electron Back Scatter Diffraction – Diffraction des électrons rétrodiffusés
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry – Spectrométrie à plasma à couplage inductif
IR	Infrarouge
MEB	Microscope Electronique à Balayage
XRF	X-Ray Fluorescence – Spectrométrie de fluorescence des rayons X

Techniques de mise en forme et de frittage

CIP	Cold Isostatic Pressing – Pressage isostatique à froid
EFG	Edge-defined Film-fed Growth – Croissance en filière
HIP	Hot Isostatic Pressing – Pressage isostatique à chaud
HP	Hot Press – Pressage à chaud
PU	Pressage Uniaxial
SPS	Spark Plasma Sintering

Introduction générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse sont issus d'une collaboration entre l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL), le Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA) de Maubeuge, rattaché à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis (UVHC) et la Direction Générale de l'Armement français (DGA). Les expériences ont été réalisées à l'ISL, au sein du groupe « Advanced materials and mechanical testing » (AMT) pour l'élaboration des matériaux et une majorité des caractérisations, en coopération avec le groupe « Protection against explosives and ballistic threats » (PCE) pour la réalisation des essais balistiques.

Pour réaliser des vitrages de véhicules, d'aéronefs et de bâtiments, dont la fonction est d'assurer une protection face à des menaces balistiques, il est possible d'employer un assemblage de plusieurs couches de verre et de polymère. L'utilisation de ces blindages garantit une vision optimale et la sécurité des personnes se trouvant derrière, notamment des soldats qui sont les plus concernés par ces dangers. Indispensables sur des terrains en conflit, ces protections peuvent résister à des tirs multiples, tout en gardant leur intégrité. Cette efficacité est principalement amenée par l'épaisseur importante de verre. Bien que nécessaire pour augmenter les performances, celle-ci engendre un volume élevé du blindage et une masse conséquente. La mobilité et l'espace intérieur des véhicules et la consommation de carburant en sont donc impactés.

Dans l'objectif de réduire les dimensions de ces protections, de nombreuses recherches se sont intéressées aux céramiques transparentes. Présentant des qualités optiques élevées, elles affichent également de meilleures propriétés mécaniques que le verre. Placée en face avant sur un assemblage verre/polymère, la céramique cause un endommagement important du projectile lors de l'impact et limite ainsi la perforation des différentes couches. Ce matériau assure une protection efficace, ce qui permet de diminuer l'épaisseur de verre. L'ajout d'une couche de céramique conduit ainsi à une protection plus légère et plus fine. Parmi les céramiques transparentes pouvant être utilisées en protection balistique, l'oxyde de magnésium et d'aluminium $MgAl_2O_4$, plus couramment appelé spinelle, présente une combinaison intéressante de propriétés, dont une transparence élevée sur une large gamme de longueurs d'onde et une grande dureté. En comparaison des autres candidats potentiels à cette application (saphir, alumine et oxynitrure d'aluminium), l'élaboration du spinelle requiert des temps et des températures plus faibles et présente une facilité de mise en forme.

L'obtention d'une céramique transparente et résistante nécessite des conditions spécifiques amenées par un procédé adapté. La transparence est obtenue par l'absence de défauts, tels que des pores, des phases secondaires et des impuretés, pouvant être à l'origine de pertes de qualité optique par des phénomènes de diffusion et de diffraction de la lumière. Il est dans ce cas primordial de minimiser toute contamination lors des différentes étapes de fabrication et la présence de pores. L'aspect mécanique, requis pour faire face à un projectile, dépend de la microstructure de l'échantillon. La porosité, l'homogénéité et la taille des grains impactent directement la dureté, la ténacité ou encore la résistance en compression. Une microstructure

fine, homogène et exempte de pores est à privilégier pour augmenter la capacité d'endommagement du projectile par la céramique lors d'un impact. La voie de la métallurgie des poudres offre la possibilité de consolider des poudres et de réaliser des céramiques transparentes. Les propriétés du spinelle découlent du choix de la matière première, de la mise en forme des échantillons et de la méthode de frittage.

Un échantillon de spinelle peut être réalisé à partir d'une poudre de spinelle ou d'un mélange d'oxydes. La taille des particules, l'état d'agglomération et la pureté du ou des réactifs conditionnent la compressibilité et le comportement au frittage, ainsi que les propriétés finales du matériau. Le choix des composants est donc important. Des traitements sont possibles afin d'ajuster la distribution granulométrique ou le taux d'impuretés (broyage, mise en suspension ou granulation). La transparence est facilement obtenue en utilisant dès le départ une poudre de haute pureté et composée principalement de la phase spinelle, ce qui limite la formation de phases secondaires et de défauts néfastes.

Dans le cas d'un frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) ou par pressage à chaud, la poudre n'a pas besoin d'être préalablement compactée sous forme de cru : elle est directement versée dans une matrice. L'application d'une charge extérieure lors de la densification permet d'atteindre des densités élevées et des microstructures fines sur des temps plus courts que lors d'un frittage naturel. L'utilisation d'un additif pour abaisser les températures de frittage et faciliter la densification est couramment observée. De plus, cette aide au frittage présente l'avantage dans certains cas de limiter la contamination de l'échantillon par l'outillage en graphite. En effet, en l'absence d'additif, plusieurs études rapportent des céramiques grises après un frittage par SPS ou par pressage à chaud. L'ajout de ce composant permet d'éliminer cette pollution par le graphite. Il peut cependant avoir un effet négatif en causant la formation de phases secondaires et une modification de la stœchiométrie.
Le choix d'un frittage naturel permet de conserver la pureté de l'échantillon par l'absence d'outils en graphite. Cette méthode de frittage nécessite cependant la réalisation préalable de crus. La voie sèche permet une mise en forme rapide et reproductible des échantillons. L'application d'un pressage uniaxial suivi d'un pressage isostatique à froid assure une consolidation homogène du cru. Quant à la voie humide, la poudre est mise en suspension en présence d'additifs (liant, dispersant), puis est coulée dans un moule poreux. Le cru obtenu par cette méthode est généralement plus homogène qu'un cru obtenu par voie sèche. Cependant, il est courant que la voie humide mène à des échantillons de moins grande pureté. Pour le frittage, un traitement thermique sous vide se montre plus avantageux par rapport à un frittage sous air pour éviter la présence de gaz dans les pores qui peut restreindre leur élimination. Néanmoins, dans la majorité des cas, le frittage conventionnel ne permet pas l'obtention de céramiques totalement denses, et donc transparentes. C'est pourquoi un post-traitement par pressage isostatique à chaud est fréquemment appliqué. La combinaison d'une haute température et d'une pression élevée conduit à l'élimination des défauts résiduels néfastes à la qualité optique.

L'objectif de ces travaux de thèse est d'élaborer un spinelle $MgAl_2O_4$ combinant une haute qualité optique dans le domaine du visible et des propriétés mécaniques élevées. Pour remplir ces conditions, un frittage naturel sous vide et un post-traitement par pressage isostatique à

chaud ont été sélectionnés. Le choix s'est porté sur une poudre de spinelle et une absence de prétraitement de la poudre et d'additif pour éviter toute impureté. Après avoir déterminé les conditions optimales d'élaboration, une augmentation des dimensions des échantillons a été réalisée afin d'évaluer leur potentiel en tant que face avant de blindages lors d'essais balistiques.

Ce manuscrit de thèse se décompose en quatre chapitres :

Le chapitre I présente un état de l'art focalisé sur l'élaboration de céramiques polycristallines transparentes et l'avantage de leur utilisation en protection balistique. Après une présentation des conditions optiques et mécaniques requises, l'influence des caractéristiques de la poudre et de la mise en forme du cru est abordée. Une partie théorique sur les mécanismes de frittage et l'évolution de la microstructure précède la description des différentes méthodes de densification possibles pour le frittage du spinelle.

Le chapitre II décrit la caractérisation de deux poudres différentes provenant du même fournisseur, non étudiées dans la littérature. Une analyse de leurs propriétés microstructurales et chimiques y est détaillée. Enfin, leurs propriétés d'écoulement et leur aptitude à la compression sont étudiées, ainsi que leur comportement au frittage.

Le chapitre III se concentre premièrement sur le frittage naturel sous vide d'une poudre de spinelle et sur l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés microstructurales et optiques des céramiques obtenues. Ensuite, l'effet d'un post-traitement par pressage isostatique à chaud sur la qualité optique et l'évolution de la microstructure y est analysé. En se basant sur les résultats de cette étude paramétrique du frittage et de post-frittage, une procédure optimisée a été mise en place et est décrite en fin de chapitre.

Le chapitre IV s'intéresse à la caractérisation mécanique de quatre échantillons de spinelle bien distincts. Une mise en relation des propriétés mécaniques avec les caractéristiques microstructurales y est détaillée. Une procédure permettant de réaliser des échantillons de grand diamètre, nécessaires aux essais balistiques, est présentée. Enfin, une étude balistique est réalisée afin de démontrer le bénéfice d'utiliser un spinelle comme face avant pour diminuer la masse et le volume des protections, et de comparer l'efficacité des différents échantillons élaborés dans cette étude avec celle d'un spinelle commercial.

Chapitre I

Etat de l’art

1. Protection balistique transparente

La sécurité des soldats sur le terrain, à pied ou dans les véhicules terrestres ou aériens, est de plus en plus compromise à cause des menaces grandissantes et du nombre croissant de conflits armés. Les blindages transparents font partie des protections nécessaires aux combattants pour assurer leur survie sur le terrain face aux projectiles et aux déflagrations. Utilisée comme pare-brise et fenêtre latérale des véhicules, comme visière de casques ou lunettes, la protection transparente doit pouvoir maintenir son intégrité lorsqu'elle est endommagée par des tirs isolés ou multiples, et garder une qualité optique suffisante pour assurer une bonne visibilité. Ces blindages se retrouvent également dans le domaine civil en tant que vitrages de bâtiment (verre sécurité), fenêtres des voitures blindées et dans les équipements anti-émeutes des forces de police [1-4].

Un blindage transparent conventionnel est composé de deux types de matériaux (Figure I-1). Le premier est le verre, principal constituant des protections, où de nombreuses couches sont utilisées pour absorber l'impact et l'énergie cinétique générée par le projectile. Pour cette application, le verre se révèle avantageux, de par sa bonne combinaison de propriétés, telles que de bonnes résistance en compression et rigidité, une haute durabilité, un faible coût de production et une facilité de mise en forme [5-8]. La vitrocéramique peut également être utilisée pour cette application. Pour maintenir l'ensemble et également limiter les différences d'expansion thermique, les couches de verre sont collées à l'aide d'une résine ou intercalées par des couches de polymère de type polyuréthane ou poly(butyral de vinyle). Enfin, une face arrière, aussi nommée *backing*, en polycarbonate ou polyuréthane est utilisée pour assurer la sécurité des personnes pouvant se trouver derrière le blindage. En effet, lors de l'impact, de nombreux fragments sont générés et peuvent atteindre de très hautes vitesses. Cette couche arrière contient les fragments et limite leur projection [6].

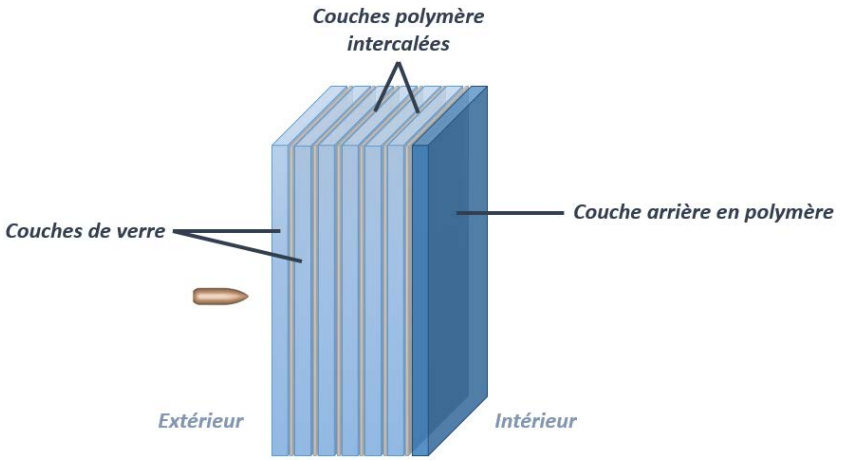


Figure I-1 : Schéma d'une protection balistique transparente en verre et polymère.

Le nombre et l'épaisseur des couches, les matériaux utilisés et l'ordre des constituants font partie des variables influençant l'efficacité de la protection. Face à une menace spécifique, ces paramètres doivent être adaptés.

Dans le cas des véhicules terrestres, pour assurer une haute mobilité, un déploiement rapide et une réduction conséquente de la consommation de carburant, ils doivent être légers. Représentant 15% de la surface du véhicule, les éléments transparents sont pourtant indispensables pour la sécurité et la visibilité. Une haute qualité de protection est possible lorsque le blindage présente une épaisseur suffisamment élevée pour stopper les tirs. Néanmoins, ceci entraîne une augmentation considérable de la masse et du volume. Par exemple, la masse totale des vitres de protection d'un véhicule de transport de type « HUMVEE » s'élève à 240 kg pour une épaisseur de 10 cm chacune. De plus, un ensemble important de couches de verre peut entraîner des distorsions optiques et causer une diminution de la visibilité à travers le blindage [2, 4, 9-11].

2. Matériaux transparents pour la protection balistique

Il devient difficile de résister aux nouvelles menaces balistiques avec du verre sans avoir une masse et un volume conséquents de la protection. C'est pourquoi d'autres matériaux, comme les céramiques, sont utilisés pour améliorer les blindages et les alléger. La solution est de placer en face avant une couche plus résistante et plus dure que le verre, afin d'éroder et fragmenter la pointe du projectile et limiter, voire stopper, sa pénétration dans les couches de verre et polymère [12, 13]. Ainsi, l'efficacité du blindage est renforcée et il est possible de réduire le nombre de couches de verre et gagner en légèreté.

Les matériaux transparents présentant le meilleur potentiel pour cette application sont :

- le monocristal d'alumine, appelé « saphir »,
- l'alumine polycristalline Al_2O_3,
- l'oxynitrure d'aluminium, appelé « AlON »,
- le spinelle de magnésium et d'aluminium $MgAl_2O_4$, appelé « spinelle ».

Ces céramiques présentent la capacité de stopper des projectiles grâce à une combinaison de hautes propriétés mécaniques. Transparentes dans le domaine du visible, elles conviennent à la protection balistique en tant que fenêtres de véhicules ou lunettes.
Selon leur gamme de transparence, ces matériaux peuvent également être utilisés dans d'autres domaines militaires : dômes pour missiles IR (infrarouge), détecteurs IR, lentilles ou lasers [13-15].

Le Tableau I-1 présente leurs propriétés structurales, optiques et mécaniques, et leur comparaison avec un verre sodocalcique classique [5, 13, 16].

Matériau	Verre	Saphir	Alumine	AlON	Spinelle
Structure cristallographique	amorphe	rhomboédrique	rhomboédrique	cubique	cubique
Masse volumique (g/cm^3)	2,53	3,97	3,97	3,69	3,58
Module d'Young (GPa)	70	400	380 - 400	320	275
Dureté (GPa) (a)[10] (b)[12] (c)[13]	4,5 - -	22 15 - 16 16 - 17	- 20,5 - 21,5 20 - 23	- 17 14	15 14,5 - 15 12
Ténacité (MPa√m)	0,7	2 - 2,8	3 - 3,5	2 - 2,4	1,5 - 1,8
Résistance en flexion (MPa)	30	690	600	230	240
Gamme de transparence (µm)	0,3 - 2,7	0,2 - 6	0,2 - 6	0,22 - 5,5	0,19 - 6,5
Coût	faible	élevé	élevé	moyen	moyen

Tableau I-1 : Propriétés des matériaux transparents utilisés pour la protection balistique. (a) Dureté Knoop. (b) Dureté Vickers pour une charge de 10 kg. (c) Méthode non précisée.

Les méthodes de mise en forme et les caractéristiques de chaque matériau sont présentées ci-après.

2.1. Verre et vitrocéramique

De nature amorphe, le verre flotté est traditionnellement utilisé pour les couches avant et intermédiaires des protections balistiques transparentes, car il est léger, résistant, peu coûteux et facile à fabriquer sous forme de grandes vitres, planes ou incurvées [5]. La méthode de fabrication est présentée à la Figure I-2.

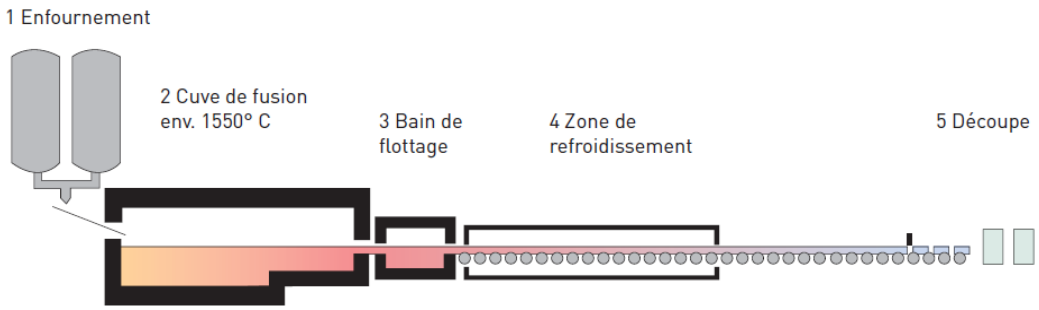


Figure I-2 : Schéma du processus de fabrication du verre flotté [17].

Les matières premières, couramment un mélange de SiO_2-CaO-Na_2O, sont fondues dans un four à plus de 1550°C. Le verre en fusion est déversé sur un bain d'étain liquide. La masse de verre flotte alors sous la forme d'un ruban de verre sans fin. L'absence de tension de surface entre les deux liquides permet l'obtention d'une vitre sans défaut, aux faces parallèles et d'une

haute qualité optique. Puis un refroidissement lent et contrôlé évite la formation de tensions internes. Enfin, la dernière section de la production est la découpe aux dimensions souhaitées [5, 17]. Les propriétés du verre peuvent également être améliorées par des traitements thermiques ou chimiques.
La vitrocéramique est également utilisée comme couches intermédiaires des blindages. Ce matériau comporte une phase vitreuse et une phase cristalline, résultant d'une dévitrification contrôlée d'un verre par un traitement thermique approprié. Ce matériau montre des propriétés similaires aux céramiques en conservant la faible densité et la facilité de mise en œuvre du verre traditionnel. Un exemple cité à plusieurs reprises est la vitrocéramique à base de disilicate de lithium ($Li_2Si_2O_5$) de la compagnie Alstom [2, 7].

Bien que le blindage en verre ou vitrocéramique soit lourd et volumineux du fait d'une épaisseur importante nécessaire, la fabrication et le coût de ces matériaux en font des composants très utilisés pour la protection balistique.

2.2. Monocristal de saphir

L'utilisation d'un monocristal de saphir en remplacement de la couche avant en verre permet d'améliorer l'efficacité de la protection et de réduire sa masse.
Plusieurs procédés de croissance cristalline existent pour l'élaboration de ce monocristal : le procédé Verneuil consiste à faire fondre la poudre d'alumine par une flamme de très haute température. Les gouttes tombent sur un germe de cristal orienté, qui grossit au fur et à mesure. Cette méthode reste la moins onéreuse pour produire du saphir synthétique, mais les dimensions et les formes sont limitées.
Par la méthode Czochralski, un germe orienté est trempé dans un bain d'alumine puis retiré lentement, formant ainsi le cristal. La croissance du saphir exige un temps considérable, jusqu'à huit semaines, et une forte consommation d'énergie. Cependant, le matériau fabriqué présente de très bonnes propriétés optiques et une haute pureté [18, 19].
La société Kyocera applique la méthode de croissance en filière *EFG* (Edge-defined Film-fed Growth), présentée à la Figure I-3 [20]. L'alumine fondue dans un creuset mouille la surface d'une filière et monte par attraction capillaire. Un germe est plongé dans le bain fondu puis est retiré. Il se solidifie alors lors du tirage en prenant la forme de la filière. Ce procédé permet d'obtenir des formes diverses (tubes, tiges, feuilles), limitant l'usinage des pièces [6].

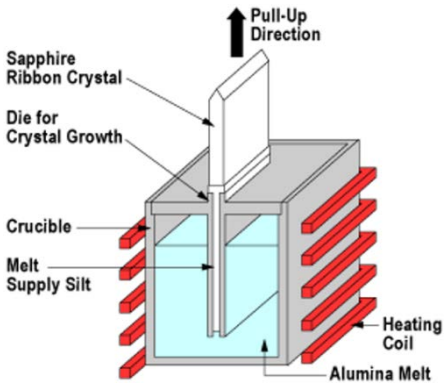


Figure I-3 : Schéma de l'élaboration d'un monocristal de saphir par la méthode EFG [20].

Le monocristal d'alumine se présente comme le candidat idéal pour des applications de protection balistique grâce à ses hautes qualités mécaniques, bien que sa densité soit élevée. Il possède également une large gamme de transparence de l'ultra-violet proche à l'infrarouge proche [10, 21]. Son utilisation reste cependant très limitée à cause du temps et du coût de production, et des épaisseurs réalisables.

2.3. Alumine polycristalline

Sous forme polycristalline, l'alumine alpha se montre plus avantageuse en termes de temps et de facilité de production que le saphir. Coble a été le premier à produire une alumine translucide en 1962 [22]. De nos jours, différentes techniques d'élaboration permettent de réaliser ces céramiques : frittage naturel [23], Spark Plasma Sintering (noté *SPS* par la suite) [24-26], micro-ondes [27]. L'ajout de dopants ou le traitement de la poudre permet d'améliorer la transmission optique et de limiter la croissance des grains [26, 28].

Dans le cas de l'alumine, la qualité optique dépend grandement de la microstructure, à cause de sa nature anisotrope qui provoque le phénomène de biréfringence. Pour obtenir une alumine transparente, la taille des grains doit être inférieure à 500 nm et le taux de porosité inférieur à 0,1% pour limiter au maximum la diffusion de la lumière. L'exemple présenté à la Figure I-4.A montre une alumine opaque avec un taux de pores résiduels de 0,3%. Une réduction de la porosité à 0,03% permet d'obtenir la transparence.
La transparence dépend également de l'épaisseur du matériau [3, 29, 30]. Les alumines visibles à la Figure I-4.B ont une densité relative supérieure à 99,95% et une microstructure submicronique. La transparence est obtenue pour une épaisseur fine (0,8 mm). Dès que l'échantillon présente une épaisseur plus élevée (15 mm), il devient opaque.

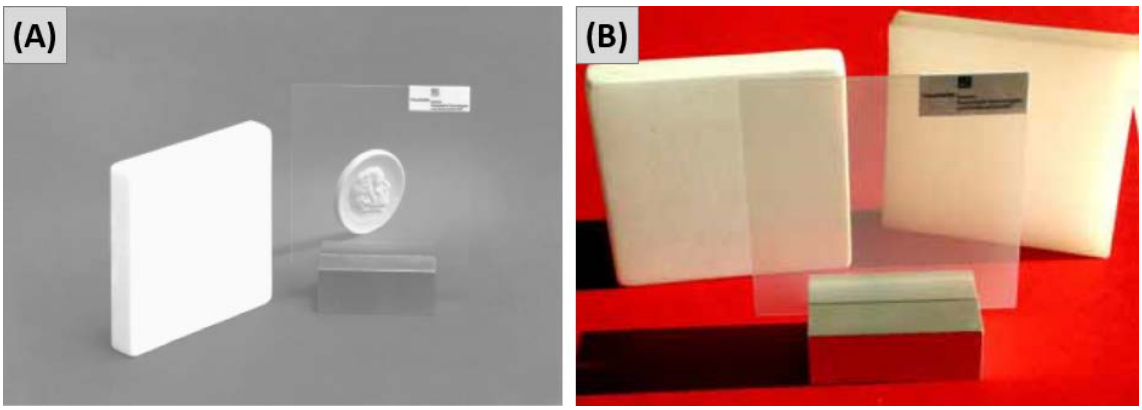


Figure I-4 : Influence (A) du taux de porosité et (B) de l'épaisseur sur la qualité optique d'alumines frittées [30, 31].

L'alumine polycristalline est la céramique transparente présentant la plus haute dureté lorsque la taille des grains est adaptée. De hautes transmissions peuvent également être atteintes, mais sa nature anisotrope limite l'épaisseur des échantillons.

2.4. Oxynitrure d'aluminium (AlON)

La phase AlON a été reportée pour la première fois en 1959 par Yamaguchi et Yanagida après l'observation de la stabilisation de l'alumine par l'azote. Le premier échantillon translucide a été réalisé par McCauley et Corbin en 1978 par un frittage réactif entre Al_2O_3 et AlN [32]. Ce procédé a ensuite été repris dans de nombreuses études pour sa simplicité et la disponibilité des réactifs. A ce jour, ce matériau est disponible sur le marché et est fabriqué essentiellement par la société Surmet Corporation [13, 33].

La phase stable $Al_{23}O_{27}N_5$ s'obtient par l'ajout d'azote qui convertit la structure rhomboédrique de l'alumine en phase spinelle cubique. La méthode conventionnelle consiste en la synthèse de la poudre AlON à partir d'Al_2O_3 et d'AlN, la mise en forme du cru, puis le frittage sous N_2 à haute température (> 1850°C) sur une longue période (20-100h). Une haute qualité optique peut être obtenue par les différentes techniques de frittage, tout en diminuant la température d'élaboration : frittage naturel seul [34] ou suivi d'un traitement par pressage isostatique à chaud (par la suite noté *HIP* pour Hot Isostatic Pressing) [35, 36], micro-ondes [37], SPS [38]. L'ajout d'aides au frittage semble avantageux pour améliorer la densification et la qualité optique de ce matériau [3, 34]. De hautes transmissions sont décrites dans la littérature (> 80%) mais requièrent de très hautes températures de frittage (> 1800°C) et des temps longs, pouvant également causer une croissance granulaire importante [35, 39].

Avec des propriétés mécaniques et optiques similaires au saphir, ce matériau est plus avantageux par sa structure isotrope et peut être utilisé pour une large gamme d'applications. Cependant, son élaboration reste onéreuse.

2.5. Spinelle $MgAl_2O_4$

La structure cristalline cubique du spinelle de magnésium et d'aluminium a été reportée pour la première fois en 1915 par Bragg [40] et Nishikawa [41]. Ce matériau est un composé stœchiométrique d'une solution solide de magnésie et d'alumine $MgO.nAl_2O_3$ ($0,8 < n < 3,5$), avec $n = 1$ pour la céramique $MgAl_2O_4$ [42].
Avec sa structure cubique, le spinelle présente l'avantage d'être optiquement isotrope comme l'AlON. La qualité optique est ainsi uniquement affectée par les défauts pouvant se trouver dans la microstructure. La pureté des réactifs et les différentes étapes de l'élaboration du spinelle (mise en forme du cru, frittage et éventuel post-traitement) doivent être contrôlées pour minimiser tout défaut pouvant diffuser la lumière.
Le frittage du spinelle peut être réalisé directement sur une poudre de spinelle commerciale [43-45], synthétisée en laboratoire [46, 47], ou un mélange d'alumine et de magnésie [48-51]. Plusieurs techniques de frittage ont été appliquées sur ce matériau : pressage à chaud (noté *HP* par la suite pour Hot Press) [51, 52], SPS [53-56] ou frittage naturel suivi d'un traitement HIP [43, 57, 58]. L'ajout d'aides au frittage (B_2O_3, LiF) est couramment employé pour diminuer la température de frittage, homogénéiser la microstructure et améliorer la qualité optique [52, 59-63].

Le spinelle présente plusieurs avantages par rapport à l'AlON et au saphir. En effet, son élaboration requiert des températures de frittage plus faibles sur des temps plus courts. De plus, sa gamme de transparence est plus étendue que celles de l'oxynitrure d'aluminium et du monocristal d'alumine, s'étendant de l'ultra-violet à l'infrarouge moyen (Figure I-5). Le spinelle est le matériau le plus approprié pour des applications dans l'IR (capteurs, imagerie).

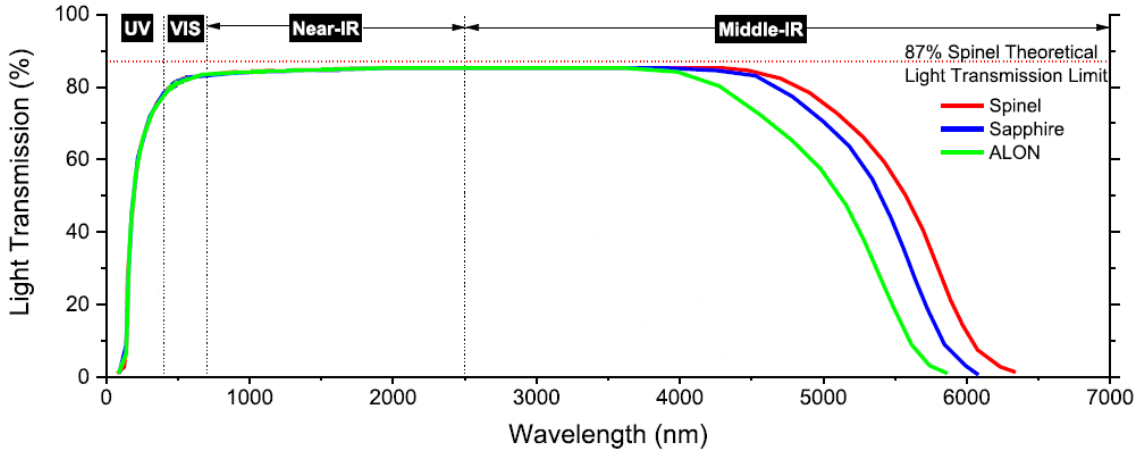


Figure I-5 : Courbes de transmission du spinelle, du saphir et de l'AlON (d'après [7]).

Avec la densité la plus faible parmi les céramiques transparentes pour la balistique, le spinelle $MgAl_2O_4$ est un matériau intéressant pour cette application grâce à sa combinaison de propriétés mécaniques et optiques [64, 65].

2.6. Comportement en conditions balistiques

Les céramiques transparentes présentent un grand intérêt pour l'application de protection balistique grâce à leurs propriétés mécaniques plus élevées que celles du verre. La densité surfacique du système, qui représente la masse de blindage par unité de surface, peut ainsi être réduite. Elle est calculée en multipliant la densité du matériau par son épaisseur et s'exprime en kg/m².

De nombreuses études ont montré l'avantage de ces matériaux en face avant des multicouches verre/polymère par rapport à un système composé uniquement de verre [9, 66, 67]. Grâce à sa haute dureté, le monocristal d'alumine résiste à des tirs multiples et limite la perforation du blindage. Un système de 33,5 mm d'épaisseur avec une couche de saphir pour une densité surfacique de 86,5 kg/m² présente les mêmes performances qu'un système en verre de 104 mm et de 248 kg/m² [9, 10].
Dans une configuration multicouche céramique/verre/polycarbonate, l'alumine polycristalline se montre plus avantageuse que le monocristal en termes de volume de la protection. Pour des performances balistiques identiques, où il n'y a pas eu perforation du blindage, l'ajout d'une couche d'alumine de 2 mm permet d'avoir une densité surfacique de 65 kg/m², contre 95 kg/m² pour un système avec un saphir de même épaisseur [50]. La réduction de la masse du blindage avec l'alumine polycristalline est liée aux meilleures propriétés mécaniques de cette céramique.

Une étude complète a été réalisée par Strassburger, où les différentes céramiques transparentes ont été comparées : saphir, alumine, spinelle et AlON [12]. Plusieurs épaisseurs de céramiques sont testées sur un assemblage verre/polycarbonate. Un projectile de type 7.62x51 AP (Armor Piercing) avec un noyau en acier est tiré à 850 ± 15 m/s. La vitesse résiduelle du projectile après perforation a été mesurée à chaque essai et est ensuite tracée en fonction de la densité surfacique du multicouche (Figure I-6). Une vitesse résiduelle nulle indique qu'il n'y a pas eu perforation.

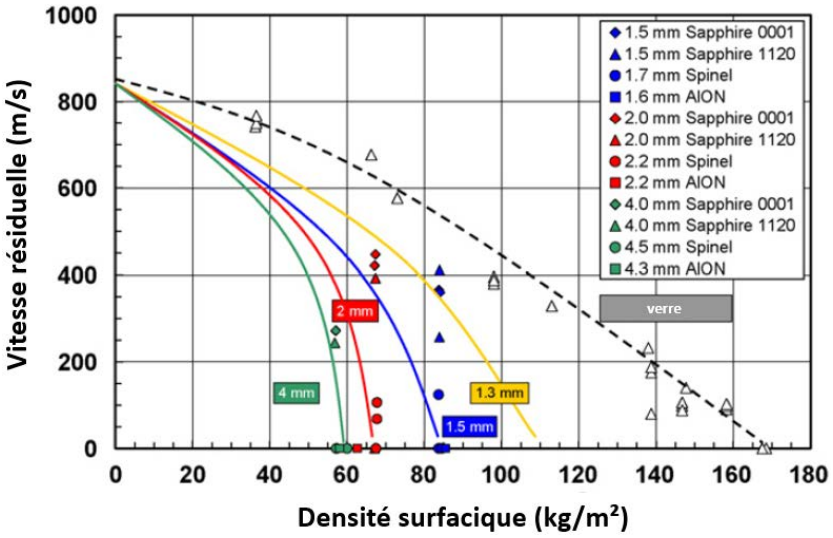


Figure I-6 : Vitesses résiduelles du projectile en fonction de la densité surfacique du blindage. Les essais réalisés sur un assemblage verre/polycarbonate sont présentés par les triangles blancs et la ligne noire en pointillé. Chaque céramique (spinelle, AlON, saphir des deux orientations) est associée à un symbole, où chaque couleur correspond à une épaisseur. Les lignes colorées représentent l'évolution de la vitesse résiduelle déduite de tests réalisés avec l'alumine [12].

Les essais avec le verre montrent qu'une augmentation de la densité surfacique, donc de l'épaisseur, provoque une diminution de la vitesse résiduelle du projectile après perforation du blindage. Pour arrêter le projectile, une protection balistique sans céramique requiert une densité surfacique d'environ 170 kg/m².

L'ajout d'une couche de céramique permet de diminuer la masse du blindage. Dans le cas du saphir, deux orientations cristallines sont testées pour trois épaisseurs. Les résultats ne montrent aucune préférence pour l'une des orientations. Les vitesses résiduelles mesurées sont comprises entre 250 et 450 m/s. Dans cette configuration, cette céramique n'a pas permis d'arrêter le projectile.

L'alumine polycristalline permet d'obtenir de meilleurs résultats qu'avec le monocristal. Les tests montrent que des épaisseurs faibles de la céramique (1,3 et 1,5 mm) sont suffisantes pour résister au tir, induisant ainsi une réduction importante de la densité surfacique de la protection. En augmentant l'épaisseur de la couche à 4 mm, il est possible de diminuer la masse de 65% par rapport au système en verre.

Pour le spinelle $MgAl_2O_4$, des épaisseurs de 1,7 et 2,2 mm donnent de meilleurs résultats que le saphir, la plus haute vitesse relevée atteignant 120 m/s. En augmentant l'épaisseur à 4 mm,

la protection n'est pas perforée. Dans ces conditions expérimentales, le spinelle montre des performances similaires à l'alumine et supérieures au saphir.
Enfin, les essais réalisés avec une couche d'AlON ont mis en avant l'efficacité de ce matériau en face avant des blindages, aucune protection n'ayant été perforée. Une céramique de 1,6 mm est suffisante pour stopper le projectile, ce qui équivaut à une densité surfacique de l'assemblage de 85 kg/m².

L'efficacité des blindages céramique/verre/polycarbonate et le gain en masse associé à chaque essai présenté précédemment est représenté à la Figure I-7 [12]. La densité surfacique des blindages qui n'ont pas été perforés est tracée en fonction de l'épaisseur de la couche de céramique placée en face avant.

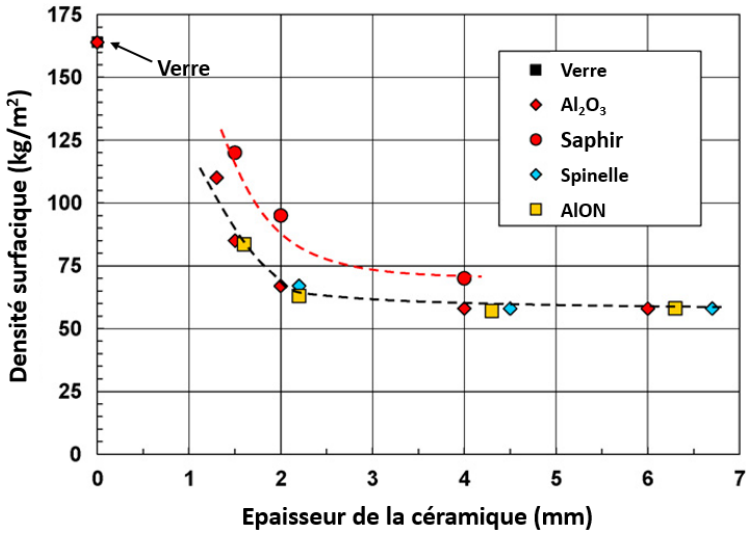


Figure I-7 : Densité surfacique des blindages non perforés en fonction de l'épaisseur de la céramique transparente testée. L'essai réalisé sans couche de céramique est indiqué comme référence, notée « verre » [12].

La Figure I-7 montre clairement l'avantage de la céramique pour la protection balistique. Quels que soient l'épaisseur et le matériau, la densité surfacique nécessaire pour stopper le projectile diminue par rapport à celle du système en verre. Le monocristal de saphir se montre le moins avantageux, avec les densités surfaciques les plus élevées. Il est possible d'ajouter une couche de seulement 1,5 mm d'alumine polycristalline pour réduire la densité surfacique de moitié par rapport à la référence. Enfin, le spinelle et l'AlON présentent des performances similaires : pour une épaisseur de 2,2 mm, le système présente une densité surfacique d'environ 65-70 kg/m², contre 160 kg/m² pour la référence en verre.

L'alumine, polycristalline ou sous forme de monocristal, présente de très bonnes propriétés mécaniques, apportant ainsi une haute efficacité aux blindages et une réduction de la masse et du volume. Cependant, l'élaboration du saphir et l'obtention de la transparence pour l'alumine restent contraignantes. L'utilisation de spinelle ou de l'AlON permet d'améliorer le système de manière similaire. Il est plus avantageux de mettre en forme le spinelle, car les températures d'élaboration sont plus faibles que celles de l'AlON. L'oxyde de magnésium et

d'aluminium $MgAl_2O_4$ présente une combinaison appropriée de propriétés optiques et mécaniques pour une application en protection balistique transparente et un procédé d'élaboration moins contraignant que les autres matériaux décrits dans ce chapitre. C'est pourquoi cette céramique a été sélectionnée pour cette étude.
La suite de ce chapitre détaille les conditions requises pour l'utilisation d'une céramique transparente en balistique, ainsi que les méthodes d'élaboration.

3. Conditions requises pour la balistique

Une céramique doit présenter certaines caractéristiques optiques et mécaniques pour pouvoir être utilisée en face avant d'une protection balistique transparente :

- une qualité optique élevée dans le domaine du visible,
- des propriétés mécaniques élevées pour stopper le projectile.

Ces deux aspects dépendent de la nature du matériau et de ses propriétés microstructurales.

3.1. Propriétés optiques

3.1.1. Aspects théoriques

Dans le domaine optique, la transmission est la propriété physique caractérisant la capacité d'un matériau à laisser un faisceau lumineux le traverser sans le diffuser. La présence de défauts dans la microstructure entraîne un changement d'indice de réfraction, causant une déviation de la lumière. Des phénomènes de réflexion, d'absorption et de diffusion apparaissent, entraînant une diminution de la transmission [64, 68, 69].

La transmission se mesure à l'aide d'un spectrophotomètre (Figure I-8). Une source lumineuse envoie un faisceau sur un échantillon, et un détecteur placé à l'arrière mesure l'intensité du faisceau transmis.

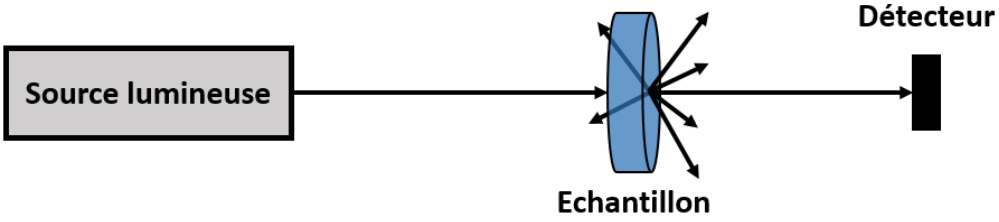


Figure I-8 : Principe de la mesure de la transmission (d'après [68]).

La transmission mesurée est comparée à la valeur théorique *Tth* de l'échantillon. Elle est définie selon son indice de réfraction *n*, dépendant de la longueur d'onde (Formule I-1) :

$$T_{th} = \frac{2\, n_1 n_2}{{n_1}^2 + {n_2}^2} \qquad \text{(I-1)}$$

En considérant n_1 et n_2 comme les indices de réfraction de l'air et du spinelle $MgAl_2O_4$ égaux à 1 et 1,72 respectivement dans le domaine du visible, la transmission théorique de cette céramique est égale à 87% [70].
Pour un échantillon d'épaisseur *t*, la transmission *T* s'exprime selon la loi de Beer-Lambert (Formule I-2). Elle dépend des coefficients de réflexion totale *R* et de diffusion totale *γ*.

$$\mathrm{T} = (1 - \mathrm{R})\, e^{-\gamma t} \qquad \text{(I-2)}$$

Le coefficient de réflexion *R* dépend de *n* et s'exprime selon la Formule I-3 [68]:

$$\mathrm{R} = \frac{2\mathrm{R}'}{1 + \mathrm{R}'} \quad \text{avec} \quad \mathrm{R}' = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2 \qquad \text{(I-3)}$$

Le coefficient de diffusion totale *γ* se décompose selon les sources de diffusion de la lumière, les pores et les joints de grains (Formule I-4) :

$$\gamma = \gamma_{\text{pores}} + \gamma_{\text{joints de grains}} \qquad \text{(I-4)}$$

La porosité peut être considérée comme la principale source de diffusion de la lumière des céramiques polycristallines cubiques, les joints de grains n'influençant pas la diffraction du faisceau lumineux. En considérant les pores de forme sphérique, de même taille et répartis de manière homogène, la contribution de la porosité s'exprime selon la Formule I-5 [71] :

$$\gamma_{\text{pores}} = \frac{\mathrm{p}}{\mathrm{V}_{\text{pore}}} C_{\text{diff}} = \frac{3\,\mathrm{p}}{4\,\pi\,\mathrm{r}^3} C_{\text{diff}} \qquad \text{(I-5)}$$

Avec : p, le taux de porosité résiduelle ou le volume poreux
r, le rayon moyen d'un pore
C_{diff}, le coefficient de diffusion d'un pore

Le taux de porosité résiduelle *p* peut être exprimé par cette relation : $\mathrm{p} = \frac{\mathrm{V}_{\text{total pores}}}{\mathrm{V}_{\text{matière}}}$

Le coefficient de diffusion C_{diff} s'exprime selon la Formule I-6 [68] :

$$\mathrm{C}_{\text{diff}} = \frac{8\,\pi^3\,\mathrm{r}^4}{\lambda^2}\,\Delta n^2 \qquad \text{(I-6)}$$

Avec : r, le rayon moyen d'un pore
λ, la longueur d'onde du faisceau incident
Δn, la différence d'indice de réfraction, égale à $n_2 - n_1$

En considérant les Formules I-5 et I-6, l'expression suivante peut être déduite (I-7) :

$$\gamma_{pores} = \frac{\frac{V_{total\ pores}}{V_{matière}}}{V_{pore}} C_{diff} = \frac{N_{pores}}{V_{matière}} C_{diff} \qquad \text{(I-7)}$$

Finalement, le coefficient de diffusion des pores s'exprime selon cette Formule (I-8) :

$$\gamma_{pores} = \frac{N_{pores}}{V_{matière}} \times \frac{8\,\pi^3\,r^4}{\lambda^2} \times (n_2 - n_1)^2 \qquad \text{(I-8)}$$

En reprenant les Formules I-2 et I-8 et en assumant que la perte optique n'est causée que par la porosité, la transmission dépend donc de l'épaisseur de la céramique, du nombre et du rayon des pores résiduels [72]. En présence de phases secondaires, le faisceau de lumière sera également diffusé à cause de la différence d'indices de réfraction de ces phases et de la matrice principale composant la céramique.

Un exemple théorique de l'influence du diamètre des pores sur la transmission d'un spinelle $MgAl_2O_4$ est présenté à la Figure I-9 selon deux longueurs d'onde (λ = 600 nm pour le visible et λ = 4000 nm pour l'infrarouge) et différents taux de porosité (0,02 à 0,5%) [73].

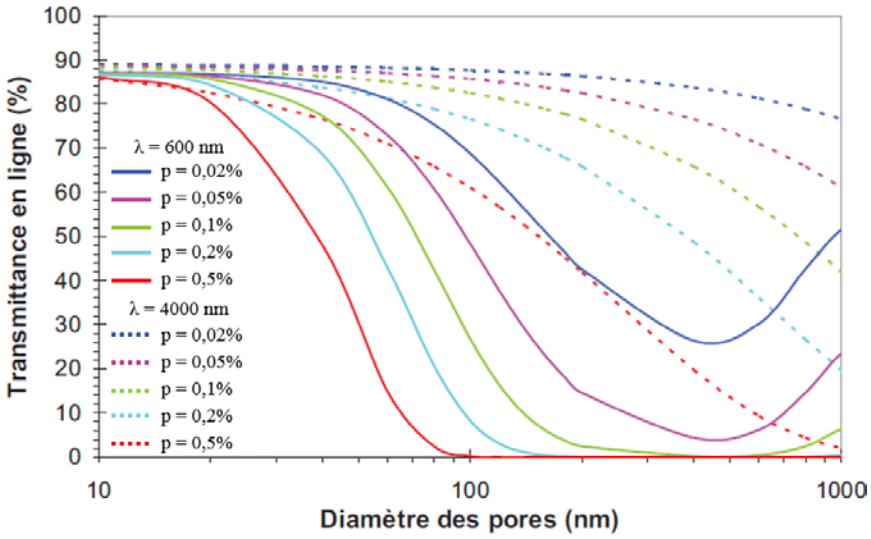


Figure I-9 : Influence du diamètre des pores sur la transmission en ligne d'un spinelle $MgAl_2O_4$ en fonction de la longueur d'onde et du taux de porosité [73].

Pour chaque cas présenté, la transmission diminue lorsque le diamètre des pores augmente. Dans le domaine du visible (λ = 600 nm), l'impact de la porosité est plus marqué. Pour un taux égal à 0,02%, la transmission est fortement réduite lorsque le diamètre des pores est supérieur à 200 nm. Pour une quantité 10 fois plus élevée de défauts, les valeurs de transmission sont impactées par de la porosité plus fine (transmission de 50% pour des pores de 50 nm).

Dans le cas d'un faible taux de porosité (0,02 à 0,1%), lorsque la taille des pores est du même ordre que la longueur d'onde, la transmission diminue jusqu'à une valeur minimale, et

augmente à nouveau. Ce phénomène s'explique par le fait que, pour un taux de porosité donné, lorsque la taille des pores augmente, leur nombre diminue fortement (Formule I-9) :

$$V_{\text{pores total}} = V_{\text{pore}} \times N_{\text{pores}} = \frac{4\pi}{3} r^3 \times N_{\text{pores}} \qquad \text{(I-9)}$$

Lorsque $V_{\text{pores total}}$ est constant, N_{pores} et r^3 varient simultanément. Quand la taille des pores est supérieure à 500 nm, le nombre de pores devient très faible, impactant peu la transmission.
Dans le domaine de l'infrarouge (λ = 4000 nm), une faible quantité de porosité impacte peu la qualité optique. Pour des taux de 0,02 et 0,05%, la transmission reste supérieure à 70% quel que soit le diamètre des pores. Néanmoins, une quantité importante de pores résiduels de grand diamètre réduit la transmission de manière significative.

L'épaisseur de l'échantillon influence également la transmission, comme cela est montré à la Formule I-2. La Figure I-10 présente l'impact de l'épaisseur sur la transmission relative d'un spinelle $MgAl_2O_4$ selon la longueur d'onde (λ = 200, 600 et 2500 nm) pour un taux de porosité donné égal à 0,01%.

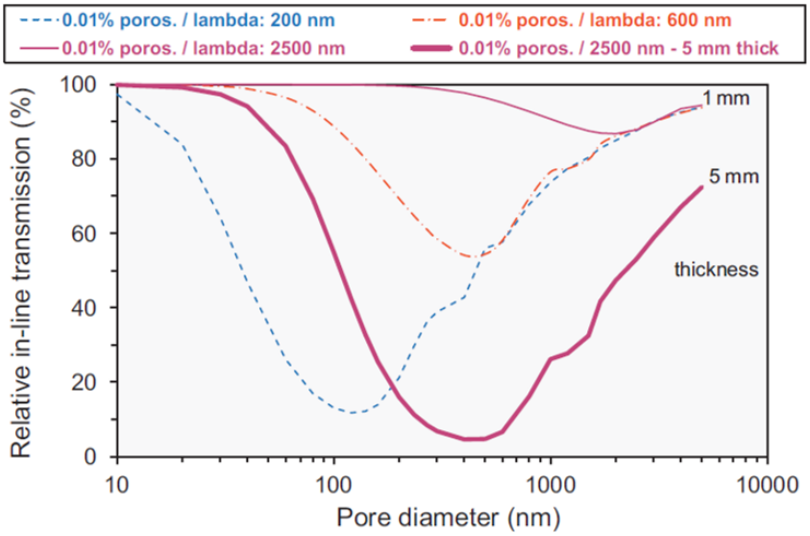


Figure I-10 : Evolution de la transmission relative d'un spinelle $MgAl_2O_4$ en fonction du diamètre des pores : influence de l'épaisseur de la céramique et de la longueur d'onde [49].

Les résultats de cette étude sont similaires à ceux de la Figure I-9. Pour un échantillon d'une épaisseur de 1 mm, la transmission relative est évaluée pour un même taux de porosité selon des longueurs d'ondes de 3 domaines différents.
Dans l'ultra-violet (λ = 200 nm), la moindre porosité influence la transmission. Celle-ci est inférieure à 100% pour un taux de 0,01% de pores d'une taille de 10 nm. Elle diminue à 50% pour des pores de 40 nm et atteint moins de 20% pour des pores de 70 nm. Lorsque le diamètre des pores surpasse la valeur de la longueur d'onde, la transmission n'est plus impactée par les défauts et augmente à nouveau. La transmission dans le visible (λ = 600 nm) est moins impactée par la porosité : quelle que soit la taille des pores, les transmissions dans le visible sont toujours plus élevées que dans l'ultra-violet. A nouveau, la valeur de

transmission atteint un minimum (environ 55%) pour des pores de 400-500 nm, correspondant à des diamètres proches de la longueur d'onde (600 nm).
En ce qui concerne l'influence de l'épaisseur de l'échantillon, sur la Figure I-10, celle-ci a été étudiée dans l'infrarouge (λ = 2500 nm). Dans ce domaine, alors que pour un échantillon de 1 mm d'épaisseur, la présence de pores impacte la transmission seulement lorsque le diamètre atteint 200 nm, l'échantillon de 5 mm présente des pertes optiques dès 30 nm. Pour l'échantillon épais, la transmission atteint un minimum de 5%, alors qu'elle reste toujours supérieure à 85% pour l'échantillon plus fin. De plus, le minimum observé est différent : la transmission est la plus faible pour des pores de 400-500 nm pour la céramique de 5 mm, alors qu'elle est minimale pour des pores de 2000 nm pour l'échantillon de 1 mm d'épaisseur.

Pour l'élaboration d'une céramique transparente, la porosité est l'un des principaux défauts à minimiser pour obtenir une haute qualité optique dans la gamme de longueurs d'onde visée. Pour une application en tant que protection balistique, la transmission en ligne doit atteindre 95% de la valeur théorique (83% dans le cas du spinelle $MgAl_2O_4$) [60].

3.1.2. Sources de diffusion de la lumière

Les défauts à l'origine de la diffusion de la lumière d'une céramique transparente polycristalline sont présentés à la Figure I-11. Ils doivent être minimisés lors du procédé d'élaboration afin d'obtenir une céramique avec une haute qualité optique [3, 74, 75].

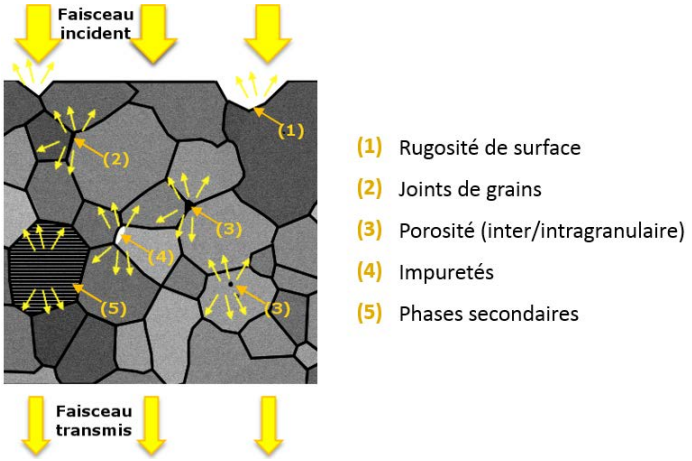


Figure I-11 : Défauts à l'origine de la diffusion de la lumière dans une céramique polycristalline transparente.

(1) Un échantillon avec une rugosité de surface importante présente une faible qualité optique, causée par la réfraction du faisceau lumineux. Un polissage fin est nécessaire pour améliorer l'aspect de la céramique et la transmission.
(2) Les joints de grains influencent également la qualité optique dans le cas de matériaux biréfringents, comme l'alumine. Pour les céramiques cubiques, le joint de grain doit être fin et propre pour ne pas dévier le faisceau lumineux [69, 76].
(3) La porosité est le défaut le plus néfaste des céramiques transparentes, la taille et le taux de pores résiduels influencent fortement la qualité optique. Une densité relative supérieure à

99,99% est attendue pour limiter la diffusion de la lumière et l'impact négatif sur la transmission en ligne (Figure I-9) [69, 77, 78].
(4) et (5) Les impuretés et les phases secondaires représentent une source de diffusion à cause de la différence d'indice de réfraction avec celui du matériau. La présence de ces défauts peut être minimisée en adaptant les différentes étapes d'élaboration du matériau [62, 64].

Pour tous les matériaux, la transparence est améliorée quand l'épaisseur est faible. En effet, plus une céramique est épaisse, plus le nombre de défauts rencontrés par le faisceau lumineux est important. La transparence devient indépendante de l'épaisseur quand la valeur de transmission est proche de la théorie, c'est-à-dire quand le nombre de défauts devient négligeable [3, 64].

3.2. Propriétés mécaniques

La céramique transparente placée en face avant du multicouche de verre et polymère doit présenter des propriétés spécifiques pour pouvoir endommager la pointe du projectile et ralentir sa pénétration. La Figure I-12 présente les différents phénomènes ayant lieu lors d'un impact sur une couche dure, une céramique, placée sur un *backing* (couche arrière) plus ductile.
Après le contact de la pointe du projectile avec la face avant (étape 1), le projectile vient s'écraser et se déformer sans endommager la céramique. C'est l'étape de *dwell* (étape 2) qui dure à peine quelques microsecondes. Ensuite, le projectile fissure et perfore la céramique (étape 3). Enfin, la perforation des différentes couches cause l'éjection de fragments (étape 4).

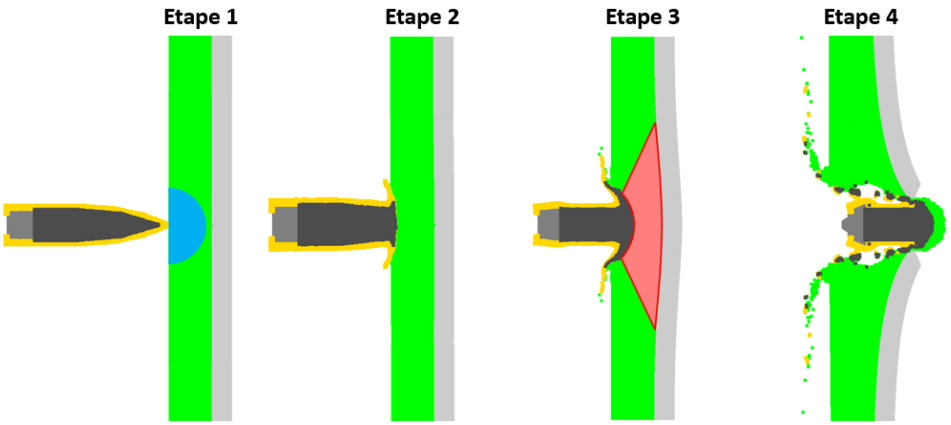


Figure I-12 : Différentes étapes de l'impact d'un projectile sur une couche dure (céramique) placée sur un backing ductile (d'après [79]).

Pour améliorer les caractéristiques mécaniques d'une céramique, il est important de se référer à la microstructure (taille des grains et porosité). La loi empirique de Hall-Petch décrit le phénomène, où les propriétés mécaniques d'un matériau sont améliorées lorsque la taille moyenne des grains diminue [80, 81]. Elle s'écrit selon la Formule I-10, où la contrainte élastique limite dépend de la taille des grains :

$$\sigma_y = \sigma_0 + k.d^{-1/2} \quad \text{(I-10)}$$

Avec : σ_y, la contrainte élastique limite
σ_0, la contrainte de friction
k, une constante de Hall-Petch
d, la taille des grains

L'origine de ce comportement est liée aux déplacements des dislocations présentes dans les grains lors de l'application d'une charge. Lorsque le matériau est sous contrainte, les dislocations d'un grain viennent s'empiler devant des interfaces difficiles à franchir, telles que des joints de grains. Au-delà d'un empilement critique associé à une force locale proportionnelle à leur nombre, les dislocations passent au grain suivant. Si la taille des grains est faible, il y a peu d'empilement de défauts et donc une force locale faible : il est donc nécessaire d'appliquer une charge plus élevée sur le matériau pour déclencher une déformation [82, 83].

Bien que cette propriété soit principalement observée chez les métaux, de nombreuses études sur les céramiques ont montré un comportement similaire, notamment pour la dureté [23, 29, 82, 84-87]. Elle est définie comme la résistance qu'un matériau oppose à la pénétration d'un corps plus dur que lui. Une céramique à haute dureté est favorable pour des applications en balistique lors des phases de *dwell* et de pénétration. Les fragments générés lors de l'impact présentent un effet abrasif et viennent endommager le projectile.
Plusieurs techniques existent pour étudier cette propriété, chacune caractérisée par un indenteur d'une certaine géométrie. La Figure I-13 présente les indenteurs Vickers et Knoop, les plus fréquemment rencontrés dans la littérature. La valeur de dureté est obtenue par la mesure des diagonales de l'empreinte : A et B dans le cas du Vickers et C pour Knoop.

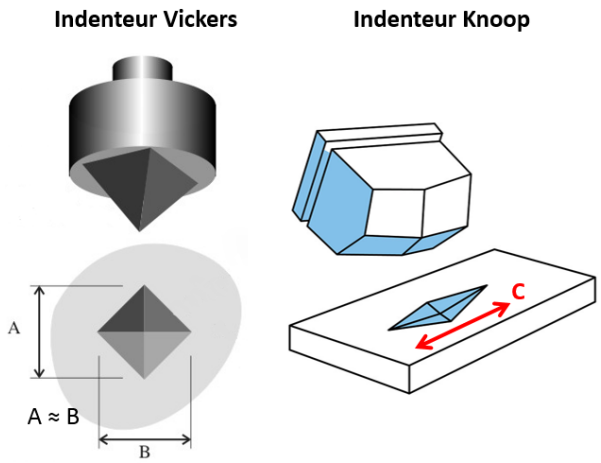


Figure I-13 : Mesure de la dureté à l'aide d'indenteurs Vickers et Knoop.

La Figure I-14 présente un exemple de l'évolution des valeurs de dureté Vickers et Knoop de spinelles $MgAl_2O_4$ selon la taille des grains [85]. Les courbes de dureté en fonction de la taille des grains montrent que des grains submicroniques permettent d'obtenir des duretés supérieures à 14 GPa dans le cas de dureté Vickers. Dès que la microstructure devient plus

grossière, les valeurs de dureté diminuent. Remarquons que les auteurs montrent qu'un spinelle riche en alumine (*n* = 2 et 2,5) présente des valeurs moins élevées que la composition stœchiométrique.

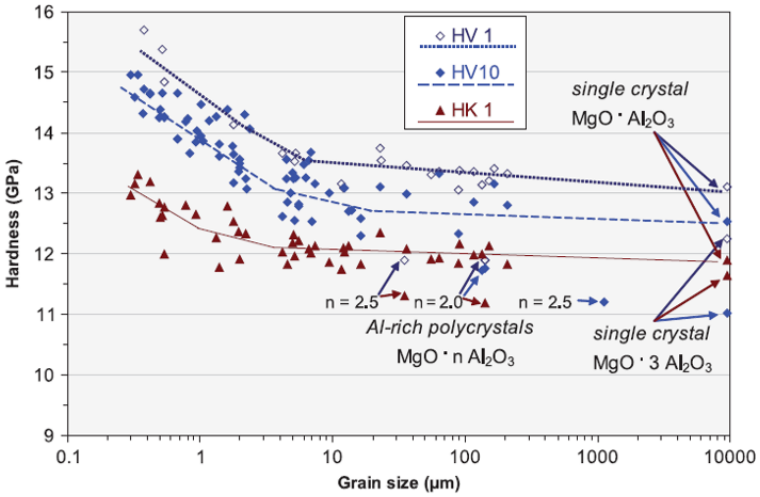


Figure I-14 : Evolution de la dureté de spinelles $MgAl_2O_4$ en fonction de la taille des grains. HV et HK indiquent une dureté Vickers et Knoop. Le nombre indique la charge en kg [85].

Des observations similaires ont été rapportées sur de l'alumine, dont la dureté Vickers augmente de 15 à 22 GPa en diminuant la taille des grains de 4 à 0,4 µm [88]. Des valeurs de dureté très élevées, supérieures à celle du saphir (~ 25 GPa), ont notamment été obtenues sur du spinelle suite à un frittage SPS à forte charge et basse température. Une dureté Vickers de l'ordre de 28 GPa est mentionnée, associée à des grains de 7 nm [89]. Sokol *et al.* [84] ont aussi mis en évidence une taille de grains critique, à partir de laquelle le phénomène Hall-Petch inverse est observé. Suite à un frittage SPS à très haute charge (1 GPa), des spinelles ont montré une augmentation de la dureté de 12 à 20 GPa pour des tailles de grains allant de 1 µm jusque 30 nm. En dessous de cette taille, le nombre de joints de grains, zones plus fragiles que les grains, devient excessif, ce qui cause une diminution de la dureté.

La dureté est donc influencée par la taille des grains, mais également par la porosité. La Figure I-15 présente l'évolution de la dureté Vickers en fonction de la taille des grains et de la densité relative d'échantillons d'alumine obtenue dans différentes conditions de frittage [23]. L'alumine à la microstructure la plus fine (0,5 µm) ne présente pas la dureté la plus élevée à cause du fort taux de porosité de l'échantillon. Une augmentation de la densité relative améliore progressivement la dureté pour atteindre 21 GPa, associée à une taille de grains d'environ 1 µm et une densité de 99,5%. Pour les autres conditions de frittage, une densité supérieure à 99,9% est obtenue et la taille des grains augmente, entraînant une diminution de la dureté : l'effet Hall-Petch est observé. Lors du frittage, il y a donc un compromis à trouver pour avoir une densification optimale tout en conservant une croissance des grains limitée.

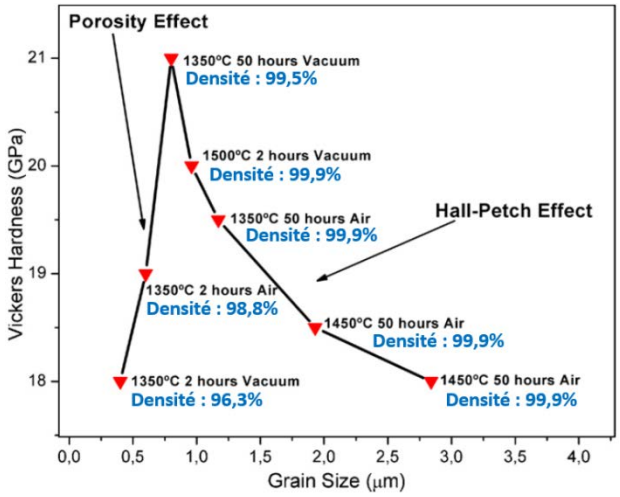


Figure I-15 : Influence de la porosité sur la dureté Vickers d'alumines (d'après [23]).

D'autres propriétés mécaniques, telles que le module d'Young *E* et la ténacité, sont à étudier afin d'augmenter l'efficacité d'endommagement du projectile par la céramique. Le module d'élasticité *E* relie la contrainte σ et la déformation ε dans la loi de Hooke. Une haute valeur de *E* est recherchée pour augmenter la phase de *dwell* lors de l'impact de la face avant [66]. Selon la littérature, la porosité est le facteur qui influence le plus cette propriété. Par exemple, pour un composite MgO-$MgAl_2O_4$, Atkinson *et al.* [90] ont rapporté des valeurs de *E* égales à 192 et 70 GPa pour des taux de porosité de 6 et 24,5%, respectivement. Une céramique peu dense présentera un faible module élastique [91, 92]. Cependant, la taille des grains n'influencerait pas cette propriété [93]. Sokol *et al.* [94] ont présenté des spinelles $MgAl_2O_4$ avec des modules élastiques égaux à 279 et 288 GPa pour des tailles de grains de 15 et 170 µm, respectivement.

La ténacité K_{1c} caractérise la résistance d'un matériau à la propagation des fissures ou la quantité d'énergie qu'il peut absorber avant de rompre. Cette caractéristique dépend également fortement de la porosité. Un composite MgO-$MgAl_2O_4$ avec une densité relative de 94% présente une ténacité de 2,2 MPa√m, alors qu'un échantillon dense à 75% a une ténacité de 0,6 MPa√m [90]. Selon certains articles, la ténacité n'est pas influencée par la taille des grains. Mroz *et al.* [86] rapportent une ténacité de 1,4 MPa√m pour des spinelles avec des grains de 0,34 ou 2,1 µm. Un article de Tokariev *et al.* [95] présente également des valeurs de ténacité relativement proches (1,9 et 1,2 MPa√m) pour des spinelles avec des tailles de grains bien différentes (5 et 60 µm). La ténacité est considérée comme indépendante de la taille des grains lorsque les fissures ou la fracture sont de type transgranulaire [96, 97].

Pour stopper et endommager le projectile à l'impact, la céramique placée en face avant doit présenter de bonnes propriétés mécaniques, favorisées par une faible taille de grains et une densité relative proche de 100%. Un état de l'art focalisé sur les différentes étapes de fabrication et les points importants à considérer dans l'élaboration de céramiques transparentes est présenté dans la partie suivante.

4. Elaboration de céramiques polycristallines transparentes

L'élaboration d'un spinelle $MgAl_2O_4$ transparent ou, plus généralement, d'une céramique polycristalline est réalisable par les procédés céramiques classiques en adaptant les paramètres de fabrication. Une poudre commerciale ou synthétisée au laboratoire est mise en forme par voie sèche ou humide afin d'obtenir un cru. Puis celui-ci est consolidé et densifié lors d'une étape de frittage, avec ou sans l'application d'une pression. Les propriétés de la céramique dépendent de la matière première et des conditions appliquées à chaque étape de fabrication. Chaque aspect important dans la réalisation d'une céramique transparente est abordé dans cette partie, avec certains points focalisés sur le spinelle $MgAl_2O_4$.

4.1. Poudres commerciales de spinelle

4.1.1. Caractéristiques

Dans la littérature, de nombreuses techniques de frittage ont été étudiées pour l'élaboration de céramiques transparentes à partir de poudres de spinelle commerciales. Les fournisseurs les plus cités sont : Baikowski (France), Taimei (Japon) et Nanocerox (USA). Le Tableau I-2 présente les caractéristiques de la poudre la plus utilisée de chaque fournisseur. La morphologie des agglomérats et des particules de ces poudres est visible à la Figure I-16.

Fournisseur *Référence de la poudre*		**Baikowski** *S30CR*	**Taimei** *TSP-15*	**Nanocerox**
Voie de synthèse		Voie ALUN à base de sulfates	Décomposition thermique de carbonates	Pyrolyse à la flamme de chlorures
Surface spécifique (m^2/g)		28 - 31	12 - 15	29 - 34
d_{BET} (nm) [(a)]		≈ 57	≈ 125	≈ 53
Ratio $MgO.nAl_2O_3$ [(b)]		1,01	1,01	0,995
Impuretés (ppm)	B	88		< 1
	Ca	15	40 - 70	10
	Cl			13 - 25
	Fe	< 10	20 - 50	16
	K	40		2
	Na	10 - 40	100	2
	S	600 - 800		7
	Si	12	< 10	17 - 20
	Zr		10	
	Total	≈ 900	≈ 200	< 100
Coût		faible	moyen	élevé
Références		*[43, 53, 58, 63]*	*[54, 59, 98, 99]*	*[58, 60, 63, 100]*

Tableau I-2 : Caractéristiques des poudres commerciales de spinelle vues dans la littérature. (a) Taille des particules calculée à partir de la surface spécifique. (b) La valeur du ratio stœchiométrique du spinelle $MgO.nAl_2O_3$ est égale à 1.

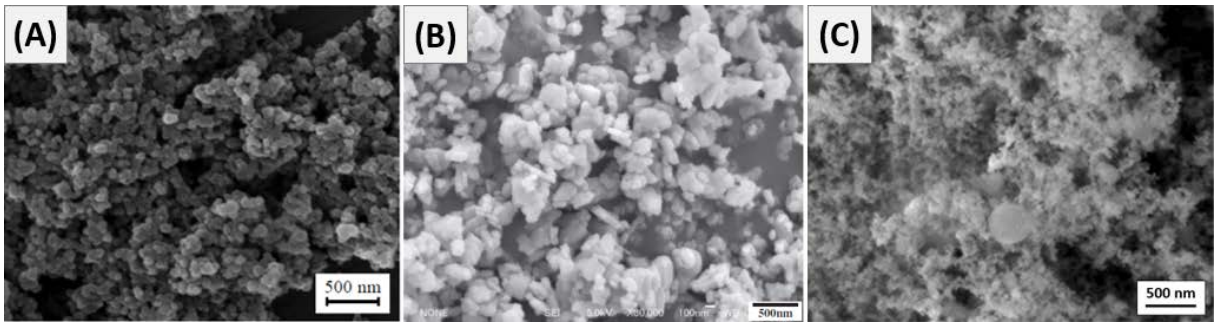


Figure I-16 : Images MEB des poudres commerciales de spinelle : (A) Baikowski [43], (B) Taimei [99], (C) Nanocerox [nanocerox.com/product_spinel].

Les poudres présentées au Tableau I-2 sont obtenues par différentes voies de synthèse. La poudre S30CR de Baikowski est obtenue à partir de précurseurs sulfates selon le procédé ALUN, également appliqué pour la fabrication de l'alumine. L'entreprise Taimei utilise des carbonates de magnésium et d'aluminium et réalise une décomposition thermique pour obtenir la phase spinelle. Enfin, Nanocerox applique une pyrolyse à haute température sur des chlorures. Les images des poudres (Figure I-16) confirment les tailles des particules données par les fournisseurs, une certaine agglomération étant observée pour la poudre Nanocerox.

Chaque poudre présente des propriétés propres à sa voie de synthèse. Les poudres de Baikowski et Nanocerox possèdent une surface spécifique similaire de l'ordre de 30 m^2/g, liée à une taille de particules d'environ 55 nm. La surface spécifique de la poudre TSP-15 est plus faible, conduisant à des particules de taille plus élevée. Le ratio MgO/Al_2O_3 de ces poudres est proche de la valeur stœchiométrique, égale à 1 : les poudres S30CR et TSP-15 présentent un faible excès d'alumine, alors que la poudre de Nanocerox est légèrement plus riche en magnésie.

Des analyses chimiques révèlent la présence de nombreux éléments en quantité variable, avec notamment Ca, Fe et Si en commun pour toutes les poudres. L'utilisation de réactifs sulfates provoque une contamination importante en soufre de la poudre Baikowski avec un taux compris entre 600 et 800 ppm. La proportion élevée de cet élément peut être néfaste pour la qualité optique du spinelle après frittage, avec l'apparition d'une coloration jaune [101, 102]. La poudre S30CR présente le taux total d'impuretés le plus élevé avec environ 900 ppm, tandis que la poudre japonaise montre une meilleure pureté avec un total inférieur à 200 ppm, avec la présence en majorité de Na, Fe, et Ca. L'absence de soufre dans cette poudre représente un avantage par rapport à la poudre S30CR. Enfin la poudre obtenue par pyrolyse à flamme possède la plus haute pureté parmi les poudres commerciales de spinelle avec moins de 100 ppm, dont un taux de soufre négligeable.

4.1.2. Comportement lors du frittage

La haute pureté de la poudre nanométrique de Nanocerox est idéale pour le frittage de céramiques transparentes à microstructure fine. La taille des particules induit une haute réactivité et des températures de frittage plus faibles peuvent ainsi être appliquées. Un frittage

naturel à 1280°C/3h suivi d'un post-traitement HIP à 1320°C/3h permet d'atteindre une transmission de 75% dans le visible (2 mm d'épaisseur) et une microstructure fine (0,45 µm) [58]. Une désagglomération de la poudre et des conditions plus douces de frittage (1240-1260°C) et de HIP (1260°C/15h) ont donné une transmission plus élevée (84% – 3,9 mm) et une taille de grains submicronique [103]. Néanmoins, peu d'auteurs dans la littérature utilisent ce produit. En plus de son coût important, une poudre nanométrique a tendance à s'agglomérer et présente un mauvais comportement à la compaction, à cause des interactions existant entre les particules [104]. Le léger excès de MgO peut limiter la croissance des grains, mais peut également former des défauts néfastes à la qualité optique. La Figure I-17 présente un échantillon transparent, réalisé avec la poudre de Nanocerox en présence de LiF, avec des zones blanches opaques, causées par des nodules de magnésie visibles sur l'image de la fracture [63].

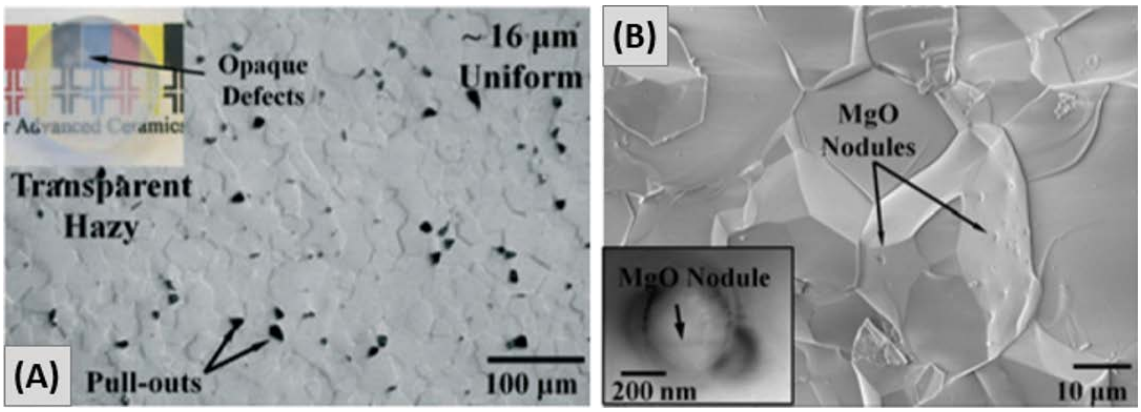


Figure I-17 : (A) Qualité optique et image de la surface d'un spinelle obtenu avec la poudre Nanocerox par pressage à chaud. (B) Fracture de l'échantillon [63].

La poudre de l'entreprise Taimei est particulièrement citée dans les articles japonais sur l'étude des paramètres de frittage par SPS. Sa plus faible surface spécifique nécessite des températures de frittage sous air plus élevées par rapport aux deux autres poudres. Par SPS, un spinelle avec une fine microstructure (0,2 µm) et une transmission de 47% à 550 nm (1,8 mm) est obtenu à 1300°C [54]. Une transmission supérieure à 80% (3,7 mm) et des grains de 5-7 µm ont été rapportés après un frittage sous air à 1545°C suivi d'un HIP à 1600°C/15h [103]. Il a été observé qu'un ajout de B_2O_3 permet d'accélérer la densification, et ainsi réduire les températures à 1300°C et le maintien HIP à 1h. La transmission obtenue atteint 80% (1 mm) pour une taille de grains de 2 µm [59, 60]. De plus, un traitement thermique de la poudre avant frittage semble améliorer les propriétés optiques sans modifier la microstructure grâce à une élimination d'impuretés [98, 105]. La taille relativement fine des particules, le faible taux d'impuretés et l'absence de soufre présentent un certain avantage pour la réalisation de céramiques transparentes.

Enfin, la poudre S30CR de Baikowski est grandement utilisée de par son faible coût et sa granulométrie fine. Les températures de frittage appliquées sont généralement faibles. La combinaison d'un frittage naturel à 1470°C et d'un HIP à 1430°C/15h permet d'obtenir une transmission de 81% (3,9 mm) et des grains de 2 µm [103]. Une microstructure nanométrique

peut être obtenue par SPS à 1300°C pour une qualité optique similaire (82% – 2,3 mm) [53]. Néanmoins, le taux élevé d'impuretés peut affecter la transparence et la microstructure. Un frittage par pressage à chaud de cette poudre a montré la formation d'une phase amorphe aux joints de grains et aux points triples, ce qui a pour effet bénéfique de limiter la croissance granulaire, mais comme effet néfaste de provoquer une diffusion de la lumière et une perte de la qualité optique [63]. De plus, la quantité importante de soufre peut mener à une coloration de l'échantillon et à des pertes optiques. Un exemple est présenté à la Figure I-18, où l'influence du soufre sur la transmission en ligne est observée sur un spinelle. Les échantillons ont été obtenus par un frittage naturel et HIP [101].

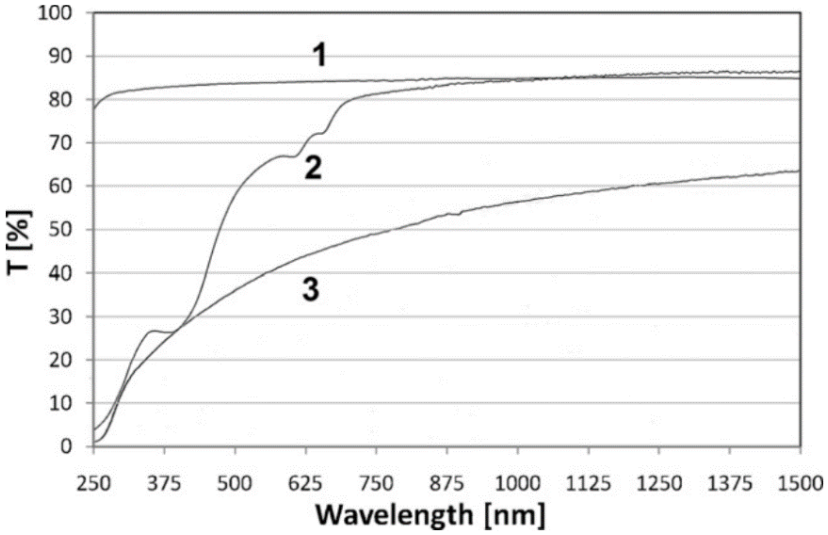


Figure I-18 : Influence de la coloration des spinelles (poudre Baikowski) sur la transmission en ligne (e : 2 mm) : (1) Incolore, (2) Jaune, (3) Faible transparence, incolore avec des zones blanches opaques [101].

La courbe 1 de l'échantillon incolore présente une très haute qualité optique. Dans le cas du spinelle avec une teinte jaune (courbe 2), la présence de molécules S_8 cause une perte de transmission importante dans l'ultra-violet et le visible. Lors du frittage, les anions SO_4^{2-} de la poudre se substituent à l'oxygène O^{2-} de la structure du spinelle. Puis l'atmosphère réductrice lors d'un frittage SPS ou d'un post-traitement par HIP réduit les molécules en soufre. Cette teinte jaune peut être néanmoins éliminée par un traitement thermique sous air ($S_8 \xrightarrow{O_2} SO_2$) [101, 102]. Villalobos *et al.* [106] se sont intéressés à l'élimination des impuretés, et notamment à la diminution du taux de soufre de cette poudre. Un traitement à l'acide nitrique a permis de réduire la quantité de soufre de 660 à 380 ppm.

4.2. Frittage réactif MgO-Al_2O_3

L'élaboration de spinelle $MgAl_2O_4$ peut être réalisée à partir de poudres commerciales de spinelle, ou par frittage réactif à partir de MgO et Al_2O_3. Une large gamme de compositions existe grâce à la haute solubilité de l'alumine dans la magnésie. La composition s'exprime selon la formule $MgO.nAl_2O_3$ avec $0,8 \leq n < 3,5$. En dehors de ces valeurs, les deux composants forment des phases secondaires (Figure I-19). La phase stable du spinelle est

obtenue pour une composition $MgO.nAl_2O_3$ avec n = 1. Il a été suggéré que la densification du spinelle non stœchiométrique est contrôlée par la diffusion des lacunes d'oxygène [107, 108].

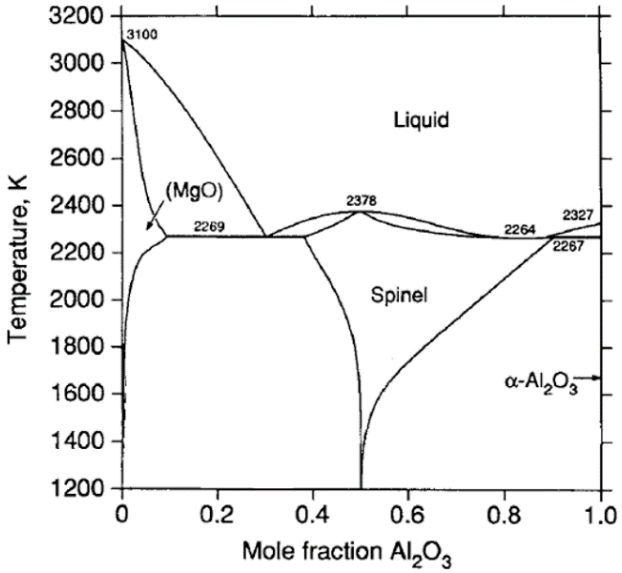


Figure I-19 : Diagramme de phases MgO-Al_2O_3 [109].

Le frittage réactif peut être réalisé par SPS, HP ou frittage naturel, suivi dans certains cas d'un post-traitement HIP et en présence d'un additif [52, 107, 108, 110-116]. Dans le cas d'un ratio stœchiométrique (n = 1), la phase spinelle peut être obtenue à 1400°C par SPS ou HP avec une aide au frittage [51, 110]. Esposito *et al.* [51] rapportent une transmission d'environ 80% (1 mm d'épaisseur) dans le visible pour une microstructure de 35 µm après un frittage HP à 1600°C. Un frittage réactif sans additif par HP/HIP a montré l'obtention d'un spinelle dense à 99,88%, avec une transmission de 50 à 70% entre 0,4 et 0,8 µm (2 mm d'épaisseur). Néanmoins, la microstructure associée est hétérogène avec une distribution large de la taille des grains, comprise entre 100 et 1200 µm [113].

Un compromis peut être fait dans le choix de l'alumine, entre les phases alpha et gamma. Un exemple est présenté par Han *et al.* [117], qui ont appliqué un frittage naturel sous air et un post-traitement par HIP sur un mélange stœchiométrique de MgO et Al_2O_3. L'utilisation de l'alumine gamma est peu recensée, malgré sa haute réactivité, ce qui induit une température de frittage plus basse (1350°C). Cependant, la microstructure obtenue après HIP est poreuse et hétérogène avec des tailles de grains comprise entre 50 et 150 µm, causant une faible transmission dans le visible. Le spinelle réalisé avec l'alumine alpha présente une taille de grains plus homogène et fine après frittage à 1500°C et HIP, et une meilleure transmission.

Il a été observé qu'un excès de MgO permet une densification plus rapide par rapport à un excès d'Al_2O_3 et par rapport à la phase stœchiométrique $MgAl_2O_4$ [108]. Un exemple est visible sur la Figure I-20, où l'évolution de la densité d'un spinelle obtenu par frittage naturel est présentée pour différents ratios $MgO.nAl_2O_3$ [118]. Dans ce cas-ci, l'excès d'alumine ($n > 1$) ne permet pas une densification complète dans ces conditions de frittage,

contrairement à la composition riche en magnésie ($n < 1$), où de hautes densités sont obtenues pour des temps de frittage plus courts.

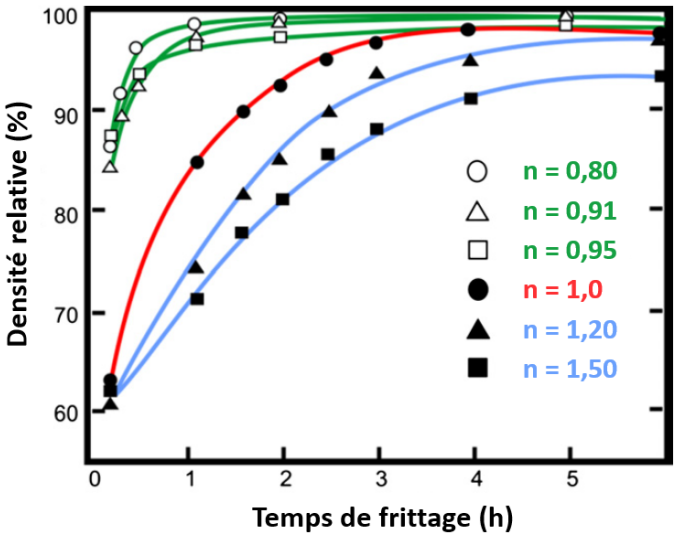


Figure I-20 : Influence de la stœchiométrie (0,8 < n < 1,5) sur la densification d'un spinelle de composition $MgO.nAl_2O_3$ par frittage naturel à 1600°C en fonction du temps de frittage (d'après [65, 118]).

Avec des conditions de frittage adaptées, en présence d'un excès d'Al_2O_3, de meilleures propriétés mécaniques et optiques dans l'infrarouge ont été rapportées. Pour un spinelle avec un ratio $n = 2$, Dericioglu *et al.* [114] ont obtenu une transmission de 70% entre 2 et 4,5 µm (4 mm d'épaisseur) et une ténacité de 2 MPa√m pour un spinelle dense à 99,8%. La composition stœchiométrique a montré une qualité optique faible dans cette gamme de longueurs d'ondes (30%) et une ténacité inférieure (1,7 MPa√m). De hautes transmissions ont également été obtenues pour des spinelles avec un ratio compris entre $2 < n < 2,5$ réalisés par frittage naturel et HIP, avec des valeurs de transmission supérieures à 80% entre 1 et 5 µm, pour une ténacité de 2,8 MPa√m (densité de 99,8%) [48].
Selon une étude, l'amélioration des propriétés mécaniques est causée par une meilleure plasticité aux joints de grains [119], alors que d'autres auteurs attribuent ce phénomène à la présence de particules rigides d'alumine aux joints de grains [120].

L'utilisation des oxydes pour l'élaboration de spinelle transparent présente l'avantage du choix des réactifs et de leurs caractéristiques (pureté et granulométrie). Cependant, la formation de la phase spinelle par un frittage réactif est associée à une expansion volumique de 5 à 8%, ce qui limite l'obtention d'échantillons denses en une étape [108, 111]. Par ailleurs, des pertes en Mg/MgO, des modifications de la stœchiométrie et des gradients peuvent survenir à cause de la différence de pression de vapeur entre le magnésium et le spinelle. Ce phénomène apparaît à haute température et lorsque la pression partielle en oxygène est faible [65]. De plus, des conditions réductrices favorisent la décomposition de la magnésie en $Mg_{(g)}$ et $O_{2(g)}$. La présence d'impuretés, tels que le carbone ou le soufre, ou l'ajout de LiF comme aide de frittage, peut modifier la composition, en causant un enrichissement en MgO ou en formant des phases secondaires [42, 63].

4.3. Mise en forme des échantillons

Après le choix de la poudre commerciale ou de sa synthèse, l'étape suivante du procédé est la mise en forme des échantillons, dans le cas d'un frittage naturel. La mise en forme par voie sèche consiste en une compaction de la poudre dans une matrice par un pressage uniaxial (noté par la suite *PU*). La charge appliquée permet le réarrangement et la déformation des particules et la création de liaisons intergranulaires. Pour limiter les hétérogénéités de densité, une seconde compaction peut être réalisée par un pressage isostatique à froid (noté par la suite *CIP* pour Cold Isostatic Pressing), la répartition homogène de la pression induisant une densification uniforme. La combinaison des deux techniques de compaction permet de réaliser des crus denses et homogènes.
La méthode en voie humide, appelée coulage en moule poreux (ou *slip casting*), nécessite une mise en suspension de la poudre dans un liquide en présence d'additifs (dispersant, liant). La barbotine est coulée dans un moule poreux, où la phase liquide est absorbée par la porosité du moule par migration capillaire, conduisant à la formation d'une couche consolidée de particules sur les parois. Lorsque l'épaisseur voulue est atteinte, l'excès de suspension est retiré puis le cru est démoulé. Il est ensuite séché et traité thermiquement pour éliminer les additifs avant l'étape de frittage.

Les propriétés de la céramique après frittage dépendent des caractéristiques de la poudre de départ, ainsi que de la méthode de mise en forme du cru. Il est avantageux d'avoir un cru de haute densité avec une distribution étroite de la taille des pores afin d'avoir un retrait homogène lors du frittage et une densification rapide [30, 101, 121-124].

4.3.1. Influence de la poudre sur la mise en forme

Le contrôle des caractéristiques de la poudre, telles que l'état d'agglomération, la taille des particules et la distribution granulométrique, est particulièrement important dans le cas de l'élaboration de céramiques transparentes.

Une poudre de céramique peut être constituée de deux types d'agglomérats de particules. Dans le cas où les agglomérats sont liés par des forces faibles de type Van der Waals, ils sont qualifiés de « mous » et peuvent être éliminés par l'application d'une pression. Lorsque les liaisons sont fortes (covalentes ou ioniques), la cohésion à l'intérieur des agrégats, aussi appelés agglomérats « durs », est importante. Dans ce cas, il devient difficile de les éliminer.

Une poudre agglomérée conduit à un empilement hétérogène des particules, schématisé à la Figure I-21, ce qui favorise la formation de porosité entre les agglomérats, puis dans le cru après la mise en forme. Lors du frittage, la croissance des grains peut être hétérogène et l'échantillon peut se fissurer [7, 30]. Les propriétés optiques et mécaniques seront donc impactées.

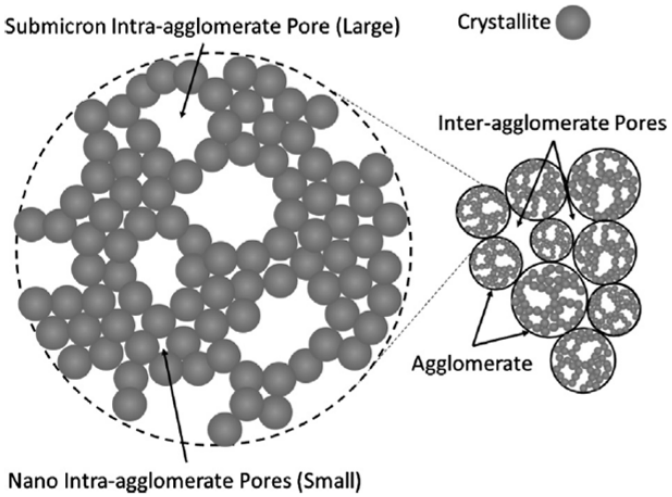


Figure I-21 : Schéma d'une poudre agglomérée. La porosité est créée par l'empilement des agglomérats et des cristallites [125].

Dans l'objectif de limiter la présence de porosité dans le cru et d'améliorer les propriétés de l'échantillon après frittage, la poudre peut subir différents traitements de désagglomération pour casser les agglomérats. Un traitement par broyage est bénéfique dans le cas où il y a des agrégats [121, 126-128]. Une mise en suspension suivi d'une étape de séchage par granulation (*spray-drying*) ou lyophilisation est utile pour des poudres composées principalement d'agglomérats [26, 48, 51, 95, 103, 110].
Une étude a montré qu'une désagglomération par attrition permet de réduire la gamme de tailles des agglomérats [128]. Deux poudres commerciales ont été comparées : Baikowski et Taimei. La poudre Baikowski présente des agglomérats de taille plus importante, menant à un cru avec un volume poreux élevé par rapport à la poudre Taimei. Cependant, la taille fine des particules de cette première poudre a induit une réactivité importante lors du frittage, et au final, une densité de 98,8% est atteinte pour l'échantillon Baikowski, contre 80,5% pour celui de Taimei. Cela montre qu'une compaction non optimale n'est pas forcément rédhibitoire, si le frittage est efficace. Cela prouve à nouveau qu'une poudre fine (même si elle est agglomérée) présente une haute réactivité lors du frittage.

La granulométrie fine d'une poudre permet donc de diminuer les températures de frittage contrairement à une poudre plus grossière [65, 129]. Cependant, une poudre fine est sujette à l'agglomération, ce qui peut impacter l'homogénéité du cru, et à l'adsorption de gaz, d'eau ou d'impuretés. Des nanopoudres présentent ainsi généralement un mauvais comportement à la compaction, lié aux fortes interactions existantes entre les particules [130]. La Figure I-22 présente un exemple de l'influence de la taille des particules sur la distribution en taille des pores de crus obtenus par CIP. Dans ce cas-ci, les trois poudres commerciales de spinelle présentées à la partie 4.1 de ce chapitre sont comparées [103].

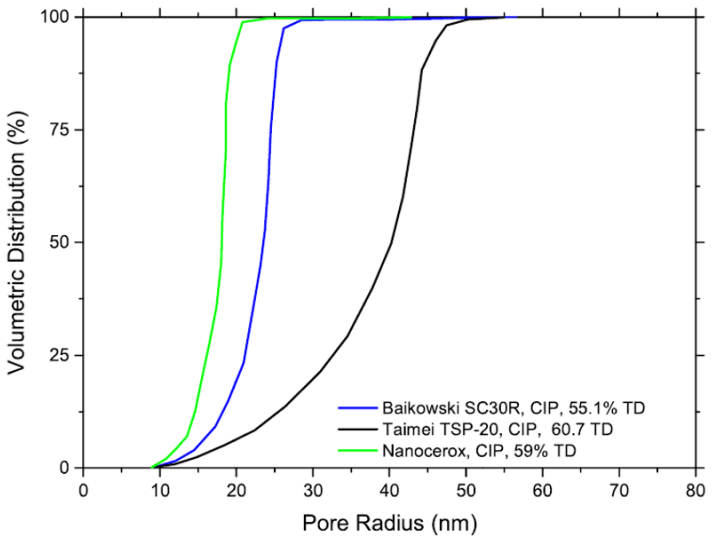


Figure I-22 : Influence de la granulométrie de la poudre sur la distribution en taille des pores dans le cru après CIP à 350 MPa : comparaison des poudres commerciales de spinelle. La densité relative des crus est notée dans la légende (d'après [7, 103]).

L'analyse de la porosité de ces crus montre qu'une poudre fine, avec une surface spécifique de l'ordre de 28-34 m²/g (Baikowski et Nanocerox), induit une distribution étroite de pores (~ 10-30 nm), alors que le cru obtenu avec la poudre plus grossière (12-15 m²/g) présente une gamme de taille de pores large, comprise entre 10 et 55 nm. En revanche, cet exemple confirme qu'une poudre grossière se compacte mieux : le cru obtenu avec la poudre la plus grossière (Taimei) présente la plus haute densité relative. Cette observation a également été faite par Trunec et Maca en étudiant différentes poudres d'alumine avec des granulométries diverses [123].

La distribution granulométrique de la poudre influence également l'empilement des particules, la densité apparente du lit de poudre et la porosité dans le cru. Une distribution large de la taille des particules induit un meilleur empilement, et dès lors une densité apparente plus élevée, qu'une poudre monomodale. Les interstices formés par les grosses particules sont comblés par les plus petites, réduisant ainsi la porosité dans le lit de poudre, puis dans le cru [131]. Cependant, une distribution granulométrique très large peut conduire à des densifications localisées et donc à des hétérogénéités dans l'échantillon fritté. L'utilisation d'une poudre monomodale est plus favorable à un frittage uniforme.

4.3.2. Influence de la technique de mise en forme

Dans la littérature, les deux méthodes de mise en forme d'un cru (voies sèche et humide) sont utilisées pour l'élaboration de céramiques transparentes [56, 57, 132-136]. Le coulage en moule poreux se montre dans certains cas plus avantageux grâce à la mise en suspension de la poudre [121, 132, 134]. Les traitements et les additifs utilisés pour stabiliser la suspension permettent de casser les agglomérats et de limiter la formation de pores dans le cru.
La Figure I-23 présente l'empilement des particules selon la méthode de mise en forme [134].

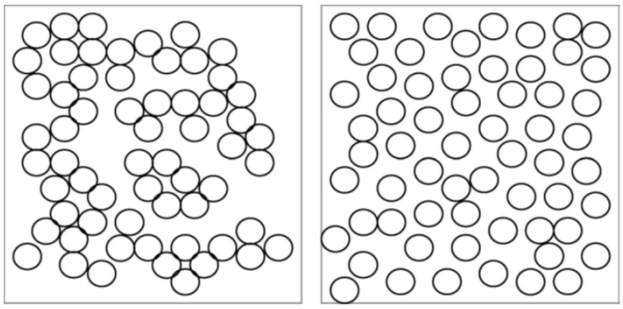


Figure I-23 : Schéma illustrant l'empilement des particules pour un cru après pressage (gauche) et après coulage en moule poreux (droite) [134].

Lors d'un pressage uniaxial, l'empilement de la poudre agglomérée génère habituellement plus de porosité entre les agglomérats et une microstructure plus hétérogène. Dans le cas d'un slip casting, le cru montre une répartition plus homogène des pores, liée à un meilleur réarrangement des particules.

L'influence de la mise en forme du cru sur la densité et la microstructure d'un spinelle après un frittage réactif sous air a été étudiée par Ganesh *et al.* [133]. Une compaction uniaxiale à 200 MPa donne un cru dense à 46,5%, contre 45,3% après une mise en forme par slip casting. Dans les conditions de cette étude, l'échantillon réalisé par pressage présente une densité plus élevée après frittage. Cependant, la céramique obtenue par voie humide présente une taille de grains moyenne plus faible.

Les deux méthodes ont également été comparées sur une poudre de spinelle (Baikowski S30CR). Après un frittage naturel à 1650-1700°C et un HIP à 1850°C/5h, les échantillons présentent la transparence, avec des défauts occasionnels opaques dans le cas du spinelle réalisé par PU. La Figure I-24 présente les courbes de transmissions en ligne et les microstructures des deux échantillons.

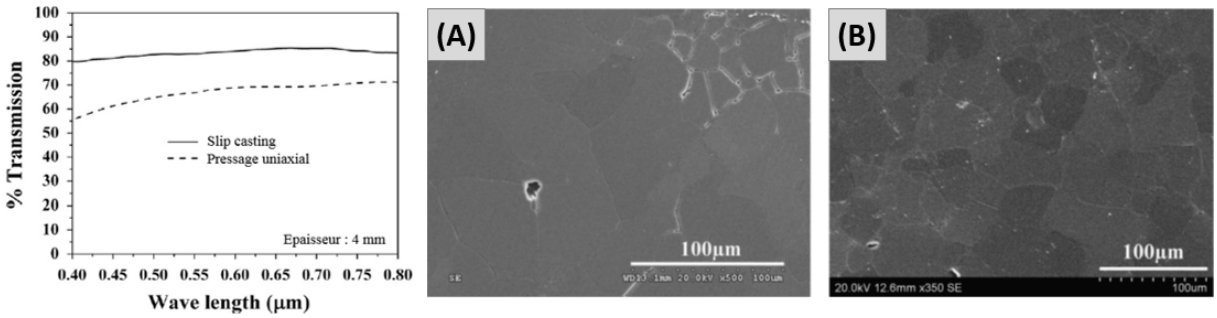


Figure I-24 : Influence de la mise en forme du cru sur la transmission en ligne et la microstructure du spinelle : (A) Pressage uniaxial et (B) Coulage en moule poreux [57].

Le spinelle obtenu par pressage uniaxial présente une croissance exagérée des grains contrairement à l'échantillon réalisé en moule poreux, où la microstructure est plus fine et homogène. L'absence de défauts opaques et la haute densité (99,99%) du spinelle obtenu par slip casting donnent une transmission plus élevée que celle de l'autre échantillon, avec des

valeurs supérieures à 80% dans le domaine du visible. L'application d'un pressage uniaxial induit de la porosité (densité de 99,5%), impactant la transmission dans la gamme de longueurs d'onde étudiée. Cette observation a également été faite sur des échantillons d'alumine : l'utilisation d'une suspension et d'un moule poreux permet de réduire la porosité dans le cru, et ainsi d'obtenir une céramique plus dense qu'en appliquant un pressage uniaxial [134].

Le coulage en moule poreux présente l'avantage d'une désagglomération de la poudre et d'une meilleure homogénéité du cru. Cependant, cette méthode demande l'obtention d'une suspension stable par l'utilisation d'additifs, ce qui requiert des étapes supplémentaires de séchage après la mise en forme du cru. Dans le cas de la compaction uniaxiale, la simplicité du procédé permet d'obtenir des crus rapidement et de façon reproductible.

4.4. Frittage de céramiques transparentes

La densification et la consolidation du cru se réalisent par la formation de joints de grains et l'élimination de la porosité lors d'un traitement thermique en-dessous de la température de fusion du matériau. Dans le but d'obtenir une céramique transparente et dense avec une microstructure fine, il est nécessaire de maîtriser l'étape du frittage pour limiter la présence de défauts et la croissance granulaire.
Le frittage du spinelle $MgAl_2O_4$ peut être réalisé selon différentes méthodes : un traitement à haute température sous atmosphère ambiante, réductrice ou sous vide (frittage naturel), avec l'application d'une pression uniaxiale lors de frittage SPS ou HP. Un éventuel post-traitement par HIP est utilisé pour éliminer la porosité résiduelle et améliorer les propriétés optiques. Les aides au frittage sont couramment utilisés pour faciliter la densification de la céramique et améliorer ses propriétés. Les différents aspects liés au frittage sont introduits par la suite.

4.4.1. Mécanismes de frittage et évolution de la microstructure

Lors d'un frittage en phase solide, deux mécanismes sont en compétition : la densification, correspondant à l'élimination de la porosité, et la croissance granulaire, qui est liée à la migration des joints de grains. Aux premiers stades du frittage, des ponts se forment entre les particules. La porosité se retrouve le long des joints de grains, créant un réseau ouvert interconnecté. Par l'application d'une haute température, des canaux se ferment et les pores se retrouvent isolés aux points triples ou aux joints de grains. Si de la porosité subsiste en fin de frittage, la microstructure évoluera en fonction de la mobilité des pores et des joints de grains, sachant qu'un pore sera d'autant plus mobile que sa taille sera faible.

4.4.1.1. Pores inter et intragranulaires

Lorsqu'une céramique présente des pores intergranulaires immobiles, ceux-ci peuvent ralentir la croissance granulaire lors du frittage en exerçant une force de freinage sur le joint de grain : c'est le phénomène d'épinglage Zener (*pinning effect*). C'est un effet couramment recherché pour contrôler la taille des grains dans les alliages et les céramiques par l'ajout de particules

dispersées de façon homogène [137, 138]. La présence de ces pores vient perturber la progression des joints de grains, en créant des discontinuités au front de joint [139-141].
Si les pores sont mobiles, deux possibilités d'évolution sont envisageables. Lorsque les pores et les joints de grains se déplacent à la même vitesse, les pores peuvent fusionner grâce au mouvement des joints (Figure I-25.A). Ainsi, il y a une croissance simultanée des grains et des pores. Leur positionnement intergranulaire est avantageux pour leur élimination par diffusion.

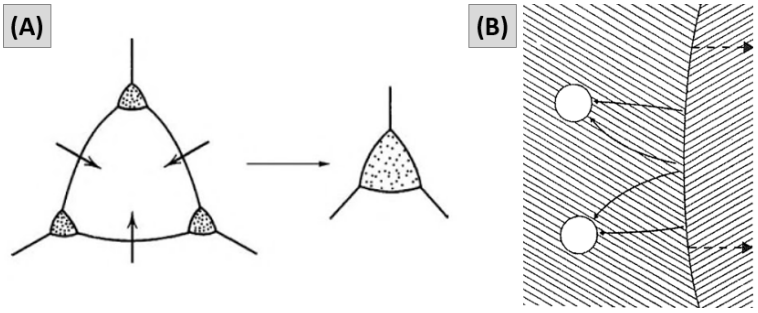


Figure I-25 : (A) Grossissement des grains et coalescence des pores en position intergranulaire. (B) Positionnement des pores en position intragranulaire [142].

Dans le cas où la mobilité des pores est réduite de par leur grande dimension ou leur quantité importante, les joints migrent plus rapidement. Ainsi, les pores se retrouvent isolés en position intragranulaire, où ils seront difficilement éliminables en raison d'une forte distance de diffusion (Figure I-25.B). Il est également suggéré que la formation de ce type de porosité est liée à une croissance granulaire rapide, causée par une température de frittage élevée [143]. Pour restreindre l'augmentation de la taille des grains, et ainsi prévenir la formation de pores intragranulaires, il est donc nécessaire d'appliquer un frittage à basse température [35] ou d'ajouter une pression [144, 145].

4.4.1.2. Stabilité des pores et des grains

L'évolution de la taille des grains et des pores dépend d'un équilibre entre les tensions superficielles existantes aux joints de grains. Le schéma de la Figure I-26 présente les différents cas possibles.

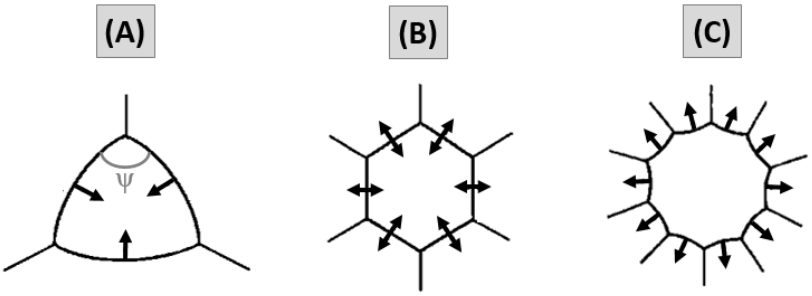


Figure I-26 : Evolution d'un pore/grain : (A) rétrécissement, (B) stabilité, (C) grossissement (d'après [142]).

En considérant une représentation en 2D, une microstructure présentant des grains à 6 côtés est stable (Figure I-26.B). Les joints de grains sont plans et les tensions superficielles s'équilibrent. Dans le cas où un grain (ou un pore) de petite taille est entouré de 3 voisins (nombre de côtés < 6), le joint de grain devient courbe, causant une mise en compression du côté du centre de courbure et une mise en tension de l'autre côté (Figure I-26.A). Le transfert de matière s'effectue donc du petit grain (en compression) vers le plus gros (en tension). Le joint de grain se déplace donc vers le grain de petit diamètre, ce qui conduit au grossissement des grains les plus gros au détriment des plus petits. Le cas inverse se produit lorsqu'un grain/pore présente plus de 6 côtés : il aura tendance à grossir (Figure I-26.C).

4.4.1.3. Croissance granulaire normale et anormale

Le déplacement simultané des joints de grains et des pores assure une croissance granulaire normale lors de l'étape de frittage, où la taille moyenne des grains augmente, mais la distribution granulométrique reste étroite en fin de cycle (Figure I-27.a).
Lorsque les pores se retrouvent séparés des joints, une croissance granulaire anormale (ou exagérée) peut survenir, étant donné que les joints ne sont plus freinés par les défauts intergranulaires. Certains grains isolés se développent ainsi plus rapidement que la majorité des grains environnants. La distribution granulométrique est modifiée et devient bimodale (Figure I-27.b).

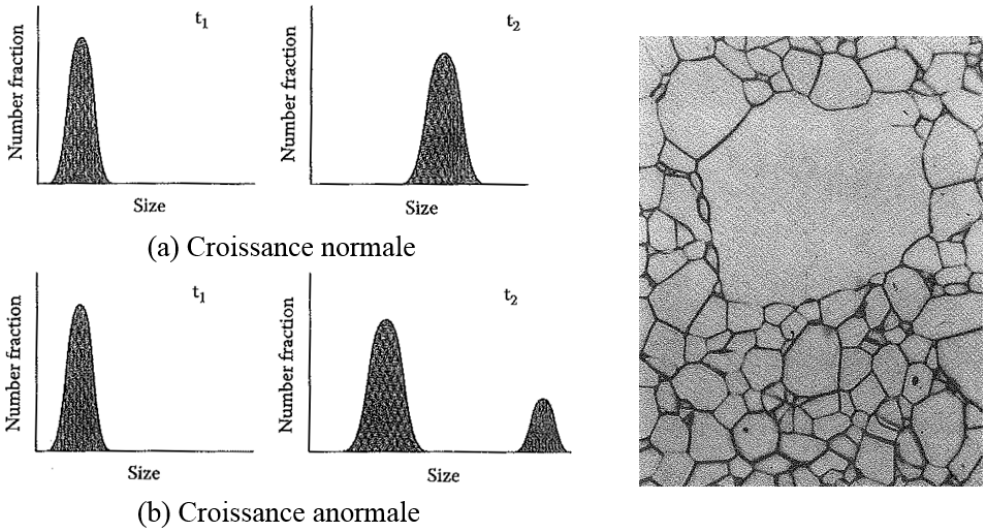


Figure I-27 : Distributions de la taille des grains d'un échantillon en début de frittage (t1) et en fin de frittage (t2) : comparaison entre une croissance granulaire normale et anormale. Exemple de la microstructure d'une alumine présentant une croissance anormale [142].

L'obtention d'une microstructure hétérogène se montre désavantageuse pour les propriétés mécaniques de la céramique. Une faible taille des grains est en effet à conserver pour améliorer la résistance du matériau. De plus, certains articles suggèrent qu'il est préférable d'avoir une microstructure fine après frittage pour faciliter l'élimination des pores à l'aide d'un post-HIP [59, 146]. Lors du post-traitement, la pression appliquée cause une déformation plastique des grains et un rétrécissement des pores. Cette déformation est liée au déplacement

des joints de grains, et est amplifiée lorsque les grains sont fins. Ce mécanisme a été associé au phénomène de superplasticité rencontré dans les matériaux à microstructure fine, principalement les métaux [59, 147-149]. Cette propriété a cependant été observée sur de nombreuses céramiques, telles que SiC, YSZ, Al_2O_3, ZnS ou Si_3N_4. Par conséquent, l'élimination des pores est favorisée lorsque la céramique présente une faible taille de grains. Tsukuma a proposé un modèle illustré de l'effet de la combinaison d'une haute température et d'une haute pression sur une céramique à microstructure fine (Figure I-28) [59].

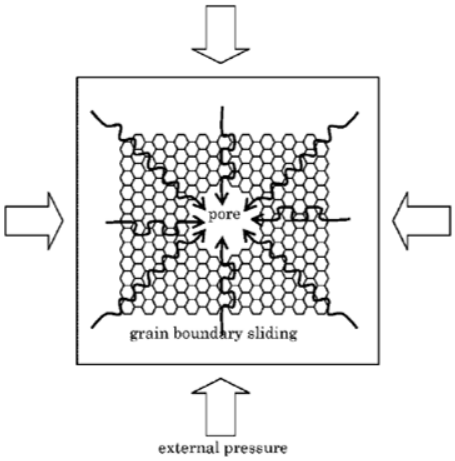


Figure I-28 : Modèle de l'effet de la température et de la pression sur un matériau à microstructure fine [59].

4.4.1.4. Cartes de frittage

Pour obtenir une céramique dense, il est nécessaire de limiter la présence de pores dans les grains. Pour cela, il est possible d'établir des cartes de frittage illustrant les trajectoires favorables. Deux types de courbes sont couramment rencontrés : la taille des grains en fonction de la taille des pores, proposée par Brook [150], ou bien en fonction de la densité [142] (Figure I-29).

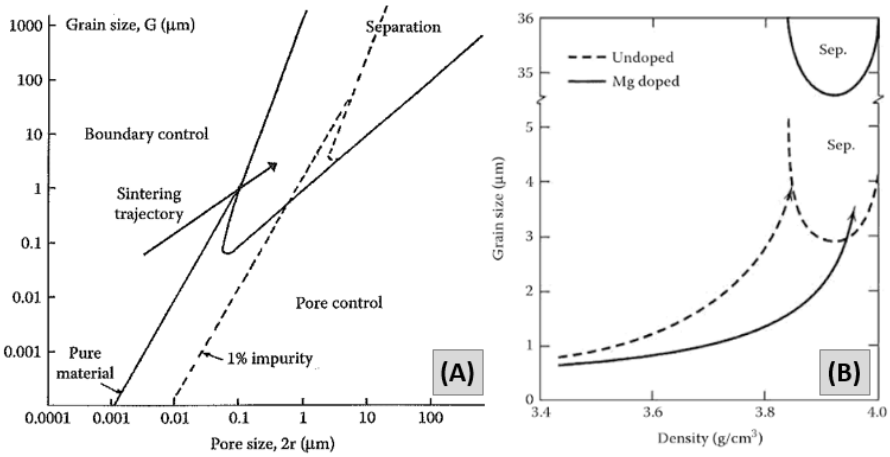


Figure I-29 : (A) Trajectoire de frittage en fonction de la taille des grains et des pores. (B) Carte de frittage d'une alumine : effet du dopage par MgO [142].

Ces cartes permettent un suivi de l'évolution de la microstructure lors du frittage et de mettre en avant les phénomènes existants : soit une croissance contrôlée par les pores lorsqu'ils sont peu mobiles, soit une croissance contrôlée par les joints de grains dans le cas où la mobilité des pores est élevée.
Une zone commune aux deux cartes délimite la séparation des pores et des joints de grains. Celle-ci peut être évitée en appliquant des paramètres de frittage adaptés. Une densification sans croissance granulaire est préférable pour contourner cette zone. L'exemple présenté à la Figure I-29.B montre qu'il est également possible de déplacer cette zone par l'ajout d'un dopant.

Pour obtenir une céramique transparente pour des applications balistiques, il est favorable d'avoir une microstructure homogène, fine et sans défauts. C'est pourquoi l'étape de frittage doit être maîtrisée pour limiter la séparation des pores et des joints de grains, et la croissance granulaire. La présence de défauts intergranulaires et d'une microstructure fine favorisent l'élimination des pores. Enfin, l'application d'un frittage à basse température est recommandée pour éviter une croissance granulaire importante, voire exagérée.

4.4.2. Méthodes de frittage

4.4.2.1. Frittage naturel et pressage isostatique à chaud

Après compaction de la poudre, le cru peut être fritté dans un four sans application d'une pression mécanique. Le frittage naturel est une technique conventionnelle pour l'élaboration de spinelles, il peut être réalisé sous atmosphère ambiante, gaz inerte ou sous vide. Lorsque la porosité fermée se forme, du gaz se retrouve alors emprisonné dans les pores, ce qui inhibe leur élimination avec l'augmentation de la température. Un frittage sous vide peut se montrer plus avantageux pour vider les pores de toute espèce gazeuse et faciliter leur élimination [23, 136]. Mata-Osora *et al.* [23] ont étudié l'influence de l'atmosphère de frittage sur les propriétés d'alumines. Un frittage sous vide (10^{-6} mbar) avec un long temps de palier (50h) a limité la croissance des grains et la présence de pores intragranulaires. L'alumine frittée à 1350°C sous vide montre de meilleures propriétés par rapport à celle réalisée sous air à la même température : une microstructure plus fine (< 1 µm), une dureté de 21 GPa et une haute transmission sur une large gamme de longueurs d'onde.

Cependant, le frittage naturel n'est pas suffisant pour atteindre une haute densité et ainsi obtenir la transparence à cause de la présence de pores résiduels [151]. Il est dans ce cas nécessaire d'appliquer un post-traitement par HIP. Il consiste en l'application combinée d'une haute température et d'une pression isostatique élevée à l'aide d'un gaz neutre. Ce post-traitement peut également être appliqué à la suite d'un frittage SPS ou HP.
La combinaison d'une forte pression et d'une température élevée a un effet bénéfique sur l'élimination de la porosité lorsque certaines conditions sont regroupées. Un modèle a été proposé sur l'influence du frittage sur la microstructure et la porosité après HIP, schématisé à la Figure I-30.

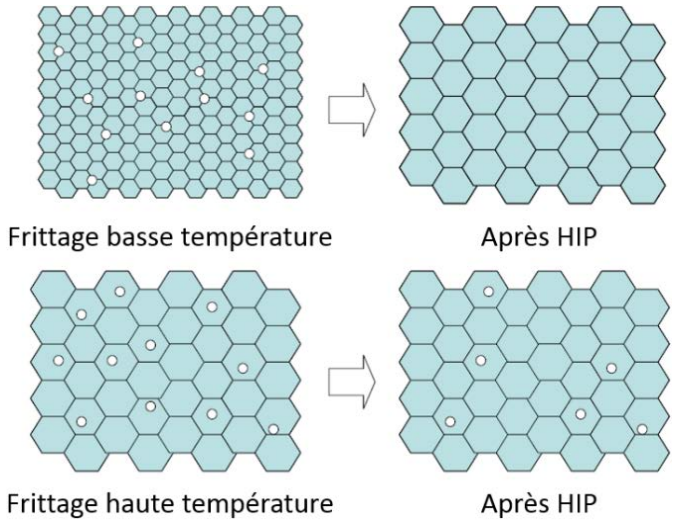


Figure I-30 : Influence de la microstructure après frittage sur l'élimination de la porosité par un post-traitement HIP (d'après [152]).

Ce modèle montre qu'une microstructure fine avec des pores intergranulaires est obtenue après un frittage à basse température. Dans ce cas, l'application d'un post-traitement permet une élimination de la porosité fermée par l'action des joints de grains qui agissent comme chemin de diffusion, et induit une augmentation de la taille des grains. L'effet de la pression serait d'autant plus bénéfique que la taille des pores est large [153]. Si le frittage initial est réalisé à haute température, la microstructure présente une taille de grains plus élevée et des pores intragranulaires. La porosité piégée dans les grains ne peut être éliminée par HIP et impactera la qualité optique de la céramique [35].

Les auteurs qui ont établi le modèle se sont basés sur les résultats obtenus après le frittage de zircone stabilisé Y_2O_3-ZrO_2 (YSZ). Plusieurs températures de frittage ont été appliquées avant un post-HIP à 1650°C. L'échantillon fritté à la plus basse température (1350°C) donne la meilleure transmission après post-traitement (Figure I-31). Ceci est lié à la présence de pores aux joints de grains après frittage, qui ont pu être facilement éliminés, contrairement aux échantillons frittés à haute température qui présentaient de la porosité intragranulaire [152].

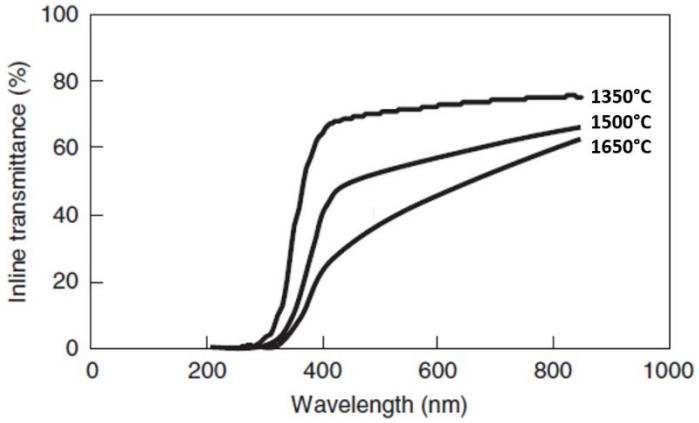


Figure I-31 : Influence de la température de frittage sur la transmission en ligne d'échantillons de YSZ après un HIP à 1650°C [152].

L'application d'un post-traitement HIP est bénéfique seulement lorsque la porosité est totalement fermée [121]. Un exemple présenté par Kwon *et al.* [154] montre l'influence de la température de frittage et de la porosité sur l'effet du post-traitement appliqué sur des alumines. Un échantillon dense à 90% ne peut se densifier par HIP. Il a été nécessaire d'atteindre au moins 94% de densité après frittage pour que la pression isostatique ait un effet, et ainsi obtenir une céramique dense à presque 100%. De plus, les auteurs ont noté que les alumines avec de la porosité ouverte avant HIP présentaient une masse plus élevée après le post-traitement. Ceci est causé par la formation de pores fermés lors du HIP, emprisonnant du gaz sous pression. La présence de gaz dans les pores peut entraîner la fracture des échantillons lors d'un recuit.

Une étude s'est intéressée à la densité relative « critique » d'une céramique, qui délimite la densité à partir de laquelle les pores sont tous fermés. En comparant des données expérimentales avec des modèles préétablis, la densité relative critique du spinelle $MgAl_2O_4$ serait autour de 93% (3,33 g/cm^3) [155].

4.4.2.2. Frittage avec l'application d'une charge

Le pressage à chaud (Hot Press) est une méthode de frittage utilisée pour l'élaboration de céramiques transparentes, en appliquant une charge uniaxiale sur la poudre ou un compact à haute température, ce qui induit une densification rapide de l'échantillon. Le frittage par Spark Plasma Sintering présente un principe similaire mais avec un système de chauffe différent : l'échantillon est chauffé par effet Joule grâce à un courant électrique transmis via l'outillage en graphite (Figure I-32).

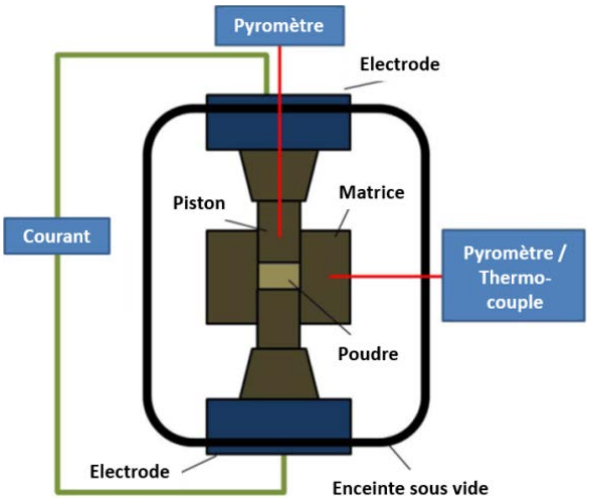


Figure I-32 : Schéma du principe du frittage Spark Plasma Sintering (d'après [156]).

L'application d'une charge permet d'accélérer la densification. Dans le cas du SPS, les montées rapides en température et les fortes pressions applicables sont avantageuses. Les températures de frittage sont ainsi plus faibles que lors d'un frittage naturel, et la croissance des grains est limitée.

De nombreux articles sur le frittage SPS [46, 56, 110, 157-159] ou sur le frittage Hot Press [51, 61, 63] décrivent une contamination liée à l'outillage en graphite. Bien que ce matériau présente des propriétés appropriées à cette utilisation (conductivité thermique et électrique et résistance mécanique), les auteurs de différents travaux évoquent une pollution par le carbone de l'échantillon au cours du frittage, à l'origine d'une coloration grise des céramiques.
Lors du traitement thermique, la contamination du carbone proviendrait de l'atmosphère résiduelle composée d'un mélange d'argon et d'éléments gazeux carbonés (CO, CO_2), qui vient remplir la porosité présente dans le lit de poudre. Lors de la densification, la pression à l'intérieur des pores augmente avec la diminution de leurs tailles, ce qui précipiterait le carbone selon cette réaction (Formule I-11) [110] :

$$2CO(g) = C(s) + CO_2(g) \qquad \text{(I-11)}$$

Le carbone présent peut ensuite réagir avec le spinelle et causer un enrichissement en magnésie (Formule I-12) et la formation de lacunes d'oxygènes [44, 51, 61, 65, 101, 110, 160] :

$$MgAl_2O_4(s) + 2C(s) \rightarrow MgO(s) + Al_2O(g) + 2CO(g) \qquad \text{(I-12)}$$

La présence de carbone induit donc une coloration de l'échantillon néfaste à la transmission et à la qualité optique. L'exemple présenté à la Figure I-33 montre des échantillons de spinelle obtenus par frittage naturel et HIP, ou par SPS.

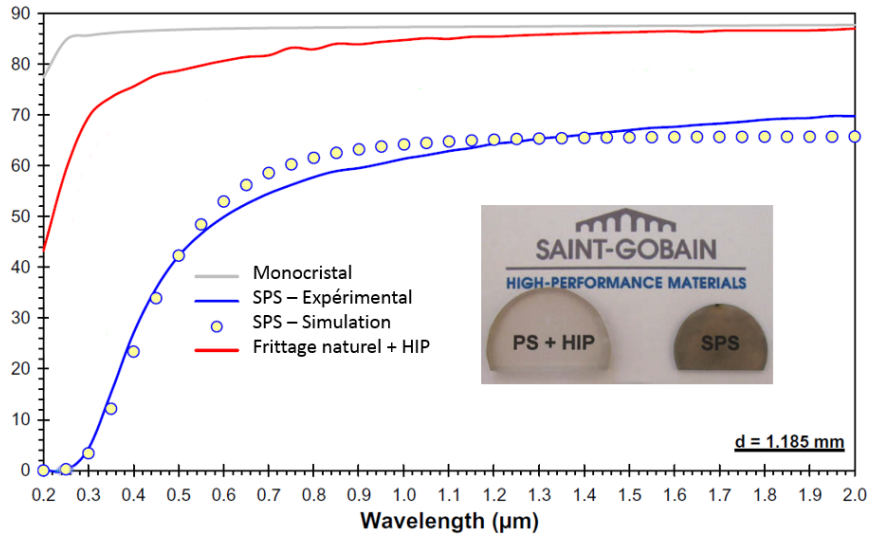


Figure I-33 : Influence du graphite sur la transmission d'un spinelle $MgAl_2O_4$: comparaison entre un frittage SPS et la combinaison d'un frittage naturel + HIP (d'après [56]).

La combinaison des deux traitements (frittage naturel + HIP) permet d'obtenir un échantillon transparent incolore avec une haute transmission dans le visible (> 70%), contrairement à l'échantillon réalisé par SPS, présentant une transmission comprise entre 26 et 58% dans ce domaine de longueurs d'ondes et une coloration grise.

La présence de lacunes d'oxygène, liée à l'atmosphère réductrice et au carbone, peut également induire une opacité des céramiques transparentes après un frittage SPS [161]. Une étude sur de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3, fritté par SPS, montre une concentration de ces défauts principalement à la surface de l'échantillon, sur une épaisseur de 300 µm [162].

Pour limiter cette contamination, le fluorure de lithium LiF se montre efficace pour éliminer la coloration des céramiques transparentes frittées dans un outillage graphite [51, 61]. Meir *et al.* [110] ont montré une diminution du taux de carbone dans un spinelle fritté par SPS de 500 à 30 ppm grâce à l'emploi de cet additif.
Dans le cas du frittage de spinelle, le LiF réagit avec la poudre céramique, provoque une série de réactions par la formation de phases secondaires liquides et solides, et est éliminée sous forme gazeuse (Formules I-13, I-14 et I-15) [75, 160] :

T = 840°C $$MgAl_2O_4(s) + 3LiF(l) \rightarrow LiF{:}MgF_2(l) + 2LiAlO_2(s) \quad \text{(I-13)}$$

840 < T < 1000°C $$LiF{:}MgF_2(l) \rightarrow LiF(g) + MgF_2(g) \quad \text{(I-14)}$$

T = 1050°C $$2LiAlO_2(s) + MgF_2(g) \rightarrow 2LiF(g) + MgAl_2O_4(s) \quad \text{(I-15)}$$

En présence de carbone, il a été suggéré que des phases volatiles CFx se formaient à cause du LiF, ce qui limitait la coloration de l'échantillon. Une autre hypothèse suggère la formation d'une phase liquide qui vient protéger les grains du carbone [51, 163].

Une étude a montré qu'il était possible d'obtenir un spinelle transparent non contaminé par le carbone pendant un frittage SPS, sans LiF, grâce à l'utilisation de feuilles de platine placées entre la poudre et les pistons en graphite [164]. Après un frittage à 1300°C, l'échantillon obtenu ne présente aucune coloration, une transmission supérieure à 80% entre 3 et 5 µm (3 mm d'épaisseur) sans l'aide d'un recuit sous air, et une taille de grains moyenne de 0,5 µm. Cette méthode semble très avantageuse pour obtenir une microstructure fine et une haute qualité optique, mais reste contraignante et onéreuse, de par l'usage de platine.

4.4.2.3. Recuit sous air

Lorsqu'une céramique transparente est élaborée sous vide ou sous une atmosphère réductrice en présence d'un outillage graphite, comme vu précédemment, il est courant que l'échantillon présente une coloration grise après frittage. Ce défaut cause une forte absorption du faisceau lumineux, conduisant à une faible transmission et à une mauvaise qualité optique [102, 105, 143, 157, 161].
Une technique couramment utilisée pour éliminer cette coloration est de réaliser un recuit sous air, généralement à une température inférieure (~ 200°C) à la température de frittage, pour combler le déficit d'oxygène [48, 73, 78, 105, 165, 166]. L'apport d'oxygène permet ainsi de réduire les centres de diffusion de la lumière et d'améliorer la qualité optique [167]. Une étude s'intéressant au frittage SPS d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 a présenté une amélioration de la transmission, les valeurs étant passées de 40% à 70% dans l'IR après un recuit sous air à 1250°C/6h [161]. Sur des spinelles frittés par SPS, un recuit à 900°C a permis d'améliorer la

qualité optique, en passant d'une transmission de 58,3% après frittage à 74,9% à 550 nm [157]. Des études réalisées sur du Y_2O_3 ont également montré que deux recuits sous air, un après frittage sous vide et un après HIP, permettaient d'obtenir une meilleure transparence par rapport à un échantillon seulement recuit après le post-traitement [143, 168].

Cependant, les conditions de recuit doivent être maîtrisées pour éviter une diminution de la qualité optique par l'apparition de nouveaux défauts [166]. Lors de ce traitement thermique, les coefficients d'absorption et de diffusion varient : le premier diminue, tandis que le deuxième augmente. Ceci est lié à l'agglomération de lacunes et à la formation de porosité. Un exemple est présenté à la Figure I-34 avec des spinelles frittés par SPS à 1300°C, puis recuits sous air à différentes températures [105]. L'augmentation de la température induit une coloration progressive de l'échantillon jusqu'à l'obtention d'un spinelle opaque et blanc.

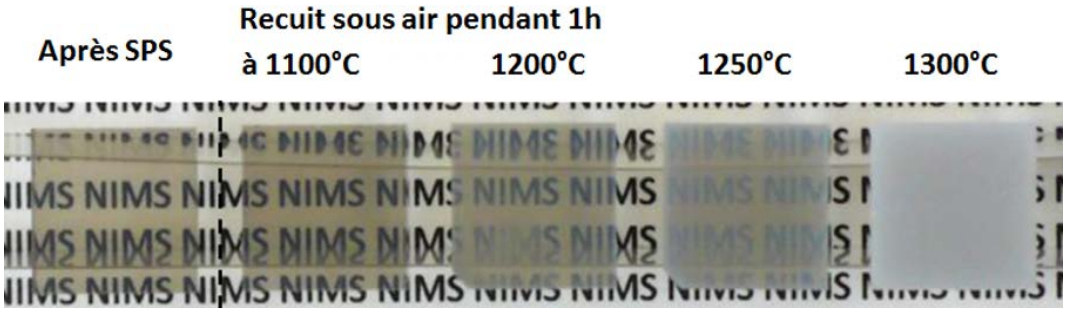


Figure I-34 : Influence de la température de recuit sous air sur la qualité optique de spinelles $MgAl_2O_4$ frittés par SPS [105].

4.4.3. Aides au frittage

De nombreuses études sur l'élaboration du spinelle, ou des céramiques transparentes en général, utilisent une aide au frittage pour améliorer la densification, diminuer la température de frittage et faciliter la réaction lors d'un frittage réactif. Dans le cas du fluorure de lithium LiF, il présente également l'avantage d'avoir un effet nettoyant. Il permet de limiter la contamination par le carbone lors d'un frittage SPS ou HP et d'améliorer la qualité optique, comme cela a été vu dans la partie 4.4.2.2 de ce chapitre [52, 61, 163, 169].
Dans le cas du spinelle $MgAl_2O_4$, d'autres aides au frittage ont également été étudiées, en dehors du LiF, essentiellement des oxydes : CaO [60, 170], $CaCO_3$ [171, 172], Cr_2O_3 [116], Y_2O_3 [86, 108], TiO_2 [47, 112, 171], B_2O_3 [47, 59], MgF_2 [61], Dy_2O_3 [173].

L'utilisation de ces additifs a montré un effet bénéfique sur la densification, induisant une diminution de la température de frittage [171]. L'ajout de 1% LiF a permis de densifier un mélange MgO-Al_2O_3 par SPS à 99% à 1250°C, contre 1600°C sans additif [110]. Une observation similaire est présentée par Tsukuma, la température de frittage pouvant être diminuée de 250°C en ajoutant 0,5% B_2O_3 pour obtenir un spinelle dense à 98% [59].

La présence d'un additif lors du frittage influence la microstructure. Reimanis *et al.* [74] ont observé, soit une augmentation, soit une diminution de la taille des grains. Un frittage HP

d'un spinelle a donné une taille de grains de 2,7 et 7,3 µm pour des taux de 0 et 1% de LiF respectivement, alors qu'une étude non publiée de ces auteurs a montré une microstructure plus fine en présence de l'additif. Ceci a été expliqué par le choix de la poudre et le traitement appliqué (broyage ou ultrasons) [174]. Le cas d'un frittage HP d'une poudre de spinelle est présenté à la Figure I-35 et montre l'avantage d'un additif sur la qualité optique. En l'absence de LiF, l'échantillon opaque présente une hétérogénéité de la taille des grains et une croissance anormale. L'ajout de l'aide au frittage homogénéise la microstructure, améliore la qualité optique, mais provoque également une augmentation de la taille des grains.

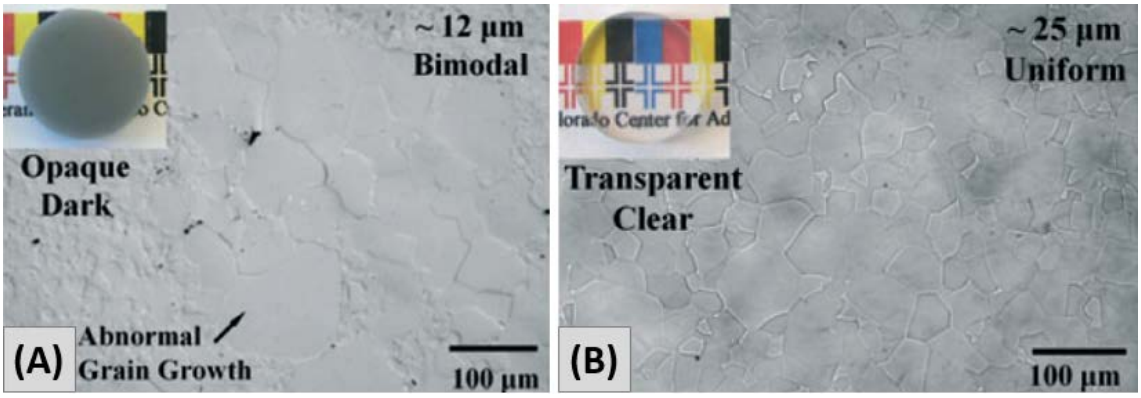


Figure I-35 : Influence d'une aide au frittage sur la microstructure et la qualité optique d'un spinelle $MgAl_2O_4$ obtenu par HP : (A) sans LiF, (B) 1% LiF (d'après [63]).

Cependant, l'utilisation d'aide au frittage nécessite un dosage précis, une distribution homogène et des conditions de frittage adaptées. Dans le cas d'une répartition hétérogène de l'additif dans la poudre, celui-ci peut réagir localement et causer des changements de stœchiométrie [74, 93]. Un pourcentage élevé d'additif peut mener à une croissance granulaire plus importante et à une accélération des mécanismes de densification, causant la formation de porosité [152, 175]. La Figure I-36 présente l'influence du taux de LiF ajouté lors du frittage HP/HIP d'un spinelle de composition $MgO.1,5Al_2O_3$.

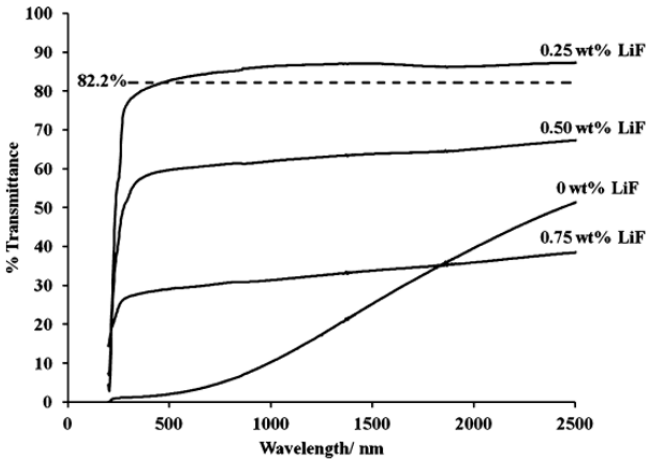


Figure I-36 : Influence du pourcentage de LiF sur la transmission en ligne d'un spinelle riche en Al_2O_3 fritté par HP/HIP [175].

La meilleure transmission est obtenue pour l'échantillon avec le taux le plus faible de LiF. Une augmentation de la quantité d'additif cause une diminution de la qualité optique, liée à la formation de porosité.

Pour éviter la formation de phases secondaires et une perte de la qualité optique, il est nécessaire d'éliminer l'additif lors du cycle de frittage [62, 110, 176]. Dans le cas du LiF, en présence d'autres impuretés, comme Ca et Fe, d'autres réactions peuvent survenir et former des phases CaF_2, FeF_2, MgO et Li_2O [163]. Le frittage de spinelle avec LiF peut également générer des lacunes d'oxygène, impactant la transparence de l'échantillon [44].

4.4.4. Récapitulatif des conditions d'élaboration du spinelle issues de la littérature

La littérature sur l'élaboration du spinelle $MgAl_2O_4$ présente différentes méthodes de frittage. Un récapitulatif succinct de l'état de l'art est présenté dans le Tableau I-3.
Les conditions de frittage et de post-traitement HIP sont exprimées selon cette nomenclature : température (°C) / temps de maintien (h) / pression (MPa). Dans le cas du frittage naturel, l'atmosphère est indiquée entre parenthèses.
Les résultats des transmissions en ligne sont exprimés selon cette nomenclature : valeur de transmission (%) / longueur d'onde (nm) / épaisseur (mm).
Dans le cas où la céramique est réalisée à partir d'un mélange d'oxydes, la valeur *n* indique le ratio du spinelle $MgO.nAl_2O_3$ (une valeur de 1 est associée à un ratio stœchiométrique).

Méthode de frittage	Poudre / $MgO.nAl_2O_3$	Traitement de la poudre	Aide au frittage (wt%)	Mise en forme du cru	Conditions de frittage	Conditions de post-HIP	Transmission en ligne	Taille des grains (µm)	Dureté	*Référence*
Spark Plasma Sintering (SPS)	Baikowski				1300 / - / 73		70 550 / 1	0,25	HV1 : 18 GPa	*[45]*
	Baikowski				1300 / - / 70		> 80 3000-5000 / 3	0,5	HV : 15,1 GPa	*[164]*
	Baikowski				1300 / 0 / 72		74 550 / 2,3	0,25	HV3 : 16 GPa	*[53]*
	Synthétisée				1275 / 0,3 / 80		70 550 / 1	0,24		*[46]*
	Taimei	Traitement thermique			1325 / 0,3 / 80		25-70 400-800 / 1,8	0,54		*[98]*
	Taimei				1300 / 0,3 / 80		47 550 / 1,8	0,45		*[99]*
	Ceralox		1,0 LiF		1600 / 0,5 / 64		65 550 / 2,7	> 20	1300 HV	*[177]*
	Baikowski				1000 / - / 1000		> 80 550-1000 / 1,5	0,05	HV1 : 18,5 GPa	*[178]*
	$n = 1$	Lyophilisation	1,0 LiF		1600 / 0 / 64		68 550 / 2,1	10		*[110]*
Pressage à chaud (HP)	$n = 1$	Attrition			1400 / 1 / 50	1900 / 1 / 190	50-70 400-800 / 2	100-1200		*[113]*
	$n = 1$	Attrition Tamisage	1,0 LiF		1600 / 3 / 40		70,6 633 / 1,8	35 ± 23		*[51]*
	Baikowski	Turbula Tamisage	0,75 LiF		1650 / 3 / 20	1900 / 6 / 200	82 623 / 6	200-300		*[176]*
	Baikowski	Dispersion Granulation	2,0 LiF		1650 / 1 / 50		> 80 300-1000 / 3	-		*[61]*
	Synthétisée	Granulation Turbula	1,0 LiF		1550 / 2 / 35		> 80 300-1400 / 2,2	40-100		*[4]*
	$n = 1,5$	Broyage Calcination	0,25 LiF		1600 / 5 / 20	1850 / 5 / 200	> 82,2 500-2500 / 3-4	259 ± 74	HK2 : 12,1 GPa	*[175]*
	$n = 1,03$	Attrition	4,2 LiF		1650 / 5 / 35		85,9 640 / 4	75-110		*[115]*
Frittage naturel	Nanocerox	Ultrasons		CIP	1280 / 3 (air)	1320 / 3 / 150	80 750 / 2	0,45		*[58]*
	Baikowski	Ultrasons		CIP	1480 / 3 (air)	1550 / 4 / -	80 400-800 / 2,4	8		*[102]*
	Baikowski			CIP	1550 / - (air)	1500 / 1 / 200	60 632 / 1,1	1	HV1 : 13 GPa	*[43]*
	Baikowski	Attrition		Slip casting	1650 / 1 (-)	1800 / 5 / 195	> 80 400-800 / 4	40-50	HV5 : 13 GPa	*[57]*
	Baikowski			PU	1600 / 8 (air)	1700 / 4 / 200		15	HV2 : 13,2 GPa	*[94]*
	Taimei	Mise en suspension	0,15 B_2O_3	CIP	1300 / 2 (vide)	1300 / 1 / 150	81,3 550 / 1	1-2		*[59]*
	Nanocerox			CIP	1400 / 80 (air)	1700 / 3 / 200	77 635 / 2	6-27	HV5 : 12,8 GPa	*[100]*

Tableau I-3 : Conditions d'élaboration du spinelle $MgAl_2O_4$ vues dans la littérature et propriétés obtenues (transmission, taille des grains, dureté).

Le frittage SPS du spinelle a surtout été étudié sur des poudres commerciales non traitées. Les températures appliquées sont autour de 1300°C avec des pressions élevées (70-82 MPa) et généralement en l'absence d'aides au frittage. Les différents échantillons présentent des transmissions variables, comprises entre 47 et 80% à 550 nm. De hautes valeurs de dureté sont obtenues, associées à des microstructures submicroniques. L'étude de Sokol *et al.* [178] montre la taille de grains la plus fine, induisant une très haute dureté proche de celles du saphir et de l'AlON, grâce à l'utilisation d'outils résistants permettant l'application d'une pression de 1 GPa.

L'état de l'art du frittage du spinelle par pressage à chaud a montré une utilisation courante du mélange des oxydes MgO et Al_2O_3 et d'aides au frittage, notamment du LiF. De nombreux traitements sont appliqués avant frittage : mise en suspension, attrition, broyage ou encore calcination. En comparaison avec le frittage SPS, les pressions appliquées sont plus faibles et les températures plus élevées. Dans certains cas, un post-traitement par HIP a été réalisé à plus de 1850°C [113, 175, 176]. Les tailles de grains obtenues sont bien supérieures à celles des échantillons après SPS, la distribution est également très large. Les spinelles présentent de hautes qualités optiques, supérieures à celles après SPS dans le domaine du visible. L'article de Sutorik *et al.* [175] présente une valeur de dureté inférieure à celles des études SPS, liée à la taille des grains plus élevée.

Le frittage naturel est réalisé sur des poudres commerciales, parfois traitées et rarement en présence d'aides au frittage. Le cru est couramment mis en forme par pressage isostatique à froid. Ce type de frittage nécessite un post-traitement par HIP pour obtenir des céramiques transparentes. Les températures et les temps de maintien de frittage et du post-HIP varient selon les études et les résultats diffèrent selon les paramètres. Après le post-HIP, les microstructures sont plus fines que celles obtenues par pressage à chaud. Après frittage naturel et HIP, les transmissions en ligne sont similaires à celles après HP et donc globalement meilleures que celles obtenues par SPS : elles sont supérieures à 60% dans le visible. En revanche, les duretés relevées sont autour de 13 GPa, ce qui est inférieur aux valeurs obtenues par SPS (15 à 18 GPa).
La combinaison d'un frittage naturel, suivi d'un post-traitement HIP présente le meilleur compromis entre qualité optique et propriétés mécaniques : une transmission en ligne dans le visible meilleure qu'après SPS et des propriétés mécaniques meilleures qu'après HP.

5. Bilan

L'amélioration et l'allègement des protections balistiques transparentes requièrent une couche de céramique en face avant afin de réduire le nombre de couches de verre et d'augmenter l'efficacité du système. Le faible coût de production, la mise en forme simple et les caractéristiques optiques et mécaniques du spinelle de magnésium et d'aluminium $MgAl_2O_4$ font de ce matériau un bon candidat pour cette application. Cette céramique montre un haut potentiel lors de tests balistiques pour limiter la perforation d'un multicouche par un projectile, permettant ainsi de réduire l'épaisseur et la masse du multicouche.

L'élaboration d'une céramique transparente nécessite une absence d'impuretés et de porosité pour obtenir une haute qualité optique dans le domaine du visible. L'introduction de défauts doit ainsi être minimisée au maximum lors de chaque étape de fabrication. Ensuite, l'aspect balistique requiert de hautes propriétés mécaniques, apportée par une microstructure fine et homogène. C'est pourquoi les conditions d'élaboration doivent être adaptées pour limiter la croissance granulaire, tout en conservant une distribution étroite de la taille des grains.
L'utilisation d'une poudre de spinelle de haute pureté réduit le risque de former des phases secondaires et de modifier le ratio stœchiométrique, contrairement à un mélange d'oxydes. Une mise en forme du cru par voie sèche, un pressage uniaxial suivi d'une compaction isostatique à froid, permet une facilité de mise en œuvre et une bonne reproductibilité. Cette méthode limite ainsi la présence d'impuretés résiduelles et des étapes de séchage supplémentaires, par rapport à une mise en suspension de la poudre et un coulage en moule poreux.

L'utilisation du SPS ou du Hot Press pour le frittage représente un risque important de contamination par l'outillage graphite, néfaste à la qualité optique des céramiques transparentes. L'ajout d'une aide au frittage peut se montrer efficace pour éliminer cette impureté, tout en favorisant la densification de l'échantillon. Par contre, dans le cas d'un frittage naturel, l'échantillon ne subit aucune pollution et peut être densifié sans ajout d'additif. De plus, un frittage sous vide se montre plus avantageux qu'un frittage sous air pour réduire la température et limiter l'introduction de gaz dans les pores de la céramique. L'utilisation de cette technique de frittage nécessite l'application d'un post-traitement par pressage isostatique à chaud afin d'éliminer la porosité résiduelle et ainsi améliorer la qualité optique d'une céramique transparente.

A partir de ces constatations, nous avons choisi cette dernière technique pour l'élaboration d'un spinelle $MgAl_2O_4$ transparent pour une utilisation en protection balistique. L'application visée requiert une haute qualité optique, avec un minimum de 83% en transmission dans le domaine du visible (400-800 nm) [60], ainsi que de hautes propriétés mécaniques indispensables pour l'aspect balistique. L'obtention de ces caractéristiques est favorisée par une taille de grains faible et une distribution homogène. Pour parvenir à ces caractéristiques, un procédé d'élaboration a été mis en place à partir d'une poudre commerciale de spinelle $MgAl_2O_4$:

- une absence de traitement de la poudre ;
- une mise en forme par voie sèche avec un pressage uniaxial, suivi d'une compaction isostatique à froid ;
- un frittage naturel sous vide sans l'ajout d'additifs ;
- un post-traitement par un pressage isostatique à chaud.

Chapitre II

Etude des poudres de spinelle

L'état de l'art présenté précédemment a montré l'importance du choix de la poudre et de la technique de mise en forme du cru pour obtenir une céramique transparente telle que le spinelle. Les nombreuses études rapportées dans la littérature sur cette céramique ont montré l'utilisation de poudres commerciales ou d'un mélange d'oxydes, et leur influence sur les propriétés finales du matériau. La voie sèche est couramment appliquée pour réaliser le compact de poudre, limitant l'ajout d'additif et des étapes supplémentaires dans le procédé.

Pour ces travaux de thèse, le choix s'est porté sur des poudres de spinelle de Baikowski, dérivées de leur produit le plus utilisé. Deux poudres aux caractéristiques différentes ont été sélectionnées. A ce jour, ces poudres n'ont pas été citées dans la littérature. La méthode choisie pour l'obtention du cru est une précompaction par pressage uniaxial, suivie d'une compaction par pressage isostatique à froid sans traitement préliminaire de la poudre afin d'éviter toute pollution.

Ce chapitre présente la caractérisation détaillée des deux poudres, incluant une analyse chimique et de la microstructure. Leur comportement à la compressibilité et au frittage est étudié et mis en relation avec les caractéristiques de la poudre.

1. Choix des poudres

La société française Baikowski est l'un des principaux fournisseurs de poudres de spinelle $MgAl_2O_4$ cités dans la littérature. La poudre de spinelle référencée S30CR est la plus fréquemment utilisée (présentée dans le Tableau I-2). Elle est obtenue via le procédé ALUN, qui consiste à mélanger des précurseurs sulfates d'aluminium et d'ammonium, et à procéder à plusieurs étapes de dissolution, de purification et de cristallisation pour former la phase ALUN de formule $Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4$, $24H_2O$. L'apport de magnésium doit se faire par l'ajout de sulfate de magnésium $MgSO_4$ avant un traitement thermique au-delà de 1200°C pour former la phase spinelle $MgAl_2O_4$ [179].
Ce procédé de synthèse présente l'avantage d'un contrôle fin et d'une homogénéité de la taille des cristallites. Cependant, une importante pollution au soufre est générée, de l'ordre de 700 ppm pour cette poudre référencée S30CR, pouvant être néfaste à la qualité optique des céramiques transparentes [102].

Une récente adaptation du procédé d'élaboration a permis la production d'une nouvelle poudre référencée S25CR, pour laquelle une plus large gamme de surface spécifique est désormais disponible pour un taux de soufre donné.
Présentée par Baikowski, la Figure II-1 montre, à titre indicatif, l'évolution du taux de soufre et de la surface spécifique des poudres synthétisées par les procédés S30CR et S25CR en fonction de la température d'un traitement thermique appliqué à la poudre.

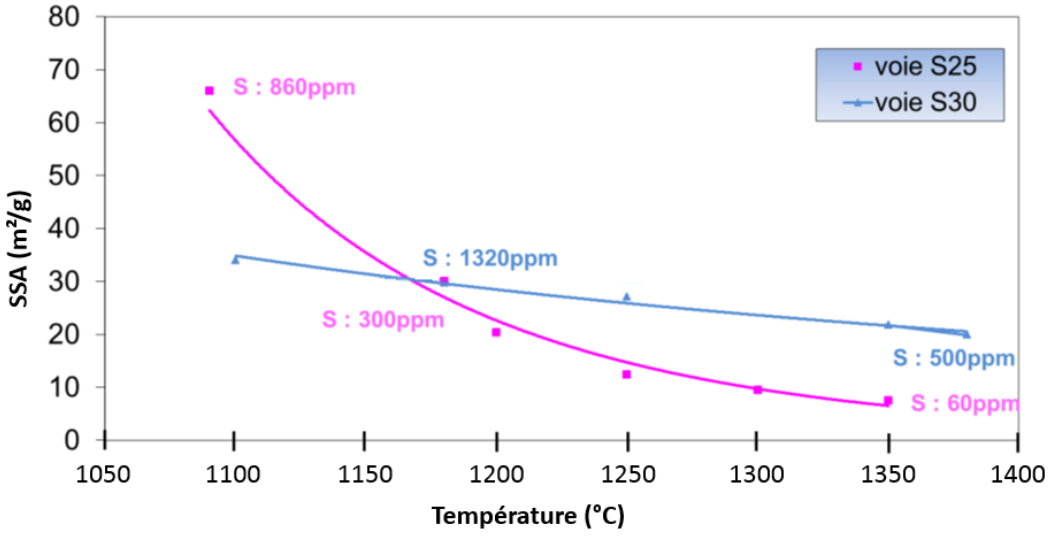


Figure II-1 : Evolution de la surface spécifique et de la teneur en soufre des poudres de spinelles Baikowski en fonction de la température [179, 180].

Une poudre traitée thermiquement à basse température présente des valeurs élevées de surface spécifique et de taux de soufre. Une augmentation de la température entraîne une diminution progressive de la quantité de soufre et à une hausse de la taille des particules. Cette tendance laisse supposer que le soufre se concentre en surface des particules de poudres et qu'il est éliminé au fur et à mesure.

Pour cette étude, deux poudres de $MgAl_2O_4$ issues de la voie S25CR ont été utilisées, présentant une surface spécifique et une teneur en soufre différentes.
Par la suite, les poudres seront nommées selon une nomenclature faisant référence à leur valeur de surface spécifique telle que :

- *S17* pour la poudre de spinelle avec la surface spécifique la plus faible (égale à 17 m²/g), associée à un taux de soufre faible,

- *S38* pour la poudre de spinelle avec la surface spécifique la plus élevée (égale à 38,1 m²/g), associée à un taux de soufre élevé.

Les certificats d'analyses des poudres de spinelle du fournisseur sont donnés en Annexe A.

2. Caractérisation des poudres

2.1. Conditions expérimentales

2.1.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations par MEB ont été réalisées avec un appareil de la société FEI, modèle NNS450, équipé de trois détecteurs : *ETD* (Everhardt Thornley) et *TLD* (Through the Lens) pour la détection des électrons secondaires, et *CBS* (Circular Backscatter) pour les électrons rétrodiffusés.
Les poudres ont été préalablement mises en suspension dans de l'éthanol. Une goutte de cette suspension est déposée sur un porte-échantillon et séchée à l'air libre. Une métallisation au platine est réalisée pour rendre les échantillons conducteurs. Les images ont ensuite été effectuées avec le détecteur CBS pour une tension d'accélération de 5 kV.

La taille des particules primaires est déterminée à partir d'une moyenne de 250 mesures sur un minimum de cinq images MEB via le logiciel ImageJ [imagej.nih.gov/ij/].

2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par DRX ont été faites avec un appareil Bruker D8 Advance. Une source au cuivre avec un rayonnement Kα = 1,5406 Å et un détecteur LynxEye avec fente avant de 0,5° ont été utilisés. Les mesures sont réalisées avec un pas de 0,01° et un temps de 2 s par pas. Les diffractogrammes ont été traités avec le logiciel EVA en enlevant le *background* et la raie Kα. La phase cubique du spinelle de magnésium et d'aluminium $MgAl_2O_4$ a été indexée avec le ficher JCPDS référencé 01-072-7232.

La taille des cristallites *d* (en nm) de chaque poudre a été calculée sur quatre pics des diffractogrammes (2θ = 36,7° - 44,7° - 59,2° - 65,1°) avec la Formule II-1 de Scherrer :

$$d = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \qquad \text{(II-1)}$$

Avec : k, la constante de Scherrer égale à 0,89
λ, la longueur d'onde de rayonnement de la raie Kα du cuivre égale à 1,5406 Å
β, la largeur à mi-hauteur du pic (en rad)
θ, la position du pic (en rad)

2.1.3. Méthode Brunauer–Emmett–Teller (BET)

La surface spécifique des poudres a été mesurée par adsorption-désorption d'azote avec un appareil Micromeritics ASAP 2020 utilisant la méthode BET. Un dégazage sous vide pendant 4h à 250°C est préalablement effectué pour éliminer les traces d'humidité et les résidus organiques adsorbés.
En considérant la taille des particules uniforme et sphérique, un diamètre équivalent moyen $Ø_{BET}$ (en nm) des particules de la poudre peut être déterminé avec la Formule II-2 [181]:

$$Ø_{BET} = \frac{6 \times 10^3}{\rho \times S_{BET}} \qquad \text{(II-2)}$$

Avec : ρ, la masse volumique du spinelle $MgAl_2O_4$ égale à 3,578 g/cm^3
S_{BET}, la surface spécifique mesurée de la poudre (en m²/g)

2.1.4. Granulométrie laser

Un granulomètre laser Mastersizer 3000 de la société Malvern a été utilisé pour déterminer la distribution en taille des particules. Les mesures ont été réalisées avec une suspension de poudres préparée à partir d'eau distillée en présence d'un dispersant de type polyméthacrylate d'ammonium PMAA-NH_4 (Darvan C). Un traitement de désagglomération à la sonotrode est appliqué sur la suspension d'eau et de poudre de spinelle pendant 30 secondes (2s on, 2s off). Quelques gouttes de dispersant sont ajoutées avant un nouveau cycle de 30 secondes. Une mesure du pH a donné une valeur égale à 9,3 pour les suspensions réalisées avec les deux poudres et en présence du dispersant.
La courbe de distribution en taille et les valeurs de d_{10}, d_{50} et d_{90} sont obtenues après trois mesures successives pour une vitesse d'agitation de la suspension de 2000 rpm et une obscuration du laser comprise entre 5 et 10%. L'indice de réfraction choisi pour le spinelle $MgAl_2O_4$ afin de calculer la taille des particules est de 1,71 [70].

2.1.5. Caractérisations chimiques

La société Baikowski produit les poudres de spinelle $MgAl_2O_4$ à partir de sulfates. Comme cela a été présenté dans l'état de l'art, cette voie de synthèse génère une contamination importante par le soufre, pouvant provoquer une coloration jaune des échantillons transparents après mise en forme et frittage.

Afin de quantifier le taux de soufre présent dans les poudres de spinelle, des analyses ont été réalisées par la *SFC* (Société Française de Céramique, située à Courtaboeuf), équipée d'un

analyseur carbone/soufre, trois prises d'essai ayant été effectuées pour chaque poudre. Un calcul du ratio molaire Mg/Al a également été obtenu par la SFC à l'aide d'une analyse chimique par spectrométrie de fluorescence des rayons X (*XRF* pour X-Ray Fluorescence). La valeur du ratio stœchiométrique Mg/Al est égale à 0,5 pour le spinelle de magnésium et d'aluminium.

Enfin, des analyses par spectrométrie à plasma à couple inductif (*ICP-OES* pour Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) ont été réalisées pour quantifier les impuretés des poudres et également vérifier le ratio molaire Mg/Al.
Après une dissolution des poudres dans un mélange d'eau ultra pure et d'acides phosphorique et nitrique, la solution est chauffée à 200°C pendant 120 min. Le minéralisat obtenu est dilué avec de l'eau, puis est prélevé pour réaliser deux solutions de concentration différente pour quantifier les éléments majeurs (Mg et Al) et les éléments mineurs (impuretés). Ces analyses sont réalisées avec un ICP-OES Optima 8000 de la marque Perkin Elmer à analyse séquentielle, présentant une limite de quantification à 10 ppm.

2.2. Résultats

2.2.1. Taille des particules

Des observations par MEB ont été réalisées sur les deux poudres de spinelle, les images sont présentées à la Figure II-2.

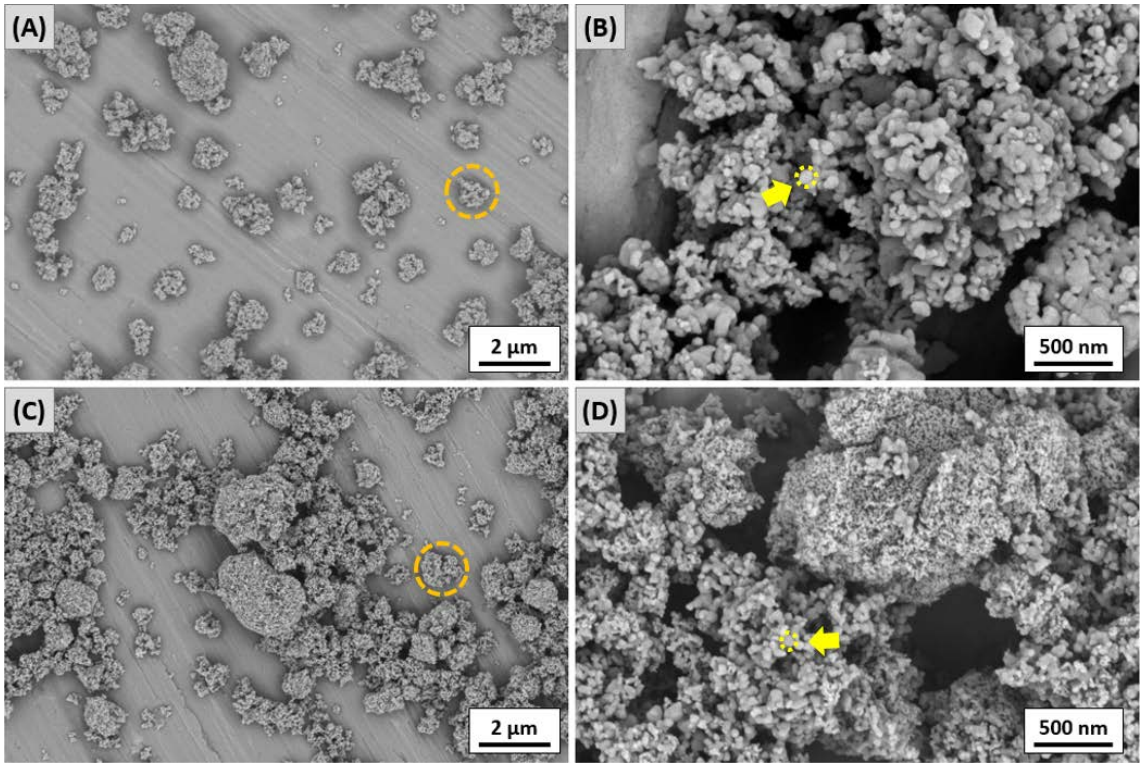


Figure II-2 : Images MEB à deux grandissements des poudres de spinelle S17 (A-B) et S38 (C-D). Les cercles orange et jaune entourent respectivement un agglomérat et une particule.

Les deux poudres de spinelle présentent un fort état d'agglomération, visible sur les images de faible grandissement. La mesure des tailles moyennes des particules primaires $Ø_{MEB}$, de forme arrondie, donne une valeur de 70 ± 20 nm pour la poudre S17, et 40 ± 25 nm pour la poudre S38 (Tableau II-1). Par rapport à la poudre S17, la poudre S38 présente une population plus fine, visible à la Figure II-2.D, mais également des agglomérats de tailles plus variées.

La surface spécifique, notée S_{BET}, est mesurée par la méthode BET. Les valeurs de S_{BET} des poudres S17 et S38 sont respectivement de 16,6 ± 0,1 m²/g et 36,1 ± 0,2 m²/g (Tableau II-1). Ces données sont en accord avec les valeurs indiquées sur les certificats d'analyses fournis par Baikowski (Annexe A). La taille des particules peut également être estimée à partir de la valeur de la surface spécifique, notée $Ø_{BET}$, selon la Formule II-2.

Les valeurs de S_{BET}, $Ø_{BET}$ et $Ø_{MEB}$ pour les deux poudres de spinelle sont résumées dans le Tableau II-1.

Poudre de spinelle		**S17**	**S38**
S_{BET} (m²/g)	*Fournisseur*	*17*	*38*
	Expérimentale	16,6 ± 0,1	36,1 ± 0,2
$Ø_{BET}$ (nm)		101	46
$Ø_{MEB}$ (nm)		70 ± 20	40 ± 25

Tableau II-1 : Surface spécifique, taille des particules calculée par la méthode BET et obtenue par observations MEB des poudres de spinelle S17 et S38.

Les tailles des particules obtenues par BET et par les observations MEB se montrent du même ordre de grandeur. La poudre S17 présente la surface spécifique la plus faible, ce qui se traduit par une taille de particules plus élevée, comme le montrent les valeurs de $Ø_{BET}$ et $Ø_{MEB}$. Avec une surface spécifique de 36,1 m²/g, la poudre S38 présente une taille de particules plus fine, avec des valeurs proches de 40-46 nm.

2.2.2. Distribution granulométrique

L'état d'agglomération de la poudre est étudié par une analyse de la distribution en taille des particules par granulométrie laser. La Figure II-3 représente la courbe obtenue après désagglomération par sonotrode de la suspension en présence d'un dispersant. Les données fournisseur et expérimentales de d_{10}, d_{50} et d_{90} sont résumées dans le Tableau II-2.

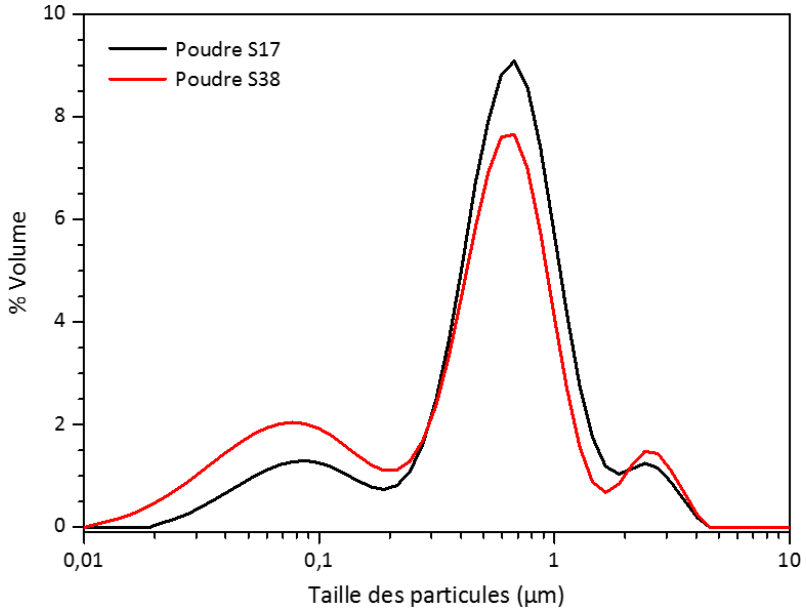


Figure II-3 : Courbes de distribution en taille des agglomérats des poudres de spinelle S17 et S38 après désagglomération.

Poudre de spinelle		S17	S38
Données fournisseur (µm)	d_{50}	*0,43*	*0,22*
Données expérimentales (µm)	d_{10}	0,11	0,05
	d_{50}	0,64	0,53
	d_{90}	1,37	1,25

Tableau II-2 : Données fournisseur et expérimentales de la taille des agglomérats des poudres de spinelle S17 et S38.

Les courbes de distribution de la taille des particules montrent une dispersion multimodale similaire pour les deux poudres. La poudre S17 présente une distribution large comprise entre 0,02 et 4,6 µm, avec un maximum à 0,7 µm et deux épaulements. Des particules de 2,4 µm sont détectées, probablement liées à des agglomérats non cassés par le traitement sonotrode. Des agglomérats de cette taille sont visibles à l'observation MEB (Figure II-2.A). Des particules fines, de 20 à 200 nm, sont mesurées, où la taille se rapproche des valeurs obtenues par BET ($Ø_{BET}$) et MEB ($Ø_{MEB}$). La distribution en taille des particules de la poudre S38 est également large (0,01 à 4,6 µm), où des particules plus fines sont détectées, correspondant aux valeurs des particules primaires (Tableau II-1). Le pic principal à 0,7 µm est entouré de deux épaulements, avec des valeurs maximales à 0,08 et 2,7 µm.

La désagglomération des poudres n'a pas été suffisante pour casser complètement les agglomérats, ils sont détectés à des tailles autour de 2-3 µm. La poudre S38 présente une distribution plus hétérogène avec des particules très fines, et des agglomérats.

Les valeurs de d_{50} obtenues sont comparées aux données commerciales : les résultats expérimentaux sont légèrement supérieurs pour les deux poudres, ce qui peut venir du traitement par sonotrode insuffisant.

La poudre S17 présente des valeurs de d_{10}, d_{50} et d_{90} plus élevées que la poudre S38, confirmant les résultats MEB et BET. L'écart entre les résultats donnés par le fournisseur et l'expérimental vient probablement de la différence de méthodes d'analyses (Annexe A). Une optimisation du protocole de mise en suspension de la poudre est à envisager afin de casser complétement les agglomérats.

2.2.3. Phases cristallines et impuretés

Les phases cristallines présentes dans les poudres sont déterminées par DRX selon les limites de détection de l'appareil. Les diffractogrammes RX sont normalisés à partir du pic le plus intense de la phase principale et sont présentés à la Figure II-4. Les phases libres annoncées par le fournisseur, considérées dans ce cas comme des impuretés, et les tailles des cristallites estimées par la formule de Scherrer sont indiquées dans le Tableau II-3.

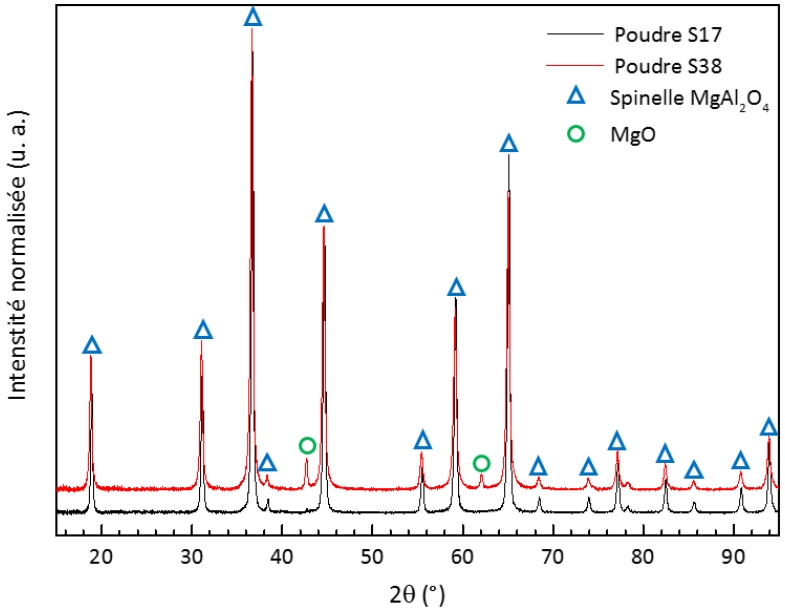


Figure II-4 : Diffractogrammes RX des poudres de spinelle S17 et S38.

Poudre de spinelle		S17	S38
Impuretés (%) *Données fournisseur*	**Al_2O_3**	*< 0,5*	*< 0,5*
	MgO	*< 0,5*	*2,4*
Taille des cristallites (nm)		29,9 ± 0,6	26,8 ± 0,6

Tableau II-3 : Impuretés et taille des cristallites des poudres de spinelle S17 et S38.

Les diffractogrammes RX mettent en évidence la présence majoritaire de la phase cubique du spinelle d'aluminium et de magnésium $MgAl_2O_4$. Une indexation de deux pics (2θ = 43° et 62°) montre la présence de la phase cubique de la magnésie MgO, principalement pour la poudre S38 qui présente des pics plus intenses (fiche JCPDS 01-089-7746). Ceci est en accord avec les indications du certificat d'analyses fourni par le fournisseur (Annexe A). Un faible pic de MgO est visible pour la poudre S17 (2θ = 43°), indiquant une très faible quantité de magnésie en phase libre. La présence de cette phase libre peut influencer la qualité optique due à son indice de réfraction différent de celui du spinelle [51, 74, 115].
La taille des cristallites a été déterminée à partir de quatre pics des diffractogrammes. Selon la formule de Scherrer appliquée aux pics choisis (Formule II-1), les poudres de spinelle présentent des tailles de cristallites similaires avec 29,9 nm et 26,8 nm pour les poudres S17 et S38, respectivement (Tableau II-3).

A cause du procédé de synthèse et des réactifs utilisés, les poudres de spinelle présentent une certaine quantité d'impuretés, qui peut venir influencer la qualité optique des céramiques transparentes par la formation de phases secondaires. Une analyse par ICP-OES est réalisée pour quantifier le taux d'impuretés des poudres, ainsi que le ratio molaire Mg/Al, également déterminé par XRF (Tableau II-4).

Poudre		**Spinelle S17**		**Spinelle S38**	
Impureté (ppm)		*Fournisseur*	Expérimental	*Fournisseur*	Expérimental
Ca		*4*	3	*4*	13
Fe		*8*	18	*3*	27
K		*14*	84	*21*	62
Na		*11*		*12*	44
Si		*13*	35	*25*	33
Total		*50*	140	*65*	179
Soufre (ppm)		*nc*	29 / **37***	*nc*	402 / **347***
Ratio Mg/Al	**XRF**	*nc*	0,502	*nc*	0,512
	ICP-OES		0,506		0,514

Tableau II-4 : Taux d'impuretés et ratio molaire Mg/Al des poudres de spinelle S17 et S38.
Taux de soufre obtenu par le SFC à l'aide d'un analyseur carbone/soufre.
« nc » : non communiqué.

Selon les certificats d'analyses, les poudres S17 et S38 présentent un taux total d'impuretés proche, avec 50 et 65 ppm respectivement pour cinq éléments, sans mentionner le soufre. Les analyses par ICP-OES révèlent la présence de la majorité de ces éléments en quantité plus élevée par rapport aux certificats fournis par le fournisseur (Annexe A). La poudre S38 présente un taux plus élevé d'impuretés que la poudre S17, avec un total de 179 ppm, sans considérer le soufre.

Selon les mesures faites par la SFC (Société Française de la Céramique), le taux de soufre s'élève à 37 ppm pour la poudre la plus grossière (S17), et est presque multiplié par 10 pour la poudre la plus fine (S38), ce qui est en accord avec les valeurs de surface spécifique des particules et la tendance illustrée à la Figure II-1. Les résultats obtenus par ICP-OES concordent avec l'analyse du SFC : la poudre S17 présente beaucoup moins de soufre que la poudre S38.
La variation des valeurs entre les données commerciales et expérimentales peut être expliquée par la différence de technique de caractérisation utilisée. Des problèmes d'interférences de l'appareil ICP-OES causés par les éléments majeurs qui composent le spinelle (Mg et Al), la méthode d'analyses des résultats et une pollution apportée lors de la préparation des solutions peuvent également influencer la caractérisation.

Les analyses du ratio molaire Mg/Al faites par XRF et ICP-OES révèlent la même tendance. La poudre S17 présente un ratio plus faible que la poudre S38. Les analyses selon les deux techniques donnent un ratio légèrement supérieur à 0,5 pour la poudre la plus grossière. Dans le cas de la poudre S38, les résultats montrent un excès de Mg pour les deux analyses (ratio >> 0,50), ce qui concorde avec les résultats DRX, où la phase MgO est détectée en tant que phase libre.

Une comparaison des résultats d'analyses de la pureté chimique montre que la poudre S17 présente moins d'impuretés que la poudre S38, avec notamment un taux de soufre beaucoup plus faible. La détection de la phase unique du spinelle $MgAl_2O_4$ et le ratio molaire Mg/Al plus proche de la stœchiométrie sont avantageux pour l'élaboration d'une céramique transparente. L'utilisation d'une poudre moins pure peut être néfaste pour la qualité optique après frittage. La différence de taille des particules et des agglomérats entre les deux poudres suggère des comportements différents lors de la mise en forme du corps cru et du frittage.

3. Comportement à la densification

Le choix de la mise en forme des crus s'est porté sur la combinaison d'un pressage uniaxial et d'un pressage isostatique à froid. Une compaction préliminaire à faible pression permet une mise en forme de la poudre et l'obtention d'un cru de faible densité sans créer d'hétérogénéité dans l'échantillon. L'application d'une pression isostatique élevée poursuit la compaction, tout en assurant une homogénéisation de la densité. Cette méthode, rapide et reproductible, permet l'utilisation de la poudre brute sans traitement préliminaire (mise en suspension, broyage) ou l'ajout d'additif, contrairement à une mise en forme en voie liquide.

Une étude par rhéomètre à poudres permet de caractériser la stabilité, le comportement des poudres à l'écoulement et l'empilement des particules. Des analyses de la porosité des crus sont réalisées par injection de mercure. Enfin, la densification des échantillons est étudiée par dilatométrie.

3.1. Conditions expérimentales

3.1.1. Rhéomètre à poudres

Un rhéomètre FT4 de la société Freeman Technology a été utilisé pour caractériser et comparer le comportement des poudres à l'écoulement. Cet appareil permet une analyse automatique, rapide et relativement indépendante de l'opérateur. Le principe de fonctionnement de ce dispositif est présenté à la Figure II-5 : la poudre est placée dans une cellule cylindrique dans laquelle une hélice en rotation se déplace verticalement, où le mouvement de la pale impose une déformation et un écoulement de la poudre.

Figure II-5 : Principe du rhéomètre à poudres FT4.

Les paramètres contrôlés lors d'un test sont l'angle de la trajectoire hélicoïdale, la vitesse en bout de pale et les hauteurs initiales et finales. Un capteur placé à la base du cylindre mesure la force verticale transmise vers le fond de la cellule. Le couple (*torque*) et la force sont enregistrés à chaque instant et sont exprimés sous la forme d'un travail (en Joule). La somme de ces termes donne une énergie totale consommée.

Plusieurs tests sont réalisables avec cet appareil. Ils ont été effectués à trois reprises sur chaque poudre de spinelle : stabilité et écoulement, consolidation et compressibilité.
Une étape préliminaire de conditionnement est réalisée avant chaque test pour homogénéiser et avoir un état d'empilement des particules identique.

- **Stabilité et écoulement**

La stabilité de la poudre est étudiée sous contrainte normale. L'hélice descend à travers le lit de poudre dans le sens antihoraire, puis remonte dans le sens horaire. Ce cycle est répété à sept reprises, où l'énergie appliquée pour déplacer la poudre est mesurée.
L'indice de stabilité *SI* (Stability Index) est déduit de ce test à partir des énergies des tests 1 et 7 (Formule II-3). Un indice proche de 1 indique une poudre stable et une absence de phénomènes d'agglomération, d'attrition ou de ségrégation pendant la manipulation.

$$\text{Stability Index, SI} = \frac{\text{Energie Test 7}}{\text{Energie Test 1}} \qquad \text{(II-3)}$$

La valeur de *BFE* (Basic Flowability Energy), correspondant à l'énergie nécessaire pour déplacer le lit de poudre lors de la descente de l'hélice, peut être déduite du test de stabilité, il correspond à l'énergie du 7ème test. Cette valeur est comparée au *CE tap50* (Consolidated Energy Tapped 50), l'énergie mesurée pour déplacer la poudre lors de la descente après un réarrangement des particules par 50 tapements (Formule II-4) :

$$\text{Basic Flowability Energy, BFE (mJ)} = \text{Energie Test 7} \qquad \text{(II-4)}$$

Enfin, pour identifier la résistance des particules, il faut se rapporter à l'énergie spécifique *SE* (Specific Energy) déduite lors de la remontée de l'arbre d'agitation à travers le lit de poudre (Formule II-5). Une haute valeur indique des forces élevées entre les particules :

$$\text{Specific Energy, SE (mJ/g)} = \frac{(\text{Energie Test 6} + \text{Energie Test 7})/2}{\text{Masse de poudre}} \qquad \text{(II-5)}$$

- **Consolidation**

La capacité de réarrangement des particules peut être estimée à partir des valeurs de densité du lit de poudre dans différentes conditions :

- après le conditionnement, noté *CBD* (Conditioned Bulk Density),
- après 50 tapements, noté *BD tap50* (Tapped Bulk Density),
- après l'application d'une charge normale de 15 kPa, noté *BD 15kPa*.

- **Compressibilité**

Le comportement à la compressibilité est étudié par un test de compaction, où une charge normale de 15 kPa est appliquée sur la poudre. Le changement de volume de la poudre (en pourcentage) peut être exprimé selon la Formule II-6 :

$$\text{Volume change (\%)} = \left(\frac{\text{BD 15kPa}}{\text{CBD}} \times 100\right) - 100 \qquad \text{(II-6)}$$

3.1.2. Pressage uniaxial et compaction isostatique à froid

La mise en forme des corps crus a été réalisée par voie sèche avec une précompaction par pressage uniaxial (noté par la suite *PU*) suivi d'un pressage isostatique à froid (noté par la suite *CIP* pour Cold Isostatic Pressing).

La précompaction des échantillons a été effectuée à l'aide d'une presse quasi-statique INSTRON 5500-K9400. Les essais sont réalisés à masse constante de poudres avec une matrice et des pistons en acier. La poudre est directement versée dans la matrice, aucun lubrifiant n'a été utilisé pour limiter toute impureté. La pression est ensuite appliquée avec une vitesse de déplacement du piston de 2 mm/min. Les échantillons ont ensuite été placés dans des sachets, puis mis sous vide afin de réaliser une compaction isostatique dans un bain

d'huile. La presse utilisée pour les essais a été fabriquée à l'ISL et a une capacité de 600 MPa. Une pression isostatique de 300 MPa a été appliquée sur les crus sans maintien à la pression maximale.

3.1.3. Porosimètre à intrusion de mercure

La porosité des crus a été évaluée à l'aide d'un porosimètre par intrusion de mercure de Micromeritics, modèle AutoPore IV 9500. Cette méthode se base sur l'intrusion contrôlée d'un fluide non mouillant dans une structure poreuse sous des pressions précises. Il est ainsi possible d'estimer la répartition de la taille des pores, le volume total et le diamètre moyen des pores.

Afin d'étudier l'influence de la poudre et de la méthode de compaction sur la porosité, deux types d'échantillons ont été réalisés avec les deux poudres de spinelle :

- une mise en forme par pressage uniaxial à haute pression (350 MPa), noté *PU350*,
- une précompaction par pressage uniaxial à faible pression (50 MPa), suivi d'une compaction isostatique à froid à haute pression (300 MPa), noté *PU50+CIP300*.

Avant l'analyse au porosimètre, le cru est traité thermiquement sous air à 800°C pendant 1h pour lui conférer une certaine cohésion [30, 121, 155]. Après un étuvage préalable à 150°C pendant 3h, l'échantillon est placé dans un pénétromètre calibré puis sur le porosimètre. L'injection du mercure dans la cellule de mesure se fait en deux temps : premièrement aux basses pressions (environ 7.10^4 Pa) pour l'intrusion du mercure dans les macropores (100 nm), puis aux pressions élevées, supérieures à 7.10^6 Pa, pour forcer l'intrusion dans les mésopores (2 à 50 nm). Le mercure utilisé lors de la mesure présente un angle de contact de 130° et une tension de surface de 485.10^{-3} N/m.

3.1.4. Dilatomètre

Le comportement de la poudre lors du frittage a été étudié par dilatométrie. La variation des dimensions de l'échantillon est mesurée grâce à un palpeur lorsqu'il est soumis à une montée progressive de la température. Les essais ont été réalisés avec un appareil NETZSCH DIL 402C avec un four en graphite.
Les crus utilisés pour cette analyse sont obtenus par un pressage uniaxial à 50 MPa, suivi d'un pressage isostatique à froid à 300 MPa. La mesure est réalisée sous vide dynamique avec une montée en température à 10°C/min jusque 1000°C puis 2°C/min jusque 1700°C. La descente en température est faite à 5°C/min jusqu'à température ambiante.

3.1.5. Densité relative et taux de porosité

La masse volumique ρ (en $g.cm^{-3}$) des crus a été déterminée par pesée hydrostatique selon la méthode d'Archimède avec la Formule II-7 :

$$\rho_{\text{échantillon}} = \frac{\text{Ms}}{\text{Mh} - \text{Mi}} \times \rho_{\text{eau}}(\text{T}) \qquad \text{(II-7)}$$

Avec : Ms, la masse sèche (en g)
Mi, la masse immergée (en g)
Mh, la masse humide (en g)
ρ_{eau}(T), la masse volumique de l'eau (en g.cm^{-3})

La masse sèche *Ms* est obtenue après un séchage à l'étuve sous vide à 80°C pendant 2h. L'échantillon est ensuite placé dans un dessiccateur et immergé dans de l'eau distillée. L'enceinte est mise sous vide pendant 2h pour permettre une bonne insertion de l'eau dans la porosité ouverte. L'échantillon est ensuite pesé dans l'eau distillée pour obtenir la masse immergée *Mi*. Enfin, l'excès d'eau présent en surface de l'échantillon est retiré avec un papier humide et l'échantillon est à nouveau pesé pour avoir la masse humide *Mh*. La densité est mesurée à trois reprises sur chaque échantillon et est exprimée ensuite en valeur relative.

Pour appliquer cette méthode sur des crus, les échantillons sont préalablement traités thermiquement sous air à 800°C pendant 1h pour amener une certaine résistance, afin qu'ils puissent être manipulés plus facilement, sans modifier la densité [155]. Les dimensions des échantillons n'ont pas été modifiées, cela a été confirmé par une mesure du diamètre et de l'épaisseur avant et après le traitement thermique.
A l'aide des masses *Ms*, *Mi* et *Mh*, les pourcentages de porosité ouverte et fermée peuvent être déterminés pour chaque échantillon. L'absence de porosité ouverte a été considérée lorsque la densité relative de l'échantillon est supérieure à 95%. Les formules utilisées sont présentées en Annexe B.

3.2. Résultats

3.2.1. Comportement à la compressibilité

3.2.1.1. Stabilité de la poudre

Premièrement, le comportement des poudres de spinelle est étudié par un test de stabilité. L'énergie appliquée pour déplacer la poudre à sept reprises est représentée à la Figure II-6. L'indice de stabilité *SI* déduite de ce test y est indiqué pour chaque poudre.

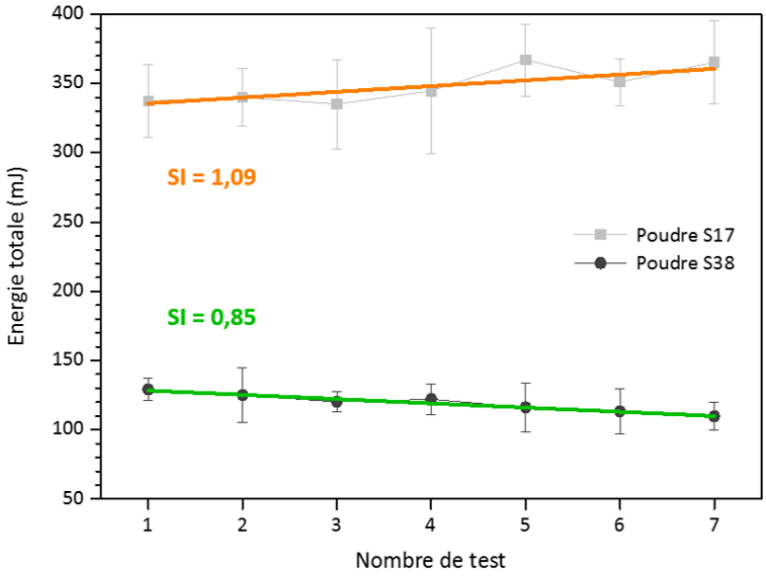


Figure II-6 : Test de stabilité et indice SI des poudres de spinelle S17 et S38.

Les énergies mesurées à sept reprises pour déplacer la poudre S17 sont comparables, la courbe de tendance montre une légère augmentation au fil des tests. L'indice de stabilité étant proche de 1, cette poudre de spinelle est donc qualifiée de stable. L'énergie mesurée lors du premier test sur la poudre S38 est inférieure à celle de l'autre poudre, attribuée à un empilement moins compact. La valeur d'énergie diminue progressivement, induisant une valeur de *SI* égale à 0,85. L'agitation répétée a déstabilisé et modifié la poudre, pouvant indiquer une désagglomération.

La valeur de *BFE* correspond à l'énergie du 7ème cycle du test de stabilité. Elle est comparée au *CE tap50* obtenu après 50 tapements du lit de poudre. Les résultats sont présentés à la Figure II-7.

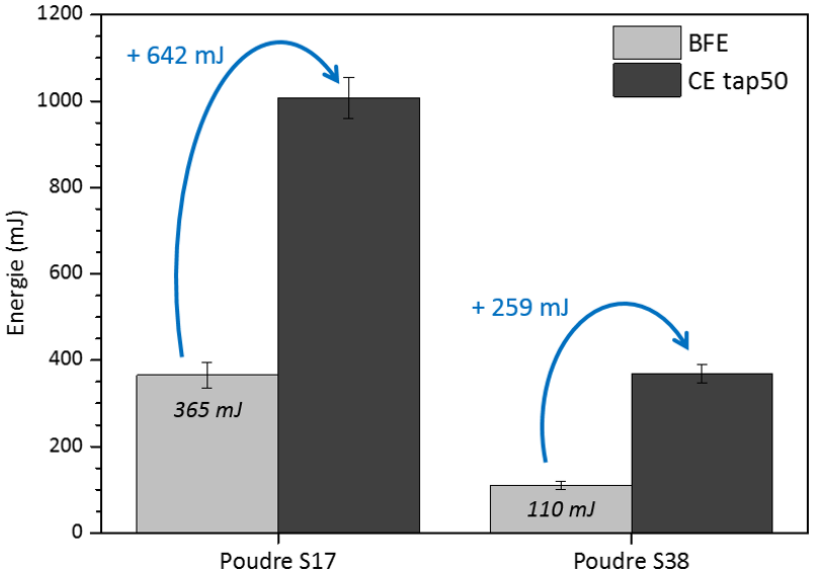


Figure II-7 : Energie de déplacement BFE et CE tap50 des poudres de spinelle S17 et S38.

L'énergie mesurée *BFE* est plus élevée pour la poudre S17, avec une valeur de 365 mJ, par rapport à la poudre S38, qui montre une énergie de 110 mJ. Il est nécessaire d'amener plus d'énergie pour déplacer la poudre S17, ce qui peut indiquer une forte cohésion et un empilement compact des agglomérats et des particules.
Après les 50 tapements du lit de poudre, les énergies mesurées sont plus élevées, à cause du réarrangement des particules et de l'augmentation de la densité apparente. En valeur absolue, l'énergie *CE tap50* a augmenté de 642 mJ et de 259 mJ pour les poudres S17 et S38, respectivement. La poudre S17 se réarrange mieux que la poudre S38, il faut amener beaucoup plus d'énergie pour la déplacer après tassement.

L'énergie spécifique *SE* permet de comparer la résistance des particules. Les résultats montrent que la poudre S17 est plus cohésive que la poudre S38 car la valeur de l'énergie spécifique est supérieure pour la première poudre (18 mJ contre 9,8 mJ pour la poudre S38). Ceci montre la présence de fortes interactions entre les particules de la poudre S17, ce qui est en accord avec les énergies mesurées *BFE* et *CE tap50* (Figure II-7).

3.2.1.2. Consolidation et compressibilité de la poudre

Les différents tests du rhéomètre à poudre permettent de comparer la capacité de réarrangement des particules des deux poudres en étudiant les densités des lits de poudres dans trois conditions : après conditionnement (*CBD*), après tapements et réarrangement du lit de poudre (*BD tap50*) et après l'application d'une charge normale de 15 kPa (*BD 15kPa*). Les valeurs sont présentées à la Figure II-8.

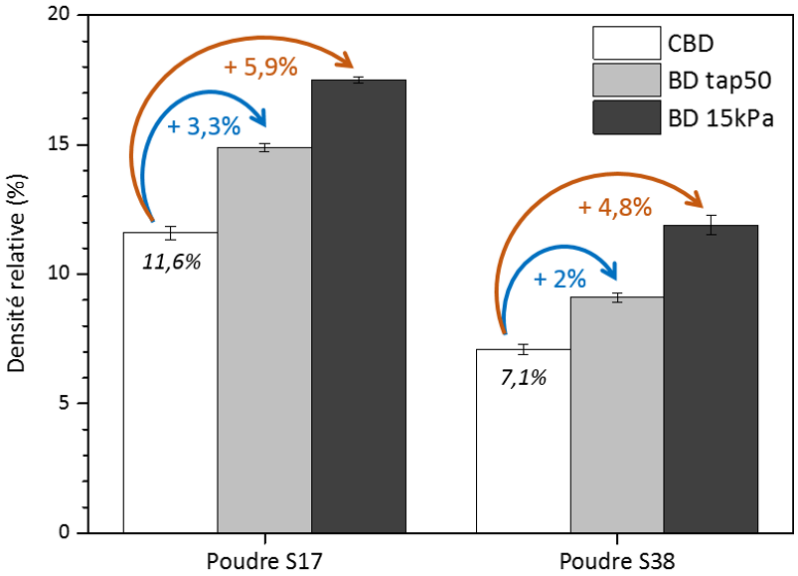


Figure II-8 : Densités relatives des poudres de spinelle S17 et S38 obtenues après conditionnement, après 50 tapements et après l'application d'une charge de 15 kPa.

La poudre S17 présente généralement des densités plus élevées que la poudre S38, grâce à sa surface spécifique faible et son meilleur comportement à l'empilement. Les tapements ont provoqué un réarrangement des particules, induisant une augmentation de la densité relative

de 3,3% et de 2% pour les poudres S17 et S38, respectivement en valeur absolue. Enfin, l'application d'une charge de 15 kPa a densifié davantage le lit de poudre, où des densités de 17,5% et 11,9% sont obtenues pour les poudres S17 et S38, respectivement.
L'évolution des valeurs de *CBD* à *BD 15kPa* représente une augmentation de la densité de 5,9% pour la poudre S17, et de 4,8% pour la poudre S38 (en valeur absolue). Avec une distribution granulométrique similaire (Figure II-3) et une taille de cristallites légèrement plus élevée (Tableau II-3), la poudre S17 permet d'obtenir une densité plus élevée, et se compacte mieux que la poudre S38.

La Figure II-9 présente les courbes de compressibilité de la poudre lors de l'application d'une charge de 15 kPa.

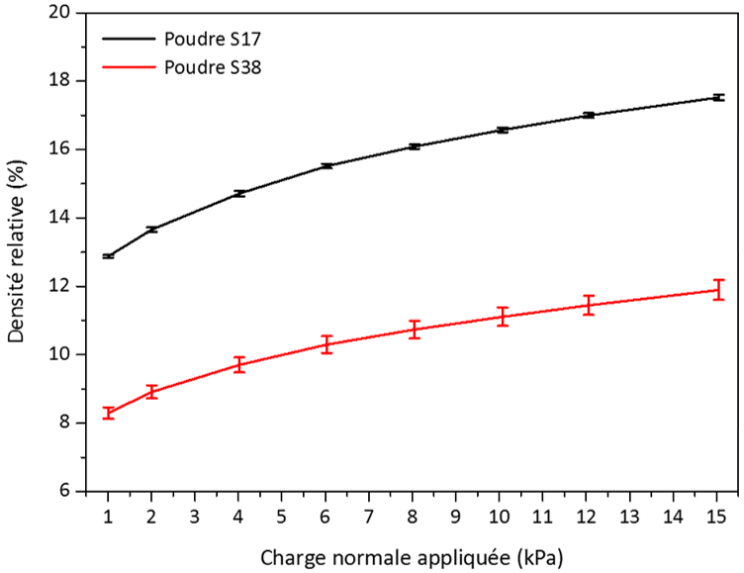


Figure II-9 : Courbes de compressibilité des poudres de spinelle S17 et S38 sous une charge normale de 15 kPa.

Les résultats montrent que les poudres sont sensibles à la compression. Les courbes d'évolution de la densité relative montrent de plus hautes valeurs pour la poudre S17, comme cela a été vu à la Figure II-8. Après l'application d'une charge de 15 kPa, la poudre la plus grossière présente une densité relative de 17,5%, contre 11,9% pour la poudre la plus fine.

A partir des résultats et à l'aide de la Formule II-5, le changement en volume peut être estimé. La poudre S17 présente un changement en volume de 48%, contre 66% pour la poudre S38. Ceci montre que les agglomérats de la poudre S17 forment un compact avec moins de poches d'air, donc moins de porosité, ce qui explique le changement de volume plus faible. La poudre S38 présente un mauvais comportement au réarrangement des particules lorsque qu'une charge est appliquée, elle est dite cohésive.

Les résultats obtenus avec le rhéomètre à poudres montrent une plus haute stabilité de la poudre S17 lorsqu'elle est manipulée. Le meilleur réarrangement des particules de cette poudre conduit à de plus hautes densités apparentes, à moins de porosité dans le lit de

poudre, et donc à un cru plus homogène. Dans le cas de la poudre S38, les tailles de particules et d'agglomérats plus faibles entraînent un empilement moins compact, lié à une forte cohésion.

3.2.1.3. Influence de la mise en forme sur la porosité des crus

La porosité des crus est étudiée par intrusion de mercure. Les deux poudres ont été mises en forme selon deux méthodes : PU350 et PU50+CIP300. Les pressions appliquées pour forcer le mercure à s'introduire permettent d'estimer le diamètre des pores. Le volume de mercure introduit dans le cru est tracé en fonction du diamètre des pores pour chaque échantillon (Figure II-10).

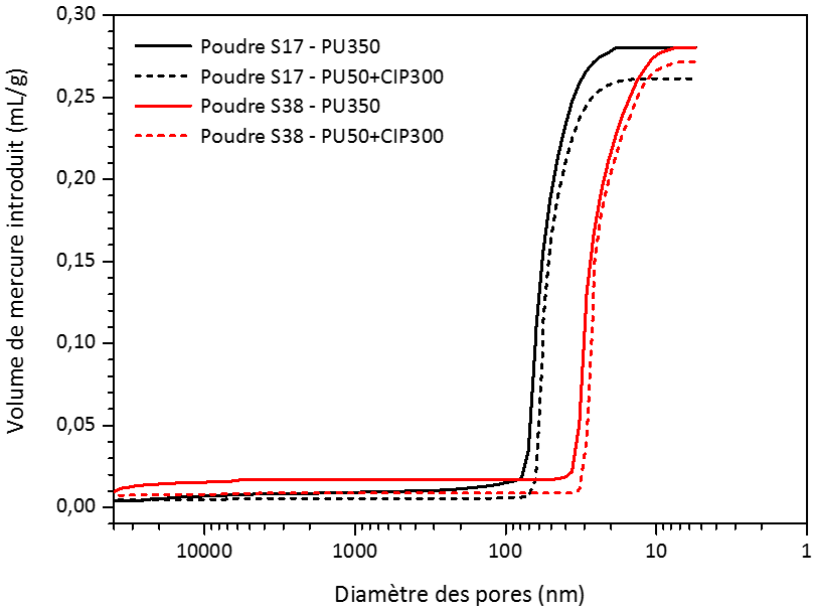


Figure II-10 : Volume de mercure introduit en fonction de la taille des pores : influence de la poudre de spinelle et de la méthode de mise en forme du cru.

La comparaison des poudres met en avant une distribution plus étroite et des pores de plus petit diamètre pour la poudre S38. Pour la mise en forme du cru, l'application d'un pressage uniaxial et de la CIP permet d'obtenir une distribution légèrement plus resserrée qu'avec une compaction uniaxiale à haute pression.
Le volume de mercure introduit augmente au fur et à mesure que les pores se remplissent, puis atteint un palier, correspondant au volume poreux par gramme d'échantillon. Par PU à haute pression (PU350), les crus S17 et S38 présentent un volume poreux identique égal à 0,28 mL/g, tandis qu'une combinaison PU50+CIP300 permet de diminuer légèrement les valeurs (Tableau II-5). L'application de la CIP induit une meilleure compaction des échantillons, et donc à moins de porosité.

Une représentation de la taille des pores est donnée à la Figure II-11, où le taux volumique occupé par le mercure pour une taille de pore donnée est tracé en fonction du diamètre des pores.

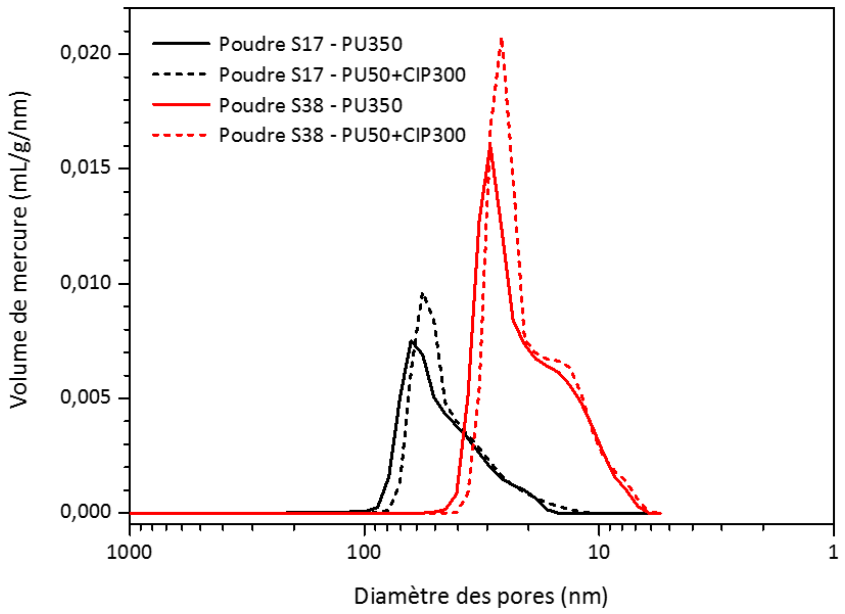


Figure II-11 : Distribution de la taille des pores selon la poudre de spinelle et la méthode de mise en forme du cru.

Cette représentation de la distribution en taille des pores montre des courbes similaires pour les quatre crus : un seul pic avec un épaulement. Les courbes correspondant aux crus S38 sont décalées vers des tailles de pores de plus petit diamètre, ce qui est lié à la taille des particules de cette poudre. L'utilisation d'une poudre grossière donne une distribution plus large par rapport à une poudre fine. Les valeurs sont reportées dans le Tableau II-5.

Quelle que soit la poudre, l'application d'une compaction uniaxiale à 350 MPa induit une distribution large, tandis que l'utilisation de la compaction isostatique permet d'éliminer les pores de plus grand diamètre. Les crus de poudre S17 présentent des pores de plus grand diamètre par rapport aux crus de S38. Les valeurs moyennes du diamètre des pores sont indiquées dans le Tableau II-5.

Corps cru	**Poudre S17**		**Poudre S38**	
Méthode de mise en forme	*PU350*	*PU50 + CIP300*	*PU350*	*PU50 + CIP300*
Vol. poreux par g. d'échantillon (mL/g)	0,28	0,26	0,28	0,27
Distribution de la taille des pores (nm)	15 - 110	10 - 90	6 - 56	5 - 40
Diamètre moyen pore (nm)	59	55	29	26

Tableau II-5 : Volume poreux, distribution et diamètre moyen des pores des crus S17 et S38 selon la méthode de mise en forme.

La comparaison des deux méthodes de mise en forme met en évidence une augmentation de l'intensité du pic lorsque le cru est obtenu par PU+CIP. Cette mise en forme génère donc des pores de plus petit diamètre et en plus grande quantité.

Ces résultats montrent l'avantage de la combinaison d'un pressage uniaxial et d'une compaction isostatique à froid par rapport à une compaction uniaxiale seule à haute pression : le cru présente un volume poreux moins important, une distribution de la taille des pores plus étroite et des pores de plus petit diamètre. Par la suite, les crus nécessaires aux analyses de la compressibilité et de la densification sont réalisés selon cette méthode.

3.2.1.4. Evolution de la densité lors de la mise en forme

Pour réaliser un cru de 30 mm de diamètre, la poudre de spinelle est versée dans une matrice acier et est compactée par l'application d'une pression de 50 MPa (35 kN). L'évolution de la densité relative des échantillons de S17 et de S38 lors de l'essai est tracée en fonction de la charge appliquée en utilisant les données obtenues par le logiciel Bluehill 3 [www.instron.fr] (Figure II-12).

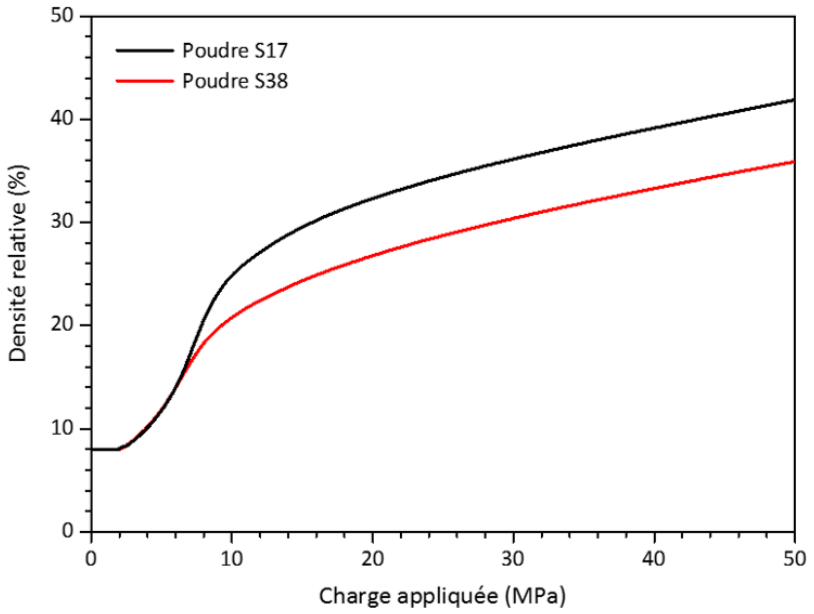


Figure II-12 : Densité relative en fonction de la charge appliquée des poudres de spinelle S17 et S38 lors d'un pressage uniaxial à 50 MPa.

Au début de l'essai, la densité relative des poudres est de 8%. Ces valeurs aux faibles charges diffèrent par rapport aux résultats obtenus au rhéomètre à poudres (Figure II-8 et Figure II-9), principalement lié à la quantité de poudres et la méthode de mesure. La densité commence ensuite à varier à partir de 2 MPa à cause du réarrangement de l'empilement des particules. L'augmentation de la charge jusque 6 MPa provoque une augmentation de la densité à 14%, liée à la déformation des agglomérats. A partir de cette charge, le comportement des poudres diverge. La densité de la poudre S17 continue d'augmenter rapidement jusque 9 MPa avant une densification plus lente jusqu'à la charge maximale pour atteindre une densité relative de 42%. La poudre S38 présente une évolution similaire de la densité, pour une valeur finale de 36% à la fin de la compression. Dans des conditions de test identiques, la poudre S17 permet d'obtenir un cru plus dense, ce qui est en accord avec les résultats obtenus au rhéomètre à poudres (Figure II-8).

Après une mise en sachet sous vide des échantillons, ceux-ci sont placés dans l'enceinte d'une presse isostatique à froid. Une pression de 300 MPa est progressivement appliquée avant d'être relâchée lentement. Suite à cette étape, la densité relative des crus est déterminée par la méthode d'Archimède. Le Tableau II-6 résume les densités obtenues après chaque étape de compaction pour les deux poudres de spinelle.

Corps cru (Ø 30 mm)		Poudre S17	Poudre S38
Densité relative (%)	*PU50*	42	36
	PU50 + CIP300	51	50

Tableau II-6 : Densités relatives des crus S17 et S38 après PU, puis après CIP.

Après une compaction par pressage uniaxial à 50 MPa, les crus des deux poudres présentent une densité relative différente. Le cru S17 est plus dense que le cru S38, ce qui concorde avec les résultats obtenus au rhéomètre à poudre, où la poudre S17 a montré qu'elle se compacte mieux. Après l'application d'une pression isostatique, les densités relatives des deux poudres convergent vers des valeurs quasi-similaires, avec 51% et 50%.

3.2.2. Comportement lors du frittage

Des essais dilatométriques sont réalisés sur les deux poudres de spinelle afin d'étudier leur comportement lors d'une montée en température jusque 1700°C. Le retrait des crus et la dérivée première sont tracés en fonction de la température (Figure II-13).

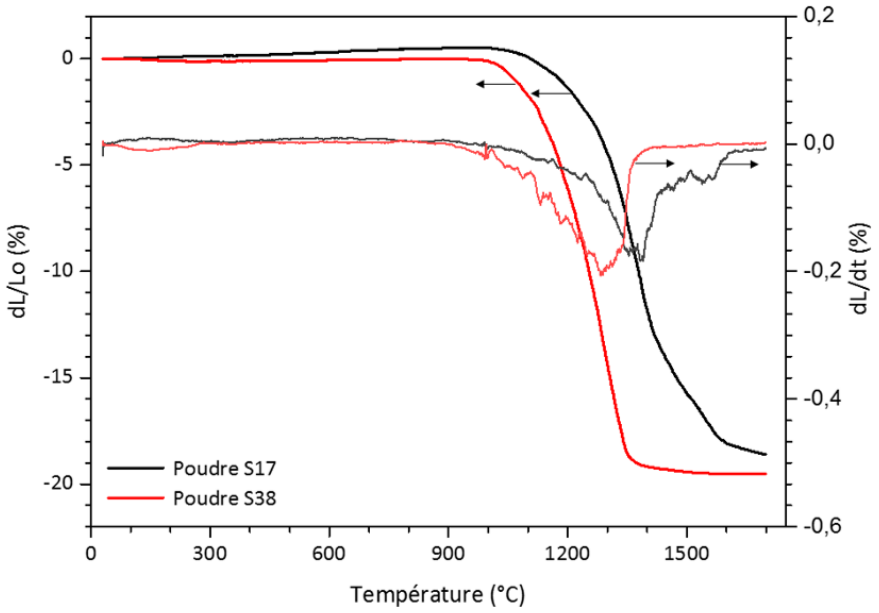


Figure II-13 : Retraits et dérivées premières des crus S17 et S38 lors d'un test dilatométrique.

Le cru S17 présente une légère dilatation avant de commencer à se densifier à partir de 1000°C. La courbe montre ensuite un retrait progressif. La dérivée première indique la fin de

la densification vers 1610°C. Un changement de pente est également visible à partir de 1400°C jusque 1580°C, comme le montre la dérivée première.
Le retrait du cru S38 commence à une température plus basse, à partir de 960°C, et se termine à 1410°C. Au-delà de cette température, le cru ne se densifie plus, la dérivée première présente une valeur nulle. A la fin de l'essai dilatométrique, les échantillons présentent un retrait maximal de 18,6% et de 19,5% pour les crus S17 et S38, respectivement.
Ceci montre bien l'influence de la taille des particules sur les conditions de frittage : une poudre avec une surface spécifique élevée présente une plus haute réactivité, et peut donc ainsi être densifiée à plus basse température sur des temps plus courts.

Les densités des échantillons avant et après l'analyse dilatométrique, ainsi que la gamme de température de densification sont regroupées dans le Tableau II-7.

Corps cru (Ø 12 mm)		Poudre S17	Poudre S38
Densité relative (%)	*Avant essai*	51	48
	Après essai	99,6	98
Température de densification (°C)		1000 - 1610	960 - 1410

Tableau II-7 : Densités relatives des crus de S17 et S38 avant et après essai dilatométrique et gamme de température de densification.

Après une montée en température jusque 1700°C, les échantillons présentent des densités relatives supérieures à 98%. Dans le cas du cru S17, une densité proche de 100% a été obtenue après cet essai dilatométrique. La densification s'est faite sur une gamme de température plus étroite dans le cas de la poudre S38, liée à la haute réactivité des fines particules. En utilisant la poudre S17, la densification commence et se termine à plus hautes températures.
Pour une meilleure comparaison du comportement des deux poudres lors d'un essai dilatométrique, il serait plus avantageux d'avoir deux crus présentant la même densité relative.

4. Bilan

La caractérisation des deux poudres de spinelle $MgAl_2O_4$ a permis de mettre en avant leurs principales propriétés. Les points importants à considérer pour l'obtention d'une céramique transparente avec de hautes propriétés mécaniques sont résumés dans le Tableau II-8.

Poudre de spinelle	S17	S38
Pureté (phases, impuretés, stœchiométrie)	☺	☹
Comportement à la compaction	☺	☹
Porosité dans le cru (taille des pores)	☹	☺
Comportement à la densification	☹	☺

Tableau II-8 : Comparaison des caractéristiques des poudres de spinelle S17 et S38.

La pureté de la poudre influence les propriétés optiques. Les analyses DRX, ICP, XRF ont montré que la poudre S17 présente une meilleure pureté que la poudre S38 avec un taux faible de soufre, une absence d'autres phases cristallines et un ratio Mg/Al proche de la stœchiométrie. Le frittage d'une poudre moins pure présente un risque de perte optique par la formation de phases secondaires.

Les conditions de frittage, la densification et les propriétés de l'échantillon dépendent de la densité et de la porosité du cru. Celles-ci sont influencées par la mise en forme et la poudre utilisée. Une haute densité est avantageuse avant frittage, ainsi qu'une distribution étroite de la taille des pores. La compaction d'une poudre grossière (S17) permet d'obtenir une densité plus élevée qu'avec une poudre fine. L'analyse par rhéomètre à poudres a montré un meilleur empilement des agglomérats pour cette poudre. Cependant, l'utilisation de la poudre S17 induit une gamme de tailles de pores plus large dans le cru. De plus, la combinaison d'un pressage uniaxial à faible pression et d'une compaction isostatique à froid à pression élevée se montre plus avantageuse pour réduire le volume poreux et la gamme de taille des pores. Enfin, l'analyse dilatométrique a montré l'effet d'une poudre plus fine sur la densification et les gammes de températures impliquées. De par sa haute réactivité, la poudre S38 se densifie plus rapidement et à plus basse température que la poudre S17.

Bien que la poudre S38 présente un fort potentiel, notamment pour réduire la température de frittage, nous avons sélectionné la poudre S17 pour la suite de l'étude afin de privilégier le faible taux d'impuretés, et ainsi favoriser la transparence. Une étude sur le frittage et l'influence des paramètres (température et temps de maintien) sur les propriétés optiques et sur la microstructure est présentée avec cette poudre dans le chapitre suivant.

Chapitre III

Frittage et post-traitement du spinelle

Suite à l'étude présentée dans le chapitre précédent, la poudre de spinelle S17 a été sélectionnée pour sa pureté et son meilleur comportement à la compaction. Ce chapitre s'intéresse au frittage de cette poudre et à l'influence des paramètres (température et temps de maintien) sur la densité et les propriétés optiques et microstructurales de la céramique. L'approche choisie permet de limiter l'introduction d'impuretés, néfastes à la qualité optique : aucun prétraitement de la poudre, une mise en forme du cru par voie sèche et un frittage naturel sous vide en l'absence d'aide au frittage.

La méthode de frittage choisie ne permet pas l'obtention de la transparence, à cause de la présence de nombreux pores résiduels. Ces défauts viennent fortement impacter la qualité optique dans le domaine du visible. C'est pourquoi un post-traitement est nécessaire afin d'éliminer la porosité résiduelle. Le pressage isostatique à chaud se montre idéal pour densifier complètement la céramique et obtenir la transparence. L'influence de la température et du temps de maintien de ce traitement sur les propriétés optiques et la microstructure est étudiée. Une analyse de l'impact de la taille des grains et des pores sur la croissance granulaire est également présentée.

Une optimisation des paramètres du procédé a été mise en place afin de restreindre la croissance des grains tout en conservant une haute qualité optique.

1. Conditions expérimentales

1.1. Four sous vide

Le choix de la méthode de frittage s'est porté sur un frittage naturel sous vide, afin de favoriser la fermeture de la porosité, d'inhiber la croissance des grains et de limiter une possible contamination par l'outillage (pollution par le carbone dans le cas du SPS et du frittage Hot Press) [23, 136].
Le frittage des crus a été réalisé dans un four Lilliput de la société ECM Technologies. Doté d'une enceinte en tungstène, l'appareil a la capacité d'appliquer une température maximale de 2000°C sous vide (10^{-5} mbar) et 1500°C sous argon. La vitesse maximale de montée en température est de 20°C/min.

Préalablement au frittage, les crus sont mis à l'étuve sous vide pour faciliter le dégazage d'éléments adsorbés et la mise sous vide de l'enceinte du four. Les échantillons sont frittés à des températures comprises entre 1300 et 1800°C avec une vitesse de chauffe fixée à 10°C/min sous un vide de 5.10^{-5} mbar. Un maintien est réalisé à la température maximale pendant 2 ou 24h. L'enceinte revient à température ambiante après un refroidissement de 10°C/min jusque 100°C.
Par la suite, les essais de frittage naturel au four sous vide seront nommés selon la nomenclature suivante :

- *Frittage court* pour les essais de frittage avec un palier de 2h à la température maximale,

- *Frittage long* pour les essais de frittage avec un palier de 24h à la température maximale.

1.2. Presse isostatique à chaud

Le post-traitement des échantillons consiste en un pressage isostatique à chaud (*HIP* pour Hot Isostatic Pressing) afin d'éliminer la porosité résiduelle et ainsi améliorer la qualité optique. Les essais ont été réalisés avec un appareil EPSI composé d'une enceinte en graphite. Deux températures ont été appliquées, 1500 et 1800°C, pour une vitesse de chauffe de 200°C/h (3,3°C/min). Un palier de 1 ou 10h a été maintenu à la température maximale sous une pression d'argon de 1900 bars.
Par la suite, les essais de post-traitement par HIP seront nommés selon la nomenclature suivante :

- *Post-HIP court* pour les post-traitements HIP avec un palier de 1h à la température maximale,

- *Post-HIP long* pour les post-traitements HIP avec un palier de 10h à la température maximale.

Suite aux essais de post-traitements, les échantillons sont recuits sous air à 1100°C pendant 3h pour permettre une élimination du graphite provenant de l'enceinte de la HIP et des possibles lacunes d'oxygène dues à l'atmosphère réductrice, et ainsi améliorer la qualité optique.

1.3. Caractérisation des échantillons

1.3.1. Spectrophotomètre

Les mesures de transmission en ligne ont été réalisées avec un spectrophotomètre Cary 7000 UMS de la marque Agilent Technologies. La transmission est déterminée sur une gamme de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet (300 nm) à l'infrarouge moyen (3000 nm) avec une vitesse de scan de 600 nm/min. Les valeurs de transmission des échantillons polis sont comparées à la valeur théorique du spinelle $MgAl_2O_4$ proche de 87% dans la gamme de longueurs d'onde étudiée [70]. La qualité optique d'une céramique peut être classée selon la valeur de transmission obtenue : opaque (0-25%), translucide (25-50%), transparent (50-75%) et très transparent (75% au maximum théorique).

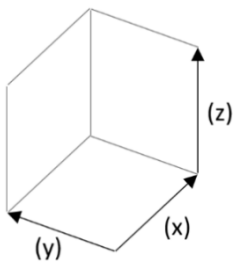
Pour faciliter la comparaison d'échantillons de différentes épaisseurs, il est possible d'appliquer la Formule III-1 pour normaliser les transmissions expérimentales à une épaisseur donnée. Des échantillons d'épaisseurs différentes, ainsi que les résultats de la littérature, peuvent ainsi être comparés [72].

$$T_n = T_{th} \times \left(\frac{T_{exp}}{T_{th}}\right)^{\frac{e_n}{e_{exp}}} \qquad \text{(III-1)}$$

Avec : T_n, la transmission normalisée (en %)
T_{th}, la transmission théorique du spinelle, égale à 87%
T_{exp}, la transmission expérimentale (en %)
e_n, l'épaisseur normalisée de l'échantillon (en mm)
e_{exp}, l'épaisseur expérimentale de l'échantillon (en mm)

Une étude annexe a été réalisée pour vérifier la concordance entre les données obtenues avec la Formule III-1 et les données expérimentales (Annexe C). Plusieurs mesures de transmission ont été réalisées sur un spinelle transparent à différentes épaisseurs suite à un polissage progressif. L'étude a montré que la normalisation permet d'estimer la transmission avec une marge d'erreur plutôt faible (moins de 1% d'écart) pour une différence entre e_n et e_{exp} relativement élevée d'environ 4 mm. Cette gamme est largement suffisante, puisque lors de ce travail de thèse, la normalisation a été appliquée pour e_n = 2 mm sur des spinelles présentant une épaisseur expérimentale e_{exp} comprise entre 1,9 et 2,2 mm.

Dans la partie 3 de ce chapitre, consacrée aux résultats après un post-traitement HIP, les résultats de transmissions en ligne sont représentés selon 3 axes XYZ :



(x) : la longueur d'onde avec λ = 400, 800 et 3000 nm

(y) : la température de frittage (en °C)

(z) : la transmission en ligne (en %)

Cette représentation a été utilisée pour comparer des échantillons post-traités dans des conditions de HIP données, afin de mieux visualiser la qualité optique à trois longueurs d'onde des échantillons en fonction des conditions de frittage naturel.

1.3.2. Caractérisations microstructurales

Les microstructures des céramiques ont été observées par MEB après un polissage sur une polisseuse planaire automatique jusque 3 µm, suivi d'une étape réalisée sur une polisseuse vibrante pendant 4h avec un disque de 0,05 µm, utilisée pour éliminer les défauts de surface. Lors de l'observation MEB, l'utilisation de bandes adhésives en cuivre en contact avec l'échantillon permet de le rendre conducteur et d'évacuer les charges sans le métalliser. Les observations ont été faites en mode électrons rétrodiffusés avec une tension d'accélération de 5 kV. Via le logiciel ImageJ, 300 grains/pores ont été mesurés. Le diamètre moyen $D_{3,2}$ et l'écart-type ont ensuite été estimés en surface à partir de ces Formules (III-2 et III-3) [182] :

$$\text{Ø}_{\text{moyen}}\ \text{surface, D}_{3,2} = \frac{\sum \text{diamètre}^3}{\sum \text{diamètre}^2} \qquad \text{(III-2)}$$

$$\text{Ecart-type} = \sqrt{\frac{\sum\ (\text{taille} - \text{Ø}_{\text{moyen}}\ \text{surface})^2}{\text{Nombre total de grains}}} \qquad \text{(III-3)}$$

Des observations complémentaires ont été faites par diffraction des électrons rétrodiffusés (*EBSD* pour Electron Back Scatter Diffraction) par le Centre de microcaractérisation Raimond Castaing de Toulouse. Cette caractérisation a été réalisée afin de confirmer l'observation des grains et des joints de grains des échantillons de l'étude, visibles par observations MEB. Les résultats sont présentés en Annexe D. Le détecteur utilisé est un Oxford Instrument NordlysNano, possédant une résolution angulaire inférieure à 1° pour une résolution spatiale du MEB de 30 nm en conditions EBSD.

1.3.3. Spectroscopie Raman

Des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées pour vérifier la présence de carbone dans les échantillons de spinelle après les différentes étapes d'élaboration (frittage et post-traitement) et après un recuit sous air. Les mesures ont été effectuées à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) avec un appareil LabRam 300 de la marque Horiba. Un laser de longueur d'onde égale à 532 nm a été utilisé.

2. Résultats du frittage naturel sous vide

2.1. Caractérisations optiques

2.1.1. Qualité optique

Après polissage, la qualité optique des spinelles est premièrement jugée à l'aide d'une table lumineuse. Les échantillons sont posés sur la table et la visibilité des images à travers ceux-ci

est observée. Le Tableau III-1 présente les échantillons après un frittage naturel sous vide en fonction de la température de frittage (1300-1800°C) et du temps de palier.

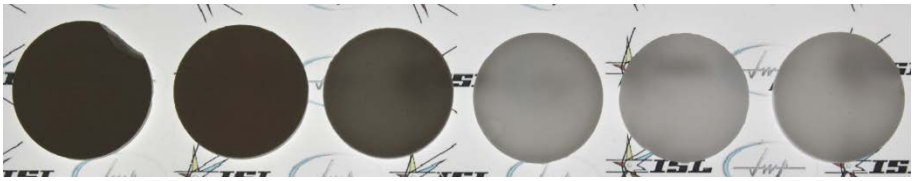
Température de frittage (°C)	1300	1400	1500	1600	1700	1800
Temps de palier du frittage : 2h						
Temps de palier du frittage : 24h						

Tableau III-1 : Influence des paramètres de frittage naturel sous vide sur la qualité optique des spinelles (Ø 21 mm – e ~ 2 mm).

Les échantillons frittés entre 1300 et 1500°C avec un palier court sont blancs et opaques. Les images ne sont pas observables à travers. En augmentant la température de frittage à 1600-1800°C, les échantillons deviennent légèrement translucides, et il est possible de distinguer la forme des images. Un frittage naturel court seul ne suffit donc pas à obtenir une céramique transparente dans le visible.

Un palier long à faible température (1300 et 1400°C) n'améliore pas l'aspect optique des échantillons : le texte n'est pas visible à travers ces spinelles. Des températures intermédiaires, 1500 et 1600°C, permettent d'obtenir des céramiques translucides, à travers lesquelles les images sont observables. Enfin, les céramiques obtenues après un frittage à haute température sont transparentes, et les couleurs des images sont apparentes. Cependant, ces échantillons présentent des défauts néfastes à la qualité optique lorsqu'ils sont surélevés de la table lumineuse. La Figure III-1 révèle l'aspect de ces spinelles à l'aide d'un fond noir. A 1700°C, un voile blanc homogène rend l'échantillon translucide lorsqu'il n'est pas posé sur la table lumineuse. De nombreux points blancs sont observables sur la céramique obtenue à 1800°C, dégradant fortement la qualité optique.

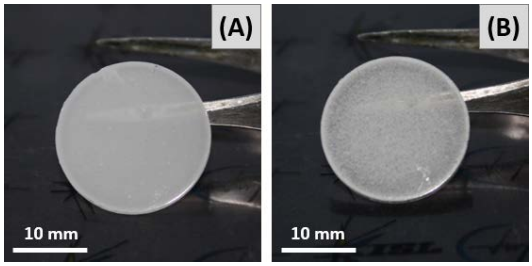


Figure III-1 : Défauts observables sur les spinelles après un frittage naturel long à (A) 1700°C et à (B) 1800°C.

2.1.2. Transmission en ligne

Après l'observation sur table lumineuse, la qualité optique des spinelles obtenus dans les différentes conditions de frittage est quantifiée avec la transmission en ligne. Les courbes obtenues entre 300 et 3000 nm (normalisées à 2 mm) sont présentées à la Figure III-2 pour les frittages courts et à la Figure III-3 pour les frittages longs.

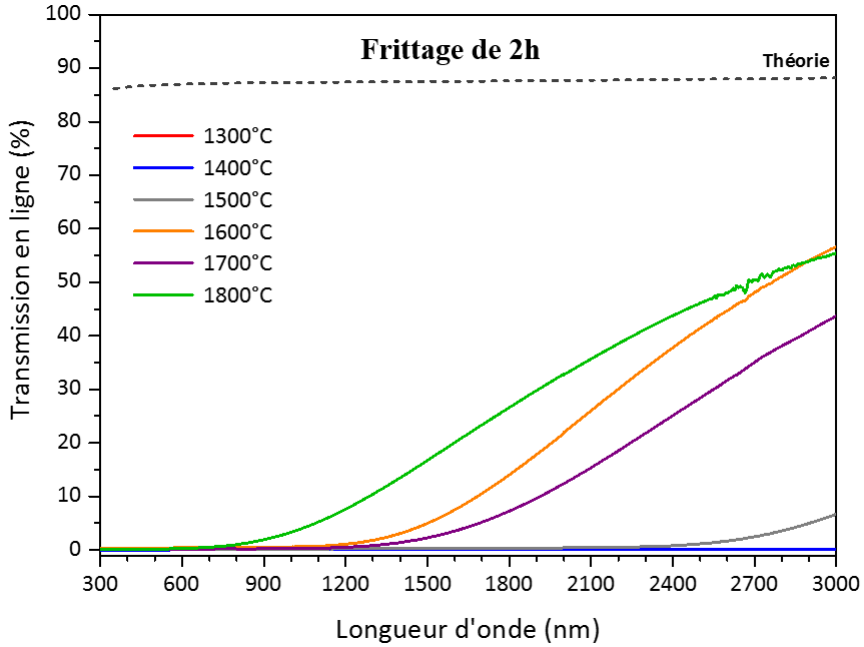


Figure III-2 : Influence de la température de frittage sur la transmission en ligne des spinelles pour un palier de 2h (normalisation à 2 mm d'épaisseur).

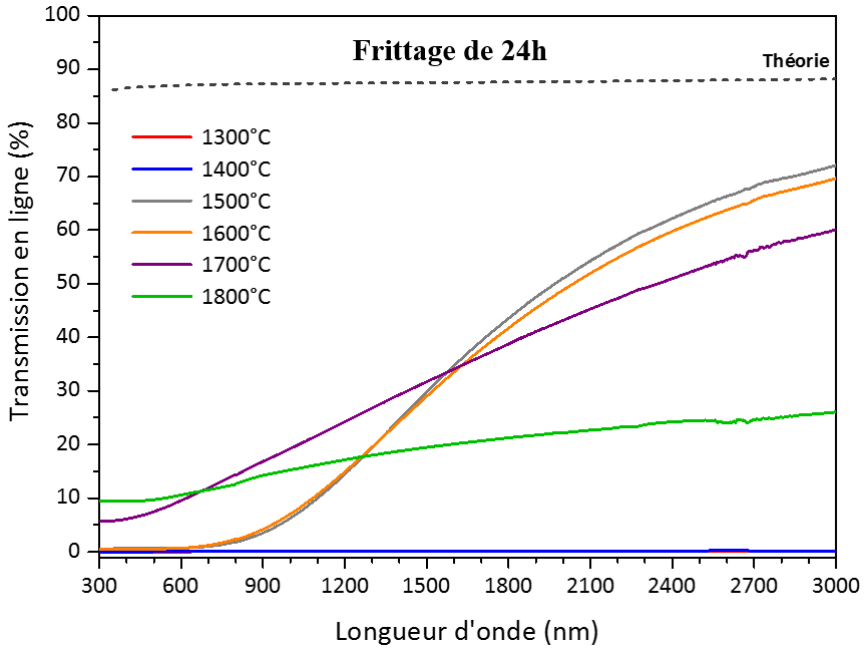


Figure III-3 : Influence de la température de frittage sur la transmission en ligne des spinelles pour un palier de 24h (normalisation à 2 mm d'épaisseur).

Les courbes de transmission après un frittage à 1300 et 1400°C présentent une transmission nulle sur toute la gamme de longueurs d'onde étudiée, ce qui concorde avec les observations sur table lumineuse et suggère un taux important de porosité. Un frittage court à 1500°C donne également un échantillon avec une transmission à 0% entre 300 et 2400 nm, mais qui augmente légèrement pour atteindre 5,5% à 3000 nm, ce qui suppose la présence de porosité en quantité importante. A 1600°C, l'échantillon translucide montre une forte augmentation de la transmission dans l'infrarouge moyen à partir de 1200 nm et atteint 57% à 3000 nm. Les valeurs restent nulles dans le visible, évoquant la présence de nombreux pores. La céramique frittée à 1700°C montre une courbe similaire. La transmission augmente à partir de 1300 nm jusque 3000 nm, où une valeur maximale de 44% est observée. Enfin, les résultats obtenus pour l'échantillon fritté à la plus haute température montrent une transmission nulle dans le visible, puis qui augmente dès 800 nm pour atteindre un maximum de 55% dans l'infrarouge.

Même pour des temps de frittage plus longs, l'opacité des échantillons obtenus à 1300 et 1400°C est confirmée par la caractérisation de la transmission. Celle-ci est nulle sur toute la gamme de longueurs d'onde pour les deux céramiques. Un frittage long à 1500 et 1600°C améliore la transmission. Elle reste très faible dans la gamme du visible (0-2% entre 400 et 800 nm), mais augmente fortement dans l'infrarouge, avec une valeur proche de 70% atteinte à 3000 nm.
Les échantillons obtenus aux températures les plus élevées présentent une certaine transparence, mais les valeurs de transmission restent faibles entre 400 et 800 nm. Pour un frittage long à 1700°C, la transmission passe de 5,6% à 60% sur toute la gamme de longueurs d'onde étudiée, supposant la présence de porosité. Enfin, l'échantillon réalisé dans les conditions les plus sévères présente une transmission de 9,5-26% entre 300 et 3000 nm. La faible qualité optique suppose la présence de pores de grand diamètre, impactant davantage la transmission dans l'IR.

L'étape de frittage réalisée dans le four sous vide permet d'obtenir une gamme diverse de qualité optique selon les conditions d'élaboration. Des faibles températures de frittage causent une opacité complète des échantillons sur l'intégralité de la gamme de longueurs d'onde étudiée. Une augmentation de la température améliore principalement la qualité optique dans l'infrarouge. Pour un temps de maintien plus élevé, la transmission augmente légèrement dans le visible. La nature des défauts diffusant la lumière est caractérisée dans le paragraphe suivant par une mesure de la densité et une observation de la microstructure.

2.2. Densité et microstructure

2.2.1. Densité et porosité

La densité et la porosité sont mesurées par la méthode d'Archimède à trois reprises pour chaque échantillon. La Figure III-4 et la Figure III-5 présentent respectivement l'évolution de la densité relative et des taux de porosité ouverte et fermée en fonction de la température de frittage et du temps de palier.

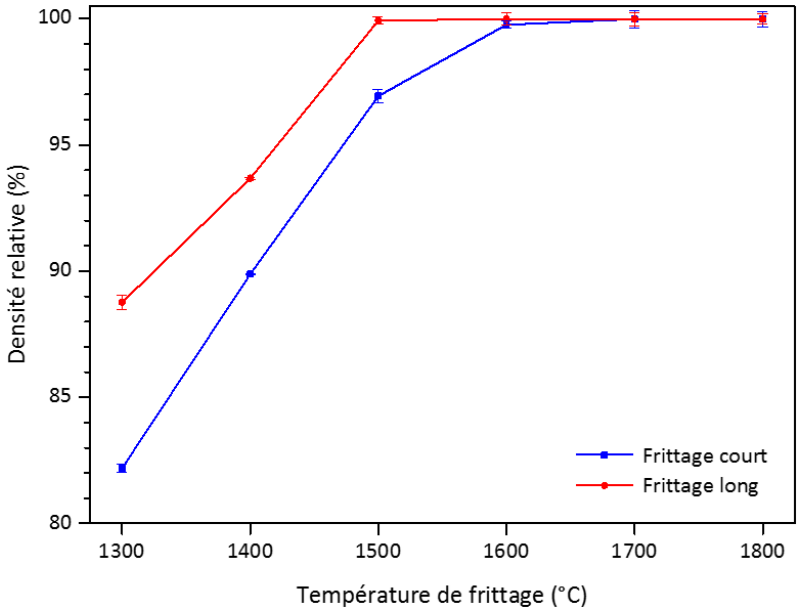


Figure III-4 : Evolution de la densité relative des spinelles en fonction des paramètres de frittage naturel sous vide.

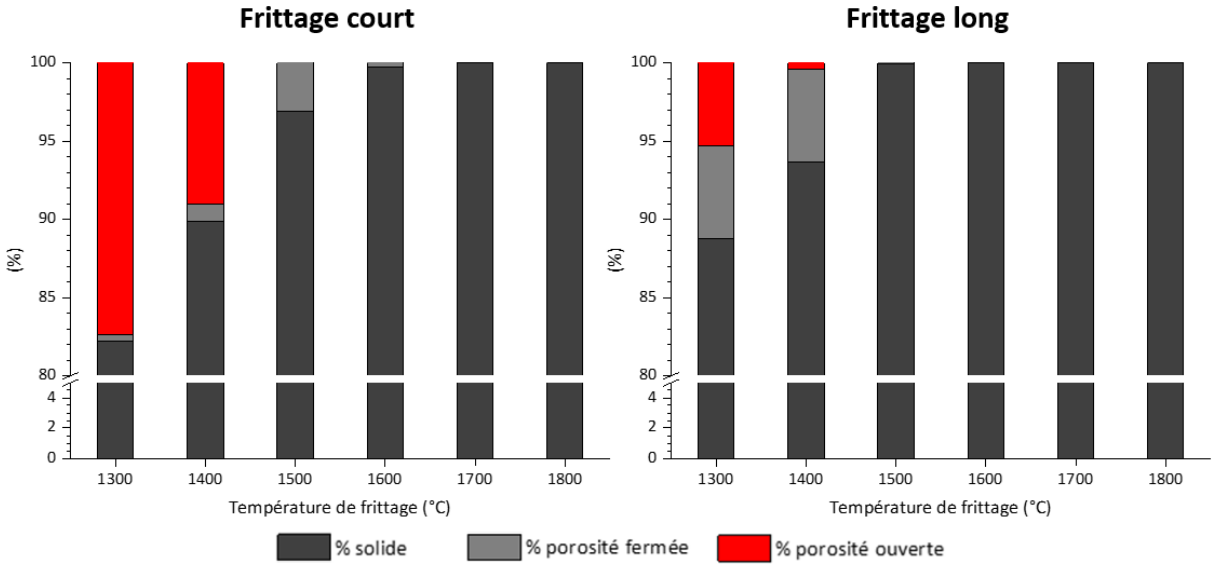


Figure III-5 : Pourcentages volumiques de solide et de porosité des spinelles en fonction des paramètres de frittage naturel sous vide.

Aux plus basses températures des frittages courts (1300 et 1400°C), les densités relatives s'élèvent à 82% et 90%, respectivement. Les taux élevés de porosité confirment les caractéristiques optiques, à savoir des échantillons totalement opaques. Un frittage à 1500°C élimine la porosité ouverte et augmente la densité relative à 97%, mais cette valeur reste largement insuffisante pour atteindre une certaine transparence. Une porosité supérieure à 3% cause en effet une transmission quasi-nulle dans le visible, comme dans l'infrarouge. A partir de 1600°C, les densités relatives sont proches de 99,9%. De la porosité résiduelle, non décelable par la méthode d'Archimède, doit être présente, ce qui explique la faible transmission dans le visible (Figure III-2). En revanche, ces échantillons présentent une

transmission non nulle dans l'infrarouge. Ceci peut être expliqué par la présence de pores de grand diamètre, qui impactent davantage la qualité optique dans les domaines de grandes longueurs d'onde, comme cela a été montré dans l'état de l'art (Figure I-9) [73].

Avec des temps de frittage plus longs, des comportements similaires sont observés, mais pour des températures plus basses. En effet, avec un palier de 24h, des densités supérieures à 99% sont obtenues dès 1500°C, alors qu'il est nécessaire de monter à 1600°C pour un palier de 2h. Les échantillons frittés à 1300 et 1400°C sont à nouveau très poreux (~ 12% et 6% de porosité respectivement) et présentent donc une transmission nulle, quelle que soit la longueur d'onde considérée. A 1500 et 1600°C, les courbes de transmission ont la même allure que celles obtenues pour des paliers de 2h entre 1600 et 1800°C, c'est-à-dire une transmission nulle dans le visible, mais qui augmente progressivement dans l'infrarouge pour atteindre 70% à 3000 nm (Figure III-3). Aux plus hautes températures en revanche (1700 et 1800°C), un comportement différent est observé, à savoir une légère transparence dans le visible, mais une transmission plus faible dans l'infrarouge que celle obtenue pour les échantillons frittés à 1500 et 1600°C. Pour des frittages plus longs à haute température (1500-1800°C), il subsiste donc une porosité non mesurable, puisque les échantillons ne sont pas transparents.

La qualité optique des échantillons est limitée par la présence de porosité. Des températures de frittage faibles induisent la présence d'une forte quantité de pores, entraînant leur non-transparence. La densité augmente jusque 99,9% pour des températures plus élevées (1500 à 1800°C), mais la transmission en ligne reste faible, voire nulle, dans le visible. Une analyse de la porosité par microscopie MEB est donc nécessaire afin d'interpréter plus finement la qualité optique.

2.2.2. Microstructure

Les spinelles obtenus après un frittage naturel au four sous vide ont été étudiés au MEB pour identifier la taille des grains et la porosité. Des analyses complémentaires par EBSD ont été réalisées pour être sûre de l'observation des grains et des joints de grains visibles à l'imagerie MEB. L'étude présentée en Annexe D montre que la majorité des grains présente une désorientation supérieure à 15° entre eux, délimitant clairement les joints de grains.
L'observation MEB a globalement révélé des microstructures présentant des joints de grains propres, le seul défaut observable étant de la porosité. De par sa structure cristallographique cubique, le spinelle $MgAl_2O_4$ n'est pas sujet au phénomène de biréfringence comme l'alumine. La taille des grains n'influence donc pas la qualité optique. Ainsi, l'absence de pollution aux joints de grains ou d'inclusions conduit à cette conclusion : la perte de qualité optique est essentiellement liée à la présence de pores.

2.2.2.1. Frittage naturel court

Les microstructures des spinelles frittés à des températures comprises entre 1300 et 1800°C avec un palier court (2h) sont présentées à la Figure III-6. Les tailles des grains et des pores indiquées sont des diamètres moyens en surface, obtenus selon la Formule III-2.

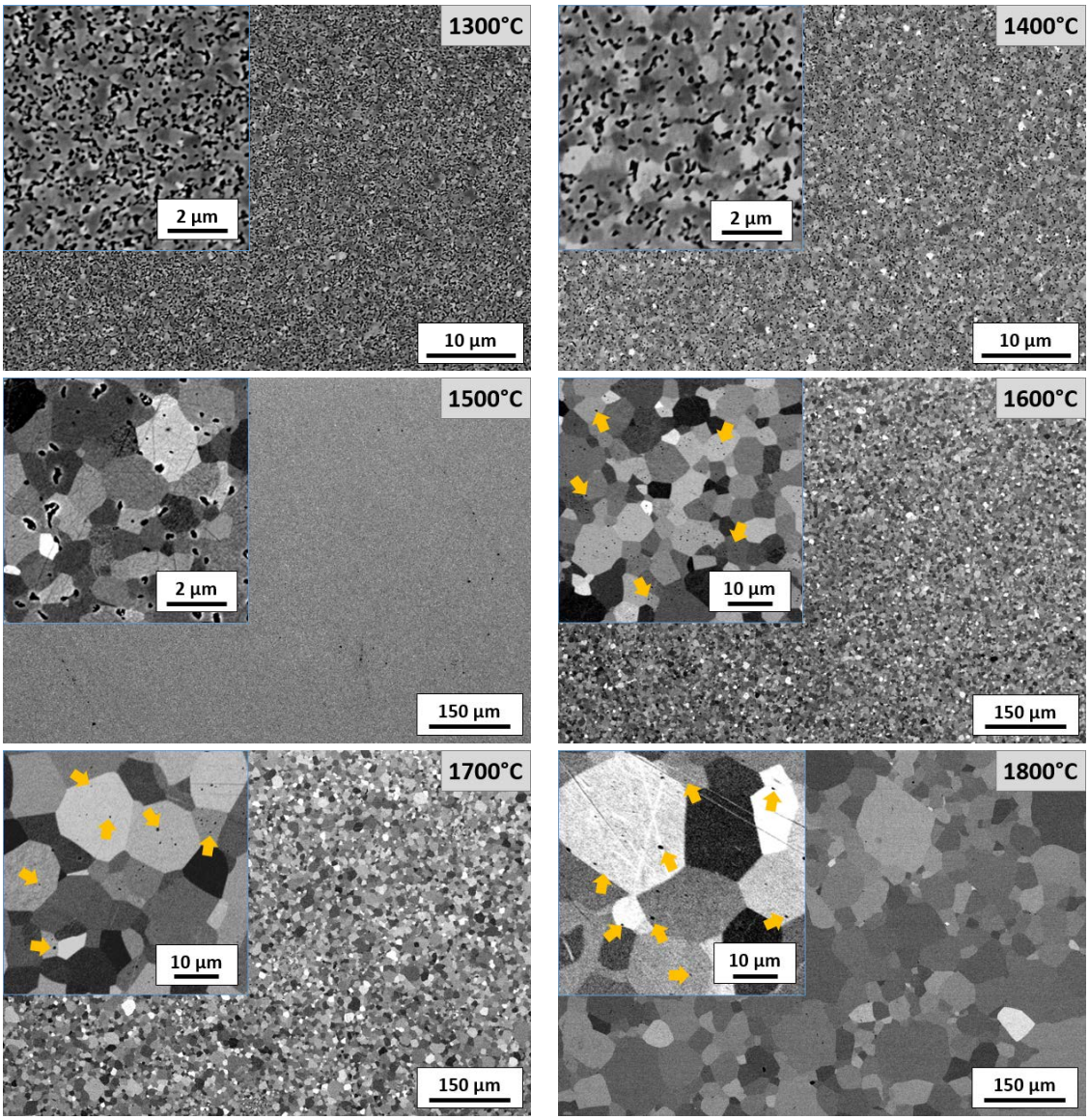


Figure III-6 : Microstructures des spinelles après un frittage court (2h) entre 1300 et 1800°C. Les flèches orange précisent la présence de porosité. Pour une visualisation optimale, le grossissement de l'image a été adapté selon la taille des grains.

Un frittage naturel court à 1300°C donne une microstructure homogène avec une taille de grains de l'ordre du micron et un taux élevé de pores visibles dans les grains et aux joints de grains, ce qui explique la mauvaise qualité optique de cet échantillon. L'image MEB du spinelle fritté à 1400°C montre des caractéristiques similaires, où les grains ont une taille moyenne de 1 µm et un volume poreux très important. Un frittage à 1500°C permet de fermer une partie de la porosité sans une croissance excessive des grains, leur taille atteignant une moyenne de 1,5 ± 0,5 µm. Les pores, de nature intra et intergranulaires, présentent un diamètre moyen de 245 nm pour une gamme de tailles comprise entre 50 et 400 nm, expliquant ainsi la faible transmission optique dans le visible (Figure III-2). Une augmentation de la température de frittage à 1600 et 1700°C provoque une croissance des grains, avec des tailles moyennes de 8,3 ± 2,8 µm et 14,2 ± 5,9 µm, respectivement. Bien que la densité soit supérieure à 99,9%, de nombreux pores sont visibles dans les grains, atteignant

des diamètres de l'ordre de 340 nm et entraînant une perte de transmission importante dans le visible. Enfin, une température de frittage très élevée cause la présence de pores intragranulaires de tailles comprises entre 300 et 600 nm. Une croissance granulaire élevée et une forte hétérogénéité sont observées, la taille moyenne des grains mesurée atteignant 79,9 ± 39,8 µm.

L'évolution de la taille des grains et de la densité relative en fonction de la température appliquée lors d'un frittage court (2h) est présentée à la Figure III-7. La valeur moyenne de la taille des pores est également indiquée pour chaque condition.

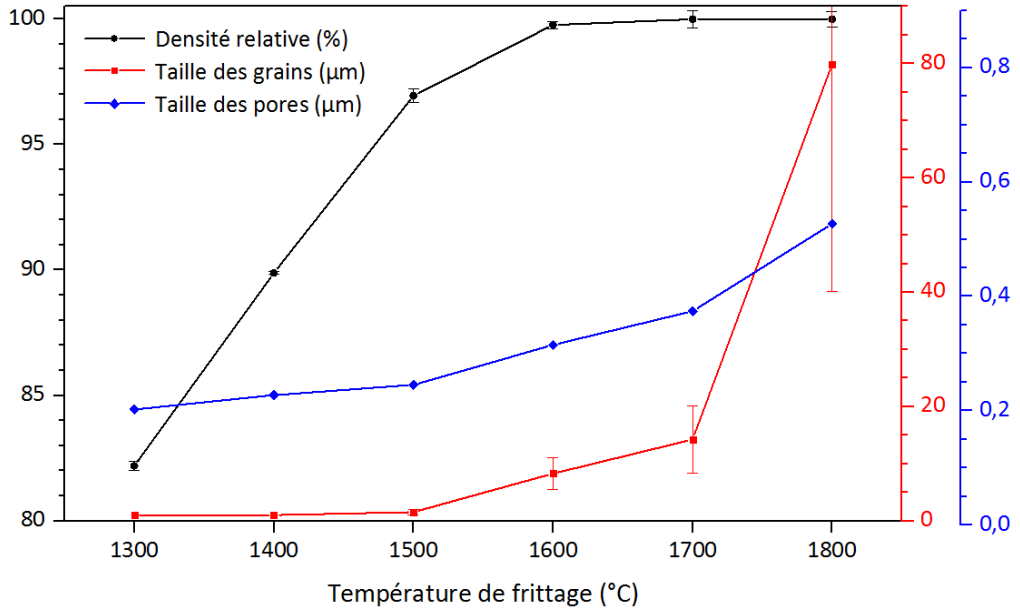


Figure III-7 : Evolution de la taille des grains, des pores et de la densité relative en fonction de la température de frittage (palier de 2h).

Une augmentation de la température de frittage de 1300 à 1500°C conduit à une densification de l'échantillon sans modification de la taille des grains, elle reste de l'ordre du micron. Ces conditions permettent une diminution du taux de porosité sans évolution de la taille des grains. A partir de 1600°C, l'échantillon est fortement densifié et la taille des grains commence à augmenter. Aux températures les plus élevées, le phénomène de croissance granulaire s'amplifie, jusqu'à obtenir une microstructure hétérogène à 1800°C (Figure III-6). Enfin, il est observé que le diamètre moyen des pores augmente avec la température de frittage.

2.2.2.2. Frittage naturel long

Les microstructures observées au MEB des échantillons obtenus par frittage long (24h) à différentes températures sont présentées à la Figure III-8. La Figure III-9 montre l'évolution de la taille des grains et des pores et de la densité relative en fonction de la température.

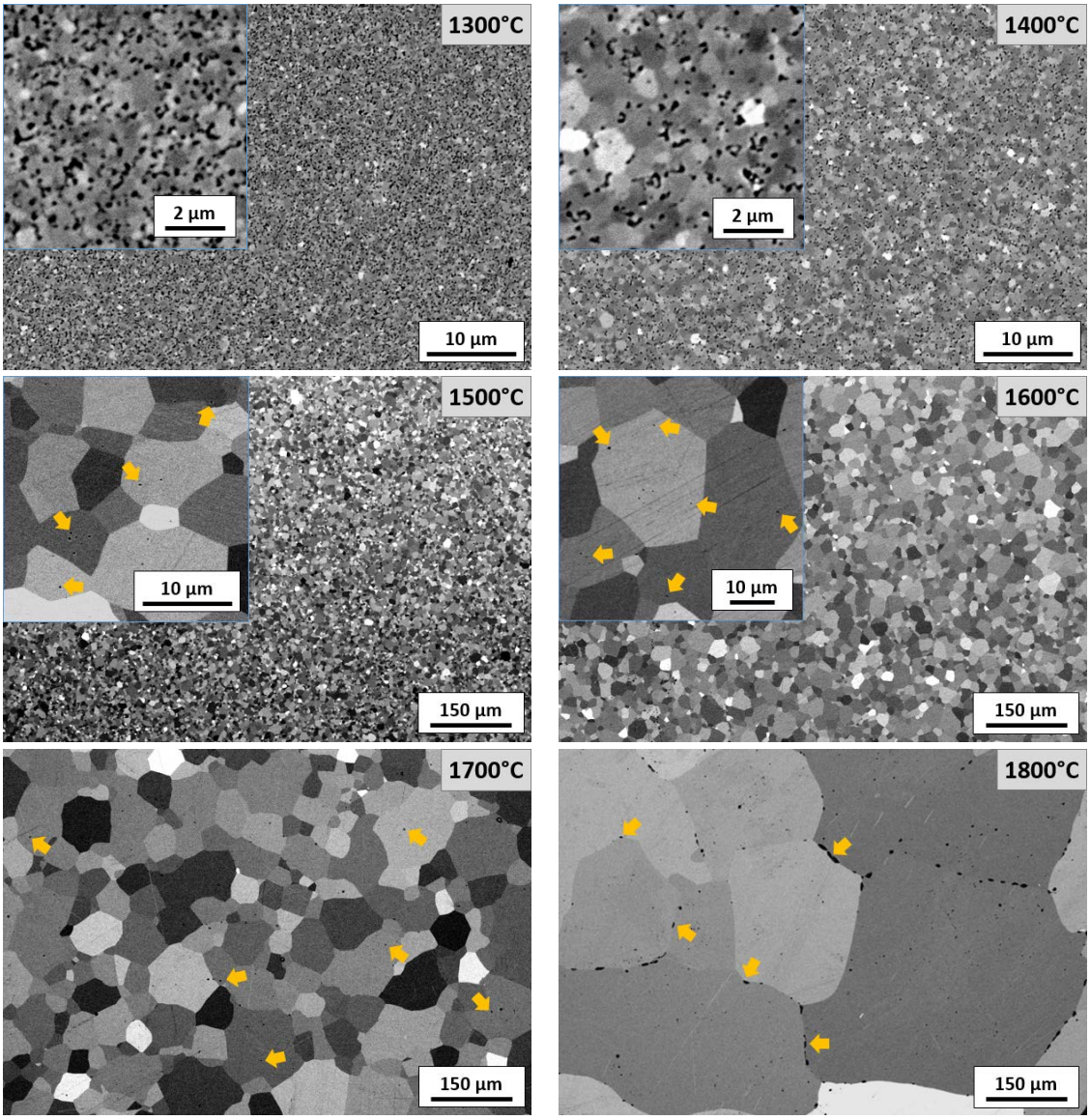


Figure III-8 : Microstructures des spinelles après un frittage long (24h) entre 1300 et 1800°C. Les flèches orange précisent la présence de porosité. Pour une visualisation optimale, le grossissement de l'image a été adapté selon la taille des grains.

Une température de frittage de 1300°C avec un maintien en température long de 24h ne cause pas de modification notable de la microstructure. Celle-ci est homogène et présente une taille de grains de l'ordre du micron et un taux élevé de porosité, ce qui concorde avec les observations optiques. A 1400°C, l'échantillon montre des grains d'une taille moyenne d'environ 1 µm. La densité relative a augmenté, suite à l'élimination d'une partie de la porosité. Les pores visibles ont un diamètre moyen de 230 nm. Un frittage à 1500 et 1600°C donne des spinelles translucides avec des tailles de grains moyennes égales à 9,7 ± 3,9 et 26,9 ± 11,1 µm, respectivement. Les nombreux pores intragranulaires, d'une taille moyenne de 200-300 nm, causent la perte de transmission dans le domaine du visible. L'image MEB du spinelle fritté à 1700°C montre une augmentation de la taille des grains, atteignant 117,3 ± 57,2 µm en moyenne. La faible qualité optique de cet échantillon (Figure III-3) est expliquée par la présence de pores résiduels de grand diamètre (~ 2 µm) dans les grains.

Enfin, la céramique obtenue à 1800°C avec un maintien long présente de la porosité le long des joints de grains et également dans les grains, d'une taille moyenne de 15 µm. Une croissance granulaire importante est observée, où la taille moyenne des grains atteint 415 ± 300 µm pour une distribution granulométrique très large, comprise entre 100 et 650 µm.

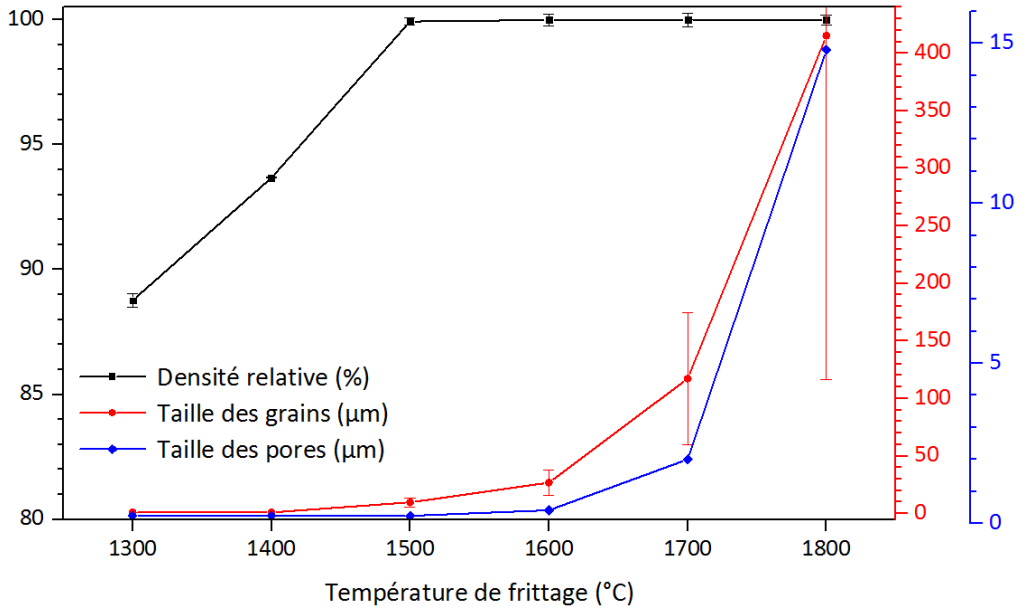


Figure III-9 : Evolution de la taille des grains, des pores et de la densité relative en fonction de la température de frittage (palier de 24h).

L'évolution de la taille des grains et de la densité en fonction de la température montre qu'aux basses températures (1300 et 1400°C), l'échantillon se densifie sans modification de la taille des grains, celle-ci restant de l'ordre du micron. Par rapport à un frittage court, où la croissance granulaire commence à 1600°C, un maintien plus long conduit à l'augmentation de la taille des grains dès 1500°C, l'échantillon s'étant densifié à plus de 99,9%. Des températures de frittage comprises entre 1600 et 1800°C mènent à une haute densité, mais également à une croissance progressive de la taille des grains jusqu'à une taille moyenne supérieure à 400 µm.

En ce qui concerne la porosité, comme le montraient les résultats de pesée hydrostatique, l'augmentation de la température de frittage et de la durée de palier se traduit par une diminution du taux de porosité. L'observation MEB permet notamment de déterminer que la taille moyenne des pores augmente aussi avec ces deux paramètres, et donc que le nombre de pores diminue, même pour un taux de porosité qui semble constant (de 1600 à 1800°C/2h et de 1500 à 1800°C/24h).

2.2.3. Carte de frittage

La caractérisation des céramiques obtenues après frittage naturel sous vide permet de réaliser une carte de frittage (Figure III-10), avec l'évolution de la taille des grains en fonction de la densité relative obtenue par pesée hydrostatique (Figure III-7 et Figure III-9).

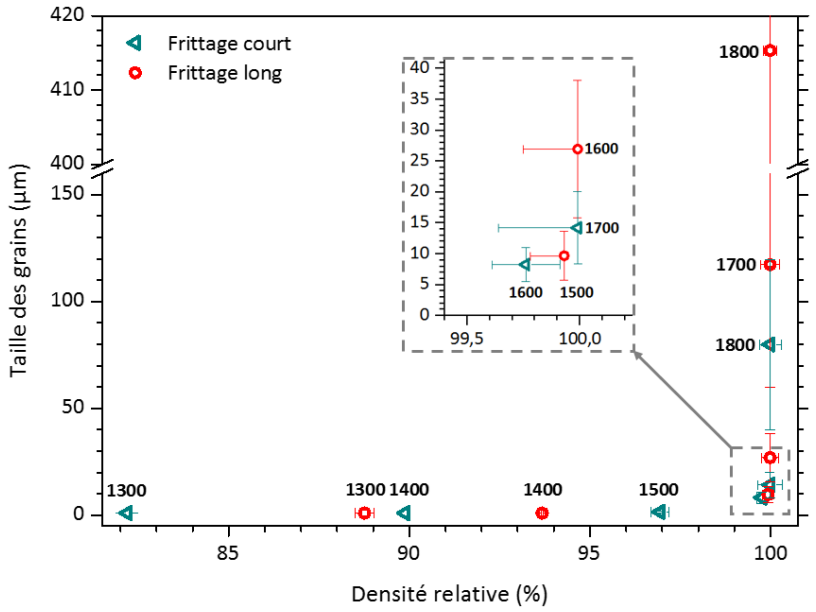


Figure III-10 : Evolution de la taille des grains en fonction de la densité relative des spinelles selon les conditions de frittage. Les températures de frittage sont indiquées à chaque point.

Cette carte se divise en trois parties : dans un premier temps, la densité relative augmente sans modification de la taille des grains. Puis, lorsque l'échantillon se densifie à plus de 99%, la taille des grains commence à augmenter progressivement. Enfin, la courbe évolue brusquement à cause d'une importante croissance granulaire dans les conditions de frittage les plus sévères.

La première partie de la courbe montre cinq conditions de frittage naturel, où il est possible d'obtenir une microstructure fine, d'une taille atteignant 1 µm, avec une densité relative précise, variant de 82% à 97% : un frittage court entre 1300 et 1500°C et un frittage long à 1300 et 1400°C.

Pour un frittage court à partir de 1600°C ou un frittage long dès 1500°C, les céramiques présentent une densité relative supérieure à 99,9% et une augmentation de la taille des grains. L'agrandissement de la courbe sur la Figure III-10 montre trois conditions, où les tailles de grains sont proches : un frittage court à 1600 et 1700°C et un frittage long à 1500°C donnent des grains de taille de l'ordre de 10 µm. Un maintien long à 1600°C conduit à une légère augmentation de la taille des grains pour atteindre 27 µm.

Enfin, la dernière partie de la courbe se compose de trois conditions, où la densité relative est supérieure à 99,9% : un frittage court à 1800°C et un frittage long à 1700 et 1800°C. Ces paramètres de frittage causent une modification importante de la microstructure : une croissance excessive et une hétérogénéité de la taille des grains. Un maintien de 2h à 1800°C ou 24h à 1700°C donne des grains d'une taille moyenne de 80 µm et 117 µm, respectivement. La dernière condition, un frittage long à 1800°C, donne la microstructure la plus grossière avec 415 ± 300 µm.

L'évolution de la microstructure en fonction de la densité révèle le comportement à la densification et la croissance des grains selon les paramètres de frittage : plus la température

est élevée, plus la microstructure est grossière. Un palier de longue durée amplifie le phénomène, menant à une distribution hétérogène de la taille des grains.

2.3. Discussion

Les essais de frittage naturel sur la poudre de spinelle ont révélé l'influence des conditions sur les propriétés optiques et microstructurales. Le Tableau III-2 reprend les taille des grains et des pores (moyennes en surface), la densité relative et les valeurs de transmission en ligne dans le domaine du visible (λ : 400 et 800 nm) et de l'infrarouge (λ : 3000 nm) normalisées à 2 mm d'épaisseur.

Température de frittage (°C)		Densité relative (%)	Taille des grains (µm)	Taille des pores (nm)		Transmission en ligne (%)	
				Moyenne	*Distribution*	*λ : 400 et 800 nm*	*λ : 3000 nm*
1300	*Palier de 2h*	82,2	< 1	200	80 - 260	0	0
1400		89,9	< 1	230	100 - 340	0	0
1500		96,9	1,5 ± 0,5	245	50 - 400	0	7
1600		99,8	8,3 ± 2,8	315	90 - 480	0	57
1700		99,99	14,2 ± 5,9	375	140 - 550	0	44
1800		99,99	79,9 ± 39,8	530	300 - 600	0 - 1	55
1300	*Palier de 24h*	88,8	< 1	235	110 - 450	0	0
1400		93,7	< 1	230	60 - 480	0	0
1500		99,93	9,7 ± 3,9	240	100 - 350	0 - 2	72
1600		99,99	26,9 ± 11,1	410	70 - 650	0 - 2	69
1700		99,99	117,3 ± 57,2	2000	530 - 2700	6 - 14	60
1800		99,99	415 ± 300	14900	2900 - 23800	9 - 13	26

Tableau III-2 : Récapitulatif de la microstructure, de la porosité et de la transmission après frittage naturel sous vide de la poudre de spinelle.

Dans ces conditions d'élaboration, la caractérisation optique a montré qu'un frittage seul ne permet pas d'obtenir une transparence de bonne qualité, à cause de la présence de porosité qui influence grandement la transmission sur la gamme de longueurs d'onde visée (400-800 nm).
Les spinelles obtenus à basse température (1300 et 1400°C) présentent une microstructure homogène avec de nombreux pores intra- et intergranulaires, causant leur opacité. La taille submicronique des grains est avantageuse pour avoir de hautes propriétés mécaniques, mais la présence de la porosité ouverte ne permet pas l'application d'un post-traitement HIP : il serait sans effet. Un frittage naturel à 1500°C permet d'éliminer les pores ouverts. Le post-HIP serait dans ce cas bénéfique pour ces échantillons. A cette température, les propriétés du spinelle diffèrent selon le temps de maintien : un palier court permet d'obtenir une microstructure fine pour une densité élevée, alors qu'un palier long provoque une légère croissance granulaire et l'obtention d'une densité proche de 100%. Une température de frittage comprise entre 1600 et 1800°C (palier de 2 et 4h) donne des spinelles très denses

(> 99,9%), où une porosité intragranulaire et des microstructures hétérogènes ont été observées. Aux conditions les plus sévères (1800°C/24h), une croissance granulaire exagérée combinée à l'apparition de pores aux joints de grains ont été obtenues.

Que ce soit pour un frittage de 2 ou 24h, l'augmentation de la température cause simultanément une diminution du taux de porosité et une augmentation du diamètre des pores et des grains. Une analyse des images MEB et des densités montre qu'un échantillon quasi-dense (> 99,8%) ne présente que de la porosité intragranulaire, excepté le spinelle fritté à 1800°C/24h, contrairement à un échantillon poreux. Une séparation des pores et des joints de grains est observé au-delà de 1500°C pour un frittage court et à 1400°C pour un frittage long.
Cet aspect peut être visualisé sur la Figure III-11, représentant l'évolution de la taille des grains et des pores en fonction des conditions de frittage naturel sous vide. A l'aide des observations MEB, une zone « séparation pores/joints de grains » a ainsi pu être estimée.

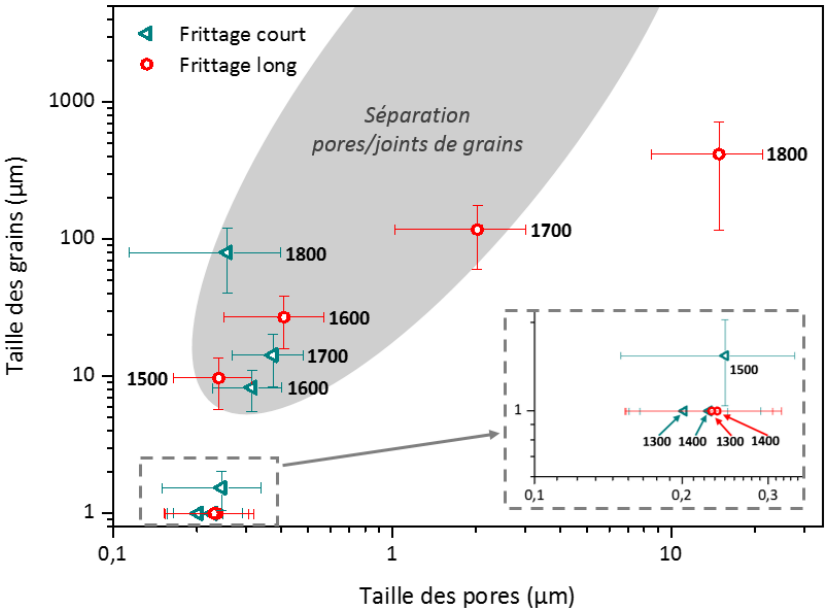


Figure III-11 : Evolution de la taille des grains en fonction de la taille des pores des spinelles selon les conditions de frittage. Les températures de frittage sont indiquées à chaque point.

Les transmissions en ligne obtenues pour chaque échantillon s'expliquent avec la taille et le taux de porosité. Comme cela a été discuté dans l'état de l'art, la transmission dans le visible est atténuée uniquement lorsque les pores sont du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde de ce domaine (400-800 nm), ou lorsque de nombreux pores de petite taille sont présents. Pour l'infrarouge, la transmission est impactée par la porosité de grand diamètre ou la présence d'un nombre important de pores d'au moins 100-300 nm [73].
Dans le cas des frittages à basse température (palier de 2 et 24h), le nombre très élevé de pores cause une diffusion importante de la lumière, quelle que soit la longueur d'onde. Pour un frittage à 1500°C/2h, une grande partie de la porosité est éliminée mais elle reste toutefois trop importante, causant la mauvaise transmission dans le visible et l'IR moyen. Après un frittage court à 1600-1800°C, la distribution de la taille des pores est proche, ce qui explique la similarité des courbes de transmission. Une porosité comprise entre 315 et 530 nm

influence la transmission dans le visible. Dans l'IR moyen, les valeurs augmentent suite à l'absence de pores de grand diamètre.
Dans le cas des frittages longs entre 1500 et 1800°C, des tendances différentes sont observées. Pour les résultats obtenus à 1500 et 1600°C, la porosité est de taille équivalente aux longueurs d'onde du visible, ce qui se traduit par la mauvaise transmission dans ce domaine. Cependant, les pores sont trop petits et trop peu nombreux pour avoir un effet sur les transmissions aux grandes longueurs d'onde, ce qui explique les hautes valeurs obtenues à 3000 nm. L'échantillon fritté à 1700°C montre une large gamme de porosité, influençant toute la courbe de transmission. La présence de pores de l'ordre du micron cause une diminution de la qualité optique dans l'IR.
Enfin, après un frittage à 1800°C/24h, la Figure III-3 présente une courbe plus homogène (transmission plus élevée dans le visible, mais plus basse dans l'IR par rapport aux échantillons frittés à 1500 et 1600°C). La transmission augmente dans le visible, du fait du nombre réduit de pores et de leur taille très élevée par rapport aux longueurs d'onde du visible, et diminue dans l'IR, à cause du diamètre très important de ces pores, proches des longueurs d'onde de cette gamme.

Dans chaque cas observé, un frittage conventionnel ne permet pas d'atteindre une transparence suffisante pour les applications visées. Un post-traitement par pressage isostatique à chaud est ainsi nécessaire pour éliminer la porosité résiduelle. La suite de l'étude porte sur l'influence des conditions de post-HIP sur les propriétés optiques et microstructurales des spinelles. Les échantillons obtenus par frittage naturel sous vide entre 1500 et 1800°C (frittage de 2 et 24h) ont été sélectionnés de par l'absence de porosité ouverte.

3. Résultats du pressage isostatique à chaud

Les essais de frittage présentés précédemment montrent qu'un post-traitement est nécessaire pour éliminer la porosité résiduelle et ainsi obtenir une céramique transparente avec une haute qualité optique. Le pressage isostatique à chaud a été sélectionné car il permet généralement d'obtenir une densité élevée tout en conservant une microstructure fine, ce qui est nécessaire pour l'application visée. Le post-HIP est en effet employé dans de nombreuses études concernant les céramiques transparentes, comme l'a illustré l'état de l'art. Certaines études ont montré que, dans le cas de l'élaboration du spinelle par frittage naturel suivi d'un HIP, les températures de post-traitement sont couramment similaires à celles du frittage avec des temps relativement courts (exemple : un frittage de 1480°C/3h suivi d'un post-HIP de 1550°C/4h [102]).

Cette partie s'intéresse à l'influence des paramètres de post-HIP sur les propriétés optiques et microstructurales d'échantillons de spinelle frittés naturellement sous vide entre 1500 et 1800°C pour des temps de maintien de 2 et 24h. Deux températures de post-traitement ont été choisies en considérant les conditions de frittage naturel sous vide : 1500 et 1800°C. Afin d'observer l'effet du palier, deux temps de HIP, dits *court* et *long*, ont été appliqués : 1 et 10h.

3.1. Effet du recuit sous air

3.1.1. Impact sur les propriétés optiques

L'élaboration de céramiques transparentes par frittage naturel suivi d'un post-HIP résulte couramment en une céramique de couleur grise, indiquant la présence de lacunes d'oxygène et/ou d'une contamination par l'outillage graphite utilisé lors du post-traitement. Ces défauts représentent des centres de diffusion de la lumière, impliquant une perte de la qualité optique. Dans ce cas, il est nécessaire d'appliquer un recuit sous air pour éliminer les impuretés, combler le manque en oxygène et améliorer la qualité optique.

Dans cette étude, les essais de post-traitement HIP ont été réalisés dans un four en graphite à cause des hautes températures appliquées. Etant donné que les échantillons n'étaient pas déposés dans un lit de poudre, ils présentaient une forte couleur grise à la fin du post-traitement. L'exemple de la Figure III-12 présente l'effet bénéfique d'un recuit sous air sur la transmission en ligne d'un spinelle et sur la qualité optique, et l'influence des conditions de recuit appliquées.

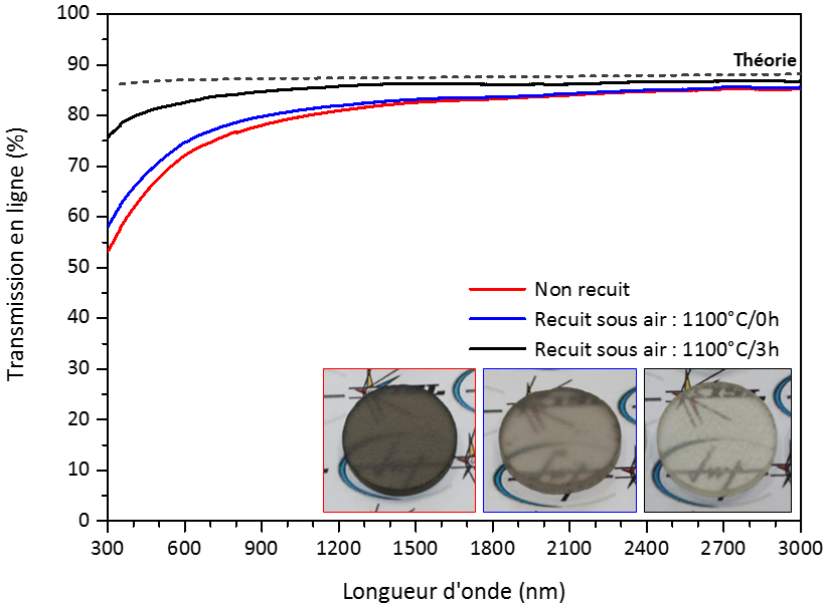


Figure III-12 : Influence des conditions de recuit sous air sur la transmission en ligne et la qualité optique de spinelles après un post-HIP (normalisation à 2 mm d'épaisseur).

Après le post-HIP, le spinelle coloré présente une transmission supérieure à 53% sur toute la gamme de longueurs d'onde, avec des valeurs comprises entre 62 et 76% dans le domaine du visible, et une valeur s'élevant à 85,2% à 3000 nm (courbe rouge).
Les conditions de recuit sous air, température et temps, sont à contrôler pour améliorer la qualité optique de façon optimale. L'application d'un recuit à 1100°C sans maintien a faiblement amélioré la transmission, elle est restée proche de celle obtenue après HIP (non recuit). Il a été nécessaire d'appliquer un recuit avec un palier de 3h à cette température pour éliminer les défauts et obtenir une meilleure qualité optique : 80-84% entre 400 et 800 nm et 86,7% à 3000 nm.

3.1.2. Analyses Raman

La présence de graphite a été contrôlée par une analyse Raman. La Figure III-13 présente les spectres obtenus sur des spinelles aux différentes étapes du procédé : après frittage naturel au four sous vide, après post-HIP dans le four graphite et après recuit sous air.

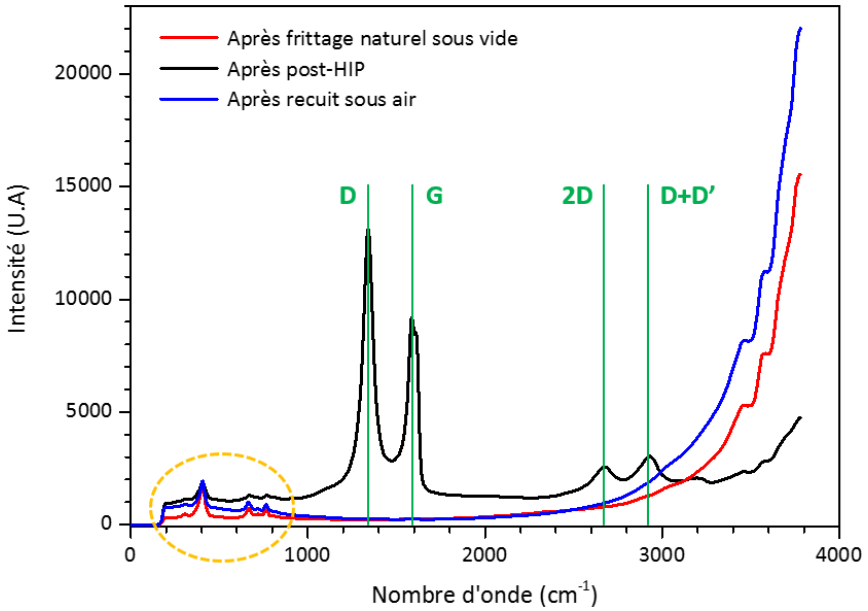


Figure III-13 : Spectres Raman après frittage naturel sous vide, après post-HIP et après recuit sous air. Lignes vertes : pics de graphite. Cercle orange : pics de spinelle $MgAl_2O_4$.

Les trois spectres montrent plusieurs pics entre 200 et 800 cm^{-1}, correspondant au spinelle de magnésium et d'aluminium [183]. Des pics sont également visibles dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 1000 et 3000 cm^{-1} pour un seul échantillon, celui qui a subi un post-traitement par HIP. Ces quatre pics indiquent la présence de graphite [184-186]. Ces analyses confirment donc la pollution par le graphite lors du post-HIP et l'absence de cet élément après un recuit sous air.

La coloration des spinelles après le post-traitement semble venir d'une pollution par le graphite, liée au four de la presse isostatique à chaud. Un post-HIP en lit de poudre pourrait être favorable afin de limiter cette contamination.

3.2. Qualité optique des spinelles après un post-traitement

Pour une meilleure observation de la qualité optique, les spinelles ont donc été recuits sous air après post-HIP afin d'éliminer le graphite et de combler les lacunes d'oxygène qui ont pu se former. Un polissage fin est réalisé jusqu'à obtenir un spinelle d'environ 2 mm d'épaisseur. La qualité optique est premièrement jugée à l'aide d'une table lumineuse. Le Tableau III-3 présente l'ensemble des échantillons de spinelle obtenus suite aux différents essais de HIP. Ces échantillons mettent en avant l'influence des paramètres de frittage et de post-traitement sur la qualité optique.

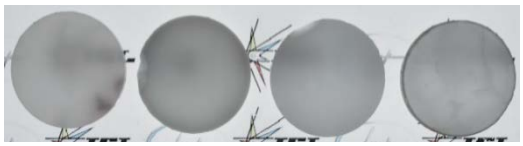
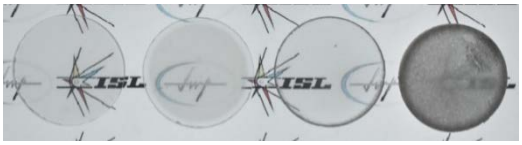
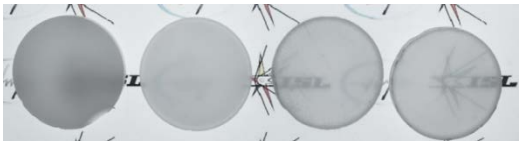
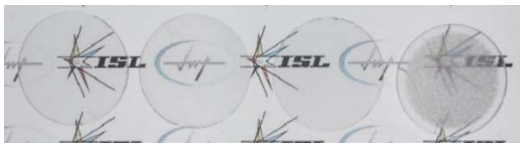
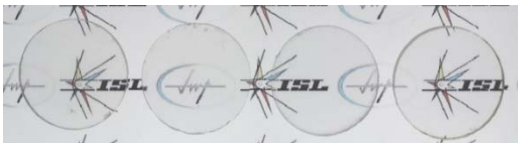
Qualité optique			Température du frittage naturel sous vide							
			1500°C	1600°C	1700°C	1800°C	1500°C	1600°C	1700°C	1800°C
			Temps de palier du frittage : 2h				*Temps de palier du frittage : 24h*			
Température du post-traitement HIP	1500°C	*Temps de palier HIP : 1h*								
	1800°C									
	1500°C	*Temps de palier HIP : 10h*								
	1800°C									

Tableau III-3 : Influence des paramètres de post-HIP sur la qualité optique des spinelles (Ø 21 mm – e ~ 2 mm).

Afin d'étudier l'effet combiné des paramètres de frittage et de post-HIP sur les propriétés des spinelles obtenus, différentes comparaisons sont effectuées dans la suite de cette partie, en fixant dans chaque cas un ou plusieurs paramètres.

3.3. Cas d'un post-traitement à basse température

3.3.1. Propriétés optiques

Le Tableau III-4 reprend les images des échantillons obtenus pour un post-traitement à 1500°C/1h appliqué sur toutes les conditions de frittage.

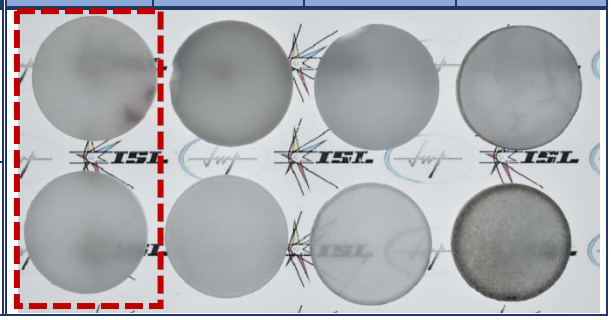
Post-HIP : 1500°C / 1h	Température du frittage sous vide			
	1500°C	1600°C	1700°C	1800°C
Temps de palier du frittage : 2h				
Temps de palier du frittage : 24h				

Tableau III-4 : Qualité optique des spinelles après un post-HIP à 1500°C/1h.

Quels que soient les paramètres de frittage naturel sous vide, ces conditions de post-HIP mènent à des spinelles non transparents. L'échantillon fritté à 1700°C/24h présente toutefois une légère transparence sur la table lumineuse, mais qui est nettement insuffisante pour les applications visées en balistique. Lorsqu'il est placé sur un fond noir, cet échantillon révèle un voile blanc homogène (Figure III-14).

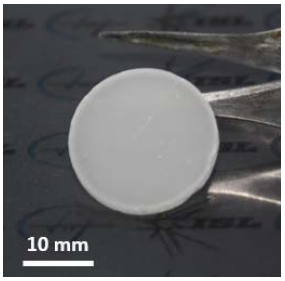


Figure III-14 : Défauts observables sur un spinelle obtenu après un frittage à 1700°C/24h et un post-HIP à 1500°C/1h.

En augmentant le temps de palier du post-traitement à 1500°C à 10h, les spinelles ne présentent pas de meilleures qualités optiques sur la table lumineuse, comme cela est visible au Tableau III-5.

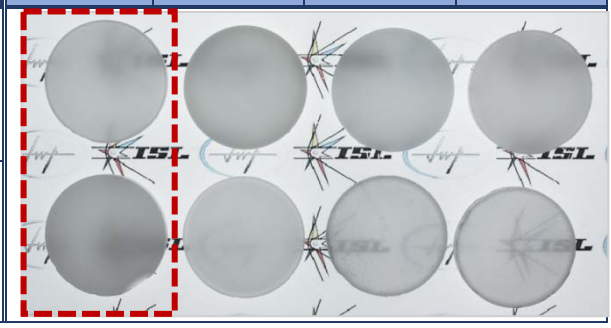
Post-HIP : 1500°C / 10h	**Température du frittage sous vide**			
	1500°C	**1600°C**	**1700°C**	**1800°C**
Temps de palier du frittage : 2h				
Temps de palier du frittage : 24h				

Tableau III-5 : Qualité optique des spinelles après un post-HIP à 1500°C/10h.

Les spinelles frittés sous vide pendant 2h ne sont pas transparents après un post-HIP de 10h. Pour ce même HIP, une augmentation du palier de frittage n'améliore pas la qualité optique. Bien que les spinelles frittés à 1700 et 1800°C pendant 24h semblent transparents après le post-traitement, ils présentent toutefois une coloration blanche lorsqu'ils sont observés sur un fond noir, semblables à l'échantillon de la Figure III-14.

Une caractérisation optique a été réalisée sur les 16 échantillons précédents ayant subi un post-traitement HIP à 1500°C (de 1 et 10h). Pour une meilleure visualisation des résultats, les transmissions en ligne à trois longueurs d'onde différentes (400, 800 et 3000 nm) sont représentées à la Figure III-15 pour chaque spinelle.

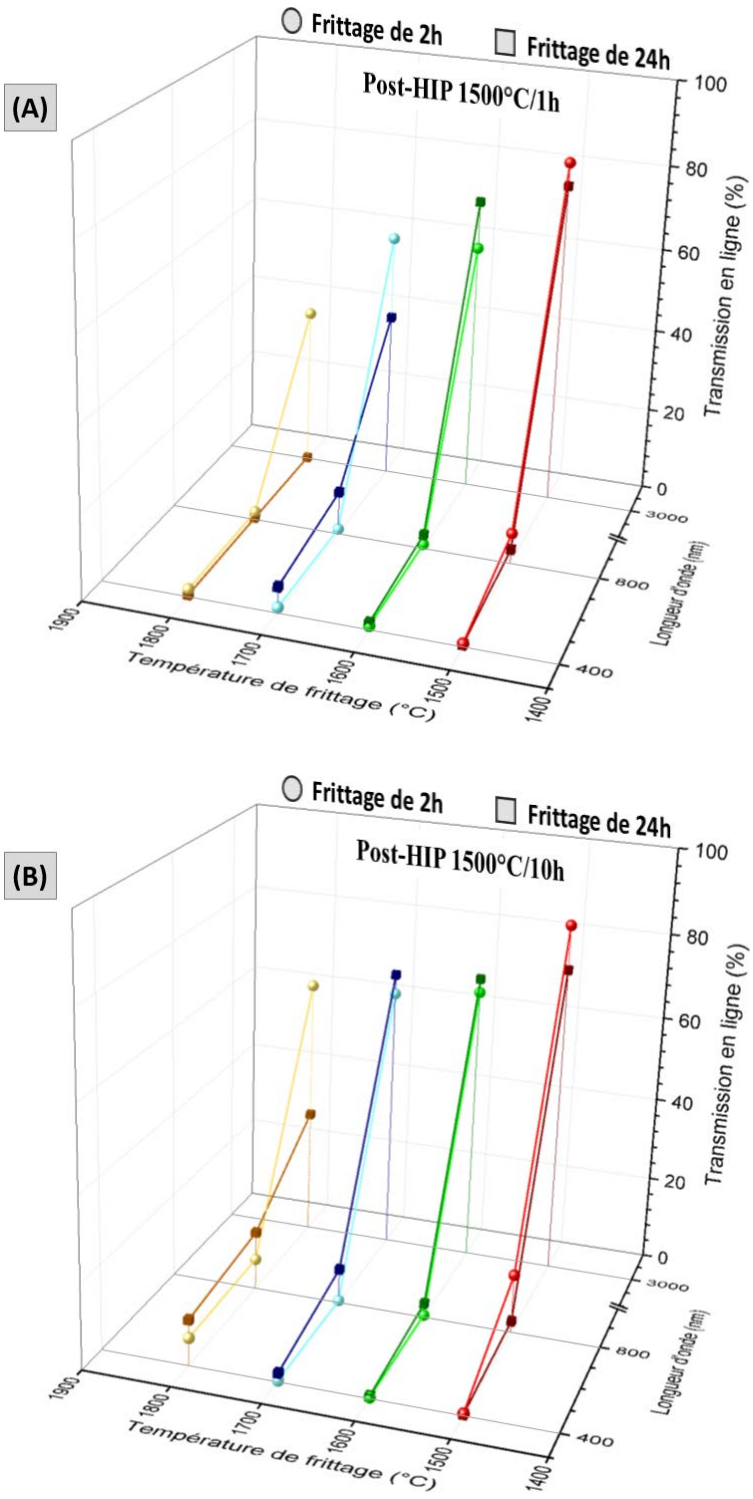


Figure III-15 : Transmissions en ligne à 400, 800 et 3000 nm de spinelles après un post-HIP à 1500°C de 1h (A) et de 10h (B). Chaque couleur représente un échantillon. Les frittages courts sont indiqués par des sphères. Les frittages longs sont indiqués par des cubes.

Un post-traitement à 1500°C avec un palier de 1h ne permet pas d'obtenir une bonne qualité optique dans le domaine du visible (Figure III-15.A). Quelles que soient les conditions de frittage, la transmission en ligne à 400 et 800 nm est comprise entre 0 et 10%. De meilleures transmissions ont été obtenues dans l'infrarouge. C'est après un frittage à faible température (1500°C) et pour un temps de palier de 2h que le post-HIP à 1500°C/1h donne la meilleure

transmission dans l'IR avec 82%. Une augmentation de la température de frittage et du temps de palier conduit à une forte diminution de la qualité optique à 3000 nm. Ceci est probablement dû au fait que, plus la température de frittage est élevée, plus les pores grossissent, jusqu'à atteindre des tailles du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde du domaine de l'IR (3000 nm).

Un temps de palier de 10h lors d'un post-HIP à 1500°C n'améliore pas la transmission en ligne, comme observé au Tableau III-5 et à la Figure III-15.B. Dans le domaine du visible, un frittage court à 1600 et 1700°C donne une transmission nulle, tandis qu'une température plus faible ou plus élevée améliore légèrement les valeurs. Dans le cas des frittages de 24h, une augmentation de la température jusque 1800°C permet d'atteindre une transmission de 11-14%. Dans l'infrarouge, de meilleures transmissions sont obtenues pour ces conditions de post-HIP, par rapport aux valeurs de la Figure III-15.A. Les échantillons frittés à 1500°C présentent les plus hautes transmissions avec 83,6% et 73,2% pour un palier de 2 et 24h, respectivement. Une température de frittage plus élevée réduit la qualité optique, l'effet est d'autant plus important pour un frittage long. Ceci concorde avec ce qui a été observé pour un post-HIP de 1h : plus la température de frittage augmente, plus la transmission dans l'IR diminue à cause du grossissement des pores.
En comparant les résultats avant (Figure III-2 et Figure III-3) et après un post-HIP à 1500°C (Figure III-15) pour les spinelles frittés entre 1500 et 1800°C sous vide, c'est principalement au niveau de la transmission dans l'IR que l'application de ce post-traitement se montre bénéfique.

L'effet d'un post-traitement HIP à basse température sur la qualité optique peut également être visualisé à l'aide des courbes de transmission obtenues entre 300 et 3000 nm. A titre d'exemple, la Figure III-16 présente les courbes des échantillons entourés en rouge dans le Tableau III-4 et le Tableau III-5, c'est-à-dire ceux après frittage et post-HIP à 1500°C.

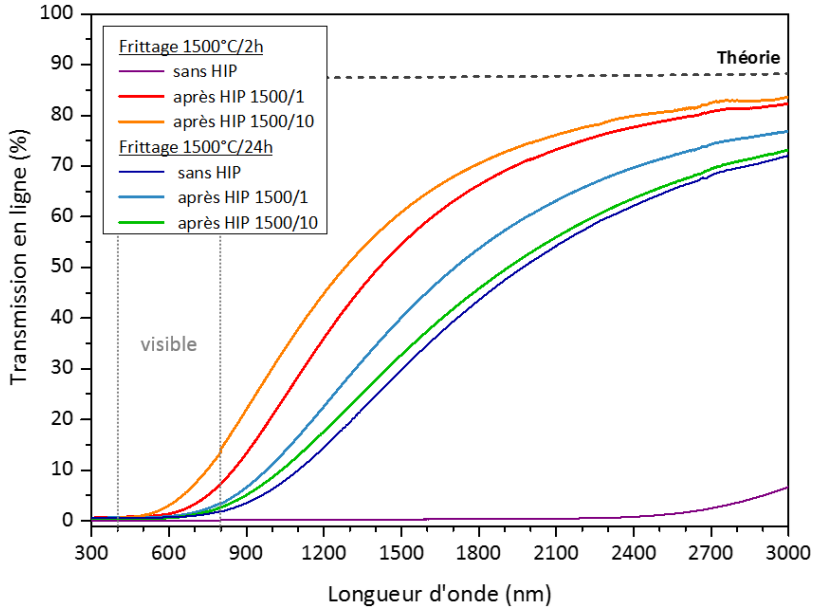


Figure III-16 : Transmissions en ligne des spinelles après frittage à 1500°C et après post-HIP à 1500°C (normalisation à 2 mm d'épaisseur).

L'application d'un HIP à 1500°C améliore fortement la transmission dans l'infrarouge des spinelles après un frittage de seulement 2h, les valeurs atteignent plus de 80% à 3000 nm. Cependant, la qualité optique reste mauvaise dans le visible. Un post-HIP long induit une meilleure qualité optique en comparaison d'un post-HIP court. Dans le cas d'un frittage long à 1500°C, la qualité optique est déjà élevée dans l'IR. Après un post-traitement, les spinelles présentent des transmissions similaires à celle de l'échantillon seulement fritté. Un maintien court de HIP donne cette fois-ci une meilleure transmission qu'un maintien long. De plus, il est à noter que ces résultats sont inférieurs à ceux obtenus avec des spinelles frittés 2h.

Ces paramètres de frittage et de HIP ne permettent pas d'utiliser ces spinelles pour des applications dans le domaine du visible. Cependant, si de hautes transmissions dans l'infrarouge sont recherchées, un frittage à 1500°C/2h suivi d'un HIP à 1500°C/1h sont suffisants pour obtenir une transmission minimale de 82% à 3000 nm. Un post-traitement long améliore davantage la qualité optique. Cependant, des températures de frittage élevées deviennent néfastes et détériorent rapidement la transmission en ligne dans l'infrarouge.
La translucidité et la transmission de ces échantillons suggèrent la présence de pores résiduels du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde du visible (400-800 nm), ce qui impacte moins les valeurs de l'infrarouge. Ceci est vérifié par une analyse MEB de ces échantillons et est présenté dans la partie suivante.

3.3.2. Microstructure

A titre d'exemple, l'effet du post-traitement HIP à 1500°C sur la microstructure a été étudié sur les échantillons de spinelle frittés à 1500°C, entourés en rouge dans le Tableau III-4 (HIP de 1h) et le Tableau III-5 (HIP de 10h), et dont les transmissions ont été présentées dans la partie précédente (Figure III-16).

Les images MEB après frittage et après HIP sont comparées dans le Tableau III-6 pour une meilleure observation de l'évolution de la microstructure. Les valeurs de transmissions en ligne (noté *ILT* pour In-Line Transmission) dans le visible (entre 400 et 800 nm) et dans l'infrarouge (à 3000 nm) sont indiquées pour chaque spinelle. Les tailles de grains moyennes ont été estimées en surface.

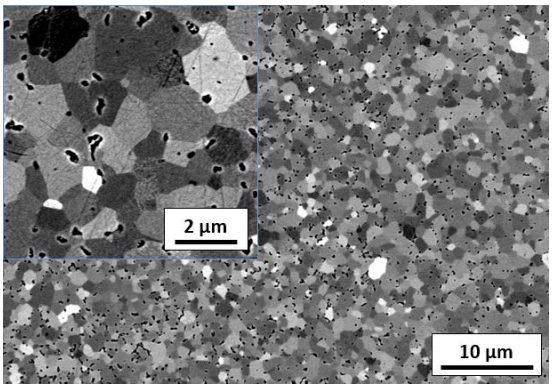
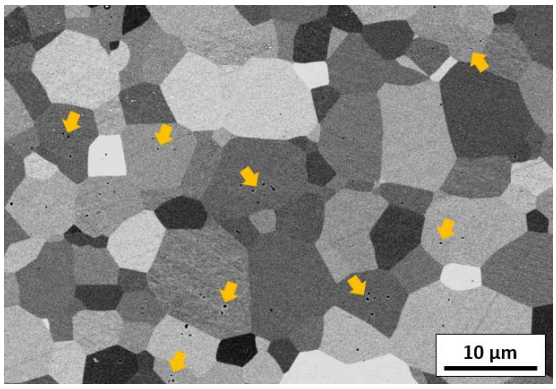
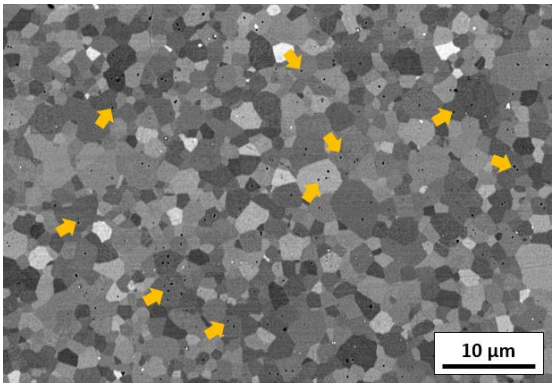
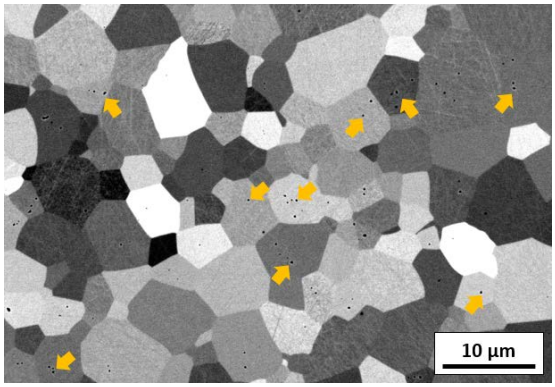
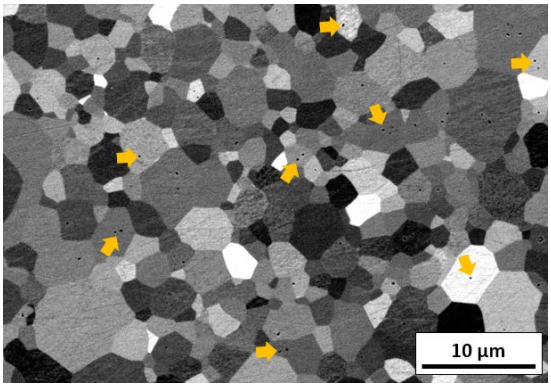
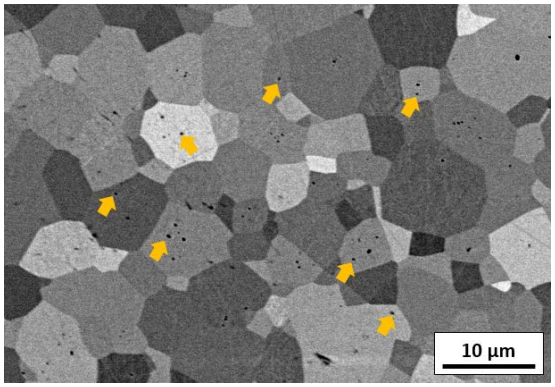
	Frittage naturel à 1500°C / 2h	Frittage naturel à 1500°C / 24h
Avant HIP	 ILT (visible) : 0% / ILT (IR) : 7%	 ILT (visible) : 0-1,8% / ILT (IR) : 72%
Après HIP à 1500 °C / 1h	 ILT (visible) : 0-7,3% / ILT (IR) : 82,3%	 ILT (visible) : 0-3,4% / ILT (IR) : 76,9%
Après HIP à 1500 °C / 10h	 ILT (visible) : 0-13,4% / ILT (IR) : 83,6%	 ILT (visible) : 0-2,7% / ILT (IR) : 73,2%

Tableau III-6 : Microstructures des spinelles après un frittage à 1500°C (2 et 24h), suivi d'un post-HIP à 1500°C (1 et 10h). Les flèches orange précisent la présence de porosité.

Dans le cas du spinelle fritté à 1500°C/2h, la microstructure est fine (1,5 ± 0,5 µm) et fortement poreuse. Une augmentation du temps de palier du frittage conduit à une élimination partielle de la porosité et à une croissance granulaire : les grains atteignent une taille moyenne de 9,7 ± 3,9 µm.

L'effet du HIP est fortement influencé par la microstructure après frittage. Après un post-HIP à 1500°C/1h, un spinelle fritté 2h présente une taille de grains légèrement plus élevée (2,7 ± 1,1 µm) et un taux réduit de porosité. Cependant, l'application de ce post-traitement sur un échantillon fritté à 1500°C/24h n'a pas modifié la microstructure, les grains atteignant en moyenne une taille égale à 10 ± 4,4 µm. La non-transparence de ces deux spinelles est

expliquée par la présence de nombreux pores intragranulaires qui n'ont pas été éliminés lors du HIP. Leur diamètre, compris entre 100 et 300 nm, affecte ainsi la qualité optique dans le domaine du visible, et non dans l'IR.
Dans le cas d'un post-HIP à 1500°C de 10h, un échantillon fritté à 1500°C/2h présente une augmentation de la taille des grains (de 1,5 à 5,1 ± 2,4 µm) et une diminution du taux de porosité. Pour un spinelle fritté 24h, la microstructure reste très similaire après le post-traitement, les grains atteignant une taille moyenne de 9,9 ± 3,9 µm. Ces images MEB mettent en évidence la présence de pores intragranulaires pour ces deux spinelles, d'une taille comprise entre 150 et 500 nm, ce qui explique leur mauvaise qualité optique dans le domaine du visible et les hautes valeurs de ILT obtenues dans l'infrarouge.

L'effet du temps de palier de HIP peut être analysé en comparant les différents échantillons du Tableau III-6. Lorsqu'un spinelle poreux (fritté à 1500°C/2h) subit un post-traitement à la même température que le frittage, une croissance granulaire est observée. Etant donné que la porosité est facilement éliminée de par le positionnement intergranulaire de la plupart des pores, ceux-ci ne viennent pas freiner le déplacement des joints de grains, causant une augmentation de la taille des grains. Dans le cas où le post-traitement est appliqué sur un spinelle dense (fritté à 1500°C/24h), un HIP court ou long ne vient pas modifier la microstructure (grains et porosité). L'application d'une pression isostatique très élevée (190 MPa) à 1500°C n'a pas permis une élimination des pores, mais semble avoir inhibé la croissance des grains. Certains articles de la littérature ont relié ce phénomène à la haute pression isostatique, provoquant une diminution de la mobilité des joints de grains. La formation d'un réseau de grains verrouillés (*grain interlocking*) a également été évoquée [187-189].

La présence de porosité aux joints de grains facilite grandement leur élimination lors d'un post-traitement par HIP d'un spinelle poreux, mais induit une augmentation de la taille des grains. Dans le cas d'un frittage et d'un post-traitement à 1500°C, l'application d'une pression isostatique élevée sur une céramique déjà dense ne vient pas modifier la microstructure.
Une faible température de post-traitement a été insuffisante pour obtenir la transparence dans les conditions de frittage naturel testées. Des essais de post-HIP à plus haute température ont été réalisés pour éliminer la porosité résiduelle, les résultats sont présentés dans la partie suivante.

3.4. Cas d'un post-traitement à haute température

3.4.1. Propriétés optiques

En augmentant la température du post-traitement de 1500 à 1800°C, la transparence est obtenue pour certaines conditions de frittage. Le Tableau III-7 reprend les spinelles obtenus après un post-traitement de 1h à haute température.

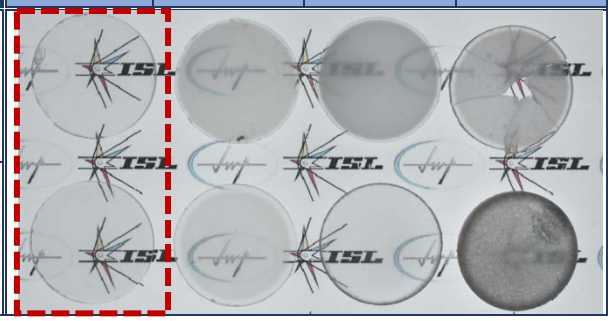
Post-HIP : 1800°C / 1h	Température du frittage sous vide			
	1500°C	1600°C	1700°C	1800°C
Temps de palier du frittage : 2h				
Temps de palier du frittage : 24h				

Tableau III-7 : Qualité optique des spinelles après un post-HIP à 1800°C/1h.

Pour un frittage de 2h, seul le spinelle fritté à la plus basse température présente une haute qualité optique. Des températures de frittage plus élevées (1600-1800°C) donnent des échantillons translucides avec une fine couronne transparente après post-HIP. Dans le cas d'un maintien long lors du frittage naturel, deux conditions permettent d'obtenir la transparence, 1500°C et 1700°C, alors qu'une température intermédiaire donne un spinelle avec un cœur translucide et une couronne transparente. Cette incohérence a peut-être été causée par une mauvaise manipulation des échantillons lors du frittage ou du HIP. Enfin, le spinelle réalisé à 1800°C/24h présente une mauvaise qualité optique à cause des nombreuses aspérités à la surface.

L'application d'un post-HIP à 1800°C avec un temps de maintien de 10h permet d'obtenir des spinelles transparents pour la plupart des échantillons densifiés naturellement (Tableau III-8).

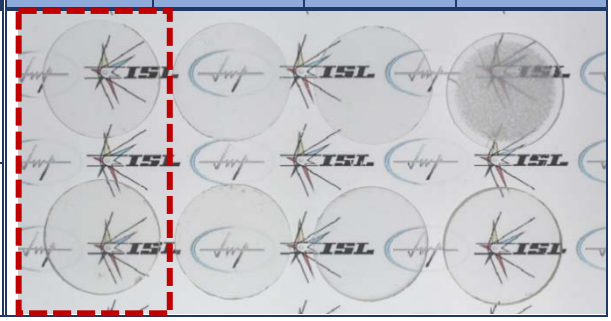
Post-HIP : 1800°C / 10h	Température du frittage sous vide			
	1500°C	1600°C	1700°C	1800°C
Temps de palier du frittage : 2h				
Temps de palier du frittage : 24h				

Tableau III-8 : Qualité optique des spinelles après un post-HIP à 1800°C/10h.

Pour ces conditions de post-traitement, des températures de frittage comprises entre 1500 et 1700°C pour un palier de 2h sont suffisantes pour obtenir la transparence. Un frittage court à plus haute température provoque l'apparition de défauts au centre de l'échantillon et une couronne transparente. Dans le cas d'un frittage naturel long, l'ensemble des spinelles montre une haute qualité optique sur la table lumineuse.

La transmission en ligne a été mesurée sur les 16 échantillons précédents ayant subi un post-traitement HIP à 1800°C. La Figure III-17 présente l'évolution de la transmission à trois longueurs d'onde en fonction des paramètres de frittage.

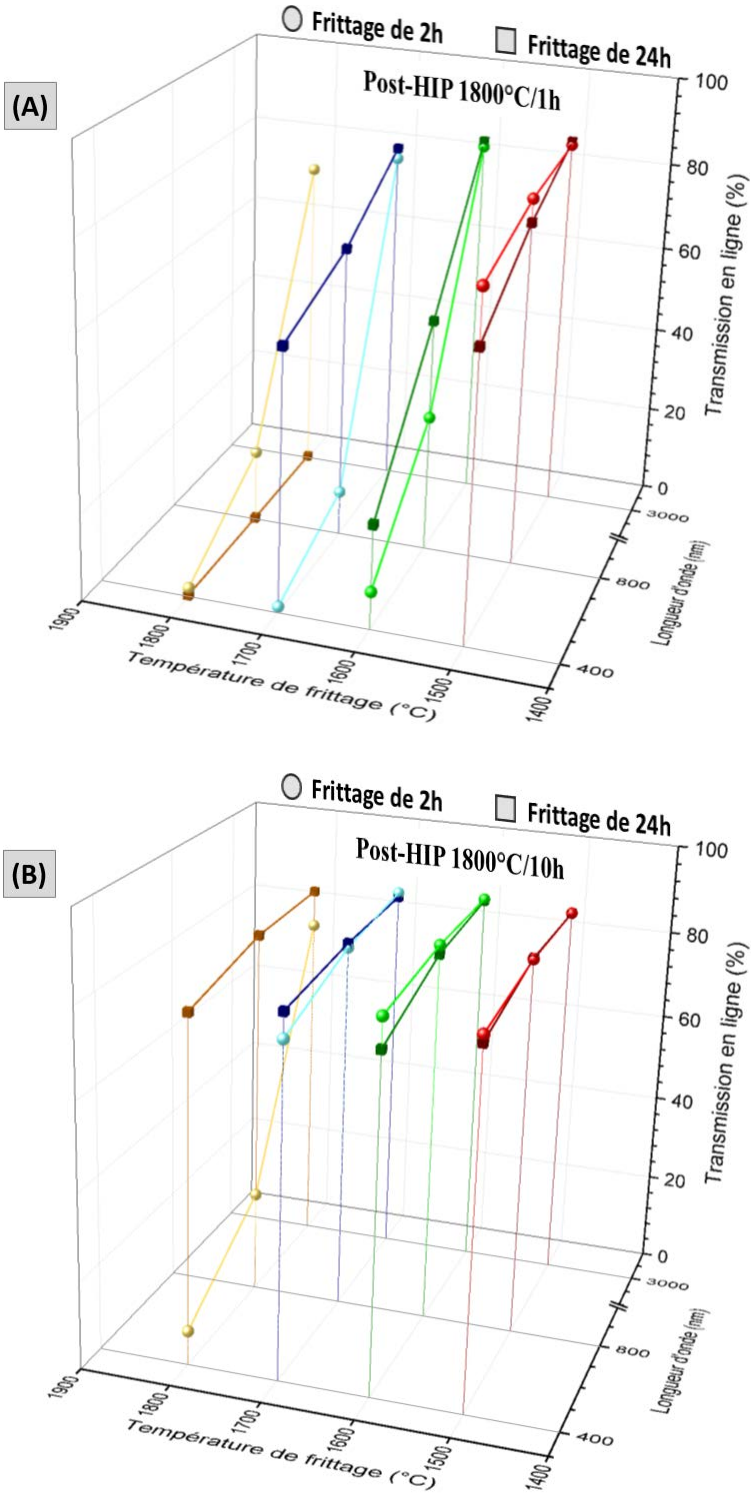


Figure III-17 : Transmissions en ligne à 400, 800 et 3000 nm de spinelles après un post-HIP à 1800°C de 1h (A) et de 10h (B). Chaque couleur représente un échantillon. Les frittages courts sont indiqués par des sphères. Les frittages longs sont indiqués par des cubes.

Pour un post-HIP de 1800°C/1h (Figure III-17.A), une température de frittage faible est favorable pour obtenir une haute qualité optique dans le cas d'un temps de palier de 2h. L'échantillon fritté à 1500°C/2h présente la plus haute transmission comprise entre 78 et 84% dans le visible (400-800 nm). Une augmentation de la température induit une perte importante de la qualité optique dans ce domaine de longueurs d'onde. Un temps de palier de 24h lors du frittage améliore la transmission à 1600°C, bien que l'échantillon présente un aspect grisé en son centre (Tableau III-7), et à 1700°C. Pour un frittage à la plus basse température (1500°C), un temps de palier plus élevé se montre néfaste par rapport à un frittage court. Dans ces conditions de HIP, plus la température de frittage est élevée, plus la qualité optique est faible jusqu'à atteindre 0% à 1800°C/24h. Dans le domaine de l'infrarouge (3000 nm), seul l'échantillon fritté à 1800°C/24h montre une transmission nulle. Les autres spinelles présentent une haute qualité optique supérieure à 73%. Les valeurs maximales sont obtenues pour les échantillons frittés à 1500°C (86% pour un palier de 2h et 86,6% pour un palier de 24h).

Lorsque le temps de palier du HIP à 1800°C est augmenté de 1 à 10h (Figure III-17.B), la majorité des échantillons montre une qualité optique très élevée. Un frittage de 2h entre 1500 et 1700°C permet d'obtenir une transmission minimale de 75% à 400-800 nm. L'échantillon fritté à 1600°C présente les plus hautes valeurs (82,8% et 86,1% à 400 et 800 nm, respectivement). Enfin, un frittage et un HIP à 1800°C réduit la qualité optique, où elle devient inférieure à 20%. Dans le cas d'un frittage de 24h, les spinelles montrent une transmission très élevée dans le visible, quelle que soit la température de frittage. Les spinelles obtenus à 1500 et 1700°C présentent les plus hautes valeurs dans ce domaine de longueurs d'onde. La transmission dans l'infrarouge est également très élevée pour les 8 échantillons. Pour un frittage court (2h), la qualité optique est surtout importante lorsque la température de frittage est comprise entre 1500 et 1700°C. Lorsque le temps de palier du frittage est augmenté, la transmission reste supérieure à 84% pour les 4 spinelles.

En reprenant les courbes de transmission des échantillons avant post-HIP (Figure III-2 et Figure III-3), il est à noter qu'un post-traitement à 1800°C est favorable à l'amélioration de la qualité optique dans le visible et l'IR pour une majorité des spinelles testés (Figure III-17), excepté le cas d'un frittage à 1800°C/24h, où la transmission devient nulle après un post-HIP à 1800°C/1h.

La Figure III-18 reprend les transmissions en ligne des spinelles entourés en rouge dans le Tableau III-7 (HIP de 1h) et le Tableau III-8 (HIP de 10h) pour une meilleure visualisation de l'impact d'un post-traitement à haute température sur la qualité optique.

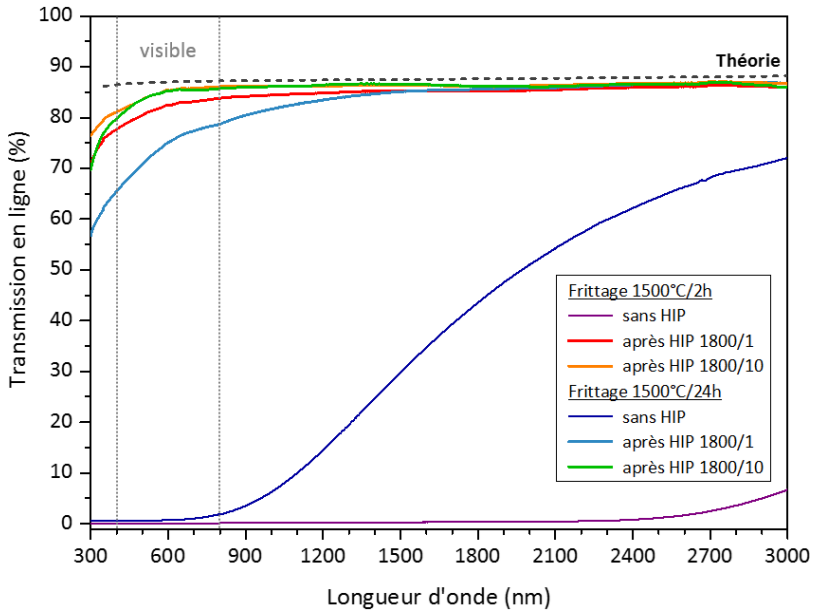


Figure III-18 : Transmissions en ligne des spinelles après frittage à 1500°C et après un post-HIP à 1800°C (normalisation à 2 mm d'épaisseur).

Une augmentation de la température du HIP permet d'obtenir de très hautes transmissions, aussi bien dans le visible que dans l'infrarouge. Pour un frittage de 2h, un HIP court est suffisant pour avoir une transmission supérieure à 78% dans le domaine du visible et proche de 86% dans l'IR. Une augmentation du temps de palier du HIP améliore davantage la qualité optique (81% minimum entre 400 et 800 nm). Dans le cas d'un frittage de 24h, un post-HIP long favorise l'obtention d'une transmission supérieure à 80% dans le visible, tandis qu'un HIP court donne la plus faible qualité optique, probablement liée à la présence de porosité, même si celle-ci n'a pas été observée au MEB (Tableau III-9 de la partie suivante).
Une comparaison entre les courbes de la Figure III-16 et de la Figure III-18 permet d'observer l'influence de la température de post-HIP sur l'évolution de la transmission pour des conditions de frittage identiques. Un post-traitement à basse température améliore la qualité optique dans l'IR, tandis qu'une température élevée augmente la transmission dans le visible. Globalement, un temps de palier de 10h lors du HIP permet d'obtenir des valeurs élevées dans les deux domaines de longueur d'ondes.

Un post-traitement HIP à 1800°C se montre très bénéfique pour obtenir des spinelles avec de hautes transmissions, aussi bien dans le visible que dans l'infrarouge. Un palier de HIP de 1h est suffisant pour avoir une très bonne qualité optique sur un échantillon fritté seulement à 1500°C pendant 2h. Une augmentation de la température de frittage induit une détérioration de la transmission dans le visible avec ces conditions HIP. Si le post-traitement est appliqué pendant 10h à haute température, le frittage peut être appliqué entre 1500 et 1700°C pour obtenir une transmission supérieure à 75%. Les microstructures des six échantillons de la Figure III-18 sont analysées dans la partie suivante.

3.4.2. Microstructure

3.4.2.1. Spinelles obtenus par frittage naturel à 1500°C

A titre d'exemple, l'influence du post-traitement à 1800°C sur la microstructure est étudiée sur les quatre spinelles entourés en rouge dans le Tableau III-7 et le Tableau III-8. Les transmissions de ces échantillons ont été présentées précédemment (Figure III-18).
Les microstructures de ces spinelles sont présentées dans le Tableau III-9, ainsi qu'un rappel des valeurs de transmission dans le visible (400-800 nm) et l'infrarouge (3000 nm). Les tailles de grains énoncées sont des diamètres moyens en surface $D_{3,2}$.

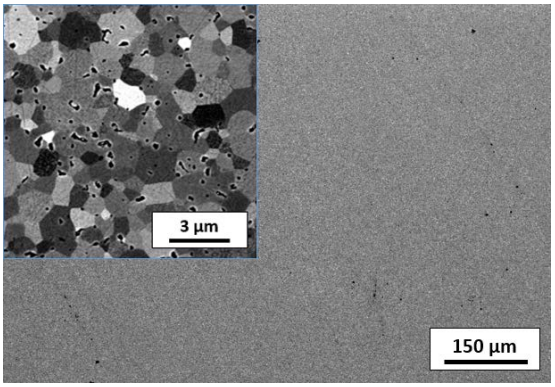
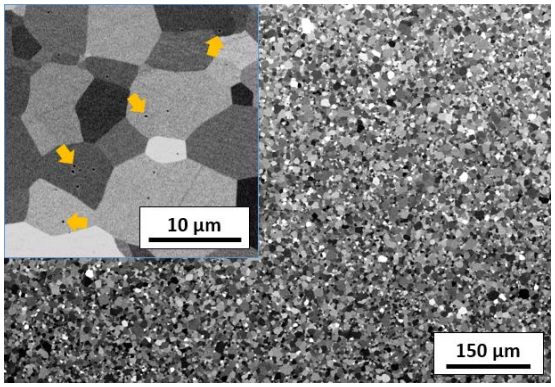
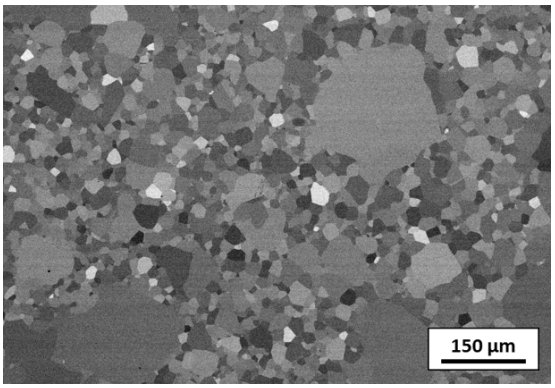
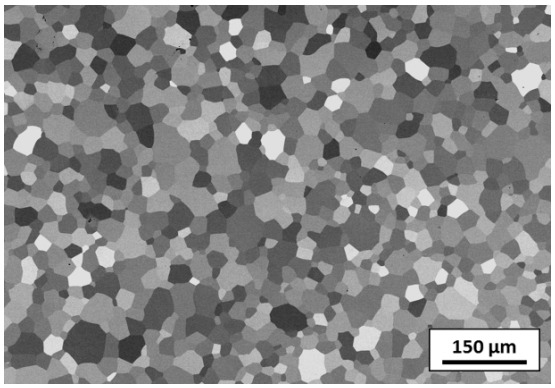
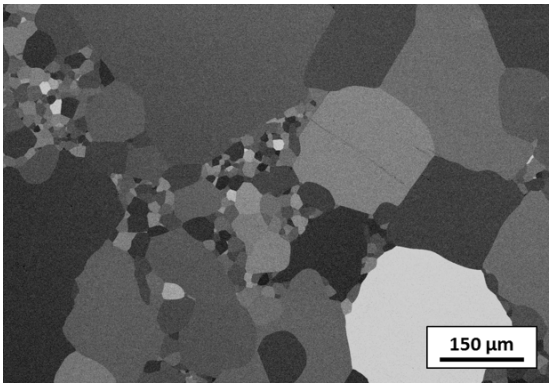
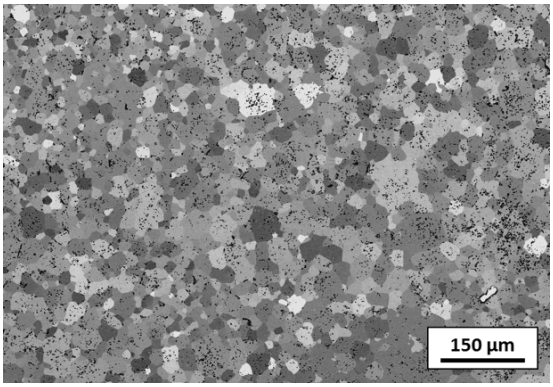
	Frittage naturel à 1500°C / 2h	Frittage naturel à 1500°C / 24h
Avant HIP	 ILT (visible) : 0% / ILT (IR) : 7%	 ILT (visible) : 0-1,8% / ILT (IR) : 72%
Après HIP à 1800 °C / 1h	 ILT (visible) : 77,7-83,8% / ILT (IR) : 85,9%	 ILT (visible) : 65,5-78,7% / ILT (IR) : 86,8%
Après HIP à 1800 °C / 10h	 ILT (visible) : 81,1-86,1% / ILT (IR) : 86,5%	 ILT (visible) : 79,8-85,7% / ILT (IR) : 85,9%

Tableau III-9 : Microstructures des spinelles après un frittage à 1500°C (2 et 24h), suivi d'un post-HIP à 1800°C (1 et 10h). Les flèches orange précisent la présence de porosité.

L'application d'un post-traitement à 1800°C/1h a eu un impact différent selon les conditions de frittage. Pour un spinelle fritté à 1500°C/2h, la microstructure devient hétérogène et présente une absence de porosité après HIP. Une croissance anormale a eu lieu dans ce cas-ci, où deux populations de grains sont visibles. Le diamètre moyen estimé à partir de tous les grains mesurés est de 151,9 ± 121,5 µm. Si un HIP court à 1800°C est appliqué sur un spinelle après un frittage long à 1500°C, une croissance granulaire normale est observée. La microstructure est restée homogène avec des grains atteignant une taille moyenne de 42,3 ± 19,8 µm. En augmentant le temps de palier du HIP à 1800°C, un spinelle fritté à 1500°C/2h présente une microstructure davantage hétérogène. La croissance granulaire exagérée a causé la présence de deux populations de grains, le diamètre moyen en surface est égal à 269,1 ± 231,3 µm. Dans le cas d'un échantillon fritté à 1500°C/24h, l'application d'un post-HIP à 1800°C/10h conduit à une augmentation de la taille des grains (38,7 ± 21,1 µm), la microstructure est restée homogène (les nombreux défauts visibles sur l'image de cet échantillon sont dus à un mauvais polissage). Il est assez surprenant d'obtenir une microstructure légèrement plus fine dans ces conditions, alors qu'un post-HIP court sur un spinelle fritté à 1500°C/24h présente une taille de grains de 42,3 ± 19,8 µm. Pour vérifier cette tendance, de nouveaux échantillons de spinelles doivent être réalisés.

Une comparaison des images MEB du Tableau III-9 permet d'analyser l'influence du temps de palier d'un HIP à haute température et l'évolution de la microstructure en fonction du frittage appliqué. Comme observé pour un post-traitement à basse température, une céramique poreuse est davantage susceptible de présenter une augmentation de la taille des grains, par rapport à une céramique dense. Dans notre cas, le spinelle fritté à 1500°C/2h présente des pores intergranulaires et une faible taille de grains. Cette combinaison de caractéristiques favorise l'élimination de la porosité pendant le HIP, mais également la croissance granulaire anormale. Dans le cas d'un spinelle dense, quel que soit le temps de palier du HIP, la distribution de la taille des grains est restée homogène. La transparence des spinelles après frittage naturel à 1500°C/24h et post-HIP à 1800°C/1-10h (Tableau III-7 et Tableau III-8) implique une absence ou un faible nombre de pores du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde du visible. Malgré leur position intragranulaire après frittage, l'application d'un post-traitement à haute température et haute pression isostatique a permis une élimination de ces défauts, pourtant jugée difficile.

Une haute température de post-traitement permet d'obtenir la transparence pour de nombreuses conditions de frittage naturel sous vide. Un échantillon poreux avant HIP est sujet à une croissance granulaire exagérée, alors qu'un échantillon plus dense présente une augmentation modérée de la taille des grains. L'évolution de la microstructure lors du HIP dépend de plusieurs facteurs : la température et le temps de post-traitement, et également la porosité et la taille des grains après frittage.

3.4.2.2. Spinelles obtenus après un post-HIP à 1800°C

Pour une meilleure discussion des résultats obtenus après les essais de post-traitement sur les spinelles, les microstructures des échantillons obtenus après un frittage de 2 et 24h à 1500-1800°C, suivi d'un HIP à 1800°C (1 et 10h) sont présentées dans cette partie.

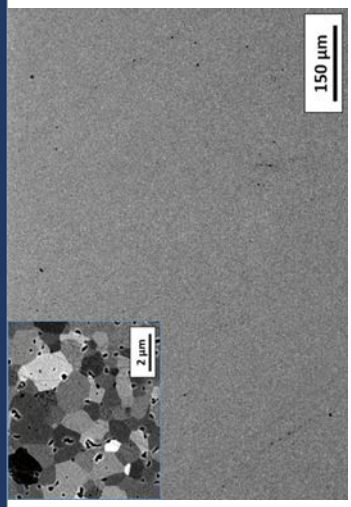
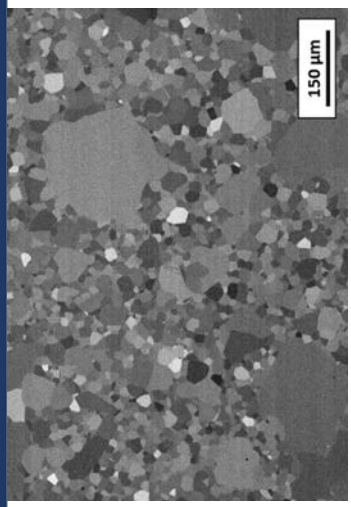
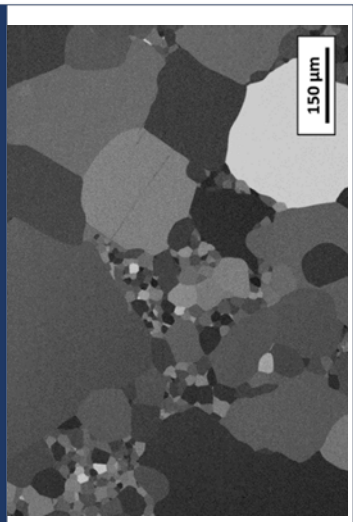
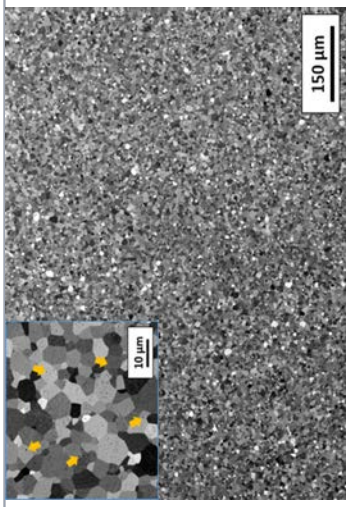
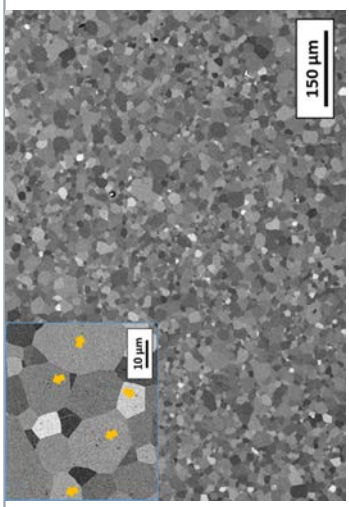
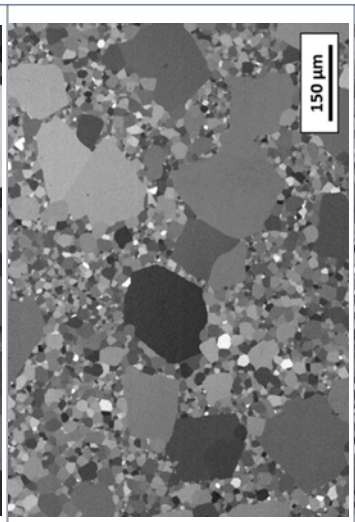
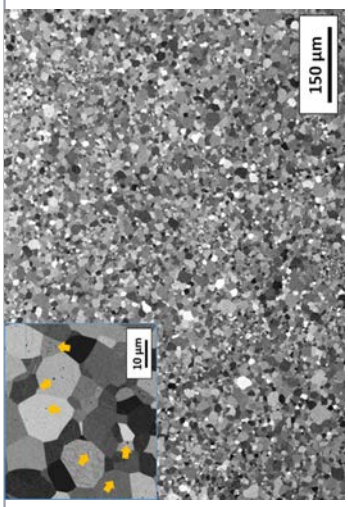
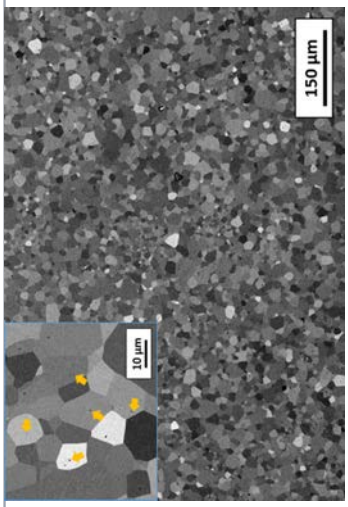
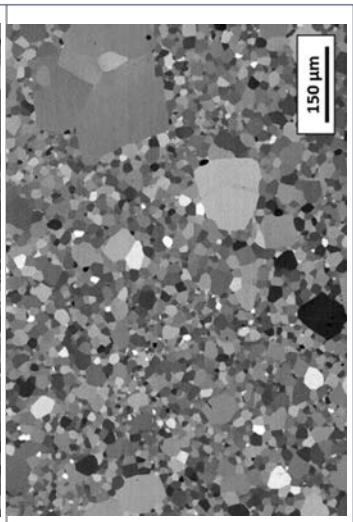
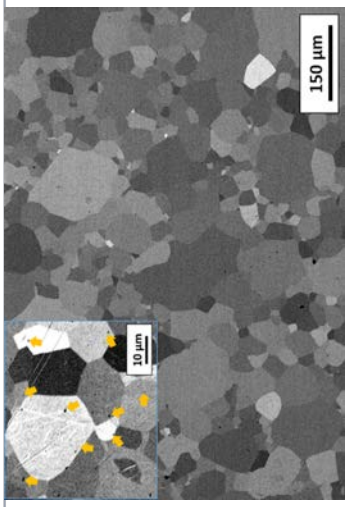
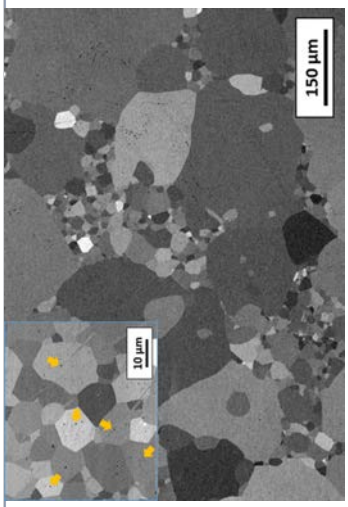
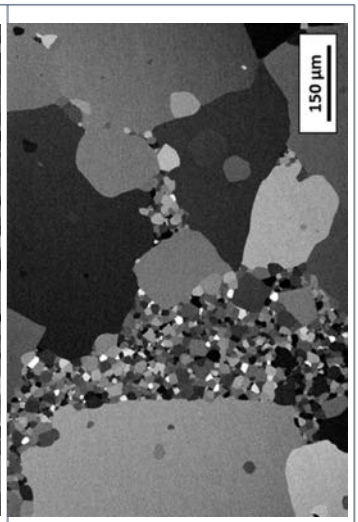
Frittage	Après un frittage naturel sous vide	Après un post-HIP à 1800°C / 1h	Après un post-HIP à 1800°C / 10h
1500°C / 2h			
1600°C / 2h			
1700°C / 2h			
1800°C / 2h			

Tableau III-10 : Microstructures des spinelles après un frittage naturel à 1500-1800°C de 2h, suivi d'un post-traitement à 1800°C de 1 et 10h.

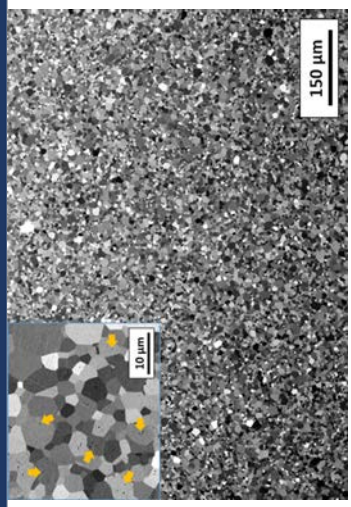
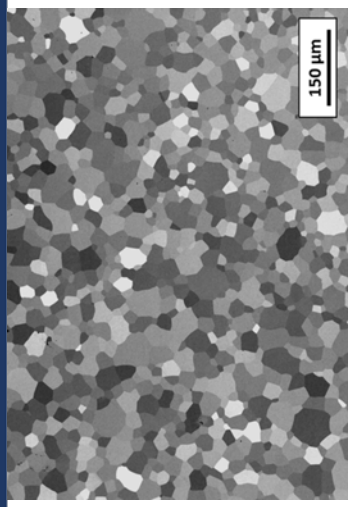
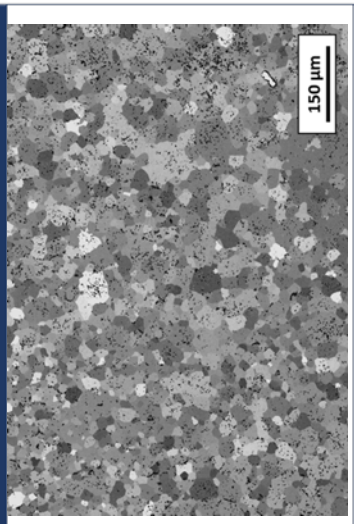
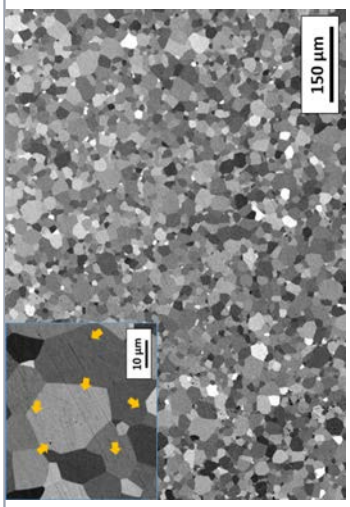
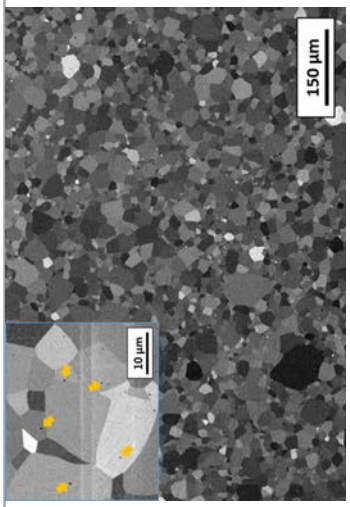
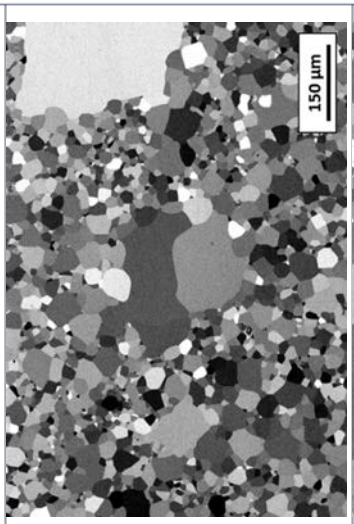
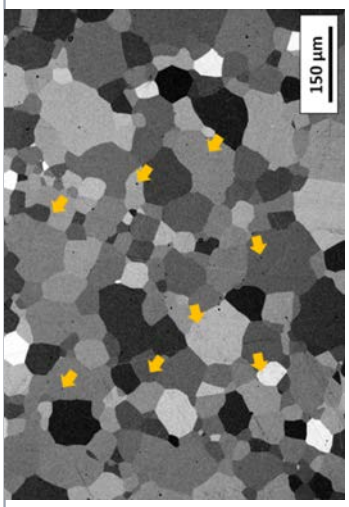
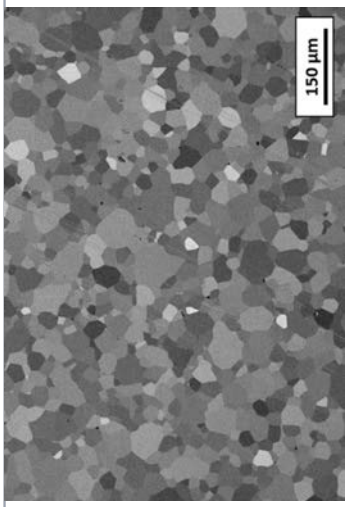
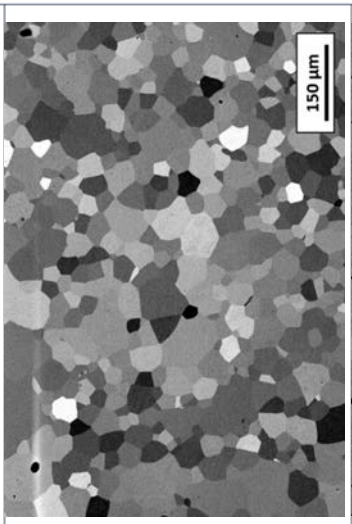
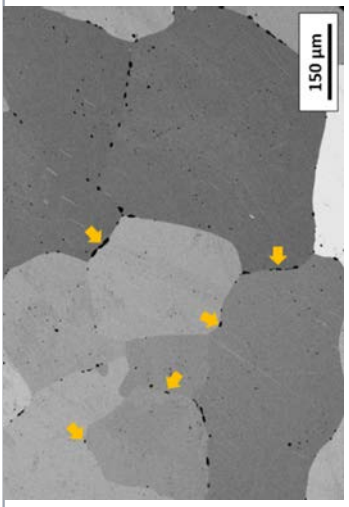
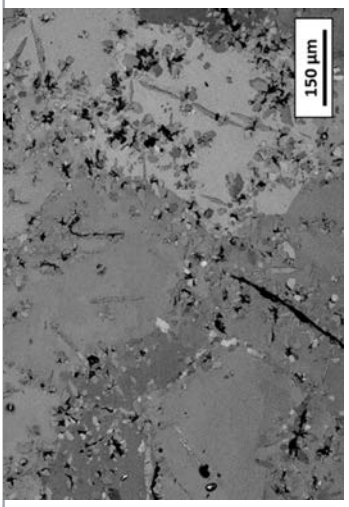
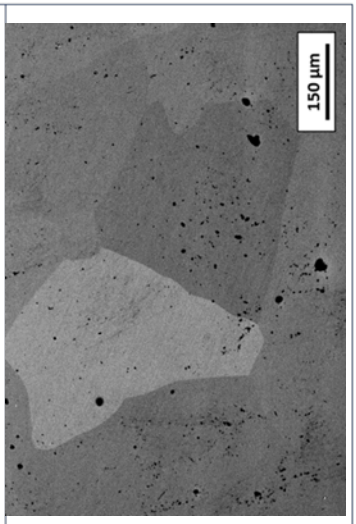
Frittage	Après un frittage naturel sous vide	Après un post-HIP à 1800°C / 1h	Après un post-HIP à 1800°C / 10h
1500°C / 24h			
1600°C / 24h			
1700°C / 24h			
1800°C / 24h			

Tableau III-11 : Microstructures des spinelles après un frittage naturel à 1500-1800°C de 24h, suivi d'un post-traitement à 1800°C de 1 et 10h.

3.5. Discussion

3.5.1. Elimination de la porosité

Comme présenté précédemment dans l'état de l'art (Chapitre I – Figure I-30), il a été montré que l'application d'un post-traitement n'est bénéfique à l'élimination des pores que lorsqu'ils sont aux joints de grains après frittage. Dans le cas où la porosité est intragranulaire, il devient plus difficile d'éliminer ces défauts [121, 146, 152, 190].

Les conditions de frittage naturel testées sur les spinelles de cette étude ont principalement causé la présence de pores intragranulaires, ce qui indique qu'il y a eu une séparation des pores et des joints de grains. Seul le spinelle fritté à 1500°C/2h présente une combinaison de pores inter- et intragranulaires, ce qui a facilité l'obtention de la transparence après HIP. L'application d'un post-traitement (par exemple à 1800°C/1h) sur cet échantillon a permis une élimination de la porosité, contrairement aux échantillons frittés entre 1600 et 1800°C pendant 2h (Tableau III-10). Ces derniers présentaient déjà des pores isolés dans les grains après frittage, qui n'ont pas pu être éliminés par ce post-HIP.
Le fait d'appliquer un frittage à basse température permet de limiter la présence de pores isolés dans les grains, difficilement éliminables par HIP. Cet aspect a été observé dans plusieurs études de la littérature, s'intéressant à l'influence de la porosité et des propriétés de la céramique après frittage sur l'effet d'un post-traitement HIP [146, 152, 154, 166, 191-193]. Gan *et al.* [143] ont travaillé qu'un échantillon d'Y_2O_3 fritté à 1650°C présentant de nombreux pores aux joints de grains, et sur un échantillon fritté à 1800°C, contenant des pores intra- et intergranulaires. Ils ont montré que l'application d'un HIP à 1450°C a permis une élimination de la porosité de l'échantillon fritté à basse température, alors que les pores situés dans les grains subsistent pour celui fritté à 1800°C.

Une température de frittage élevée et la présence de pores en grande quantité ou de grand diamètre sont favorables à la séparation pores/joints de grains. Dans cette étude, cette séparation a eu lieu entre 1500 et 1600°C pour un frittage de 2h, et avant 1500°C pour un frittage de 24h. Il serait donc préférable de diminuer ces températures afin de limiter la formation de porosité intragranulaire [35, 143]. Cependant, avec des conditions de HIP sévères (1800°C/10h), il a été possible d'éliminer ces défauts et d'améliorer la qualité optique, comme le montre le Tableau III-8, où plusieurs échantillons transparents sont présentés. Néanmoins, la transparence est associée à une croissance granulaire, soit normale, soit exagérée selon les conditions appliquées.

3.5.2. Evolution de la microstructure

Les observations MEB des spinelles avant et après HIP ont permis d'évaluer la croissance granulaire et l'élimination des pores. En considérant les spinelles après un frittage à 1500-1800°C/2h et après un post-HIP à 1800°C/1h (Tableau III-10), il est possible d'observer différents comportements. Dans le cas d'un frittage à basse température, le spinelle est poreux et présente une microstructure fine. Cette combinaison de caractéristiques a conduit à une élimination complète des pores, mais également à une croissance exagérée des grains lors du

HIP. Les spinelles frittés à des températures intermédiaires (1600 et 1700°C) sont denses et présentent des microstructures homogènes et des pores intragranulaires. Après post-HIP, une croissance granulaire normale est observée, et la distribution de la taille des grains a légèrement augmenté et est restée homogène. Cependant, des pores sont toujours présents dans les grains, causant la non-transparence de ces échantillons. Enfin, dans le cas d'un frittage à haute température, le spinelle montre dès le départ une microstructure grossière et hétérogène, ainsi que de la porosité intragranulaire. L'application d'un post-traitement a accentué la croissance exagérée de cette microstructure, mais n'a pas suffi pour éliminer les pores. Pour ces quatre conditions de frittage (1500, 1600, 1700 et 1800°C pour un palier de 2h), l'application d'un post-traitement plus long, à 1800°C/10h, conduit dans tous les cas des microstructures hétérogènes et à une absence de porosité (Tableau III-10).

Un taux élevé de pores ou une microstructure déjà hétérogène après frittage conventionnel induit donc une distribution hétérogène de la taille des grains après HIP. Dans l'objectif d'améliorer l'aspect mécanique requis pour des applications en balistique, il est nécessaire de conserver une microstructure homogène, et principalement fine. L'utilisation du pressage isostatique à chaud se montre indispensable pour obtenir la transparence, mais est couramment associée à une augmentation de la taille des grains, comme cela a été observé dans cette étude. Cependant, certains échantillons n'ont pas montré de forte modification de la microstructure, comme les spinelles obtenus après un frittage à 1500°C/24h, suivi d'un post-HIP à 1500°C (Tableau III-6) présentés dans la partie 3.3.2, ou encore les spinelles frittés à 1700°C/24h du Tableau III-11. Globalement, les échantillons obtenus après un frittage long sont moins sujets à la croissance granulaire. Il est possible que la combinaison d'un frittage de 24h suivi d'un HIP à forte pression restreigne le mouvement des joints de grains [187, 188]. Cet aspect semble prometteur pour réaliser un spinelle transparent avec une faible taille de grains.

L'étude réalisée sur le spinelle $MgAl_2O_4$ a montré l'influence des propriétés après frittage naturel sous vide sur l'effet du post-traitement HIP. La transparence a été obtenue dans le cas de post-HIP à haute température, conduisant simultanément à une augmentation de la taille des grains. En considérant l'application visée pour ce matériau, il est intéressant d'avoir un matériau totalement dense, mais en conservant une microstructure fine et homogène afin d'augmenter les propriétés mécaniques. Des essais de post-traitement à une température intermédiaire ont donc été considérés pour limiter la croissance des grains.

4. Optimisation des paramètres d'élaboration

Un frittage à 1500°C permet d'avoir un spinelle combinant une faible taille de grains et une absence de porosité ouverte. L'application d'un post-HIP à 1500°C s'est montrée inefficace pour éliminer les pores, tandis qu'un post-traitement à haute température (1800°C) conduit à une croissance granulaire importante et une hétérogénéité de la microstructure. En considérant l'application visée, une faible taille de grains est requise. C'est pourquoi des essais de post-traitements HIP à une température intermédiaire de 1600°C ont été réalisés avec un temps de palier de 10h pour limiter l'augmentation de la taille des grains. Des échantillons de spinelle frittés à 1500°C ont été sélectionnés pour leur microstructure fine (1,5 ± 0,5 µm pour un

palier court), voire relativement fine (9,7 ± 3,9 µm pour un palier long), et l'absence de porosité ouverte.

4.1. Propriétés optiques

La Figure III-19 présente la qualité optique de deux échantillons après un post-HIP à 1600°C/10h sur table lumineuse et sur fond noir.

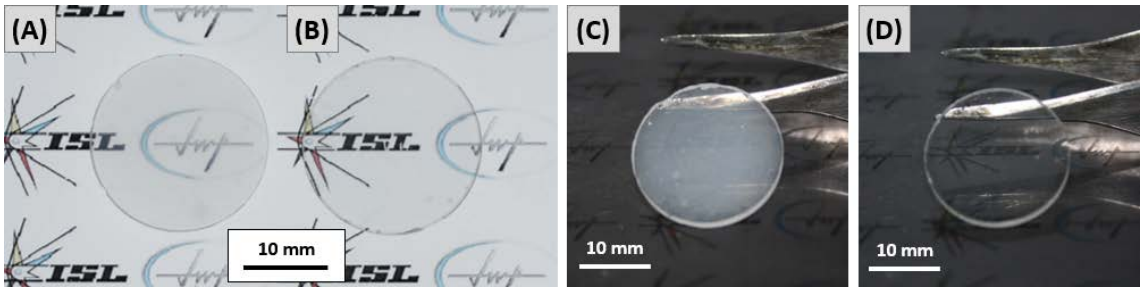


Figure III-19 : Qualité optique des spinelles après un post-HIP à 1600°C/10h sur table lumineuse et sur fond noir : (A-C) frittage 1500°C/2h, (B-D) frittage 1500°C/24h.

L'observation de ces échantillons sur table lumineuse montre deux spinelles transparents sans défaut pour ces conditions de frittage et de post-HIP. Cependant, placés sur un fond noir, le spinelle fritté à 1500°C/2h présente un voile blanc homogène. L'application d'un frittage long à cette température, suivi d'un post-traitement à 1600°C/10h permet l'obtention d'un spinelle transparent et incolore.
Une caractérisation optique par une mesure de la transmission en ligne a été réalisée sur ces deux spinelles. Les courbes sont présentées à la Figure III-20.

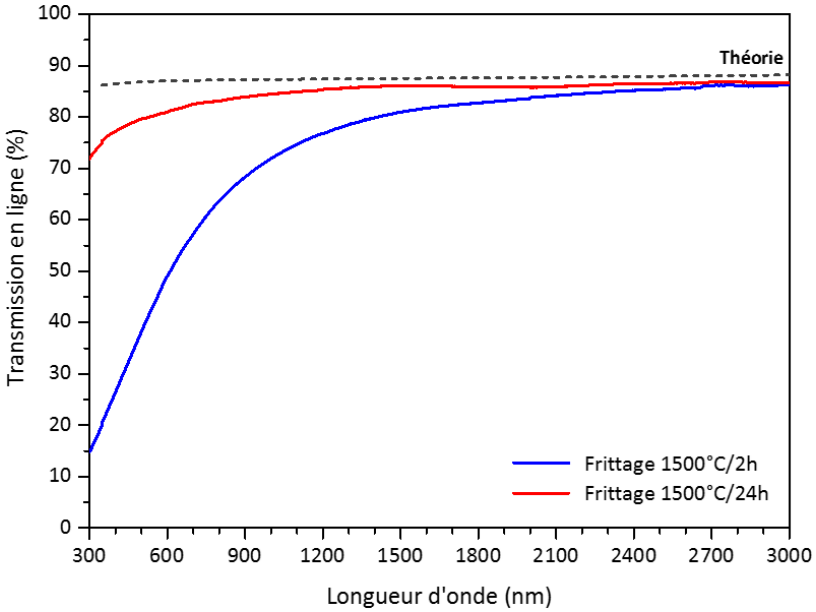


Figure III-20 : Transmissions en ligne des spinelles S17 après un frittage à 1500°C (2 et 24h) et un post-HIP à 1600°C/10h (normalisation à 2 mm d'épaisseur).

Après post-HIP, l'échantillon fritté avec un palier court présente une transmission faible dans le visible (27-64%), mais élevée dans l'infrarouge (86% à 3000 nm). Ceci peut être lié à la présence de porosité de taille proche des valeurs de longueurs d'onde du visible (400-800 nm), n'influençant pas la qualité optique dans l'IR. Le spinelle transparent obtenu après HIP à 1600°C/10h présente une haute transmission sur toute la gamme de longueurs d'onde étudiée (300-3000 nm) avec une valeur minimale de 72%.
Une analyse de la microstructure par MEB a été réalisée pour comprendre les propriétés optiques de ces deux spinelles.

4.2. Microstructure

Une analyse de la microstructure de ces deux échantillons précédents a été réalisée par MEB. Le Tableau III-12 présente les images des microstructures de ces spinelles avant et après le post-traitement. Les moyennes exprimées correspondent aux diamètres moyens en surface.

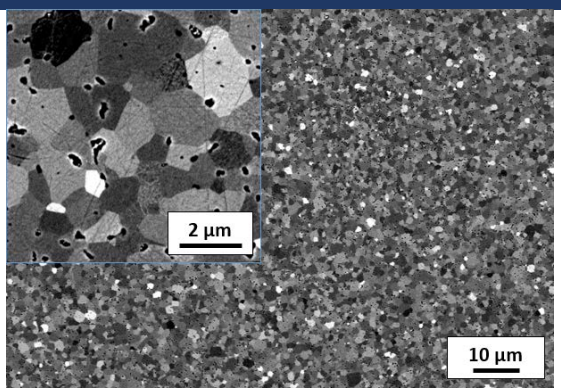
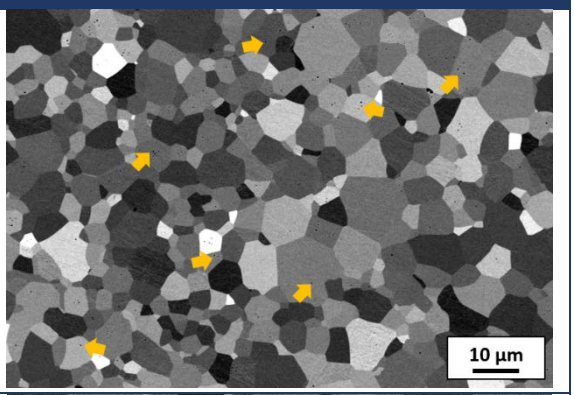
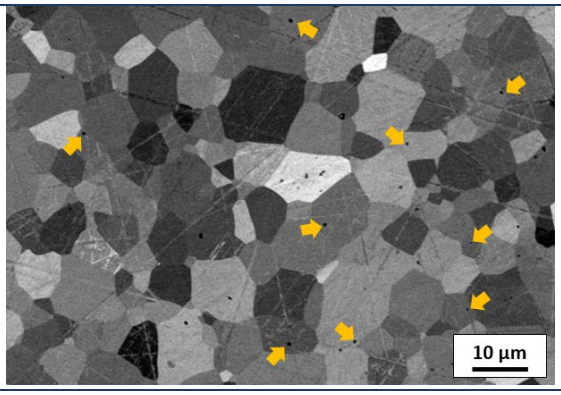
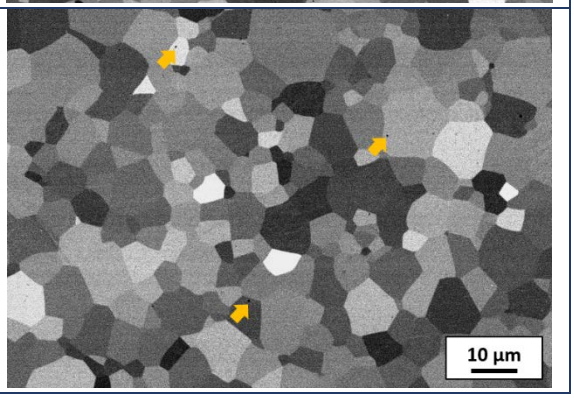
	Frittage naturel à 1500°C / 2h	Frittage naturel à 1500°C / 24h
Avant HIP		
Après HIP à 1600 °C / 10h		

Tableau III-12 : Microstructures de spinelles après frittage à 1500°C (2 et 24h), suivi d'un post-HIP à 1600°C/10h. Les flèches orange précisent la présence de porosité.

Une comparaison des microstructures de ces deux spinelles après post-HIP montre une taille de grains très similaire : 11 ± 4,6 et 11,9 ± 5 µm pour les spinelles frittés à 1500°C/2h et 1500°C/24h, respectivement. La présence de nombreux pores intragranulaires de 200-500 nm, visibles pour l'échantillon fritté à 1500°C/2h et post-traité, impacte la qualité optique et la transmission dans le visible, comme cela a été vu précédemment.

Une augmentation du temps de palier lors du frittage permet de limiter la porosité : seuls quelques pores sont visibles dans les grains après HIP. Leur très faible nombre influence peu la transmission dans la gamme 400-800 nm.

L'augmentation de la température du post-HIP de 1500 à 1600°C a permis une élimination partielle des pores dans le cas d'un frittage court à 1500°C. Pour un frittage long, la transparence a été obtenue. La densité élevée de l'échantillon fritté à 1500°C/24h a été plus avantageuse par rapport à l'échantillon fritté 2h, qui présente un taux élevé de porosité (3%).

L'application de ces conditions de post-traitement sur un spinelle fritté à basse température avec un palier long a permis l'obtention d'une céramique transparente avec une haute qualité optique. Ce post-traitement a induit une croissance normale et modérée de la taille des grains par rapport à la microstructure après frittage sous vide, permettant la réalisation d'un échantillon avec une taille de grains homogène d'environ 12 µm.

5. Bilan

Les étapes de frittage et de post-traitement ont été étudiées sur la poudre de spinelle S17, non référencée dans la littérature. L'application d'un frittage naturel sous vide a permis de conserver des échantillons purs et de les densifier. Un post-traitement par pressage isostatique à chaud s'est montré indispensable pour obtenir la transparence.

L'étude des paramètres de frittage a montré l'influence de la température et du temps de palier sur les propriétés optiques et microstructurales des échantillons. La qualité optique est influencée par la porosité, le principal défaut nuisible à la transparence dans cette étude. Selon le nombre et la taille des pores, la transmission est alors impactée dans différents domaines de longueurs d'onde. Un frittage naturel seul ne permet pas une densification complète de l'échantillon et l'obtention de la transparence. Des températures élevées ne suffisent pas à l'élimination des pores et causent une croissance granulaire excessive. Dans l'objectif d'avoir un spinelle transparent avec une microstructure fine et homogène, il est nécessaire d'appliquer un post-traitement sur des échantillons frittés dans des conditions adaptées.

Le pressage isostatique à chaud est conventionnellement utilisé pour avoir la transparence par une élimination des pores résiduels. Cette étape a été appliquée sur des spinelles ne présentant pas de porosité ouverte. Plusieurs échantillons avec une haute qualité optique ont été obtenus en appliquant différentes combinaisons de conditions de frittage naturel et de post-HIP.
L'effet du post-traitement est fortement dépendant de la microstructure de l'échantillon après frittage. La porosité ouverte doit évidemment être évitée. Une porosité intragranulaire est néfaste et plutôt difficile à éliminer, tandis que des pores intergranulaires sont assez facilement éliminables par un post-HIP. Une analyse des microstructures avant et après post-traitement a montré l'effet de cette étape sur la croissance granulaire et la porosité. Un échantillon poreux ou avec une microstructure hétérogène présentera une croissance granulaire exagérée après HIP. L'utilisation de spinelles denses à microstructure fine après frittage permet de limiter l'augmentation de la taille des grains pendant le post-HIP. La

séparation des pores et des joints de grains est probablement liée aux hautes températures appliquées lors du frittage naturel sous vide et/ou au nombre et au diamètre des pores.

En se basant sur ces différentes observations, une optimisation du procédé (frittage et post-traitement) a été proposée et a permis de limiter la croissance granulaire lors du HIP et d'avoir un spinelle transparent d'une haute qualité optique, associée à une microstructure homogène et relativement fine (~ 12 µm).
L'état de l'art réalisé sur la poudre S30CR de Baikowski, présenté dans le chapitre I (Tableau I-3), a montré des conditions de frittage et de post-HIP moins sévères que celles appliquées dans cette étude, liées à la surface spécifique plus élevée de la poudre (30 m^2/g). Cependant, l'utilisation de la poudre S17 et de conditions adaptées ont permis d'obtenir des propriétés optiques, microstructurales et mécaniques très similaires à ce qui est rapporté dans la littérature.

La prochaine étape concerne la caractérisation mécanique de différents échantillons de spinelle et la mise en relation des propriétés mécaniques et microstructurales. La réalisation d'essais balistiques sur ces céramiques élaborées par frittage naturel et post-HIP vient compléter l'analyse.

Chapitre IV

Caractérisations mécaniques et essais balistiques

L'utilisation de céramique transparente comme face avant des protections balistiques requiert un matériau avec de hautes propriétés mécaniques afin d'éroder et de fragmenter le projectile. L'aspect mécanique est abordé dans ce chapitre, via une caractérisation de trois nuances d'échantillons transparents présentant une haute qualité optique dans le domaine du visible et une microstructure distincte. Ces spinelles transparents ont également été comparés à un échantillon opaque, élaboré dans cette étude, et un échantillon commercial.

La réalisation de tirs balistiques sur les céramiques a nécessité une augmentation du diamètre des échantillons. La méthode de mise en forme du cru a été adaptée afin d'obtenir des spinelles de diamètre 60 mm après frittage et post-traitement. Une analyse des propriétés optiques et mécaniques, et de la microstructure a été réalisée sur des échantillons de diamètre différent afin de vérifier la conservation des propriétés pour des conditions d'élaboration identiques.

Enfin, après une caractérisation mécanique, des essais balistiques ont été réalisés sur chaque nuance de spinelle. Sur un multicouche en verre et polymère, chaque échantillon de spinelle a été placé en face avant. L'efficacité d'endommagement du projectile a été jugée par la mesure de sa vitesse résiduelle.

1. Sélection des échantillons de spinelle

Ce chapitre présente les caractérisations mécaniques et balistiques réalisées sur une sélection de spinelles S17. Le choix des échantillons a été établi en fonction du niveau de transmission en ligne dans le visible et de la microstructure. Le Tableau IV-1 résume les conditions d'élaboration de frittage et de HIP, ainsi que leur désignation pour ce chapitre. Les propriétés obtenues sont comparées à celle d'un échantillon opaque réalisé par un frittage naturel seul, et également à un échantillon commercial de spinelle.

Frittage naturel sous vide		**Post-traitement HIP**		*Nomenclature*
T (°C)	**Palier (h)**	**T (°C)**	**Palier (h)**	
1500	2	-	-	*Opaque*
1500	2	1800	1	*HIP court*
1500	2	1800	10	*HIP long*
1500	24	1600	10	*Optimisé*
Spinelle Perlucor de CeramTec				*Commercial*

Tableau IV-1 : Conditions d'élaboration et nomenclature des spinelles testés en balistique.

Suite à l'optimisation du procédé présenté à la fin du chapitre précédent, un spinelle transparent, dense et avec une microstructure fine et homogène a été obtenu (*optimisé*). Ses caractéristiques microstructurales suggèrent de hautes propriétés mécaniques, et donc un haut potentiel en balistique. Pour pouvoir vérifier cet aspect, deux autres spinelles transparents ont été sélectionnés, présentant des microstructures hétérogènes et grossières, avec une majorité de grains de petite ou de grande taille (*HIP court* et *HIP long*, respectivement). Ainsi, l'influence de la distribution de la taille des grains sur les aspects mécanique et balistique peut être observée et discutée. Enfin, l'impact de la porosité peut également être étudié en comparant ces spinelles transparents avec un échantillon poreux (*opaque*), présentant une faible taille de grains. La comparaison avec un spinelle *commercial* permet de juger les résultats de cette étude obtenus à une échelle laboratoire avec ce qui est produit à l'échelle industrielle.

Les propriétés optiques et la microstructure de chaque nuance et du spinelle commercial sont développées dans les parties suivantes. Une caractérisation plus détaillée des échantillons commerciaux a été réalisée à l'ISL et est présentée dans un rapport interne [194].

1.1. Transmission en ligne

Les spinelles transparents *HIP court*, *HIP long* et *optimisé* ont été sélectionnés pour leur haute qualité optique dans le domaine du visible. La Figure IV-1 présente les courbes de transmission en ligne de ces échantillons, ainsi que celles de l'*opaque* et du *commercial*.

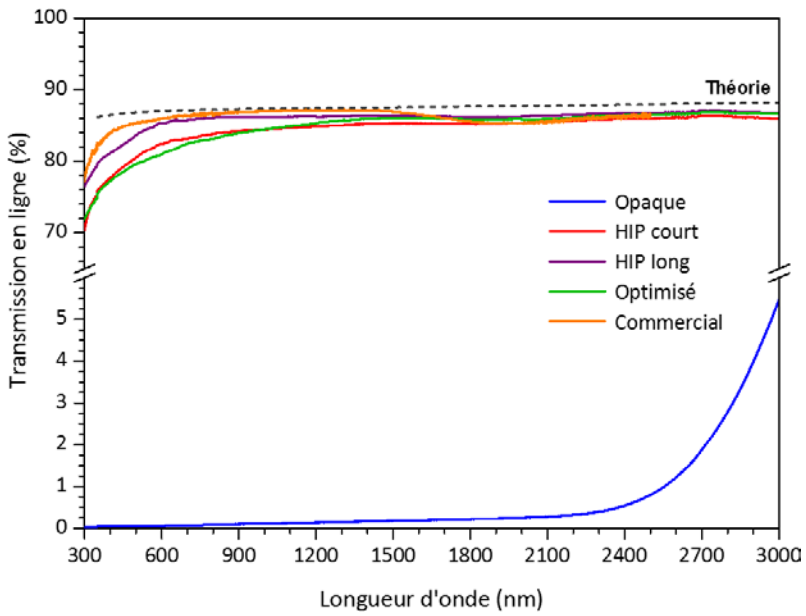


Figure IV-1 : Transmissions en ligne des spinelles testés en balistique. Les courbes sont normalisées à 2 mm d'épaisseur.

Les spinelles transparents obtenus avec des conditions d'élaboration différentes présentent des valeurs de transmission en ligne proches dans le visible et quasi-similaires dans l'infrarouge. Les échantillons *HIP court* et *optimisé* montrent une transmission comprise entre 77 et 83% dans la gamme 400-800 nm. Des conditions de post-traitement plus sévères (1800°C/10h pour *HIP long*) permettent d'obtenir une meilleure transmission dans le visible avec 81-86%, liée à une possible élimination de défauts par un post-traitement long à haute température. De par sa structure poreuse, le spinelle *opaque* montre une transmission nulle sur une large gamme de longueurs d'onde et atteint à peine 5% à 3000 nm. Enfin, dans le cas du spinelle *commercial*, il présente la plus haute transmission dans le domaine du visible, avec des valeurs comprises entre 83,1 et 86,3%. Ceci suggère la présence de peu de défauts.

Une analyse approfondie de la microstructure est réalisée sur les cinq spinelles à l'aide d'observations par MEB.

1.2. Microstructure

Les analyses par MEB ont permis de différencier les microstructures en fonction des conditions de frittage et de post-HIP appliquées. Les images sont visibles à la Figure IV-2. Des histogrammes de la distribution de la taille des grains en surface ont également été réalisés pour chaque spinelle pour une meilleure visualisation de l'homogénéité des microstructures (Figure IV-2). Les tailles de grains correspondent à un diamètre moyen estimée en surface ($D_{3,2}$) obtenu selon la Formule III-2 (partie 1.3.2 du chapitre III).

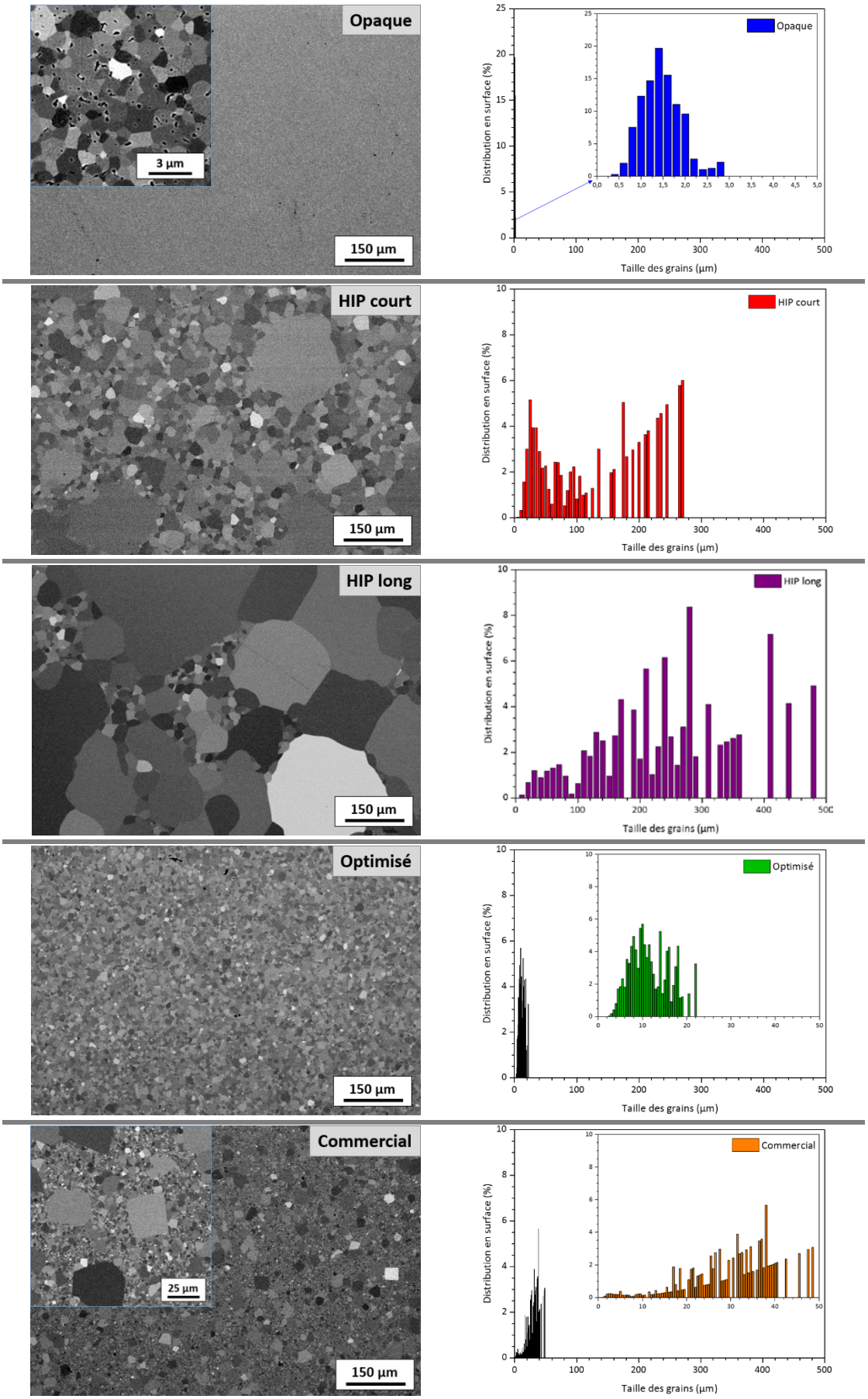


Figure IV-2 : Distributions de la taille des grains en surface et microstructures des spinelles testés en balistique.

Les échantillons transparents montrent des microstructures assez distinctes, mais une absence de porosité dans tous les cas. Les densités obtenues pour les spinelles transparents élaborés par frittage naturel et HIP, et le *commercial* sont supérieurs à 99,97%.
Dans le cas du spinelle *opaque* (densité relative à 96,9%), sa microstructure poreuse présente une distribution relativement étroite et fine de la taille des grains, avec un maximum à 1,4 µm selon la courbe. La moyenne de la taille des grains estimée en surface est égale à 1,5 ± 0,5 µm. L'application d'un post-traitement à 1800°C sur cet échantillon a causé une croissance granulaire importante, comme cela a été vu et discuté dans le chapitre III. Pour un temps de palier de 1h de HIP, le spinelle *HIP court* présente une distribution large et hétérogène avec une première population de grains centrée à 25 µm. La courbe de distribution en surface révèle également des grains de grandes tailles, compris entre 150 et 300 µm. La moyenne en surface obtenue donne une taille de grains de 151,9 ± 121,5 µm. En augmentant le temps de palier du HIP à 1800°C de 1 à 10h, la taille des grains augmente de façon exagérée, la microstructure de l'échantillon *HIP long* présente une majorité de grains supérieurs à 100 µm, pour une moyenne en surface de 269,1 ± 231,3 µm. L'optimisation du procédé de frittage et de HIP a permis de conserver une microstructure homogène et relativement fine. La distribution en surface du spinelle *optimisé* montre une majorité de grains autour de 10 µm. Une moyenne en surface de 11,9 ± 5 µm a été obtenue pour cet échantillon. Enfin, l'échantillon *commercial* montre une microstructure hétérogène avec deux populations bien distinctes visibles sur l'image MEB. Une analyse séparée donne des moyennes de la taille des grains en nombre égales à 3,2 ± 1,3 µm et 25,8 ± 7,9 µm. La moyenne en surface calculée donne une valeur égale à 31,3 ± 23,7 µm. La distribution en surface montre une majorité de grains de grande taille.

De par leurs hautes propriétés optiques dans le domaine du visible et leurs microstructures différentes, ces échantillons de spinelles ont été sélectionnés pour être caractérisés au niveau mécanique. L'impact de la taille des grains, de l'homogénéité et de la porosité est ensuite discuté et relié aux propriétés mécaniques.

2. Caractérisations mécaniques

2.1. Conditions expérimentales

2.1.1. Module d'Young

Le module d'élasticité (ou d'Young) E peut être déterminé par un contrôle non destructif à l'aide de la mesure des vitesses transversales V_T et longitudinales V_L d'une onde traversant le matériau (Formules IV-1). Un mesureur d'épaisseur à ultrasons Olympus 45MG a été utilisé pour obtenir ces vitesses [195].

$$V_L = \sqrt{\frac{E}{\rho}\,\frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad et \quad V_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho\,(1+\nu)}} \qquad \text{(IV-1)}$$

Avec : V_T, la vitesse transversale ou de cisaillement de l'onde (en m/s)
V_L, la vitesse longitudinale ou de compression de l'onde (en m/s)
E, le module d'Young (en GPa)

ρ, la masse volumique (en kg/m^3)
ν, le coefficient de Poisson

A partir des Formules IV-1, le coefficient de Poisson *ν* peut être obtenu (Formule IV-2). Celui-ci caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

$$\nu = \frac{1 - 2 \times (\frac{V_T}{V_L})^2}{2 - 2 \times (\frac{V_T}{V_L})^2} \qquad \text{(IV-2)}$$

Le module d'Young *E* (en GPa) est ensuite déterminé par la Formule IV-3 :

$$E = \frac{V_L^2 \times \rho \times (1 + \nu) \times (1 - 2\nu)}{(1 - \nu) \times 10^9} \qquad \text{(IV-3)}$$

Les valeurs de module d'Young, de coefficient de Poisson et de masse volumique sont des moyennes de dix valeurs obtenues sur les échantillons utilisés pour les tests B3B, présentés dans la partie 2.1.4 de ce chapitre. La masse volumique a été déterminée par la méthode d'Archimède (partie 3.1.5 du chapitre II).

2.1.2. Dureté

La dureté est fortement dépendante de la charge appliquée lors des mesures. Il est courant d'observer une augmentation de la dureté lorsque la charge diminue [196]. Ce phénomène est connu sous le nom de « Indentation Size Effect » (*ISE*), et est souvent décrit par la loi de Meyer [197]. Pour comparer plusieurs échantillons, il est ainsi préférable d'avoir les duretés à différentes charges.
Cette propriété a été déterminée à l'aide d'un microduromètre Buelher et d'un indenteur Knoop. Une large gamme de charge a été testée : 50 à 2000 g (0,491 à 19,61 N). Après une application de la charge pendant 15 s, la grande diagonale de chaque indentation est mesurée via le logiciel de l'appareil. La valeur de la dureté est obtenue par une moyenne de dix indentations. Pour obtenir la valeur de la dureté *HK* (en GPa), la Formule IV-4 est utilisée, selon la norme ASTM C1326-03 [198] :

$$HK = 0{,}014229 \times \frac{P}{d^2} \qquad \text{(IV-4)}$$

Avec : P, la charge appliquée (en N)
d, la longueur de la grande diagonale de l'indentation (en mm)

2.1.3. Ténacité

La ténacité K_{1c} peut être déterminée à l'aide de la mesure des fissures générées par des indentations Vickers [199-201]. Plusieurs modèles existent pour obtenir la valeur de cette

propriété. Couramment mentionné dans la littérature, le modèle proposé par Niihara a été sélectionné [202].

Après avoir appliqué une charge via un indenteur Vickers, des fissures apparaissent généralement aux extrémités de l'empreinte. Cependant, sous la surface de l'échantillon, la fissure peut prendre différentes formes. Ceci est représenté à la Figure IV-3 : dans le cas où les fissures forment un demi-disque sous l'empreinte, elles sont nommées *médianes*. Lorsque la fissure se développe seulement aux extrémités de l'indentation, elle est de type *Palmqvist*.

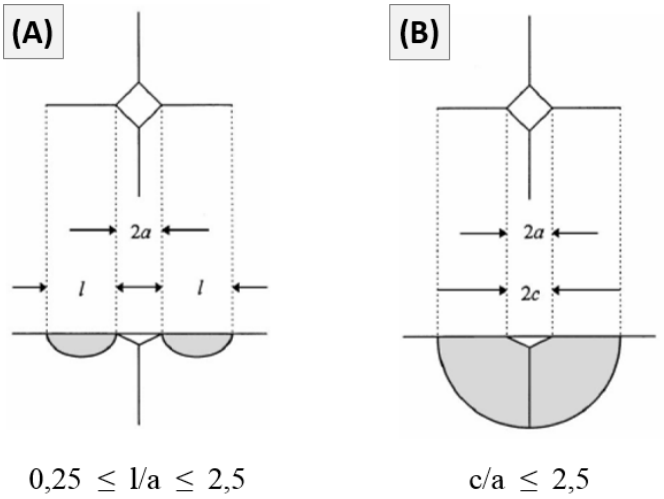


Figure IV-3 : Schéma représentant les types de fissures après une indentation Vickers : (A) Palmqvist, (B) Médianes [203].

Pour chaque indentation, les longueurs des fissures *l* ou *c* et les diagonales de l'empreinte *a* sont mesurées. Le ratio *l/a* ou *c/a* indique la formule à utiliser pour obtenir la valeur de la ténacité [202]. Dans le cas où les fissures sont de type *Palmqvist* avec 0,25 ≤ *l/a* ≤ 2,5, la Formule IV-5 s'applique pour obtenir K_{1c} :

$$K_{1c} = 0{,}035\,\left(\frac{\mathrm{l}}{\mathrm{a}}\right)^{-\frac{1}{2}} \times \left(\frac{\mathrm{H}}{\mathrm{E}\,\Phi}\right)^{-\frac{2}{5}} \times \frac{\mathrm{H}\,\mathrm{a}^{\frac{1}{2}}}{\Phi} \qquad \text{(IV-5)}$$

Si le rapport *c/a* est supérieur à 2,5 pour des fissures *médianes*, la Formule IV-6 est utilisée :

$$K_{1c} = 0{,}129\,\left(\frac{c}{\mathrm{a}}\right)^{-\frac{3}{2}} \times \left(\frac{\mathrm{H}}{\mathrm{E}\,\Phi}\right)^{-\frac{2}{5}} \times \frac{\mathrm{H}\,\mathrm{a}^{\frac{1}{2}}}{\Phi} \qquad \text{(IV-6)}$$

Avec : K_{1c}, la ténacité (en MPa√m)
Φ, un facteur de contrainte égal à 3
H, la dureté Vickers (en MPa)
E, le module d'Young (en MPa)
l ou c, la longueur des fissures (en m)
a, la diagonale de l'empreinte (en m)

Afin de vérifier le mode de fissuration (inter ou transgranulaire), des faciès de rupture ont été observés pour chaque type de spinelle.

2.1.4. Ball-on-three-balls test (B3B)

La caractérisation de la flexion des échantillons de spinelle a été réalisée par la technique de la « flexion à billes » *B3B* (Ball-on-3-Balls test). Contrairement aux essais de flexion à 3 ou 4 points, où il est nécessaire d'avoir un échantillon en forme de barreau, le test B3B est réalisable sur des disques. De plus, ce test présente l'avantage d'être le plus tolérant par rapport aux différences de planéité de l'échantillon.

Cette méthode, introduite par Godfrey en 1986 et développée par Börger *et al.* en 2002 [204, 205], permet de déterminer la résistance biaxiale en flexion d'échantillons fragiles, tels que les céramiques. La rupture de ce type de matériaux est liée à leur fragilité amenée par la présence de défauts. Il est donc nécessaire de réaliser une étude statistique pour déterminer la nature des défauts critiques et leur distribution. L'approche classique est basée sur la théorie de Weibull, permettant de déterminer le module de Weibull *m*, caractérisant l'homogénéité de la répartition des défauts dans le matériau, et une contrainte moyenne à la rupture σ_{av}, représentant une contrainte équivalente, basée sur le principe de la contrainte maximale principale.

L'évaluation de la rupture du matériau nécessite une matrice adaptée et l'utilisation d'une presse. La Figure IV-4 présente un schéma de la matrice utilisée et la configuration des billes par rapport à l'échantillon.

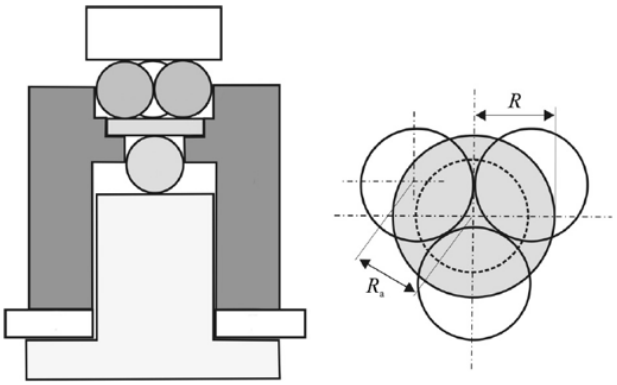


Figure IV-4 : Schéma du principe du test B3B et configuration des billes [206].

Le disque de céramique est positionné dans le système avec une bille en-dessous et trois billes posées sur le dessus. L'ensemble est placé sur une presse quasi-statique, où un piston vient au contact des billes. Par la descente du piston, une force vient s'appliquer sur l'échantillon. Lorsque la fracture se produit, la valeur de la force à la rupture *F* est obtenue.

La détermination de la contrainte à la rupture dépend de plusieurs facteurs [204, 207] :

- la force à la rupture *F*,
- le coefficient de Poisson de la céramique *v*,

- le ratio t/R (t et R correspondent à l'épaisseur et au rayon de l'échantillon),
- le ratio R_a/R (R_a est la distance entre le centre des billes et le centre de l'échantillon).

A partir de ces données, un modèle numérique est utilisé pour calculer une contrainte à la rupture σ_c pour chaque échantillon. Il est ensuite possible de tracer cette contrainte en fonction d'une probabilité de rupture P_F. Le module de Weibull m et une contrainte moyenne à la rupture σ_{av} en sont déduits. Une valeur élevée de m est recherchée car cela indique une répartition homogène des défauts dans l'échantillon, et limite ainsi la dispersion des résultats de la contrainte à la rupture. Ce module est également associé au mode de fragmentation de la céramique lors de l'impact. L'Annexe E reprend les données utilisées pour tracer ces courbes.

Cette méthode requiert normalement un minimum de trente échantillons afin de prendre en compte la variabilité statistique des résultats. Par gain de temps et de matière première, les essais B3B ont été réalisés sur dix échantillons (Ø 21 mm – e : 2 mm ± 0,1) de chaque nuance. De ce fait, les résultats peuvent ne pas être représentatifs et être sujets à discussion.

2.2. Résultats

2.2.1. Coefficient de Poisson et module d'Young

Suite aux mesures des vitesses transversales et longitudinales sur dix échantillons de chaque nuance, le coefficient de Poisson et le module d'Young sont obtenus (Figure IV-5).
Pour une meilleure analyse des résultats, un échantillon fritté à 1500°C pendant 24h a aussi été caractérisé (nommé *frittage long*). Cet échantillon permet de voir l'influence de deux paramètres : le temps de palier du frittage (*opaque* / *frittage long*) et l'effet d'un post-HIP à 1600°C pendant 10h (*frittage long* / *optimisé*). Pour rappel, cet échantillon présente une densité relative supérieure à 99,9% et une taille de grains moyenne de 9,7 ± 3,9 µm.

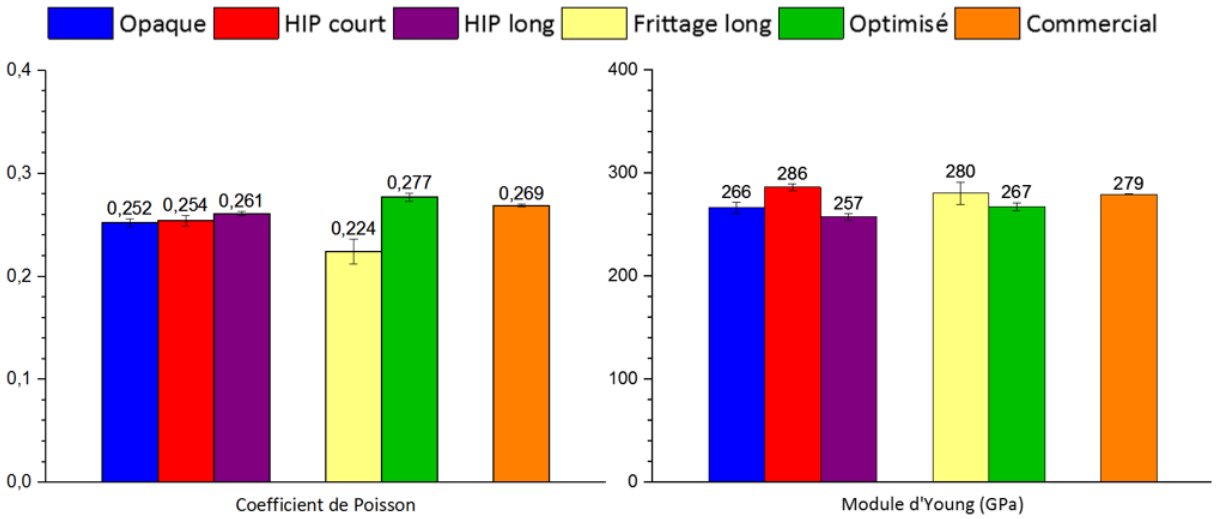


Figure IV-5 : Coefficient de Poisson et module d'Young des spinelles testés en balistique et d'un spinelle fritté sous vide à 1500°C/24h (frittage long).

Les résultats peuvent être premièrement étudiés en considérant trois échantillons, *opaque*, *HIP court* et *HIP long*, car ils ont été frittés dans les mêmes conditions et l'effet d'un post-traitement à 1800°C peut ainsi être discuté. L'application d'un post-HIP à haute température sur un spinelle poreux (*opaque*) cause une légère augmentation du coefficient de Poisson. Les résultats de module d'Young donnent une valeur de *E* égale à 266 GPa pour le spinelle *opaque*. Selon le temps de palier du post-HIP appliqué, le module élastique semble diminuer ou augmenter très légèrement. Cependant, l'écart entre les valeurs n'est pas très significatif, ces trois spinelles présentant des valeurs très similaires. Le spinelle *frittage long* présente une valeur de *v* un peu plus faible que tous les autres échantillons de spinelle. Le module d'Young déterminé est relativement similaire aux trois échantillons analysés précédemment. L'application d'un temps de palier plus long lors du frittage semble influencer davantage le coefficient de Poisson que le module d'Young. Après un post-traitement à 1600°C/10h, l'échantillon *optimisé* montre une valeur de *v* bien supérieure au spinelle *frittage long*, et une valeur de *E* plutôt similaire. Enfin, les propriétés de l'échantillon *commercial* sont très semblables à celles des spinelles élaborés par frittage naturel et post-HIP.

Dans le cas du coefficient de Poisson, la porosité ne semble pas avoir influencé les résultats, étant donné la faible valeur obtenue pour le spinelle *frittage long* (non poreux), et non pour le spinelle *opaque*, présentant 3% de porosité. Ce taux relativement faible de pores n'est sûrement pas assez important pour modifier cette propriété. De plus, aucune tendance permettant de relier la taille des grains avec la valeur du coefficient de Poisson ne peut être tirée de ces résultats : les échantillons contenant les grains les plus petits (*opaque*) et les plus gros (*HIP long*) mènent en effet à des valeurs de *v* intermédiaires par rapport aux autres échantillons. Les valeurs obtenues dans cette étude se rapprochent toutefois de celles trouvées dans la littérature. Des coefficients de Poisson égaux à 0,267-0,280 ont été rapportés [94].

Quelles que soient les conditions d'élaboration, les résultats obtenus pour le module d'Young sont très similaires. Selon la littérature, la présence de pores se montre néfaste pour cette propriété [90-92]. Cependant, le spinelle le plus poreux (*opaque*) ne montre pas la valeur la plus faible de *E* par rapport aux échantillons denses. Il est possible que le faible taux de porosité (3%) ne soit pas assez significatif pour impacter le module élastique. Les différences d'homogénéité et de taille des grains n'ont également pas influencé les valeurs de *E*, comme cela a été observé dans certains articles [93-95]. Les spinelles transparents, denses, réalisés par frittage naturel et post-HIP au cours de cette étude présentent en effet des valeurs de module d'Young très proches, d'environ 270 GPa, alors que leurs tailles de grains varient de 11,9 à 269,1 µm (moyennes en surface).

2.2.2. Dureté Knoop

La Figure IV-6 présente l'évolution de la dureté Knoop pour chaque type d'échantillon en fonction de la charge appliquée.

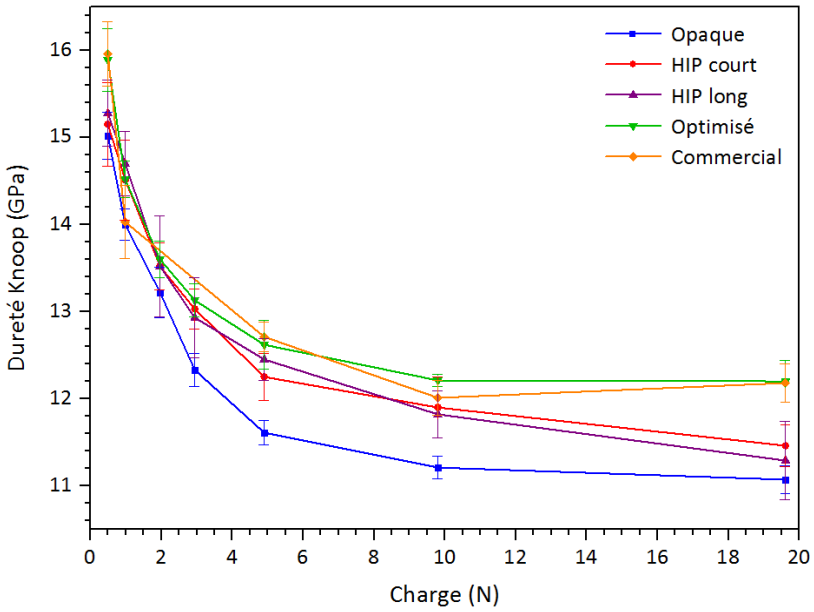


Figure IV-6 : Evolution de la dureté Knoop des spinelles testés en balistique en fonction de la charge.

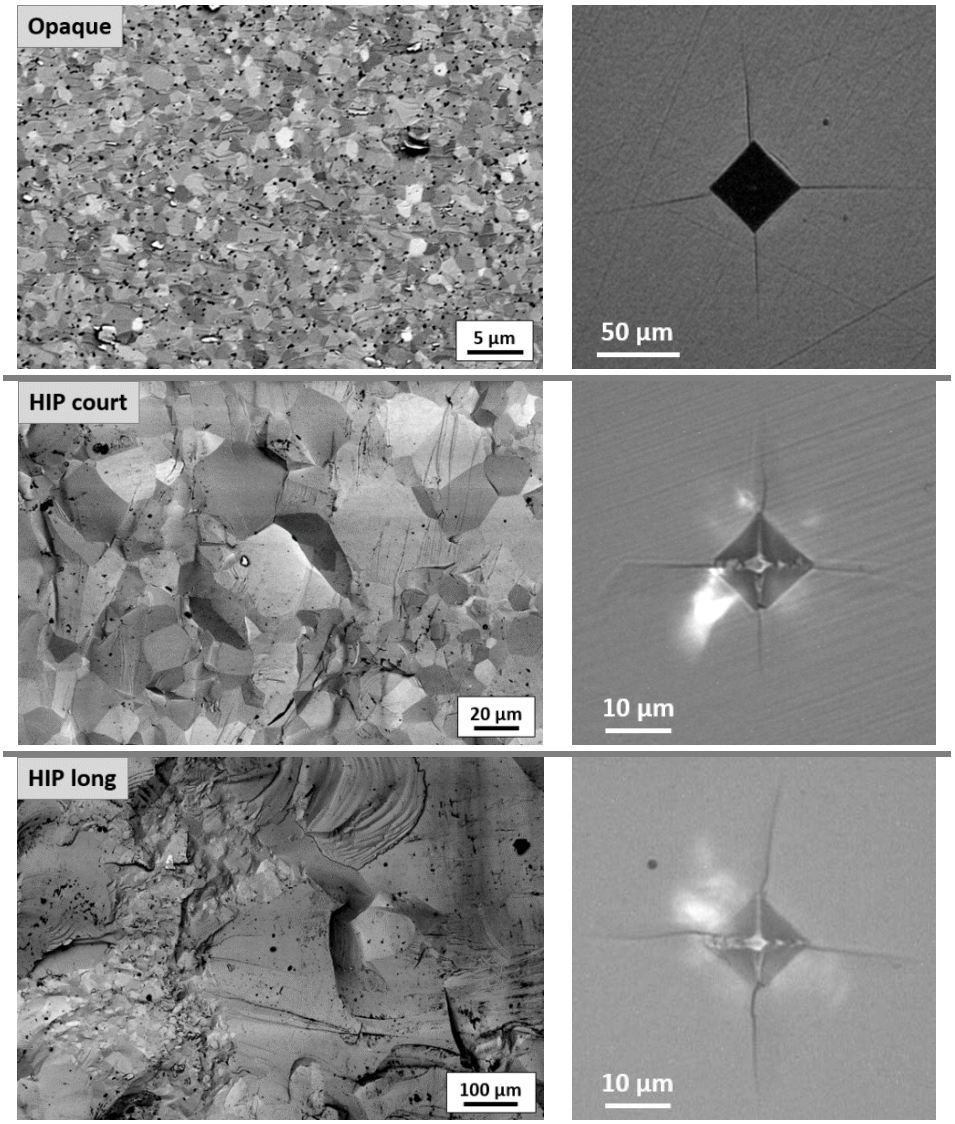
En appliquant une charge de plus en plus élevée, la dureté Knoop diminue pour chaque échantillon jusqu'à un certain palier. Ceci permet d'estimer une valeur de dureté à partir de laquelle la charge n'a plus d'influence.
Parmi les différents échantillons, le spinelle *opaque* est celui qui présente la plus faible dureté, quelle que soit la charge appliquée. Dès qu'un post-traitement HIP est réalisé, la dureté est améliorée. En se positionnant sur le palier à une charge de 2 kg (19,6 N), l'échantillon *opaque* présente une dureté de 11 GPa. Les spinelles *optimisé* et *commercial* sont ceux qui montrent les plus hautes valeurs avec 12,2 GPa. Enfin, les duretés des céramiques à microstructure hétérogène (*HIP court* et *HIP long*) sont intermédiaires aux autres nuances, avec 11,5 et 11,3 GPa, respectivement.

La dureté est influencée par la porosité, comme le montre la littérature [23]. La présence de nombreux pores après un frittage naturel court à 1500°C (*opaque*) est néfaste pour la dureté de la céramique. L'application d'un post-traitement HIP a permis l'obtention de spinelles denses à plus de 99,9% par une élimination de la porosité, menant ainsi à une amélioration des valeurs de dureté. La similarité entre les microstructures obtenues après post-HIP à 1800°C (Figure IV-2) peut expliquer les valeurs de dureté proches pour les échantillons *HIP court* et *HIP long*. Dans le cas des conditions d'élaboration optimisées, la microstructure est restée homogène et relativement fine. Comme cela a été rencontré dans la littérature, plus la taille des grains est faible, plus la dureté augmente, ce qui explique les meilleures duretés du spinelle *optimisé* (grains de 11,9 µm) par rapport aux deux autres spinelles transparents (grains de 151,9 et 269,1 µm pour le *HIP court* et *HIP long*) [23, 29, 85, 88]. Enfin, malgré l'hétérogénéité de la microstructure, la présence d'une majorité de grains de petites tailles pour l'échantillon *commercial* (Figure IV-2) permet d'obtenir une meilleure dureté par rapport aux spinelles *HIP court* et *HIP long*.

Les duretés rapportées dans l'état de l'art montrent que les spinelles transparents de cette étude présentent des duretés plus faibles que les échantillons obtenus par frittage SPS, liées aux microstructures plus grossières. Les échantillons frittés par frittage Hot Press ou frittage naturel et post-HIP présentent des duretés similaires aux spinelles sélectionnés de cette étude (chapitre I – Tableau I-3).

2.2.3. Ténacité

Afin de définir si la ténacité des échantillons dépend de la taille des grains, des observations par MEB de la fracture de chaque nuance de spinelle ont été réalisées pour identifier le type de fissuration (intergranulaire ou transgranulaire). Les images obtenues sont présentées à la Figure IV-7, ainsi que des photos des indentations Vickers utilisées pour estimer la ténacité.



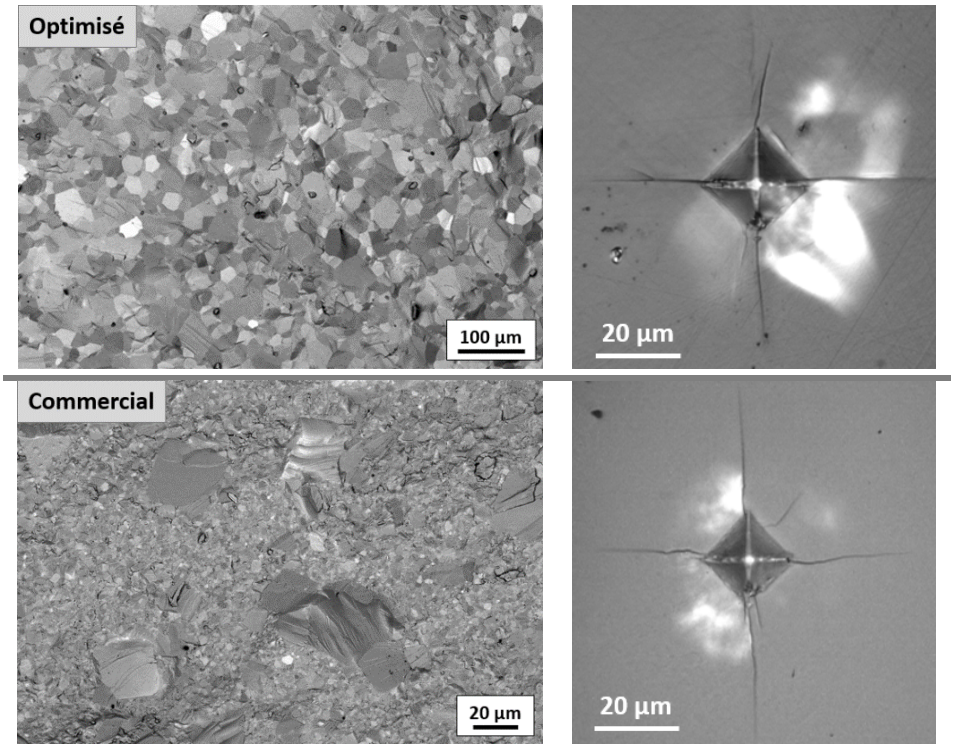


Figure IV-7 : Faciès de rupture et indentations Vickers utilisées pour la mesure de la ténacité des spinelles testés en balistique.

L'observation des faciès de rupture a montré des ruptures principalement transgranulaires pour chaque nuance de spinelle. Ceci indique que la ténacité ne dépend pas de la taille des grains.

A partir des indentations Vickers, la ténacité K_{1c} a été déterminée à l'aide des formules de Niihara [202]. Seul le spinelle *HIP court* a présenté des fissures de type Palmqvist (Formule IV-5). Pour les quatre autres échantillons, la Formule IV-6 associée aux fissures médianes a été utilisée. Les valeurs de ténacité obtenues sont représentées sur la Figure IV-8.

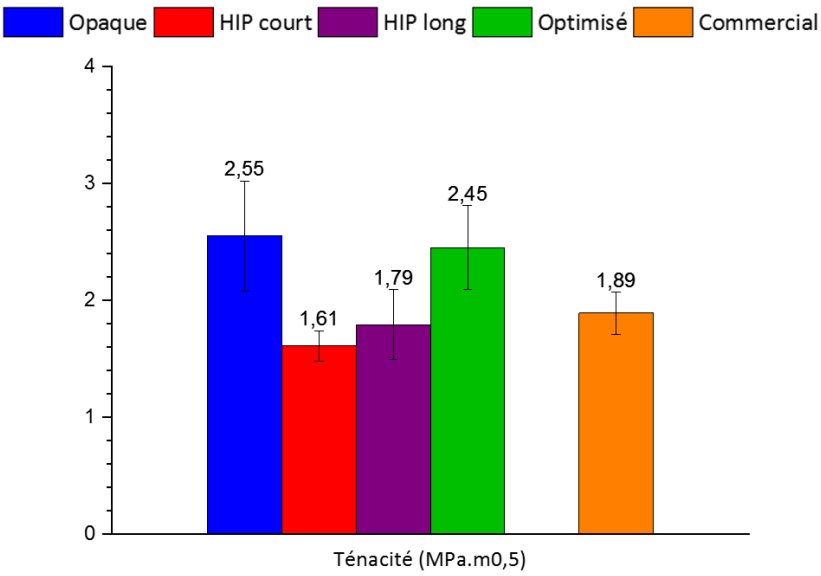


Figure IV-8 : Ténacité des spinelles testés en balistique.

En considérant les trois premiers échantillons frittés dans les mêmes conditions, le spinelle *opaque* poreux présente la plus haute ténacité avec une valeur de 2,55 MPa√m. L'application d'un post-HIP à 1800°C n'a pas amélioré la résistance à la propagation des fissures, cette dernière ayant même été affaiblie dans les deux cas. Les échantillons *HIP court* et *HIP long* montrent de faibles valeurs par rapport à l'*opaque*. Dans le cas des conditions d'élaboration optimisées, la ténacité est relativement similaire à l'échantillon *opaque* avec une valeur à 2,45 MPa√m. Enfin, la détermination de K_{1c} du spinelle *commercial* a donné une valeur de 1,89 MPa√m, proche de celles obtenues pour les spinelles transparents après un post-HIP à 1800°C et inférieure à la valeur de l'échantillon *optimisé*.

Ces résultats ne concordent pas avec les observations de la littérature, où la ténacité montre une dépendance à la porosité [90]. Dans cette étude, l'application du post-HIP a permis une élimination des pores, mais a conduit à une stabilité ou une détérioration de la ténacité. Le taux de porosité du spinelle *opaque*, d'environ 3%, doit être trop faible pour pouvoir influencer la propagation des fissures. Il est possible que, dans notre cas, l'homogénéité de la microstructure impacte davantage la ténacité, bien que celle-ci soit indépendante de la taille des grains, comme cela a été déterminé par l'observation des faciès de rupture. Cependant, une tendance est observée : les échantillons avec une microstructure hétérogène (*HIP court*, *HIP long*, *commercial*) présentent les ténacités les plus faibles. Le fait d'avoir des grains de 31,3 ou 269,1 µm en moyenne n'amène pas de grande modification de la ténacité. Il semble plus favorable d'avoir une distribution de la taille des grains homogène pour améliorer la ténacité, comme le montre les hautes valeurs obtenues pour les spinelles *opaque* et *optimisé*. Néanmoins, il est possible que la technique appliquée pour déterminer la ténacité ne soit pas la plus fiable. Plusieurs facteurs peuvent venir influencer la mesure des fissures et ainsi légèrement fausser les valeurs.

Les ténacités obtenues dans cette étude sont relativement proches de celles de la littérature. Tokariev *et al.* [95] rapportent une ténacité de 1,9 et 1,2 MPa√m pour des spinelles avec des tailles de grains de 5 et 60 µm, respectivement. Des valeurs plus élevées (2,69 MPa√m) ont été obtenues sur des spinelles denses avec des microstructures grossières (40-50 µm) [57].

2.2.4. Module de Weibull et contrainte à la rupture

Les essais B3B réalisés sur 10 échantillons de chaque nuance ont permis de remonter au module de Weibull *m* et à une contrainte moyenne à la rupture σ_{av} (Figure IV-9). Dans le cas du spinelle *commercial*, plus de 20 échantillons ont pu être utilisés. L'Annexe E présente les données et les courbes réalisées pour obtenir ces propriétés.

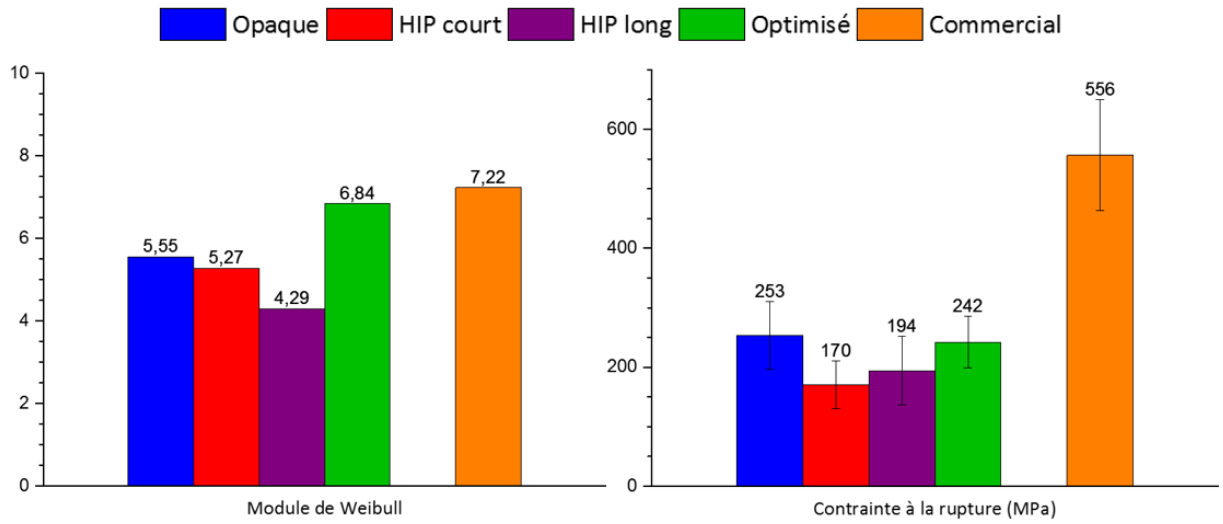


Figure IV-9 : Module de Weibull et contrainte moyenne à la rupture des spinelles testés en balistique.

Considérons les trois premiers échantillons pour étudier l'influence d'un post-traitement sur les valeurs de *m* et σ_{av} de spinelles frittés à 1500°C/2h. L'application d'un HIP à haute température entraîne une légère diminution du module de Weibull, indiquant une répartition moins homogène des défauts par rapport à l'échantillon *opaque*. Une augmentation du temps de palier lors du HIP diminue davantage la valeur de *m*. Ceci peut être expliqué par la présence de quelques pores non éliminés lors du HIP, et non visibles lors des observations MEB (Figure IV-2). Leur faible nombre induit une répartition hétérogène, causant une diminution de la valeur de *m*. Les contraintes moyennes déterminées lors des tests B3B des spinelles *opaque*, *HIP court* et *HIP long* sont relativement comparables, étant donnés les écart-types. Parmi les échantillons élaborés par frittage naturel et post-HIP, l'échantillon *optimisé* présente le meilleur module de Weibull avec 6,84. Les défauts présents dans ce spinelle (visibles au Tableau III-12 du chapitre III) sont donc mieux répartis que dans les spinelles après un post-HIP à 1800°C. Une valeur de *m* élevée peut se montrer bénéfique pour favoriser une fragmentation homogène lors de l'impact [208]. La contrainte moyenne estimée pour cet échantillon est plutôt proche de celle de l'échantillon *opaque*, et supérieure à celles des deux autres spinelles transparents. En considérant les écart-types, la différence entre les contraintes à la rupture σ_{av} des spinelles élaborés dans cette étude est négligeable. Enfin, les données obtenues pour le spinelle *commercial* montrent les valeurs les plus élevées de *m* et σ_{av} parmi les échantillons testés en balistique. Ces résultats laissent supposer une haute efficacité de protection face à un projectile.

De nombreux articles de la littérature ont montré une diminution du module de Weibull et de la résistance en flexion (3 ou 4 points) lorsque le taux de porosité est élevé [90, 96]. Dans cette étude, les échantillons denses ne présentent pas de meilleures propriétés que le spinelle *opaque*. La présence de 3% de porosité après frittage n'a pas impacté les tests B3B comme attendu. Une comparaison des spinelles élaborés par frittage naturel et post-HIP montre que la microstructure (homogénéité et porosité) n'influence pas la contrainte à la rupture. Un spinelle poreux avec une distribution homogène de grains de 1,5 µm (*opaque*), et un spinelle dense avec une distribution hétérogène des grains d'une taille moyenne égale à 269,1 µm

(*HIP long*) présentent des résultats similaires. Le spinelle *commercial* présente pourtant la plus haute valeur de contrainte à la rupture et la répartition des défauts la plus homogène. Ceci peut être expliqué par la taille du défaut critique qui mène à la rupture de l'échantillon. En se rapportant à l'expression de Griffith, reliant la ténacité, la contrainte à la rupture et la taille du défaut critique, ce dernier peut être estimé pour chaque nuance de spinelle [209]. Les résultats donnent un défaut critique d'environ 30 µm pour les spinelles élaborés dans cette étude, et un défaut de 3,7 µm pour le spinelle *commercial*. En diminuant la taille du défaut à l'origine de la rupture, la contrainte à la rupture augmente. La méthode de fabrication de CeramTec est plus favorable pour obtenir des défauts de petite taille, contrairement au procédé mis en place dans cette étude.

La littérature rapporte des valeurs de résistance en flexion assez variables selon la technique appliquée, la porosité et la taille des grains. De ce fait, il est difficile de comparer les résultats de cette étude avec ceux d'autres auteurs. Par exemple, Sokol *et al.* [94] ont réalisé de la flexion 3 points et ont obtenu une variation de la contrainte de 200 à 72 MPa lorsque la taille des grains augmente de 15 à 170 µm. D'autres auteurs ont également observé une diminution de σ avec l'augmentation de la taille des grains [86, 95].

La caractérisation mécanique des spinelles transparents élaborés par frittage naturel sous vide suivi d'un post-HIP a montré une influence de la microstructure (porosité et taille des grains) sur les propriétés mécaniques. La mise en relation des résultats avec les propriétés microstructurales et l'effet du post-traitement sont discutés dans le paragraphe suivant.

2.3. Discussion

L'ensemble des résultats des caractérisations mécaniques des quatre spinelles sélectionnés et de l'échantillon *commercial* est repris dans le Tableau IV-2, ainsi qu'un rappel des propriétés microstructurales. Pour une simplification de l'analyse, des symboles indiquent l'évolution des propriétés des échantillons transparents par rapport à l'échantillon *opaque*.

Echantillon	Opaque	HIP court	HIP long	Optimisé	Commercial
Microstructure	Homogène	Hétérogène	Hétérogène	Homogène	Hétérogène
Ø moyen en surface (µm)	1,5 ± 0,5	151,9 ± 121,5	269,1 ± 231,3	11,9 ± 5	31,3 ± 23,7
Densité relative (%)	97,7	↗	↗	↗	99,99
Coeff. de Poisson ν	0,252	↗	↗	↗	0,269
Module d'Young E (MPa)	266	↗	↘	=	278
Dureté HK1 (GPa)	11,2	↗	↗	↗	12
Ténacité K_{1c} (MPa√m)	2,55	↘	↘	=	1,89
Module de Weibull m	5,55	↘	↘	↗	7,22
Contrainte σ_{av} (MPa)	253	↘	↘	=	556
Taille du défaut critique a_c (µm)	32,6	27,1	28,6	32,3	3,7

Tableau IV-2 : Comparaison des propriétés microstructurales et mécaniques des spinelles transparents par rapport au spinelle opaque. Rappel des propriétés du spinelle commercial. ↗ : augmentation de la valeur ; ↘ : diminution de la valeur ; = : valeur similaire.

Les spinelles transparents sélectionnés présentent plusieurs points communs par rapport à l'échantillon *opaque*, liés à l'application du post-traitement : une élimination de la porosité, une amélioration du coefficient de Poisson et de la dureté, mais également une augmentation de la taille des grains.
Selon la littérature, la porosité influence la majorité des caractéristiques étudiées dans cette partie. Cependant, les échantillons obtenus après un post-HIP à 1800°C présentent des valeurs plus faibles en termes de ténacité, module de Weibull et contrainte à la rupture que l'échantillon *opaque* poreux. L'application d'un post-traitement à haute température détériore légèrement les propriétés mécaniques d'un échantillon fritté à 1500°C/2h. Une faible porosité de petite taille semble donc ici moins délétère qu'un grossissement important des grains.
L'optimisation du procédé a permis de diminuer la température du post-HIP, d'obtenir la transparence et de conserver une taille de grains fine et homogène. Ces conditions d'élaboration ont également été bénéfiques pour l'aspect mécanique, l'échantillon *optimisé* présentant les meilleures propriétés parmi les spinelles transparents sélectionnés pour les tests balistiques.

L'homogénéité et la distribution de la taille des grains semblent être étroitement liées aux propriétés mécaniques. L'obtention d'un spinelle homogène avec une faible taille de grains paraît idéale pour améliorer les performances de la céramique. Ceci peut être obtenu en choisissant les paramètres appropriés de frittage naturel sous vide et de post-traitement par HIP. L'échantillon doit présenter une haute densité et une microstructure homogène après frittage. Ainsi, un post-HIP adapté permet d'éliminer la porosité résiduelle sans fortement modifier la taille des grains. Cependant, la microstructure hétérogène du spinelle *commercial* ne semble pas délétère pour obtenir de hautes propriétés mécaniques. Il faut dans ce cas se

référer à la taille du défaut critique, un facteur important à considérer pour l'analyse des résultats balistiques.

La caractérisation réalisée sur les spinelles sélectionnés pour les essais balistiques révèle un lien entre la microstructure et les propriétés mécaniques. L'échantillon optimisé se montre le plus prometteur en tant que face avant d'un blindage transparent. Avant la réalisation des tirs, il est cependant nécessaire d'augmenter la taille des échantillons.

3. Augmentation du diamètre des échantillons

Les travaux présentés dans le chapitre précédent sur le frittage et le post-traitement des spinelles S17 et les caractérisations mécaniques de ce chapitre ont été réalisés sur des échantillons de 21 mm de diamètre. Pour pouvoir réaliser des tirs balistiques, il est nécessaire d'avoir des spinelles d'un diamètre de 60 mm minimum. Une étude préliminaire a ainsi été mise en place afin d'adapter les différentes étapes du procédé à cette taille d'échantillon. Pour vérifier la faisabilité de ces essais et l'obtention de spinelles transparents, l'augmentation du diamètre a été premièrement testée avec des conditions de frittage et de post-traitement qui avaient donné de bons résultats optiques sur des spinelles de petit diamètre.

3.1. Conditions expérimentales

La réalisation des crus a été faite de manière similaire par rapport aux échantillons de 21 mm de diamètre utilisés pour les différentes caractérisations. La mise en forme des crus a été réalisée par une compaction uniaxiale, puis par pressage isostatique à froid.

Un échantillon de taille intermédiaire a tout d'abord été élaboré. Un cru de 50 mm de diamètre a été réalisé par pressage uniaxial à 50 MPa (98 kN), suivi d'une compaction par CIP à 300 MPa. Après frittage et HIP, ce spinelle présente un diamètre de 35 mm.
Pour obtenir un spinelle de 60 mm de diamètre, taille minimale requise pour les essais balistiques, il a été nécessaire d'avoir un cru de 85 mm de diamètre. Une presse INSTRON 5985-L9031 a été utilisée pour la précompaction du cru. La capacité de l'appareil étant limitée à 250 kN, une pression maximale de 40 MPa a été appliquée sur ces échantillons (227 kN), au lieu de 50 MPa (284 kN). L'étape de compaction isostatique à froid a été réalisée à l'aide de l'appareil de l'ISL, et une pression de 300 MPa a été appliquée.

Les propriétés optiques et microstructurales ont été étudiées sur des spinelles de différents diamètres (21, 35 et 60 mm) obtenus dans des conditions identiques : un frittage naturel sous vide à 1500°C/2h et un post-traitement par HIP à 1800°C/10h.

3.2. Résultats

3.2.1. Propriétés optiques

Un exemple d'augmentation du diamètre des spinelles est présenté à la Figure IV-10. Trois spinelles avec des dimensions différentes sont illustrés :

- Ø21 mm et épaisseur de 2 mm ;
- Ø35 mm et épaisseur de 3,3 mm ;
- Ø60 mm et épaisseur de 5,3 mm.

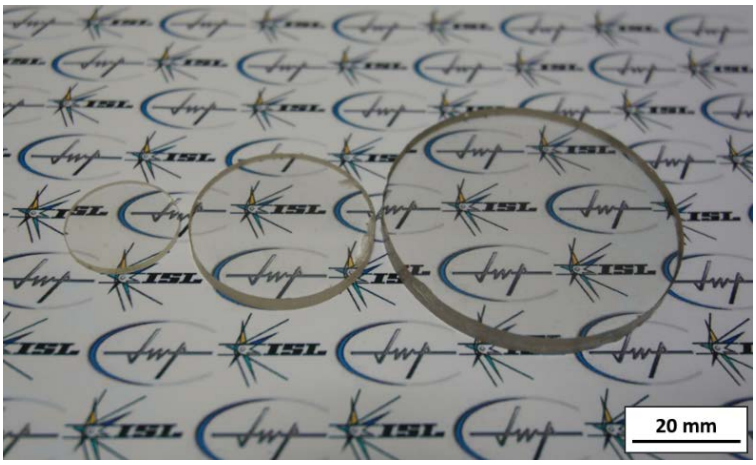


Figure IV-10 : Photographie des spinelles de différentes dimensions obtenus après un frittage à 1500°C/2h et un HIP à 1800°C/10h.

L'échantillon de petit diamètre (21 mm) présente une bonne transparence et une absence de défauts. Pour des conditions d'élaboration identiques, les spinelles de taille intermédiaire et de grande taille présentent également une haute qualité optique. Ceci a également été vérifié par une mesure de la transmission en ligne entre 300 et 3000 nm (Figure IV-11). Les courbes obtenues pour les échantillons de Ø35 mm et Ø60 mm sont comparées avec celle de l'échantillon de Ø21 mm, et ont également été normalisées à 2 mm d'épaisseur.

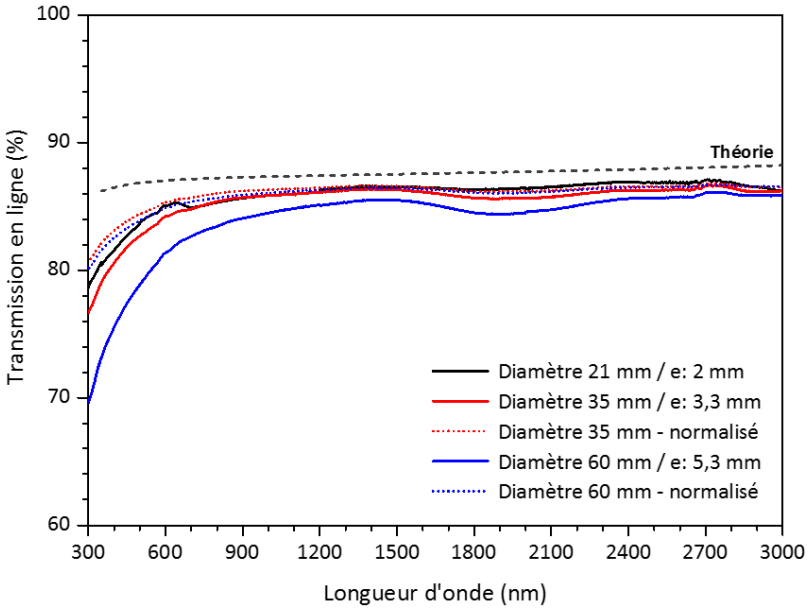


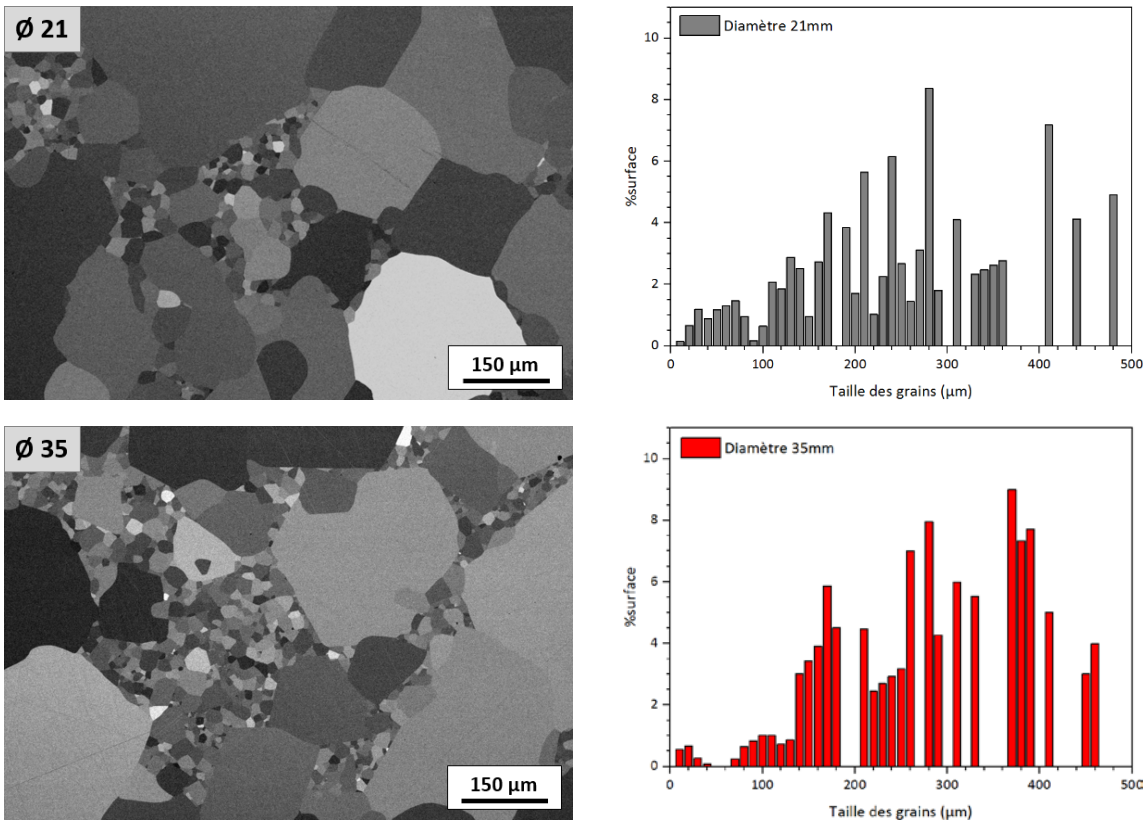
Figure IV-11 : Transmissions en ligne des spinelles de différentes dimensions obtenus après un frittage à 1500°C/2h et un HIP à 1800°C/10h.

Le spinelle Ø21 mm présente une transmission supérieure à 78% sur toute la gamme de longueurs d'onde, avec des valeurs comprises entre 81,6 et 85,3% dans le domaine du visible (400-800 nm). L'augmentation du diamètre et de l'épaisseur a permis une bonne conservation de la qualité optique. Le spinelle de Ø35 mm présente une transmission similaire à celle de l'échantillon de petit diamètre, malgré une épaisseur plus élevée. La normalisation de ces valeurs permet d'estimer la transmission pour une épaisseur de 2 mm : elle est supérieure à 80% sur la gamme de longueur d'ondes étudiée (300-3000 nm).
Dans le cas du spinelle de Ø60 mm, la transmission est plus faible dans le domaine du visible et comprise entre 75 et 83%, à cause de la forte épaisseur de l'échantillon et de la possible présence de porosité résiduelle. Une normalisation d'un spinelle de 5,3 mm à une épaisseur de 2 mm donne des valeurs supérieures à 80% entre 300 et 3000 nm. Ces valeurs sont peut-être légèrement surestimées, mais elles confirment quoi qu'il en soit la très bonne transparence de cet échantillon.

La caractérisation optique confirme l'obtention d'une haute transparence dans le domaine du visible et de l'infrarouge, quelles que soient le diamètre et l'épaisseur de l'échantillon. La microstructure de ces trois échantillons a ensuite été analysée par MEB.

3.2.2. Microstructure

Les microstructures des spinelles présentés précédemment ont été étudiées par MEB. La Figure IV-12 regroupe les images des microstructures de ces trois échantillons, ainsi que les distributions de la taille des grains en surface.



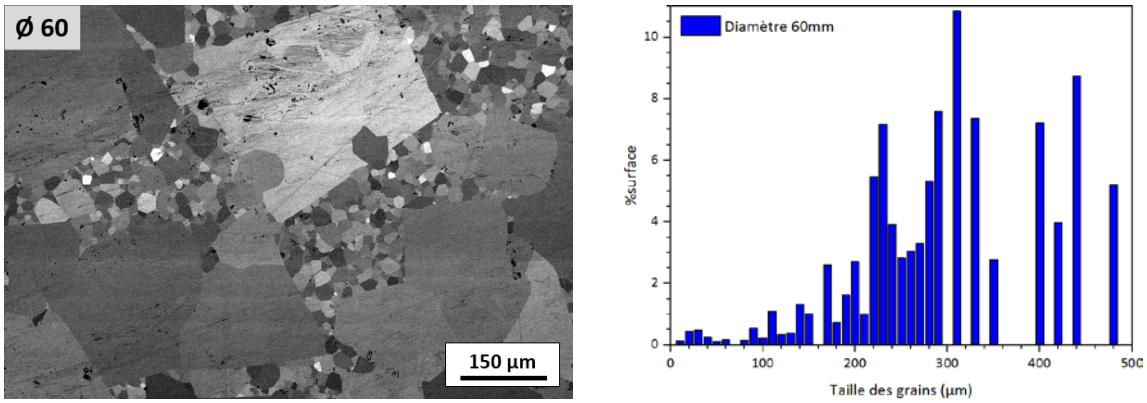


Figure IV-12 : Distributions de la taille des grains en surface et microstructures des spinelles de différentes dimensions obtenus après un frittage à 1500°C/2h et un HIP à 1800°C/10h.

Le spinelle de petit diamètre présente une microstructure hétérogène avec deux populations de grains visibles sur l'image MEB. La distribution est également très large, comme le montre la courbe de la Figure IV-12. La moyenne de la taille des grains en surface donne une valeur égale à 269,1 ± 231,3 µm (Ø21 mm).
L'augmentation des dimensions des échantillons et l'application des mêmes conditions de frittage et de post-HIP ont permis d'obtenir des microstructures très similaires avec deux populations distinctes pour chaque échantillon et une distribution assez large. La détermination du diamètre moyen en surface a donné ces valeurs : 266,5 ± 234,8 µm (Ø35 mm) et 303,4 ± 237,3 µm (Ø60 mm). En considérant les écart-types, les valeurs des moyennes obtenues sont plutôt similaires pour ces trois échantillons.

Ces résultats confirment donc la conservation de propriétés microstructurales similaires lorsque les dimensions de l'échantillon sont modifiées. L'aspect mécanique est abordé ci-après par une analyse de la dureté.

3.2.3. Dureté Knoop

La dureté Knoop a été vérifiée pour les trois spinelles obtenus dans les mêmes conditions d'élaboration. La Figure IV-13 présente l'évolution des valeurs de dureté en fonction de la charge appliquée. Les valeurs de l'échantillon de Ø21 mm ont déjà été présentées précédemment (Figure IV-6).

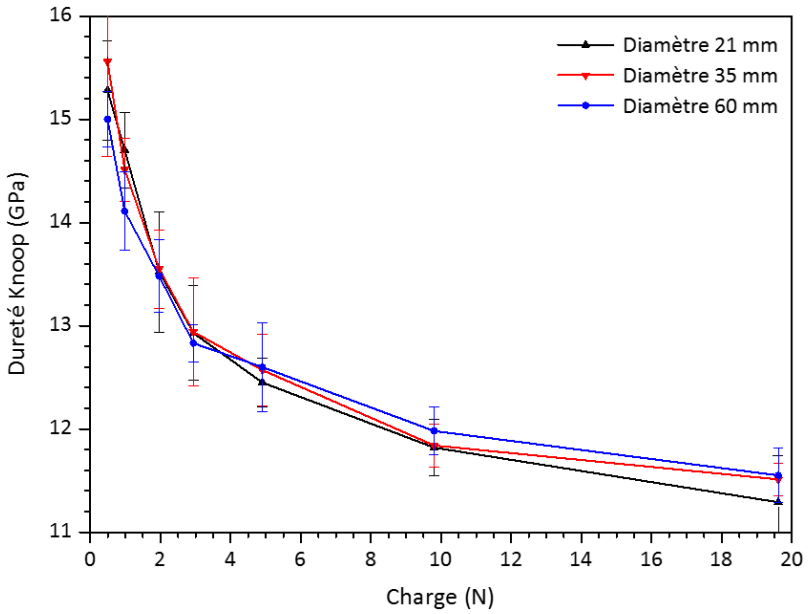


Figure IV-13 : Dureté Knoop des spinelles de différentes dimensions obtenus après un frittage à 1500°C/2h et un HIP à 1800°C/10h.

Les courbes de dureté Knoop des trois spinelles montrent une évolution quasi-identique avec une diminution de la dureté en augmentant la charge. En se positionnant au début du palier à 2 kg (19,6 N), l'échantillon de Ø21 mm présente une dureté égale à 11,3 GPa. Dans le cas des échantillons de plus grand diamètre, une valeur légèrement plus élevée est obtenue avec 11,5-11,6 GPa (Ø35 et Ø60 mm, respectivement). Comme observé précédemment, ces échantillons de spinelle possèdent des microstructures très similaires. Des duretés proches étaient donc attendues et sont en effet obtenues.

Le changement des dimensions des échantillons permet ainsi de conserver les propriétés optiques, microstructurales et mécaniques. L'augmentation du diamètre des spinelles sélectionnés permet donc une caractérisation adaptée en balistique.

3.3. Echantillons réalisés pour les tests balistiques

Des échantillons de grand diamètre (Ø60 mm) ont été réalisés pour les essais balistiques. Après un frittage naturel et un post-traitement par HIP, les spinelles ont été recuits sous air puis polis pour atteindre environ 4 mm d'épaisseur. La Figure IV-14 présente les nuances de spinelle *HIP court*, *HIP long* et *optimisé*, posées sur deux fonds différents.

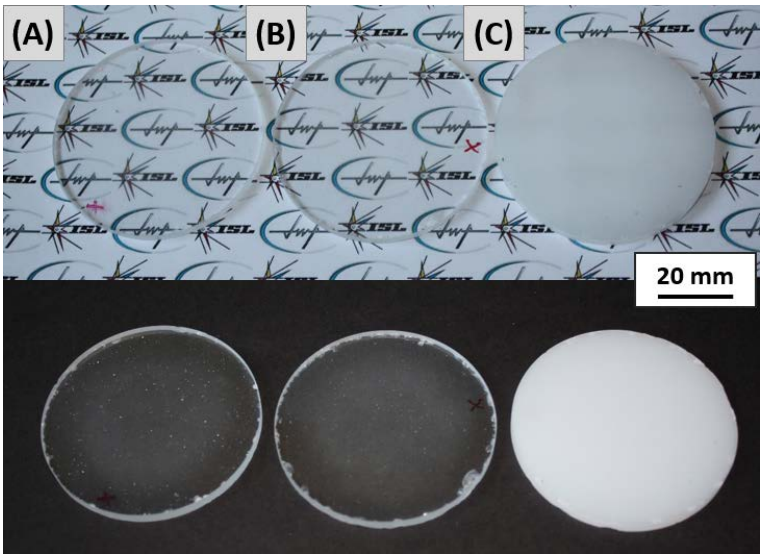


Figure IV-14 : Photographies des spinelles pour les essais balistiques (Ø60 mm – e 4 mm) : (A) HIP court, (B) HIP long et (C) optimisé.

Les spinelles *HIP court* et *HIP long* présentent une bonne transparence lorsqu'ils sont placés sur un fond blanc, les logos sont bien visibles à travers. Cependant, un fond noir révèle de nombreux défauts, leur donnant un léger aspect voilé. Ceci est notamment dû à la présence de rayures de polissage et de points blancs.

Dans le cas de l'échantillon *optimisé*, les conditions appliquées n'ont pas permis d'obtenir la transparence, comme cela était espéré : les spinelles sont seulement translucides. Un frittage naturel sous vide à 1500°C/24h suivi d'un post-HIP à 1600°C/10h avait donné une bonne qualité optique sur des spinelles de 21 mm de diamètre (Figure IV-1). L'application de ces paramètres sur des échantillons de 60 mm de diamètre n'a pas suffi.
Ceci est très probablement dû à un dysfonctionnement lors du post-traitement. Un problème de thermocouple dans l'enceinte de la presse isostatique à chaud est sûrement à l'origine d'une mauvaise mesure de la température. En effet, le thermocouple du HIP a dû être changé avant le traitement de ces échantillons de grande taille. Une observation MEB de la microstructure de cet échantillon n'a pas révélé la présence d'un taux élevé de pores, ce qui aurait pu expliquer la non-transparence. Ces échantillons ont tout de même été utilisés pour cette étude, puisque, faute de temps, il n'a pas été possible de préparer de nouveaux échantillons en s'assurant de la bonne température du HIP.

4. Comportement en conditions balistiques

4.1. Conditions expérimentales

Les essais de tirs balistiques ont été réalisés au sein de l'ISL avec la collaboration du groupe « Protection against explosives and ballistic threats » (*PCE*), équipé d'un canon de tirs à poudre. Les spinelles élaborés par frittage naturel et HIP, et commerciaux ont été testés dans une configuration similaire à celle exposée dans l'article de Strassburger et schématisée à la Figure IV-15 [12].

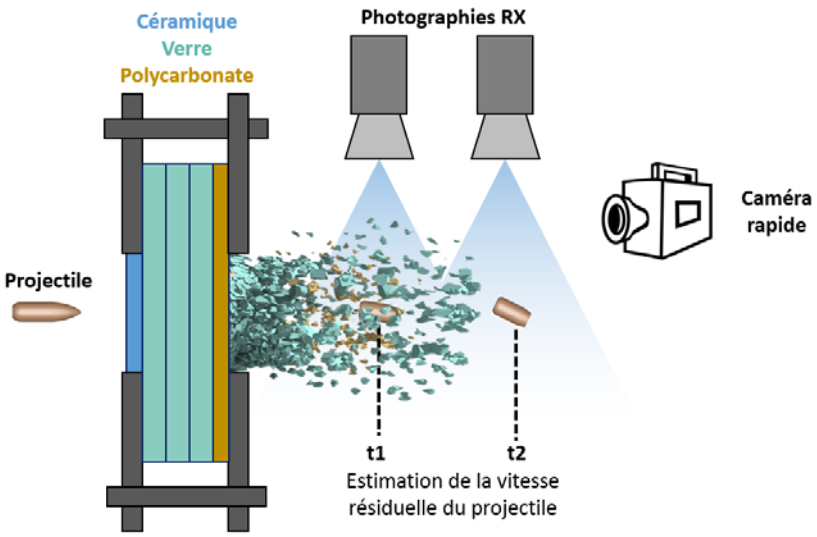


Figure IV-15 : Schéma du système mis en place pour les essais balistiques.

La céramique est placée en face avant sur plusieurs couches de verre et un *backing* (face arrière) en polycarbonate (noté *PC*). Aucune résine n'a été utilisée pour coller les différents composants, l'assemblage est maintenu en place par un cadre. Le projectile est de calibre de référence 7.62x51 AP-P80 et est tiré à une vitesse initiale de 820 ± 10 m/s. Une caméra rapide permet de visualiser la perforation du multicouche par l'arrière. Un système de photographies par rayons X est utilisé pour estimer la vitesse résiduelle du projectile après perforation, en prenant trois photos à un intervalle de temps connu.

Le Tableau IV-3 reprend les dimensions et la masse volumique des différents matériaux utilisés pour ces essais balistiques.

Fonction	Matériau	Masse vol. ($g.cm^3$)	Dimension (mm)	Epaisseur (mm)	Nombre de couches
Face avant	**Céramique**	3,58	Ø 60	4	1
Couches intermédiaires	**Verre**	2,44	150 x 150	2 – 3 – 6	*variable*
Backing	**Polycarbonate**	1,18	150 x 150	4	1

Tableau IV-3 : Caractéristiques des matériaux utilisés pour les essais balistiques.

Les épaisseurs de céramique et de polycarbonate sont fixées à 4 mm d'épaisseur. Pour chaque configuration, 4 à 5 épaisseurs de verre différentes ont été testées, modifiant ainsi la masse surfacique *AD* (Areal Density) du blindage, définie selon cette expression (Formule IV-7) :

$$AD_{blindage} = (\rho_{céramique} \times e_{céramique}) + (\rho_{verre} \times e_{verre}) + (\rho_{PC} \times e_{PC}) \qquad \text{(IV-7)}$$

Avec : ρ, la masse volumique du matériau
e, l'épaisseur de la couche

En faisant varier la masse surfacique du multicouche, la vitesse résiduelle V_r du projectile est modifiée. A partir des données obtenues, l'évolution de la vitesse V_r est tracée en fonction de la masse surfacique de chaque blindage. L'équation déduite de la courbe obtenue permet ainsi d'estimer une valeur limite de *AD* pour une vitesse résiduelle nulle, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas perforation des couches.

4.2. Résultats

4.2.1. Multicouche sans spinelle

Un assemblage verre/PC, nommé par la suite « *verre* », a été testé afin d'estimer l'épaisseur de verre nécessaire pour stopper un projectile sans l'aide d'une céramique en face avant. Le Tableau IV-4 présente les épaisseurs testées et les masses surfaciques *AD* correspondantes, ainsi que les vitesses initiale (V_i) et résiduelle (V_r) du projectile avant et après impact.

	N° test	Epaisseur de verre (mm)	Epaisseur totale (mm)	AD (kg/m²)	Vitesse V_i (m/s)	Vitesse V_r (m/s)
Verre	*1*	30	34	77,9	831	383
	2	42	46	107,2	830	226
	3	48	52	121,8	805	86
	4	56	60	141,4	828	0

Tableau IV-4 : Epaisseurs et masses surfaciques des blindages testés en configuration « verre ».

Dans le cas d'un blindage composé uniquement de 30 mm de verre et d'une couche de polycarbonate, le projectile perfore l'assemblage. Il est nécessaire d'avoir une épaisseur deux fois plus élevée de verre afin d'éviter la perforation, ce qui correspond à une masse surfacique de 141,4 kg/m².

Ces essais montrent l'inconvénient de l'utilisation du verre pour la protection balistique. Bien que cela puisse être efficace, la masse et le volume associés sont très importants. L'ajout d'une couche de céramique, dans notre cas le spinelle, peut permettre de diminuer l'épaisseur de verre, et ainsi réduire la masse du blindage, tout en restant performant. Les quatre spinelles sélectionnés ont donc été placés sur un assemblage verre/PC et la vitesse résiduelle du projectile a été mesurée pour chaque essai.

4.2.2. Multicouche avec un spinelle élaboré par frittage naturel et post-HIP

4.2.2.1. Spinelle opaque

Les premiers essais ont été réalisés avec le spinelle *opaque*. Le Tableau IV-5 reprend les conditions appliquées pour chaque tir : épaisseurs, *AD* associées, vitesses initiale et résiduelle.

Spinelle	*N° test*	Epaisseur de verre (mm)	Epaisseur totale (mm)	AD (kg/m²)	Vitesse V_i (m/s)	Vitesse V_r (m/s)
Opaque	*1*	6	14,1	34	816	538
	2	12	20,1	48,7	828	296
	3	14	22,1	53,6	819	263
	4	21	29,1	70,6	815	0

Tableau IV-5 : Epaisseurs et masses surfaciques des blindages testés en configuration « opaque ».

L'augmentation de l'épaisseur de verre, et donc de la masse surfacique totale du multicouche, a permis de diminuer la vitesse résiduelle du projectile. Un spinelle *opaque*, une couche de polycarbonate et une épaisseur de verre comprise entre 6 et 14 mm ne sont pas suffisants pour stopper le projectile, l'assemblage ayant été perforé dans chaque cas. Il a été nécessaire d'augmenter l'épaisseur de verre à 21 mm pour obtenir une vitesse résiduelle nulle.
Malgré sa mauvaise qualité optique, et donc malgré sa porosité non négligeable, un spinelle *opaque* de 4 mm d'épaisseur peut endommager et ralentir un projectile, et permet notamment de réduire l'épaisseur de verre. En comparant les essais des configurations « verre » et « opaque » où il n'y a pas eu perforation, l'ajout d'une couche de céramique permet de réduire l'épaisseur et la masse de 50%.

4.2.2.2. Spinelles transparents

Cette partie regroupe les données des tirs réalisés sur les trois spinelles transparents élaborés par frittage naturel suivi d'un post-traitement HIP : HIP court, HIP long et optimisé. Le Tableau IV-6 présente les épaisseurs et *AD* de chaque blindage et les vitesses V_i et V_r.

Spinelle	*N° test*	Epaisseur de verre (mm)	Epaisseur totale (mm)	AD (kg/m²)	Vitesse V_i (m/s)	Vitesse V_r (m/s)
HIP court	*1*	6	14,2	34,3	835	499
	2	12	20	48,3	830	261
	3	15	23,5	57,4	811	203
	4	24	32,1	78	827	0
HIP long	*1*	6	14,1	34	814	506
	2	12	19,9	48	827	270
	3	15	23	55,6	810	142
	4	15	23,1	56	825	242
	5	21	29,1	70,6	837	0
Optimisé	*1*	6	14,1	34	820	497
	2	12	20,1	48,7	815	197
	3	15	22,9	55,3	823	161
	4	15	23,4	57,1	807	87
	5	18	26,4	64,4	818	0

Tableau IV-6 : Epaisseurs et masses surfaciques des blindages testés en configurations « HIP court », « HIP long » et « optimisé ».

En considérant une masse surfacique proche de 34 kg/m² pour chaque configuration (tests n°1), il est possible de comparer l'efficacité de chaque spinelle. Le projectile a perforé chaque assemblage avec des vitesses résiduelles comprises entre 497 et 506 m/s (538 m/s pour l'*opaque*). Le projectile a été davantage ralenti lorsque le spinelle *optimisé* était placé en face avant (malgré sa translucidité), alors que le spinelle *HIP long* donne la vitesse V_r la plus élevée pour les échantillons transparents. Cette observation est également valable pour les assemblages d'environ 48 kg/m² (tests n°2). En comparant les résultats obtenus des configurations « verre » et « optimisé » où il n'y a pas eu perforation, l'utilisation du spinelle *optimisé* permet de réduire la masse surfacique de 54%, et l'épaisseur du blindage de 56%.

4.2.3. Multicouche avec un spinelle commercial

Des essais de tirs ont été réalisés sur les spinelles commerciaux Perlucor de CeramTec. Les épaisseurs testées et les masses surfaciques correspondantes de chaque assemblage sont indiquées dans le Tableau IV-7.

Spinelle	*N° test*	Epaisseur de verre (mm)	Epaisseur totale (mm)	AD (kg/m²)	Vitesse V_i (m/s)	Vitesse V_r (m/s)
Commercial	*1*	6	14	33,7	828	576
	2	12	20	48,3	823	292
	3	14	22	53,2	806	178
	4	15	23	55,6	822	177
	5	18	26	63	811	0

Tableau IV-7 : Epaisseurs et masses surfaciques des blindages testés en configuration « commercial ».

L'utilisation d'un spinelle commercial en face avant permet de fortement réduire l'épaisseur et la masse d'un blindage par rapport à la configuration « verre ». Un multicouche composé de 6 mm de verre et de 4 mm de céramique et de PC permet de ralentir le projectile de 820 (vitesse initiale) à 576 m/s. Une augmentation de l'épaisseur de verre jusque 18 mm suffit pour obtenir une vitesse résiduelle nulle, ce qui correspond à une masse surfacique de 63 kg/m². Cependant, les vitesses résiduelles acquises pour des épaisseurs de verre de 12 et 15 mm (tests n° 2 et 4) sont supérieures à celles obtenues avec le spinelle *optimisé*.
Par rapport à la configuration « verre », un blindage avec un spinelle *commercial* permet une réduction de 55% en masse et de 57% en épaisseur, dans le cas où le projectile a été stoppé.

4.3. Discussion

Suite aux différents tests réalisés pour chaque configuration, la vitesse résiduelle du projectile est tracée en fonction de la masse surfacique du blindage. Une courbe de tendance (d'équation : $y = ax^2 + bx + c$) est ainsi obtenue pour chaque cas étudié (Figure IV-16).

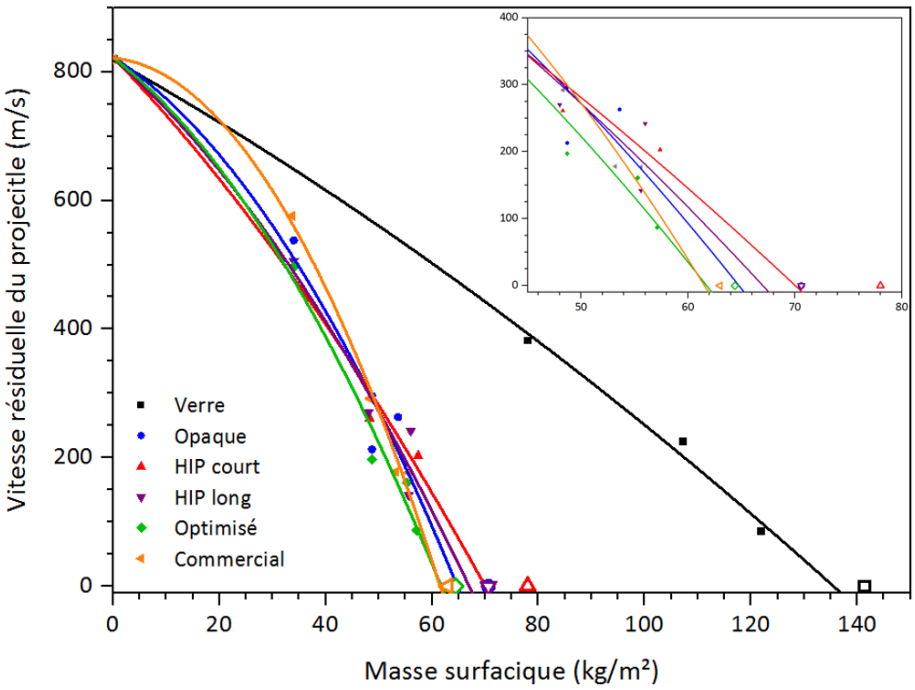


Figure IV-16 : Evolution de la vitesse résiduelle du projectile en fonction de la masse surfacique du blindage. Chaque configuration est associée à une couleur et un symbole. Les symboles vides correspondent aux essais où il n'y a pas eu perforation du blindage.

L'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses donne une estimation de la masse surfacique limite (*AD limite*) d'un blindage qui peut stopper un projectile (vitesse V_r nulle). A partir de ces valeurs, une épaisseur de verre peut être ainsi déduite (Tableau IV-8). Le coefficient de corrélation R² des courbes de la Figure IV-16 y est également indiqué.

Configuration du multicouche	AD limite (kg/m²)	Epaisseur de verre limite (mm)	Epaisseur du multicouche (mm)	*Coefficient de corrélation R²*
Verre	135,7	53,7	57,7	*0,9971*
Opaque	64,6	18,7	26,7	*0,9607*
HIP court	70,1	20,9	28,9	*0,9883*
HIP long	67,0	19,7	27,7	*0,9764*
Optimisé	61,7	17,5	25,5	*0,9889*
Commercial	61,6	17,4	25,4	*0,9939*

Tableau IV-8 : Epaisseurs et masses surfaciques limites des blindages pour chaque configuration testée.

L'utilisation d'un blindage « verre » peut se montrer efficace pour limiter la perforation, mais le multicouche doit présenter une épaisseur totale de 57,7 mm pour une masse surfacique de 135,7 kg/m². Les résultats obtenus avec les céramiques mettent en avant l'avantage de ce matériau comme face avant d'un blindage pour réduire la masse et le volume de l'ensemble. Quel que soit le spinelle utilisé, la masse surfacique et l'épaisseur totale sont diminuées de 48% et 50% au minimum par rapport à la configuration « verre ».

De ces épaisseurs et masses surfaciques limites estimées, le spinelle *opaque* se montre plus performant que les spinelles *HIP court* et *HIP long* pour stopper le projectile. Un blindage avec un échantillon *opaque* est moins épais et moins lourd qu'un multicouche avec l'un de ces deux spinelles transparents. Parmi les spinelles élaborés par frittage naturel suivi d'un post-HIP, l'échantillon *optimisé* présente les meilleures performances en termes d'efficacité et d'allègement de la protection balistique. Les résultats avec ce spinelle se rapprochent de ceux obtenus avec l'échantillon *commercial*, celui-ci présentant une masse surfacique et une épaisseur estimées légèrement plus faibles. Cette tendance devra être vérifiée par la réalisation de tirs supplémentaires.

Les performances obtenues en balistique peuvent être reliées aux propriétés microstructurales et mécaniques des céramiques. A première vue, l'homogénéité de la microstructure semble être le facteur qui affecte en priorité les résultats balistiques et mécaniques. En effet, les spinelles *HIP court* et *HIP long*, présentant des microstructures hétérogènes associées à de faibles valeurs de ténacité, module de Weibull et contrainte à la rupture, sont les moins performants. Un spinelle avec une distribution homogène de la taille des grains semble plus favorable pour améliorer l'efficacité du blindage, comme le montre les meilleurs résultats obtenus avec l'*opaque* et l'*optimisé*. Cependant, il est plus avantageux d'avoir le spinelle *commercia*l comme face avant pour réduire la masse du blindage et ralentir le projectile, bien qu'il ait une microstructure hétérogène. Il faut dans ce cas se rapporter à la taille du défaut critique. Comme décrit dans la partie 2.2.4 de ce chapitre, les spinelles de cette étude présentent des défauts critiques 10 fois plus gros que celui du spinelle *commercial*, ce qui se traduit par une contrainte à la rupture bien supérieure. Il paraît donc primordial de diminuer la taille du défaut critique de la céramique, ce qui va permettre d'augmenter la phase de *dwell* lors de l'impact.
En se basant sur les résultats de cette étude, il est certain qu'une céramique avec une microstructure homogène est plus performante qu'une céramique avec une microstructure hétérogène. Cet aspect est à favoriser pour augmenter l'efficacité du blindage. De plus, les essais réalisés ont montré qu'il était plus néfaste d'avoir un spinelle dense avec une distribution hétérogène (*HIP court* ou *HIP long*) en face avant que d'avoir un spinelle homogène et légèrement poreux (*opaque*).

L'utilisation du spinelle *optimisé* comme face avant d'un blindage permet de réduire au maximum l'épaisseur et la masse d'un assemblage afin de résister face à une menace. La combinaison des différentes caractéristiques de cette céramique conduit à un fort potentiel pour une application en protection balistique, similaire à l'échantillon *commercial*. Malgré l'hétérogénéité de sa microstructure, de hautes valeurs de contrainte à la rupture et de module de Weibull ont été obtenues, de par la présence de défauts de faible taille. Ceci montre que le procédé employé par CeramTec est d'une grande répétabilité et que la taille des défauts est contrôlée.

5. Bilan

Ce chapitre s'est intéressé à la caractérisation mécanique et à l'évaluation en conditions balistiques d'échantillons de spinelles élaborés selon la méthode présentée dans ce manuscrit.

Trois spinelles transparents obtenus après différents frittages et post-HIP ont été choisis pour leur haute qualité optique dans le domaine du visible et leurs microstructures bien distinctes. L'impact de la taille des grains et de leur homogénéité sur les aspects mécanique et balistique a ainsi pu être étudié. De plus, un spinelle *opaque* poreux obtenu après une étape de frittage naturel a également été retenu pour cette étude afin d'analyser l'effet de la porosité. Ces échantillons ont ensuite été comparés à un spinelle *commercial*.
Pour chaque nuance de spinelle, plusieurs propriétés mécaniques ont été déterminées : coefficient de Poisson, modules d'Young et de Weibull, dureté, ténacité et contrainte à la rupture. Une analyse a permis de mettre en relation les résultats obtenus avec la microstructure. Un spinelle présentant une distribution de tailles des grains hétérogène et large se montre moins performant qu'un échantillon à microstructure fine, même opaque. Il est donc plus avantageux de conserver une taille de grains faible et homogène pour améliorer les différentes propriétés. Cependant, il faut aussi tenir compte de la taille du défaut critique, qui influence fortement le comportement à la rupture et les performances balistiques.

La réalisation des tests balistiques a requis une augmentation de la taille des échantillons, où le diamètre a été augmenté de 21 à 60 mm pour une épaisseur finale de 4 mm. Une analyse préliminaire a permis d'étudier les propriétés optiques, microstructurales et mécaniques d'échantillons de différentes dimensions (diamètres 21, 35 et 60 mm) obtenus dans les mêmes conditions d'élaboration. La caractérisation de ces trois spinelles transparents a montré un changement d'échelle réussi et une conservation des propriétés. Cependant, lors de la réalisation des échantillons nécessaires aux essais balistiques, un problème technique a causé l'obtention de spinelles *optimisés* translucides, néanmoins utilisés pour les tirs.

Les quatre spinelles sélectionnés et le commercial ont ensuite été testés comme face avant de blindage sur plusieurs couches de verre et polycarbonate. Ces configurations ont été comparées à des multicouches verre/PC sans céramique. Les différents tirs réalisés ont permis d'obtenir la variation de la vitesse résiduelle du projectile en fonction de la masse surfacique du blindage et d'estimer l'épaisseur de verre minimale nécessaire pour stopper le projectile.
L'ajout d'une couche de spinelle de 4 mm a permis une forte réduction de la masse et de l'épaisseur, en comparaison d'un blindage sans céramique. Parmi les spinelles élaborés par frittage naturel et post-HIP, celui réalisé selon la méthode optimisée du chapitre précédent s'est montré le plus prometteur, de par sa combinaison de propriétés : une microstructure fine homogène et de hautes propriétés mécaniques. Les essais réalisés ont permis de montrer des résultats similaires à ceux obtenus avec l'échantillon *commercial*. Cette tendance est cependant à confirmer par la réalisation de nouveaux échantillons et de tirs supplémentaires.

Les données les plus prometteuses obtenues dans cette étude avec le spinelle élaboré selon la procédure optimisée peuvent être comparées aux résultats de Strassburger, présentés dans l'état de l'art du chapitre I (Figure I-6 et Figure I-7) [12]. Dans son article, l'auteur a réalisé des essais balistiques sur des spinelles de 2,2 et 4,5 mm d'épaisseurs. A l'aide d'un backing de 4 mm en PC, le projectile a pu être stoppé avec 21 et 16 mm de verre, respectivement. Ceci correspond à des densités surfaciques de 65 et d'environ 60,8 kg/m² pour ces deux assemblages. En comparant les résultats obtenus avec le spinelle de Strassburger de 4,5 mm et avec le spinelle *optimisé* de ce manuscrit (4 mm d'épaisseur), il est observé que les densités

surfaciques et les épaisseurs des multicouches sont très proches. La procédure mise en place dans cette étude a donc permis de réaliser des spinelles transparents efficaces en conditions balistiques, et similaires avec les résultats de la littérature.

Conclusion générale

L'étude présentée dans ce manuscrit de thèse s'intéresse à l'amélioration et à l'allégement des protections balistiques transparentes. L'emploi de couches de verre et de polymère nécessite d'importantes épaisseurs afin de résister lors d'impacts et d'assurer une protection efficace. Dans ce contexte, la problématique est la masse et le volume conséquents de ces blindages utilisés comme fenêtres de véhicules ou d'hélicoptères et visières de casques des soldats. Bien que ces blindages soient nécessaires pour protéger les personnes et garantir une vision optimale, la mobilité est tout de suite impactée. L'objectif de ces travaux a été d'élaborer une céramique polycristalline transparente, possédant de meilleures propriétés mécaniques que le verre et une haute qualité optique sur une large gamme de longueurs d'onde. Comme de précédentes études l'ont montré, l'utilisation de ce matériau comme face avant d'un multicouche verre/polymère améliore les performances de protection et permet de réduire l'épaisseur de verre, allégeant ainsi l'assemblage. L'oxyde de magnésium et d'aluminium $MgAl_2O_4$, appelé aussi spinelle, a été sélectionné pour cette étude, de par sa combinaison de propriétés optiques et mécaniques, et sa facilité de mise en forme. L'état de l'art réalisé a permis d'identifier les paramètres requis pour l'obtention d'une céramique transparente utilisée comme protection balistique, et la procédure la plus adéquate pour remplir ces conditions.

Deux poudres de spinelle proposées par la société Baikowski et non citées précédemment dans la littérature ont été choisies pour cette étude. Leurs principales différences concernent la surface spécifique et le taux d'impuretés, notamment le soufre. Une caractérisation complète de ces poudres a montré l'impact de la taille des particules sur la compressibilité et le comportement au frittage. La poudre la moins fine (S17) présente l'avantage de mieux s'empiler, augmentant ainsi la densité apparente du cru, alors que la poudre la plus fine (S38) a une tendance néfaste à s'agglomérer. Cependant, la mise en forme par pressages uniaxial et isostatique à froid de la poudre S38 permet de réduire le taux et le diamètre des pores dans le cru. De plus, la haute réactivité des particules fines assure une densification à plus basse température. Néanmoins, la poudre S17 a été sélectionnée pour la suite de l'étude sur le frittage. En effet, en plus des hautes densités obtenues après mise en forme, l'analyse chimique a montré un taux d'impuretés plus faible et un ratio Mg/Al plus proche de la stœchiométrie dans la poudre S17. La poudre S38 présente une quantité plus importante d'impuretés, dont un taux de soufre bien plus élevé, et un léger excès de magnésie, qui peut se montrer néfaste pour l'obtention de la transparence et d'une microstructure homogène.

La densification de la poudre S17 a été étudiée par frittage naturel sous vide afin de faciliter l'élimination de la porosité et de limiter toute contamination par l'outillage, rencontrée normalement lors du frittage par SPS ou par pressage à chaud. Aucune aide au frittage n'a été utilisée pour conserver une haute pureté. L'étude paramétrique des conditions de frittage (température et durée du palier) et la caractérisation des échantillons obtenus ont montré que la qualité optique dépendait directement de la microstructure. Des spinelles opaques ont été obtenus aux plus basses températures, à cause d'un taux élevé de porosité. L'augmentation de la température a induit un isolement des pores dans les grains et une augmentation de la taille

des grains. De faibles qualités optiques ont été globalement obtenues après cette étape de frittage, essentiellement liées à la présence de défauts du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde du visible. Ceci entraîne cependant l'obtention de hautes valeurs de transmission dans l'infrarouge. L'application d'un frittage naturel nécessite un post-traitement afin d'éliminer les pores résiduels et ainsi améliorer la qualité optique. C'est pourquoi une étape de pressage isostatique à chaud (HIP) a été appliquée sur des spinelles présentant uniquement de la porosité fermée.

Deux températures de HIP ont été testées (1500 et 1800°C). Quelles que soient les conditions de frittage et le temps de palier, un HIP à basse température ne permet pas l'obtention de céramiques transparentes dans le visible. La porosité intragranulaire, déjà présente après frittage, n'a pas été éliminée. En augmentant la température du post-traitement, une majorité d'échantillons transparents ont été obtenus, présentant des transmissions en ligne supérieures à 75% dans le visible et proche de 86% dans l'infrarouge (épaisseur de 2 mm). Malgré la présence de pores isolés dans les grains après frittage, il a été possible de les éliminer en appliquant un HIP à haute température et haute pression.
Bien que cette étape de post-traitement soit nécessaire pour obtenir la transparence, elle impacte également la taille des grains. Une analyse avant et après HIP a montré qu'il était plus bénéfique d'avoir un spinelle dense à microstructure fine après l'étape de frittage sous vide pour limiter une croissance exagérée des grains lors du HIP. Une procédure optimisée a ainsi pu être mise en place à partir des résultats obtenus : un frittage naturel à 1500°C pendant 24h, suivi d'un HIP à 1600°C de 10h. Les conditions de frittage et de HIP choisies ont permis l'obtention d'un spinelle dense combinant une très haute transmission dans le visible (77-83% entre 400 et 800 nm) et l'infrarouge (> 86%), et une microstructure homogène avec des grains de 12 µm en moyenne, valeurs similaires aux meilleurs résultats présentés dans la littérature.

Dans l'objectif de réaliser des essais balistiques, le diamètre des échantillons a été augmenté de 21 à 60 mm, pour une épaisseur de 4 mm. Une comparaison entre des spinelles de dimensions différentes réalisées avec le même procédé a montré une conservation des propriétés microstructurales, optiques et mécaniques.
Pour tester l'efficacité d'une céramique placée en face avant d'un assemblage verre/polymère, une sélection de plusieurs nuances de spinelles a été faite en fonction de leurs propriétés. Le spinelle obtenu selon la méthode optimisée présente un fort potentiel et a donc été retenu pour cette partie de l'étude. Deux autres échantillons transparents et un échantillon opaque ont également été choisis pour pouvoir étudier l'impact de la microstructure sur les aspects mécaniques et balistiques. L'ensemble de ces échantillons ont été comparés à un spinelle commercial.

Les spinelles sélectionnés pour l'étude balistique ont tout d'abord été caractérisés mécaniquement. Les résultats ont montré que l'homogénéité de la microstructure est le principal paramètre qui impacte les différentes propriétés mécaniques. La taille du défaut critique menant à la rupture est également un facteur critique pour la résistance en compression. Le *spinelle optimisé* et le spinelle *commercial* présentent chacun une combinaison intéressante de propriétés mécaniques, ce qui suggère des résultats semblables en balistique.

Pour la dernière étape de l'étude, les cinq spinelles ont été testés comme face avant d'un assemblage de verre et de polymère. En faisant varier l'épaisseur de verre et en estimant la vitesse résiduelle du projectile, il a été possible de calculer la densité surfacique totale limite d'un blindage pouvant arrêter un projectile. L'utilisation du spinelle *commercial* ou du spinelle *optimisé* permet de réduire au maximum l'épaisseur requise de blindage pour stopper la menace. Le peu de tests réalisés avec ces deux spinelles a montré des résultats très proches. Des tirs supplémentaires sont cependant requis pour confirmer cette tendance.

L'étude présentée dans ce manuscrit a montré la possibilité d'obtenir un spinelle $MgAl_2O_4$ d'une haute qualité optique combinée à une microstructure homogène par frittage naturel sous vide suivi d'un post-traitement par HIP sans l'aide d'additif ou de traitement de la poudre. Le procédé utilisé permet également une augmentation des dimensions des échantillons tout en préservant les propriétés. Les résultats obtenus dans ces travaux se rapprochent de ceux de la littérature du point de vue de la balistique et de la qualité optique. Des améliorations sont encore possibles dans le but de diminuer la taille des grains pour augmenter l'efficacité du blindage. Des études peuvent être menées sur chaque étape de la procédure : un traitement de la poudre, un travail plus poussé de la mise en forme du cru ou encore une étude plus approfondie du frittage pour éviter la séparation des pores et des joints de grains. De plus, l'utilisation d'une poudre plus fine pourrait être bénéfique pour atteindre l'objectif visé. La poudre S38 présentée dans ce manuscrit a montré des caractéristiques intéressantes pour restreindre la porosité dans le cru et diminuer la température de frittage. Cependant, le taux élevé d'impuretés est à prendre en compte, et notamment la présence importante de soufre. Des traitements de purification seraient donc à prévoir.
En ce qui concerne les propriétés mécaniques des échantillons de spinelle, l'ajout de renforts peut être envisagé. Une attention particulière doit être portée à la quantité ajoutée, la solubilité et la différence d'indice de réfraction.
Enfin, l'avantage de la large gamme de transparence du spinelle permet également des applications dans l'infrarouge sous la forme de dômes pour les missiles et certains appareils de détection. Pour la réalisation de dômes, voire de formes plus complexes, il pourrait être avantageux de s'intéresser à la mise en forme de spinelle par la voie humide.

Annexe A

Certificats d’analyse des poudres

La société Baikowski a fourni les certificats d'analyse des poudres, dans lesquels les caractéristiques physiques et chimiques sont inscrites : surface spécifique, taille des particules, phases cristallines et impuretés.

1. Poudre de spinelle $MgAl_2O_4$ « S17 »

BAIKOWSKI

B.P. 501
F-74339 LA BALME DE SILLINGY CEDEX
Tél : (33)4.50.22.69.02 Fax : (33)4.50.22.28.92
www.baikowski.com

CERTIFICATE OF ANALYSIS

02/06/2014

BAIKALOX HIGH PURITY SPINEL

Lot Number : 144012 **Manufacturing Date :** 22 / 05 / 2014

Product : S25CRX

Parameter		Unit	Value	Mini	Maxi
Physical Characteristics					
Surface specific area					
	SSA BET	m²/g	17.1		
Particle size distribution - Sedigraph					
	d50	µm	0.43		
Crystalline phase - X-Rays Diffraction					
	Conversion rate	%	>99		
	Free Al2O3	%	<0.5		
	Free MgO	%	<0.5		
Chemical Analysis					
Chemical impurities - ICP					
	Ca	ppm	4.3		
	Fe	ppm	8.1		
	K	ppm	14		
	Na	ppm	11		
	Si	ppm	13		

ISO 9001 : 2008 Certification AFAQ N° QUAL/1992/451

Page 1 of 1

2. Poudre de spinelle $MgAl_2O_4$ « S38 »

BAIKOWSKI
Pure Solutions

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

Analysis Report

28/07/15

- Experimental -

S25CRX

		22247-F
Specific Surface Area BET (m^2/g)		38
Free phases (%)	Al_2O_3	<0.5
	MgO	2.4
PSD Horiba LA950 (µm)	D10	0.09
	D50	0.22
	D90	0.97
Chemical analysis (ppm)	Na	12
	K	21
	Fe	3
	Si	25
	Ca	4

Annexe B

Mesure de la densité et de la porosité

La masse volumique des spinelles a été déterminée par pesée hydrostatique selon la méthode d'Archimède, puis exprimée en valeur relative.
En pesant un échantillon sec, humide ou immergé dans de l'eau distillée, il est possible de remonter aux valeurs de porosité ouverte et fermée à l'aide de différentes formules, présentées ci-après :

Masse volumique de l'échantillon

$$\rho_{\text{échantillon}} = \frac{\text{Ms}}{\text{Mh} - \text{Mi}} \times \rho_{\text{eau}}(\text{T})$$

Volume de l'échantillon

$$\text{V}_{\text{éch}} = \frac{\text{Mh} - \text{Mi}}{\rho_{\text{eau}}}$$

Volume de porosité ouverte

$$\text{V}_{\text{p. ouverte}} = \frac{\text{Mh} - \text{Ms}}{\rho_{e\text{au}}}$$

Pourcentage de porosité ouverte

$$\%_{\text{p. ouverte}} = \frac{\text{V}_{\text{p. ouverte}}}{\text{V}_{\text{éch}}} \times 100$$

Pourcentage de porosité totale

$$\%_{\text{p. totale}} = \frac{\rho_{\text{théorique}} - \rho_{\text{éch}}}{\rho_{\text{théorique}}} \times 100$$

Pourcentage de porosité fermée

$$\%_{\text{p.fermée}} = \%_{\text{p.totale}} - \%_{\text{p. ouverte}}$$

Avec : Ms, la masse sèche (en g)
Mi, la masse immergée (en g)
Mh, la masse humide (en g)
ρ_{eau}(T), la masse volumique de l'eau (en g.cm^{-3}), dépendante de la température

Dans cette étude de thèse, la porosité ouverte a été considérée nulle lorsque la densité relative de l'échantillon est supérieure à 95%.

Annexe C

Normalisation de la transmission en ligne

La transmission en ligne d'une céramique transparente s'exprime selon la loi de Beer-Lambert et dépend de l'épaisseur de la céramique.
Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux de la littérature, il est nécessaire d'exprimer les transmissions pour une même épaisseur d'échantillon. A partir des données expérimentales mesurées sur un échantillon d'épaisseur quelconque e_{exp}, il faut donc estimer la qualité optique à une autre épaisseur choisie e_n, dite épaisseur normalisée. Pour cela, il est possible d'appliquer la formule suivante :

$$T_n = T_{th} \times \left(\frac{T_{exp}}{T_{th}}\right)^{\frac{e_n}{e_{exp}}}$$

Avec : T_n, la transmission normalisée (en %)
T_{th}, la transmission théorique du spinelle, égale à 87%
T_{exp}, la transmission expérimentale (en %)
e_n, l'épaisseur normalisée de l'échantillon (en mm)
e_{exp}, l'épaisseur expérimentale de l'échantillon (en mm)

A l'aide de cette formule, il est possible de calculer la transmission qu'aurait l'échantillon réel (d'épaisseur e_{exp}) si on modifiait sont épaisseur (e_n). Ainsi, la qualité optique d'un spinelle de 3 mm comportant une densité de défauts donnée peut être estimée à 1 ou 5 mm, par exemple. L'estimation obtenue a été vérifiée dans une étude annexe, où des valeurs expérimentales ont été comparées aux données normalisées.

1. Transmission expérimentale

Un spinelle transparent $MgAl_2O_4$ a été élaboré selon la démarche expliquée dans ce manuscrit : une mise en forme du cru par un pressage uniaxial puis isostatique à froid, un frittage naturel sous vide et un post-traitement par HIP.
Afin de comparer les données expérimentales et normalisées à plusieurs épaisseurs, un échantillon épais a été produit ($e_{initiale}$ ~ 6 mm). Après un premier polissage pour améliorer l'état de surface, la transmission a été mesurée une première fois à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 7000 (Agilent) entre 300 et 3000 nm. L'échantillon a ensuite été poli à plusieurs reprises afin de réaliser une analyse de la transmission à différentes épaisseurs sur le même échantillon. Au total, la qualité optique a été étudiée pour 10 épaisseurs : 5,8 – 5,1 – 4,8 – 4,4 – 4,0 – 3,3 – 2,9 – 2,3 – 1,8 – 1,4 mm.

Pour une meilleure visibilité des courbes, la Figure C-1 présente les transmissions expérimentales de l'échantillon de spinelle obtenues à 6 épaisseurs, au lieu de 10, entre 300 et 3000 nm. Le Tableau C-1 reprend les valeurs pour chaque épaisseur à 5 longueurs d'onde (λ : 400 – 532 – 800 – 1100 – 3000 nm).

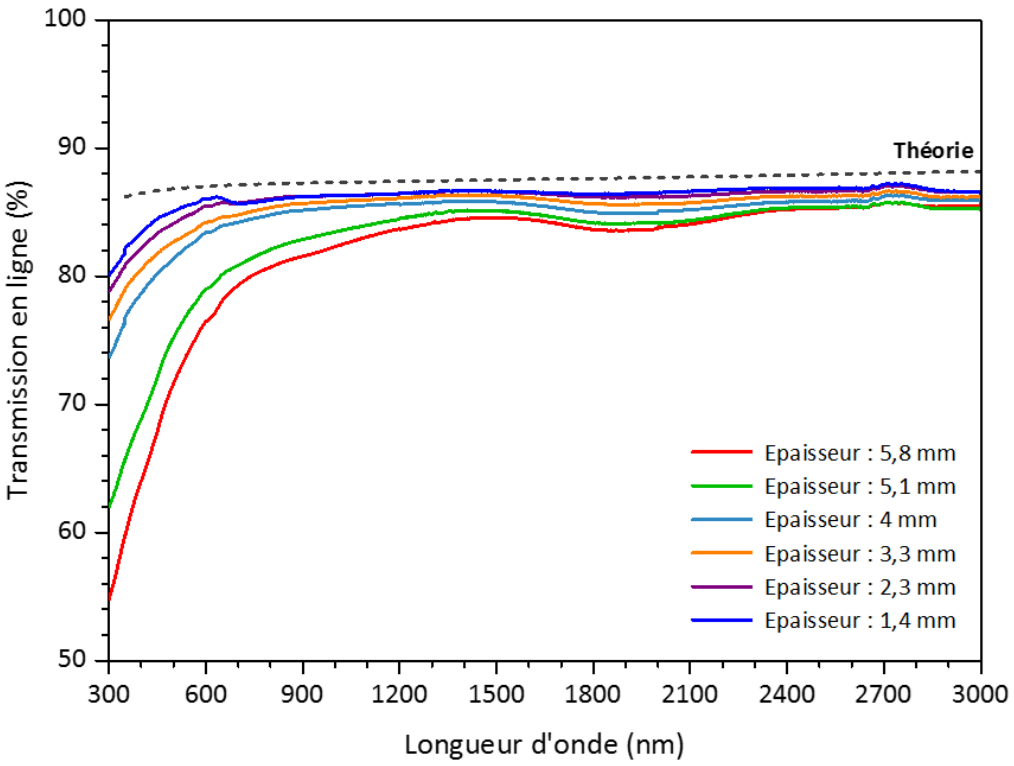


Figure C-1 : Transmissions expérimentales d'un spinelle transparent pour 6 épaisseurs différentes.

(%)	Longueur d'onde (nm)				
e (mm)	**400**	**532**	**800**	**1100**	**3000**
Théorie	*86,5*	*86,9*	*87,2*	*87,4*	*88,2*
5,8	63,8	73,2	80,7	83	85,2
5,1	68,8	76,7	82,2	84,1	85,2
4,8	76,9	80,8	83,9	85	85,4
4,4	77,4	81	84,2	85,1	85,6
4,0	78,5	81,8	84,5	85,2	85,5
3,3	80,3	82,9	85,2	85,8	86
2,9	81,2	83,6	85,6	86,1	86,1
2,3	82	84,3	86	86,3	86,4
1,8	82,8	84,3	86,1	86,3	86,6
1,4	83,4	85,4	86	86,4	86,5

Tableau C-1 : Valeurs expérimentales des transmissions d'un spinelle transparent obtenues pour 10 épaisseurs différentes (e : 1,4 à 5,8 mm).

L'échantillon le plus épais présente une transmission relativement élevée avec des valeurs comprises entre 63,8 et 80,7% dans le visible. Dans le domaine de l'infrarouge, les transmissions sont supérieures à 83%. La diminution de l'épaisseur induit une amélioration de la transmission, principalement dans le visible, en atteignant un maximum pour la plus faible épaisseur (1,4 mm) avec 83,4-85,4%. Le polissage a permis l'élimination progressive de

défauts néfastes dans cette gamme de longueurs d'onde. Ceci suggère que les défauts sont en plus grand nombre à la surface de l'échantillon. Les transmissions dans l'IR augmentent légèrement et se rapprochent graduellement de la théorie.

2. Normalisation de la transmission

Trois épaisseurs e_n ont été choisies pour illustrer la normalisation et comparer les transmissions normalisées avec les données expérimentales : 5,8 – 3,3 – 1,4 mm.
Pour chaque épaisseur e_n, la qualité optique peut être estimée en appliquant la formule proposée sur les transmissions T_{exp} obtenues pour chaque épaisseur e_{exp}.

2.1. Normalisation à une épaisseur élevée

Les transmissions expérimentales obtenues à des épaisseurs égales à 1,4 – 2,3 – 4,0 – 5,1 mm peuvent être normalisées à une épaisseur plus élevée. La Figure C-2 présente les résultats normalisés à 5,8 mm comparés à la courbe expérimentale.

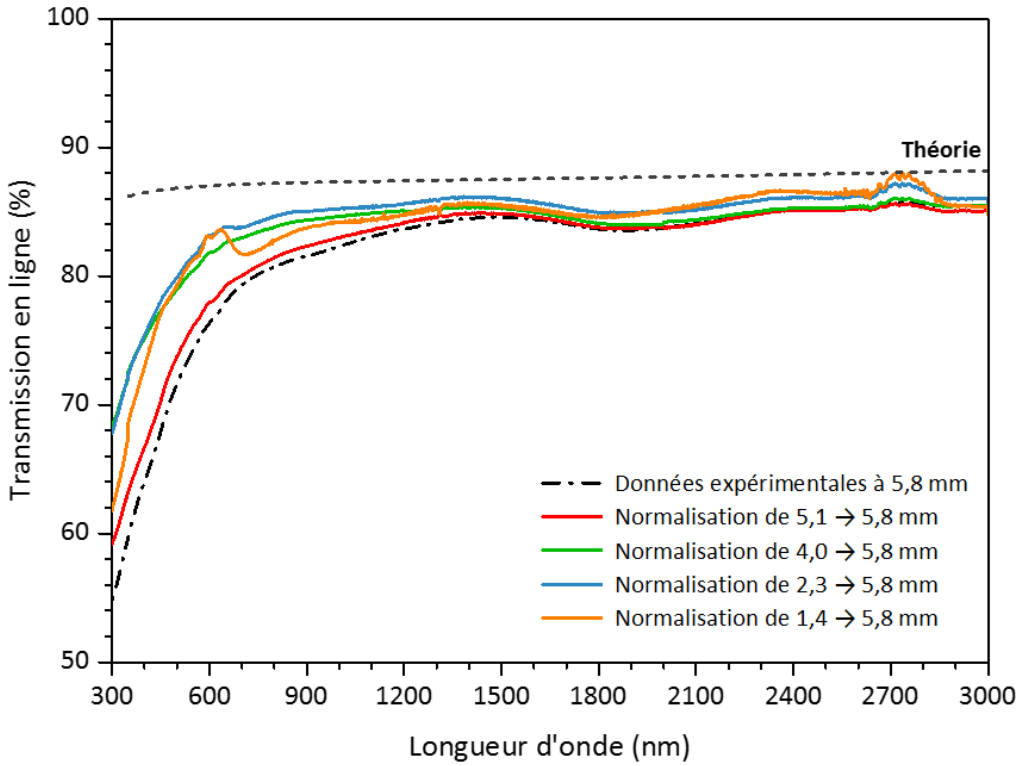


Figure C-2 : Transmissions expérimentales obtenues à e_{exp} égales à 5,1 – 4 – 2,3 – 1,4 mm normalisées à e_n égale à 5,8 mm.

En considérant l'épaisseur e_{exp} à 5,1 mm, les valeurs de transmissions normalisées à 5,8 mm sont les plus proches des valeurs expérimentales. Néanmoins, un écart de plus de 2% est observé dans le visible (400 à 800 nm).

Dès que l'échantillon présente une épaisseur inférieure à 5,1 mm, il y a une forte surestimation dans le domaine du visible (supérieure à 10% à 400 nm), qui augmente de plus en plus lorsque l'épaisseur e_{exp} s'éloigne de l'épaisseur normalisée. Dans l'infrarouge, les valeurs normalisées sont proches de l'expérimental avec moins de 2% d'écart. Enfin à 3000 nm, les transmissions normalisées sont légèrement sous-estimées pour des épaisseurs initiales faibles.

2.2. Normalisation à une épaisseur intermédiaire

A la Figure C-3, les transmissions obtenues à des épaisseurs égales à 5,8 – 4,4 – 2,3 – 1,4 mm sont normalisées à 3,3 mm, et sont comparées à la courbe expérimentale.

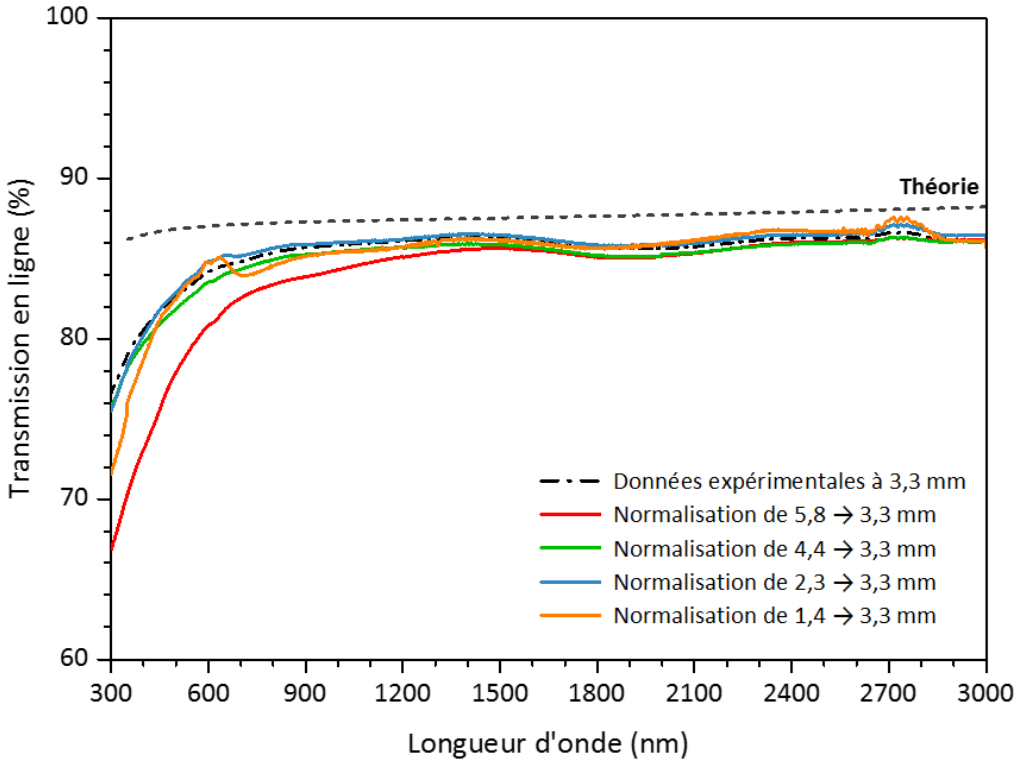


Figure C-3 : Transmissions expérimentales obtenues à e_{exp} égales à 5,8 – 4,4 – 2,3 – 1,4 mm normalisées à e_n égale à 3,3 mm.

Lorsque la normalisation à 3,3 mm est réalisée à partir d'épaisseurs plus faibles (1,4 et 2,3 mm), les valeurs présentent une différence de moins de 1% avec l'expérimental entre 300 et 3000 nm. Ceci est également observé pour une épaisseur plus importante (4,4 mm).
Dans le cas d'une épaisseur e_{exp} très élevée (5,8 mm), la normalisation est surtout sous-estimée dans le domaine du visible avec un écart de plus de 3%. Dans la gamme de l'infrarouge, les valeurs sont plus proches de l'expérimental (moins de 1% de différence).

2.3. Normalisation à une épaisseur faible

Les transmissions obtenues à des épaisseurs égales à 5,8 – 4,4 – 3,3 – 2,3 mm ont été normalisées à une épaisseur plus faible de 1,4 mm (Figure C-4).

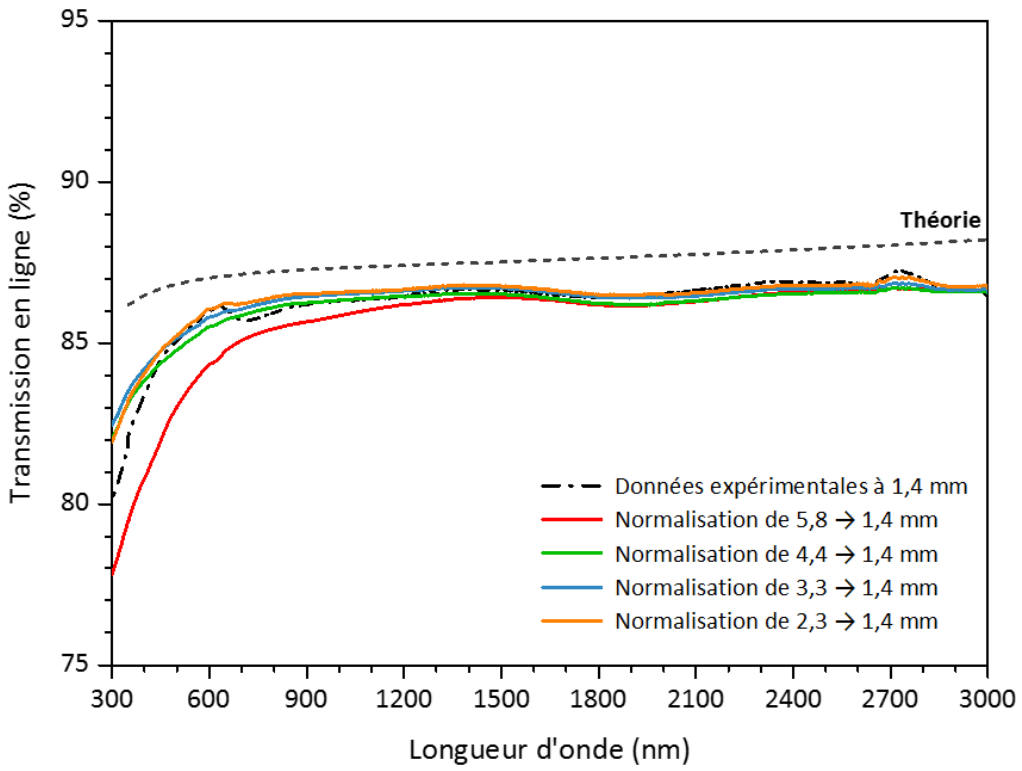


Figure C-4 : Transmissions expérimentales obtenues à e_{exp} égales à 5,8 – 4,4 – 3,3 – 2,3 mm normalisées à e_n égale à 1,4 mm.

Les écarts de valeurs entre la normalisation et les valeurs expérimentales sont beaucoup plus faibles dans ce cas-ci.

Pour les données normalisées pour e_{exp} compris entre 2,3 et 4,4 mm, la transmission est globalement très proche de l'expérimental, où la différence de transmission est de moins de 1% dans le visible et l'infrarouge.

En appliquant la normalisation à partir des données expérimentales obtenues à 5,8 mm d'épaisseur, la normalisation fausse légèrement les résultats de transmission dans le visible, avec une différence de plus de 2%.

3. Discussion

Pour simplifier l'analyse, les résultats sont illustrés dans les Tableaux C-2, C-3 et C-4 : chaque tableau reprend les valeurs expérimentales des 3 cas présentés (e_{exp} : 5,8 – 3,3 et 1,4 mm) et la différence de valeurs en pourcentage avec les données normalisées obtenues pour les 9 autres épaisseurs étudiées, indiquée à l'aide d'un code couleur : vert (< 1%), jaune (1-5%), orange (5-10%) et rouge (> 10%).

<table>
<tr><th colspan="2" rowspan="2">(%)</th><th colspan="5">Longueur d'onde (nm)</th></tr>
<tr><th>400</th><th>532</th><th>800</th><th>1100</th><th>3000</th></tr>
<tr><td colspan="2">T_{exp} à 5,8 mm</td><td>63,8</td><td>73,2</td><td>80,7</td><td>83</td><td>85,2</td></tr>
<tr><td rowspan="9">e_n (mm)</td><td>5,1</td><td>+2,7</td><td>+2,1</td><td>+0,8</td><td>+0,5</td><td rowspan="3">-0,6</td></tr>
<tr><td>4,8</td><td rowspan="8">+12</td><td rowspan="8">+6,7</td><td rowspan="8">+2,8</td><td rowspan="4">+1,5</td></tr>
<tr><td>4,4</td></tr>
<tr><td>4,0</td></tr>
<tr><td>3,3</td><td rowspan="5">-2,1</td></tr>
<tr><td>2,9</td></tr>
<tr><td>2,3</td></tr>
<tr><td>1,8</td><td rowspan="2">+0,6</td></tr>
<tr><td>1,4</td></tr>
</table>

Tableau C-2 : Comparaison des données normalisées avec la transmission expérimentale obtenue à 5,8 mm d'épaisseur.

<table>
<tr><th colspan="2" rowspan="2">(%)</th><th colspan="5">Longueur d'onde (nm)</th></tr>
<tr><th>400</th><th>532</th><th>800</th><th>1100</th><th>3000</th></tr>
<tr><td colspan="2">T_{exp} à 3,3 mm</td><td>80,3</td><td>82,9</td><td>85,2</td><td>85,8</td><td>86</td></tr>
<tr><td rowspan="9">e_n (mm)</td><td>5,8</td><td rowspan="2">-6,7</td><td rowspan="2">-3,3</td><td rowspan="2">-1,5</td><td rowspan="8">-0,3</td><td rowspan="8">± 0,3</td></tr>
<tr><td>5,1</td></tr>
<tr><td>4,8</td><td rowspan="7">-0,4</td><td rowspan="7">-0,3</td><td rowspan="7">-0,2</td></tr>
<tr><td>4,4</td></tr>
<tr><td>4,0</td></tr>
<tr><td>2,9</td></tr>
<tr><td>2,3</td></tr>
<tr><td>1,8</td></tr>
<tr><td>1,4</td><td>-1,7</td></tr>
</table>

Tableau C-3 : Comparaison des données normalisées avec la transmission expérimentale obtenue à 3,3 mm d'épaisseur.

<table>
<tr><th colspan="2" rowspan="2">(%)</th><th colspan="5">Longueur d'onde (nm)</th></tr>
<tr><th>400</th><th>532</th><th>800</th><th>1100</th><th>3000</th></tr>
<tr><td colspan="2">T_{exp} à 1,4 mm</td><td>83,4</td><td>85,4</td><td>86</td><td>86,4</td><td>86,5</td></tr>
<tr><td rowspan="9">e_n (mm)</td><td>5,8</td><td rowspan="2">-2,8</td><td rowspan="2">-1,8</td><td rowspan="9">+0,2</td><td rowspan="9">+0,2</td><td rowspan="9">+0,8</td></tr>
<tr><td>5,1</td></tr>
<tr><td>4,8</td><td rowspan="7">+0,2</td><td rowspan="7">-0,3</td></tr>
<tr><td>4,4</td></tr>
<tr><td>4,0</td></tr>
<tr><td>3,3</td></tr>
<tr><td>2,9</td></tr>
<tr><td>2,3</td></tr>
<tr><td>1,8</td></tr>
</table>

Tableau C-4 : Comparaison des données normalisées avec la transmission expérimentale obtenue à 1,4 mm d'épaisseur.

Globalement, la normalisation se rapproche fortement de la réalité dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, comme cela a été observé dans la partie expérimentale, la variation de l'épaisseur impacte davantage la qualité optique dans le domaine du visible. C'est pourquoi l'estimation obtenue dans cette gamme de longueurs d'onde est parfois incertaine.

Dans le cas du Tableau C-2, la normalisation à une épaisseur élevée est surestimée, vu que les valeurs sont initialement très élevées à de faibles épaisseurs. C'est pourquoi la normalisation d'un échantillon fin à une épaisseur bien plus élevée n'est pas favorable.
La normalisation à 3,3 mm a montré globalement des résultats proches de l'expérimental lorsque l'écart entre e_n et e_{exp} est égal à 1,5 mm (Tableau C-3). Une estimation de la transmission à des épaisseurs plus élevées ou plus faibles n'est pas envisageable.
Enfin, le Tableau C-4 montre que la normalisation à une épaisseur faible donne des résultats très cohérents pour une majorité des épaisseurs e_{exp}. Au-delà de 4 mm d'écart entre e_n et e_{exp}, l'estimation est légèrement faussée dans le visible.
En résumé, pour les trois normalisations présentées, les valeurs estimées dans le visible ne sont bonnes que si l'épaisseur e_{exp} n'est pas trop éloignée de l'épaisseur e_n.

Dans cette étude sur le spinelle $MgAl_2O_4$, les échantillons présentent des épaisseurs comprises entre 1,9 et 2,2 mm, donc dans une gamme d'épaisseurs bien plus restreinte que celle testée précédemment. Pour une meilleure comparaison des résultats, une normalisation à 2 mm a été choisie. La faible différence entre les épaisseurs expérimentales et normalisées permet l'application de la formule et d'avoir une estimation relativement juste.

Annexe D

Analyses EBSD

L'imagerie MEB réalisée sur les spinelles $MgAl_2O_4$ a montré des microstructures avec des grains bien distincts et des joints de grains propres. Cependant, cette méthode ne donne aucune information quantitative sur l'orientation des grains. Seule une analyse par *EBSD* (Electron Back Scatter Diffraction) permet la mesure de la désorientation entre différents grains et de faire la distinction entre les joints de grains, les sous-joints de grains et certains défauts (macles…).

Des observations EBSD ont été réalisées sur des spinelles par le Centre de microcaractérisation Raimond Castaing de Toulouse à l'aide d'un détecteur Oxford Instrument NordlysNano, afin de confirmer l'observation des grains et des joints de grains visibles lors de nos observations au MEB.

1. Principe de l'analyse EBSD

La mesure nécessite l'inclinaison de l'échantillon à 70° afin de maximiser l'émission d'électrons rétrodiffusés. Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec les atomes du matériau, une proportion minoritaire d'électrons rétrodiffusés subit une diffraction de Bragg sur certaines familles de plans cristallins. Ces électrons, diffractés par une famille de plans donnée, forment deux cônes de diffraction. Leur intersection avec l'écran phosphorescent de la caméra EBSD donne une paire de « lignes de Kikuchi » qui délimite une bande, visible à la Figure D-1.A, correspondant à la trace des plans diffractants (Figure D-1.C). Un diagramme de Kikuchi est ainsi constitué par la formation de plusieurs bandes des différents plans cristallins (Figure D-1.B) [1].

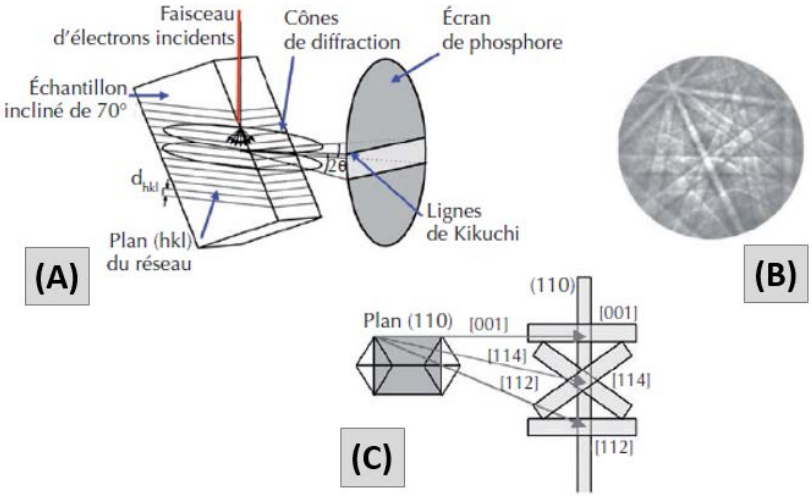


Figure D-1 : (A) Schéma du dispositif pour une observation EBSD. (B) Exemple de diagramme de Kikuchi. (C) Correspondance entre un cristal (à gauche) et les bandes de Kikuchi (à droite) [1].

A partir de ce diagramme de Kikuchi, l'orientation cristallographique du volume analysé est déterminée. Une cartographie obtenue point par point par balayage du faisceau électronique

permet d'obtenir des informations sur la microstructure (taille et forme des grains), la texturation et la nature des joints de grains.

2. Analyse d'un échantillon de spinelle

L'échantillon de spinelle analysé a été obtenu par un frittage naturel sous vide et un post-traitement par pressage isostatique à chaud. La Figure D-2 présente un assemblage de plusieurs micrographes de la microstructure de l'échantillon observée au MEB en électrons rétrodiffusés, la carte du contraste de bandes et la carte de la taille des grains. La carte du contraste de bande correspond au contraste, sur une échelle de gris, entre les lignes de Kikuchi et le bruit de fond du cliché de diffraction. Dans ce cas-ci, la désorientation limite imposée est de 15°. La Figure D-3 montre la distribution en taille des grains et l'échelle de couleur associée à la carte des grains de la Figure D-2.C.

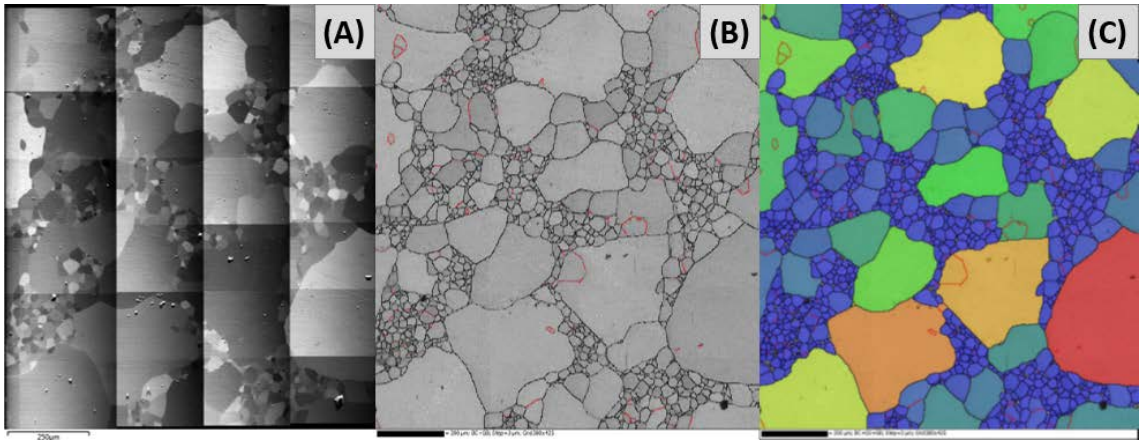


Figure D-2 : (A) Image MEB en électrons rétrodiffusés. (B) Carte du contraste des bandes. (C) Carte de la taille des grains.

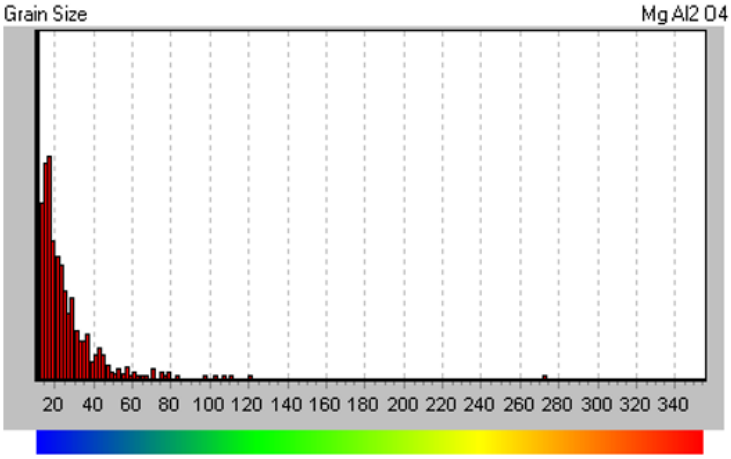


Figure D-3 : Distribution de la taille des grains du spinelle caractérisé.

La Figure D-2.A. montre une microstructure hétérogène de la surface de la céramique, avec deux populations de taille de grains. La carte du contraste des bandes met en évidence les joints de grains (en noir) et la porosité. Une désorientation inférieure à 15° entre les joints de grains révèle des sous-joints de grains, en rouge, sur la Figure D-2.B. Le logiciel d'analyse permet également d'obtenir une carte de la taille des grains (Figure D-2.C), estimée à partir de l'aire de chaque grain, délimité par les joints de grains.
Une comparaison des images MEB réalisées lors de l'analyse EBSD (Figure D-2.A) avec celle obtenue lors de cette étude (Figure D-4) montre bien des microstructures similaires. Cet échantillon présente donc bien une microstructure hétérogène.

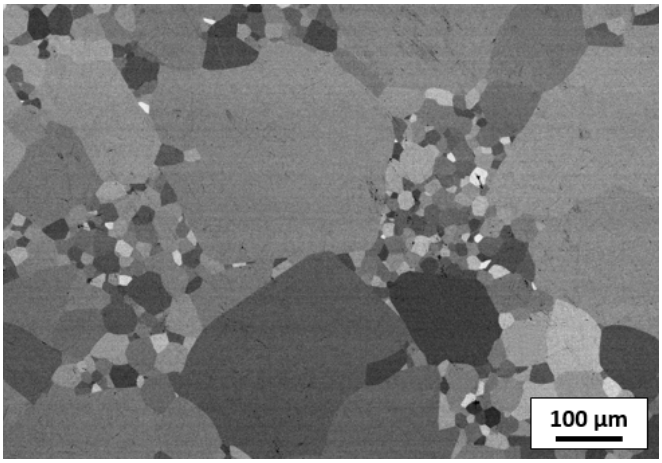


Figure D-4 : Image MEB de l'échantillon analysé en EBSD réalisées lors de l'étude.

La caractérisation par EBSD confirme les observations MEB : les limites visibles sur les images MEB correspondent bien à des joints de grains, et non à des sous-joints ou à des macles.

3. Influence de la désorientation limite

La valeur de l'angle de désorientation limite, qui distingue les joints des sous-joints de grains, peut influencer la visualisation des grains et la taille moyenne estimée. La valeur limite couramment utilisée est 15°, mais une valeur de 10° peut être appliquée.
Un exemple est présenté à la Figure D-5 sur un échantillon de spinelle avec une microstructure homogène et fine.

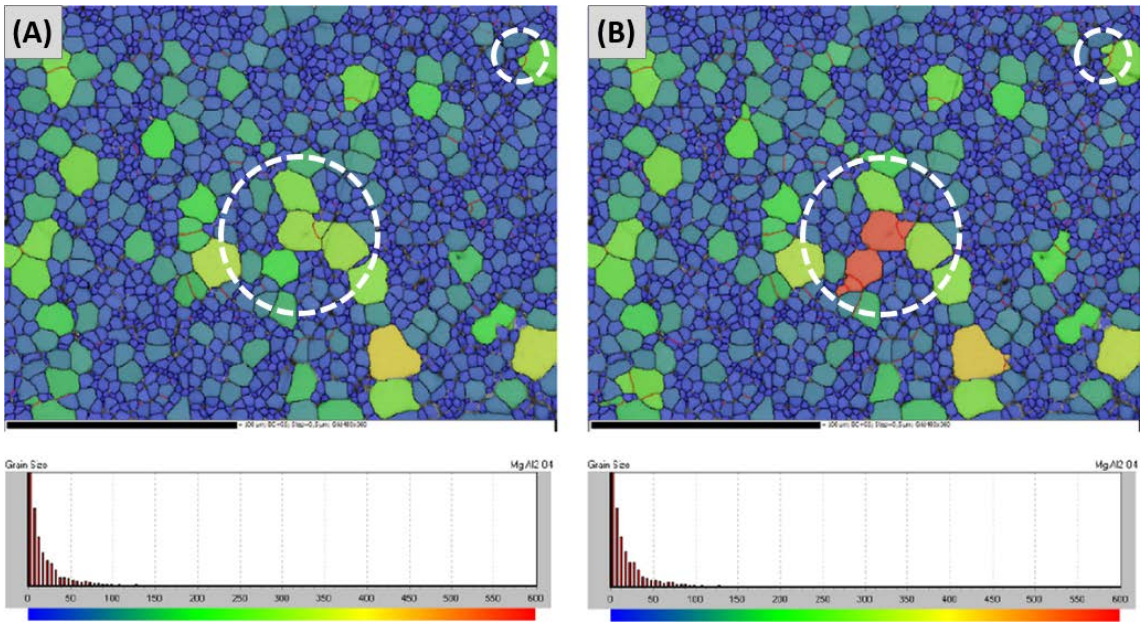


Figure D-5 : Cartographie de la taille des grains pour une désorientation limite (A) de 10° et (B) de 15°. Les cercles en pointillé indiquent un changement dans l'analyse.

Avec une désorientation de 10°, une valeur moyenne de 4,9 µm est mesurée pour 1451 grains. Les valeurs minimales et maximales sont 1,8 et 23,1 µm respectivement. En augmentant la valeur de l'angle limite à 15°, l'estimation des grains est légèrement modifiée, les valeurs restant très proches. Les cercles blancs en pointillé sur la Figure D-5 montrent des exemples de modification. La taille moyenne des grains déterminée est supérieure, puisqu'égale à 5,1 µm pour 1369 grains. La distribution de taille est également plus large, allant de 1,8 à 26,9 µm.

La taille de grains estimée statistiquement est relativement proche des valeurs obtenues par EBSD, avec une moyenne égale à 7,4 µm, pour une distribution comprise entre 1,9 et 20,5 µm.

Référence

[1] T. Baudin, D. Chateigner, C. Esling, et al., Analyse des textures cristallographiques et des microstructures, 2015, pp. 80-85.

Annexe E

Test B3B : module de Weibull et contrainte à la rupture

Les tests *B3B* (Ball-on-3-Balls test) permettent de déterminer une contrainte moyenne à la rupture σ_{av} sur des échantillons de spinelle en forme de disque. L'approche utilisée se base sur l'article de Börger *et al.* [1] et nécessite une partie expérimentale et une partie numérique. Dans ce travail, la simulation numérique s'est montrée nécessaire pour déterminer la contrainte à la rupture à partir de la force à la rupture F mesurée pour chaque échantillon. La rupture dans les matériaux fragiles, pour des vitesses de déformation faibles, est un phénomène statistique intrinsèquement lié à la distribution des défauts critiques dans le matériau. Pour pouvoir obtenir une contrainte à la rupture moyenne σ_{av} pour un tel matériau, il faut réaliser un nombre d'essais assez important, en obtenant une distribution statistique qui respecte la loi de Poisson. La méthode classiquement utilisée est celle de Weibull, comme expliquée dans la norme AFNOR BS EN 843-5 [2].

Après l'élaboration de dix spinelles par nuance selon la procédure décrite dans ce manuscrit, chaque échantillon est testé pour obtenir la valeur de la force F (en N) qui mène à la rupture. A partir de la simulation, une contrainte σ_c est déterminée pour chaque échantillon. Puis une probabilité de rupture P_F est affectée à chacune de ces contraintes en les classant par ordre croissant et en les numérotant de 1 à n à partir de la formule :

$$P_{Fi} = \frac{i - 0{,}5}{\mathrm{n}} \tag{1}$$

En connaissant σ_c et P_F pour chaque échantillon, une distribution de Weibull à 2 paramètres est obtenue :

$$P_F(\sigma_c) = 1 - \exp[-\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_0}\right)^m] \tag{2}$$

En appliquant deux fois la fonction *ln* à la formule précédente (linéarisation), une courbe de tendance peut être tracée pour chaque échantillon (Figure E-1) selon cette équation :

$$ln\, ln \frac{1}{1 - P_F} = m.\, ln\sigma_c - m.\, ln\sigma_0 \tag{3}$$

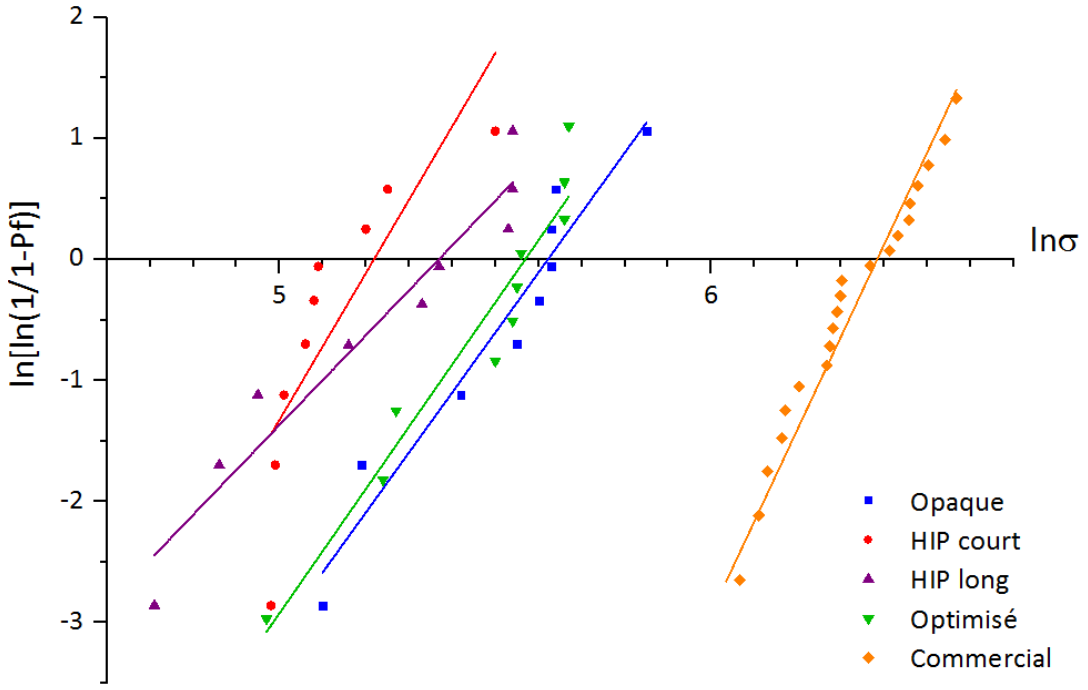


Figure E-1 : Distributions de Weibull à 2 paramètres des spinelles testés en balistique.

La pente de la courbe de tendance obtenue correspond au module de Weibull *m*, tandis que l'intersection de la droite avec l'abscisse donne la valeur de σ_0. En appliquant la méthode de maximum de vraisemblance (*maximum-likelihood method*) et les formules suivantes, une contrainte moyenne σ_{av} est obtenue :

$$\sigma_{av} = \sigma_0 \, \Gamma \, (1 + \frac{1}{m}) \tag{4}$$

$$\sigma_{st} = \sigma_0 \sqrt{\Gamma \left(1 + \frac{2}{m}\right) - \Gamma^2 \left(1 + \frac{1}{m}\right)} \tag{5}$$

$$\Gamma(1 + x) \cong 1 - \left(\frac{3}{4}\right)^2 x + \frac{3}{4} x^2 \tag{6}$$

Avec : σ_{st}, l'écart-type de la contrainte moyenne σ_{av}
Γ, une fonction définie si $0 \leq x \leq 0{,}25$

Les tableaux suivants reprennent la force à la rupture *F*, le coefficient de Poisson *v*, la probabilité à la rupture P_F et la contrainte σ_c pour chaque échantillon de spinelle. Les valeurs du coefficient de corrélation de la droite R^2, du module de Weibull *m* et de la contrainte moyenne à la rupture σ_{av} déduites y sont indiquées.

	N°	F (N)	v	P_F	σ_c (MPa)
Spinelle OPAQUE	**1**	321,8	0,245	0,06	164,1
	2	404,3	0,257	0,17	179,3
	3	468,8	0,260	0,28	225,3
	4	526,7	0,255	0,39	258,1
	5	523,2	0,251	0,50	271,0
	6	550,9	0,247	0,61	278,0
	7	517,9	0,254	0,72	278,6
	8	559,5	0,253	0,83	280,2
	9	526,1	0,247	0,94	345,6
	R^2 = 0,9312				
	Module de Weibull *m* = 5,55				
	Contrainte moyenne à la rupture σ_{av} = 253,3 ± 56,8 MPa				

	N°	F (N)	v	P_F	σ_c (MPa)
Spinelle HIP COURT	**1**	323,6	0,258	0,06	145,2
	2	302,5	0,246	0,17	147,4
	3	313,0	0,251	0,28	149,6
	4	319,1	0,245	0,39	157,2
	5	357,6	0,251	0,50	161,5
	6	343,2	0,253	0,61	162,3
	7	382,8	0,256	0,72	181,5
	8	406,9	0,260	0,83	191,2
	9	544,7	0,265	0,94	245,7
	R^2 = 0,6942				
	Module de Weibull *m* = 5,27				
	Contrainte moyenne à la rupture σ_{av} = 169,8 ± 40,3 MPa				

	N°	F (N)	v	P_F	σ_c (MPa)
Spinelle HIP LONG	**1**	240,9	0,263	0,06	110,9
	2	258,9	0,264	0,17	129,1
	3	272,5	0,264	0,28	140,9
	4	341,3	0,262	0,39	174,2
	5	411,8	0,259	0,50	207,2
	6	426,9	0,260	0,61	215,0
	7	511,3	0,261	0,72	251,8
	8	528,8	0,256	0,83	253,6
	9	542,6	0,262	0,94	255,4
	R^2 = 0,7321				
	Module de Weibull *m* = 4,29				
	Contrainte moyenne à la rupture σ_{av} = 193,9 ± 57,7 MPa				

	N°	F (N)	v	P_F	σ_c (MPa)
Spinelle OPTIMISE	**1**	304,1	0,279	0,05	144,7
	2	384,3	0,278	0,15	189,1
	3	380,5	0,278	0,25	193,8
	4	504,0	0,278	0,35	245,1
	5	479,9	0,274	0,45	255,5
	6	536,8	0,283	0,55	256,1
	7	545,1	0,279	0,65	259,2
	8	616,2	0,277	0,75	286,3
	9	622,2	0,285	0,85	287,3
	10	544,3	0,262	0,95	290,7
	R^2 = 0,6942				
	Module de Weibull *m* = 6,84				
	Contrainte moyenne à la rupture σ_{av} = 241,9 ± 43,1 MPa				

	N°	F (N)	v	P_F	σ_c (MPa)
Spinelle COMMERCIAL	**1**	827,3	0,269	0,02	417,7
	2	863,1	0,269	0,07	430,8
	3	902,5	0,269	0,11	450,5
	4	920,0	0,269	0,16	460,0
	5	940,6	0,269	0,20	475,1
	6	959,6	0,269	0,25	479,0
	7	968,0	0,269	0,30	494,4
	8	1081,2	0,269	0,34	527,5
	9	1052,4	0,269	0,39	531,4
	10	1096,4	0,269	0,43	535,0
	11	1106,5	0,269	0,48	539,9
	12	1077,6	0,269	0,52	544,2
	13	1082,2	0,269	0,57	546,5
	14	1168,0	0,269	0,61	582,9
	15	1207,4	0,269	0,66	609,5
	16	1245,7	0,269	0,70	621,8
	17	1307,1	0,269	0,75	637,7
	18	1267,5	0,269	0,80	640,1
	19	1335,6	0,269	0,84	651,7
	20	1306,1	0,269	0,89	667,2
	21	1389,3	0,269	0,93	693,6
	22	1443,5	0,269	0,98	712,3
	R^2 = 0,9308				
	Module de Weibull *m* = 7,22				
	Contrainte moyenne à la rupture σ_{av} = 556,2 ± 93,4 MPa				

Références

[1] A. Börger, P. Supancic, R. Danzer, The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22** 1425-1436.
[2] Norme AFNOR BS EN 843-5, Céramiques techniques avancées. Propriétés mécaniques des céramiques monolithiques à température ambiante. Analyse statistique (2007).

Valorisation des travaux de thèse

Article

Caroline Gajdowski, Judith Böhmler, Yannick Lorgouilloux, Sébastien Lemonnier, Sophie d'Astorg, Elodie Barraud, Anne Leriche.
Influence of post-HIP temperature on microstructural and optical properties of pure $MgAl_2O_4$ spinel: from opaque to transparent ceramics.
Journal of the European Ceramic Society, 37 (2017), 5347-5351.

Communications par poster

C. Gajdowski, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, S. d'Astorg, E. Barraud, A. Leriche. *Study of $MgAl_2O_4$ powder compaction*. 4th Budding Science Colloquium (ISL). 24-25 juin 2015. Saint-Louis (France).

C. Gajdowski, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, S. d'Astorg, E. Barraud, A. Leriche. *Effect of post-HIP on optical properties of transparent $MgAl_2O_4$*. 6th International Congress on Ceramics (ICC6). 21-25 août 2016. Dresden (Allemagne).

C. Gajdowski, M. Lagny, A. Katz, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, E. Barraud, M. Eichhorn, A. Leriche. *Développement de céramiques transparentes pour des applications LASER et protections balistiques.* Matinée des Chercheurs. 07 mars 2017. Mons (Belgique).

C. Gajdowski, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, E. Barraud, A. Leriche. *Influence of post-HIP parameters on microstructural and optical properties of $MgAl_2O_4$ spinel: from opaque to transparent ceramics.* 15th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society (ECerS 2017). 09-13 juillet 2017. Budapest (Hongrie).

C. Gajdowski. *La Céramique Transparente – Première protection face aux menaces balistiques*. Forum DGA Innovation 2017. 06-07 décembre 2017. Paris (France).

C. Gajdowski, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, E. Barraud, A. Leriche. *Ballistic tests on transparent $MgAl_2O_4$ ceramics*. 7th Budding Science Colloquium (ISL). 04-05 juillet 2018. Saint-Louis (France).

Communications orales

C. Gajdowski, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, S. d'Astorg, E. Barraud, A. Leriche. *Transparent polycrystalline ceramics for ballistic application*. ISL Scientific Symposium. 08-09 mars 2016. Saint-Louis (France).

C. Gajdowski, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, S. d'Astorg, E. Barraud, A. Leriche. *Céramiques transparentes pour la protection balistique*. 30èmes Journées Annuelles du Groupe Français de la Céramique. 22-24 mars 2016. Valenciennes (France).

C. Gajdowski, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, S. d'Astorg, E. Barraud, A. Leriche. *Transparent $MgAl_2O_4$ spinel for ballistic protections.* 5th Budding Science Colloquium (ISL). 23-24 juin 2016. Saint-Louis (France).

C. Gajdowski, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, S. d'Astorg, E. Barraud, A. Leriche. *Transparent $MgAl_2O_4$ spinel for ballistic applications*. 6th International Conference on Shaping of Advanced Ceramics (ShapingVI). 18-20 juillet 2016. Montpellier (France).

C. Gajdowski, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, S. d'Astorg, E. Barraud, A. Leriche. *Transparent $MgAl_2O_4$ spinel for ballistic protection*. 6th International Congress on Ceramics (ICC6). 21-25 août 2016. Dresden (Allemagne).

C. Gajdowski, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, E. Barraud, A. Leriche. *Effect of post-HIP on the optical and microstructural properties of transparent $MgAl_2O_4$ spinel*. 15th European Inter-Regional Conference on Ceramics (CIEC15). 05-07 septembre 2016. Villeurbanne (France).

C. Gajdowski, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, E. Barraud, A. Leriche. *Effect of post-HIP on the optical and microstructural properties of $MgAl_2O_4$ spinel*. 12th Laser Ceramics Symposium (LCS 2016). 28 novembre-02 décembre 2016. Saint-Louis (France).

C. Gajdowski, J. Böhmler, R. D'Elia, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, F. Moitrier, N. Faderl, E. Barraud, A. Leriche. *$MgAl_2O_4$ ceramics for ballistic protections*. ISL Scientific Symposium. 13-17 mars 2017. Saint-Louis (France).

C. Gajdowski, J. Böhmler, F. Moitrier, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, E. Barraud, A. Leriche. *Spinelle $MgAl_2O_4$ transparent pour protection balistique*. Journées Techniques SEMPA. 15-17 mars 2017. Moret-sur-Loing (France).

C. Gajdowski, M. Lagny, A. Katz, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, E. Barraud, M. Eichhorn, A. Leriche. *Elaboration de céramiques transparentes pour des applications LASER et de protections balistiques*. 31èmes Journées Annuelles du Groupe Français de la Céramique. 21-23 mars 2017. Rennes (France).

C. Gajdowski, M. Lagny, A. Katz, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, E. Barraud, M. Eichhorn, A. Leriche. *Processing of transparent ceramics for LASER and ballistic protection applications*. Materiais 2017. 09-12 avril 2017. Aveiro (Portugal).

C. Gajdowski, M. Lagny, A. Katz, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, E. Barraud, M. Eichhorn, A. Leriche. *Processing of transparent ceramics for LASER and ballistic protection applications*. 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, 21-26 mai 2017 (PacRim2017). Hawaii (Etats-Unis).

C. Gajdowski, J. Böhmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, E. Barraud, A. Leriche. *Transparent ceramic for ballistic protection: Development of $MgAl_2O_4$ spinel.* 6th Budding Science Colloquium (ISL). 21-22 juin 2017. Saint-Louis (France).

C. Gajdowski, R. Stocky, R. D'Elia, N. Faderl, J. Böhmler, S. Lemonnier, E. Barraud, Y. Lorgouilloux, A. Leriche. *Elaboration and evaluation of transparent ceramic for ballistic applications.* ISL Scientific Symposium. 13-14 mars 2018. Saint-Louis (France).

Références bibliographiques

[1] T. Talladay, D.W. Templeton, Glass armor - An overview. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **5**[4] (2014): p331-333.

[2] P.J. Patel, G.A. Gilde, P.G. Dehmer *et al.*, Transparent armor. *Adv. Mater. Processes*, **4**[3] (2000).

[3] S.F. Wang, J. Zhang, D.W. Luo *et al.*, Transparent ceramics: Processing, materials and applications. *Prog. Solid State Chem.*, **41**[1-2] (2013): p20-54.

[4] I.E. Reimanis, H.J. Kleebe, R.L. Cook *et al.*, Transparent spinel fabricated from novel powders: synthesis, microstructure and optical properties. 10th DoD Electromagnetic Windows Symposium (2004).

[5] M. Grujicic, W.C. Bell, B. Pandurangan, Design and material selection guidelines and strategies for transparent armor systems. *Mater. Des.*, **34** (2012): p808-819.

[6] P. Patel, G. Gilde, Transparent armor materials: needs and requirements. *Ceramic Armor Materials by Design - Vol.134* (2002).

[7] T. Benitez, S.Y. Gomez, A. Olivaira *et al.*, Transparent ceramic and glass-ceamic materials for armor applications. *Ceram. Int.*, **43** (2017): p13031-13046.

[8] T. Berthier da Cunha, J. Wu, O. Peitl *et al.*, Mechanical properties and impact resistance of a new transparent glass-ceramic. *Advanced Engineering Materials*, **9**[3] (2007): p191-196.

[9] R. Klement, S. Rolc, R. Mikulikova *et al.*, Transparent armour materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, **28**[5] (2008): p1091-1095.

[10] C.D. Jones, J.B. Rioux, J.W. Locher *et al.*, Advanced in ballistic performance of commercially available Saint-Gobain sapphire transparent armor composites. *Advances in Ceramic Armor III: Ceramic and Engineering Science Proceedings - Vol.28* (2007).

[11] E.L. Thomas, Chapter5 - Lighweight protective materials: Ceramics, polymers and metals. *Opportunities in protection materials science and technology for future army applications* (2011).

[12] E. Strassburger, Ballistic testing of transparent armour ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**[2] (2009): p267-273.

[13] R. Johnson, P. Biswas, P. Ramavath *et al.*, Transparent polycrystalline ceramics: An overview. *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, **71**[2] (2012): p73-85.

[14] W. Kim, G. Villalobos, C. Baker *et al.*, Ceramic windows and gain media for high-energy lasers. *Opt. Eng.*, **52**[2] (2013).

[15] W. Kim, G. Villalobos, C. Baker *et al.*, Overview of transparent optical ceramics for high-energy lasers at NRL. *Appl. Opt.*, **54**[31] (2015): p210-221.

[16] M. Grujicic, B. Pandurangan, N. Coutris *et al.*, A simple ballistic material model for soda-lime glass. *Int. J. Impact Eng.*, **36**[3] (2009): p386-401.

[17] GlasTrösch, Le verre et ses applications (2013).

[18] I. Doggett, Goodfellow-Ceramics, Le saphir synthétique: l'ultra performance

[19] Procédés de fabrication des gemmes synthétiques: https://www.gemmo.eu/fr/.

[20] Kyocera, Single crystal sapphire products: https://americas.kyocera.com/.

[21] L.B. Kong, Y.Z. Huang, W.X. Que *et al.*, Chapter2 - Transparent Ceramic Materials. *Transparent Ceramics* (2015).

[22] R.L. Coble, Transparent alumina and method of preparation (1962).

[23] G. Mata-Osoro, J.S. Moya, C. Pecharroman, Transparent alumina by vacuum sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** (2012): p2925-2933.

[24] N. Roussel, L. Lallemant, B. Durand *et al.*, Effects of the nature of the doping salt and of the thermal pre-treatment and sintering temperature on Spark Plasma Sintering of transparent alumina. *Ceram. Int.*, **37** (2010): p3565-3573.

[25] M. Stuer, Z. Zhao, U. Aschauer *et al.*, Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30** (2010): p1335-1343.

[26] M. Suárez, A. Fernández, J.L. Menendez *et al.*, Effect of freeze-drying treatment on the optical properties of SPS-sintered alumina. *Ceram. Int.*, (2013): p6669-6672.

[27] J. Cheng, D. Agrawal, Y. Zhang *et al.*, Microwave sintering of transparent alumina. *Mater. Lett.*, **56**[4] (2002): p587-592.
[28] M. Trunec, K. Maca, R. Chmelik, Polycrystalline alumina ceramics doped with nanoparticles for increased transparency. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**[3] (2015): p1001-1009.
[29] Y.T. O, J.B. Koo, K.J. Hong *et al.*, Effect of grain size on transmittance and mechanical strength of sintered alumina. *Mater. Sci. Eng.*, **374** (2004): p191-195.
[30] A. Krell, J. Klimke, Effects of the homogeneity of particle coordination on solid-state sintering of transparent alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**[6] (2006): p1985-1992.
[31] A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing and applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**[2] (2009): p207-221.
[32] J.W. McCauley, N.D. Corbin, Process for producing polycristalline cubic aluminum oxynitride (1978).
[33] J.W. McCauley, P. Patel, M. Chen *et al.*, AlON: A brief history of its emergence and evolution. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**[2] (2009): p223-236.
[34] N. Zhang, B. Liang, X.Y. Wang *et al.*, The pressureless sintering and mechanical properties of AlON ceramic. *Mater. Sci. Eng. A*, **528** (2011): p6259-6262.
[35] N. Jiang, Q. Liu, T. Xie *et al.*, Fabrication of highly transparent AlON ceramic by hot isostatic pressing post-treatment. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37** (2017): p4213-4216.
[36] F. Chen, F. Zhang, J. Wang *et al.*, Microstructure and optical properties of transparent aluminum oxynitride ceramics by hot isostatic pressing. *Scripta Mater.*, **81** (2014): p20-23.
[37] J. Cheng, D. Agrawal, Y. Zhang *et al.*, Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (AlON) ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.*, **20** (2001): p77-79.
[38] F.C. Sahin, H.E. Kanbur, B. Apak, Preparation of AlON ceramics via reactive spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** (2012): p925-929.
[39] X.J. Liu, F. Chen, F. Zhang *et al.*, Hard transparent AlON ceramic for visible/IR windows. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **39**[38-43] (2013).
[40] W.H. Bragg, The structure of the spinel group of crystals. *Philos. Mag.*, **30**[176] (1915): p305-315.
[41] S. Nishikawa, Structure of some crystals of the spinel group. *Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo*, **8** (1915): p199-209.
[42] I. Ganesh, A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: Synthesis, processing and applications. *Int. Mater. Rev.*, **58**[2] (2013): p63-112.
[43] K. Maca, M. Trunec, K. Chmelik, Processing and properties of fine-grained transparent $MgAl_2O_4$ ceramics. *Ceramics*, **51**[2] (2006): p94-97.
[44] K. Rozenburg, I.E. Reimanis, Sintering kinetics of a $MgAl_2O_4$ spinel doped with LiF. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**[2] (2008): p444-450.
[45] S. Benaissa, M. Hamidouche, M. Kolli *et al.*, Characterization of nanostructured $MgAl_2O_4$ ceramics fabricated by spark plasma sintering. *Ceram. Int.*, **42** (2016): p8839-8846.
[46] P. Fu, W. Lu, W. Lei *et al.*, Transparent polycrystalline $MgAl_2O_4$ ceramic fabricated by spark plasma sintering: Microwave dielectric and optical properties. *Ceram. Int.*, **39** (2013): p2481-2487.
[47] R. Sarkar, S.K. Das, G. Banerjee, Effect of additives on the densification of reaction sintered and presynthesised spinels. *Ceram. Int.*, **29**[1] (2003): p55-59.
[48] M. Shimada, T. Endo, T. Saito *et al.*, Fabrication of transparent spinel polycrystalline materials. *Mater. Lett.*, **28**[4] (1996): p413-415.
[49] A. Krell, K. Waetzig, J. Klimke, Influence of the structure of $MgO\text{-}nAl_2O_3$ spinel lattices on transparent ceramics processing and properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**[11] (2012): p2887-2898.
[50] A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler, Advanced spinel and sub-μm Al_2O_3 for transparent armour applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**[2] (2009): p275-281.
[51] L. Esposito, A. Piancastelli, P. Miceli *et al.*, A thermodynamic approach to obtaining transparent spinel ($MgAl_2O_4$) by hot pressing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**[2] (2015): p651-661.
[52] L. Esposito, A. Piancastelli, S. Martelli, Production and characterization of transparent $MgAl_2O_4$ prepared by hot pressing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33**[4] (2013): p737-747.

[53] G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Trombert *et al.*, Fine-grained transparent $MgAl_2O_4$ spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders. *Ceram. Int.*, **38**[1] (2012): p131-140.
[54] K. Morita, B.N. Kim, K. Hiraga *et al.*, Fabrication of transparent $MgAl_2O_4$ spinel polycrystal by spark plasma sintering processing. *Scripta Mater.*, **58**[12] (2008): p1114-1117.
[55] K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida *et al.*, Effect of loading schedule on densification of $MgAl_2O_4$ spinel during spark plasma sintering (SPS) processing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**[10] (2012): p2303-2309.
[56] G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard *et al.*, Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering. *Scripta Mater.*, **60**[3] (2009): p164-167.
[57] P. Ramavath, P. Biswas, K. Rajeswari *et al.*, Optical and mechanical properties of compaction and slip cast processed transparent polycrystalline spinel ceramics. *Ceram. Int.*, **40**[4] (2014): p5575-5581.
[58] A. Goldstein, A. Goldenberg, M. Hefetz, Transparent polycrystalline $MgAl_2O_4$ spinel with submicron grains by low temperature sintering. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**[11] (2009): p1281-1283.
[59] K. Tsukuma, Transparent $MgAl_2O_4$ spinel ceramics produced by HIP post-sintering. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **114**[10] (2006): p802-806.
[60] A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, Defect strategies for an improved optical quality of transparent ceramics. *Opt. Mater.*, (2014).
[61] A. Goldstein, J. Raethel, M. Katz *et al.*, Transparent $MgAl_2O_4$-LiF ceramics by hot-pressing: Host-additive interaction mechanisms issue revisited. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**[7] (2016): p1731-1742.
[62] G.R. Villalobos, J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal, Degradation of magnesium aluminum spinel by lithium fluoride sintering aid. *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**[5] (2005): p1321-1322.
[63] M. Rubat du Merac, I.E. Reimanis, Effect of impurities and LiF additive in hot-pressed transparent magnesium aluminate spinel. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **10**[S1] (2013): pE33-E48.
[64] M. Suárez, A. Fernández, R. Torrecillas *et al.*, Sintering to transparency of polycrystalline ceramic materials. *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques* (2012).
[65] M. Rubat du Merac, H.J. Kleebe, M.M. Müller *et al.*, Fifty 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): p3341-3365.
[66] A. Krell, E. Strassburger, Order of influences on the ballistic resistance of armor ceramics and single crystals. *Mater. Sci. Eng. A*, **597**[0] (2014): p422-430.
[67] A. Krell, E. Strassburger, T. Hutzler *et al.*, Single and polycrystalline transparent ceramic armor with different crystal structure. *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**[9] (2013): p2718-2721.
[68] R. Apetz, M.P.B. Van Brunggen, Transparent alumina: A light scattering model. *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**[3] (2003): p480-486.
[69] A. Goldstein, A. Krell, Transparent ceramics at 50: Progress made and further prospects. *J. Am. Ceram. Soc.*, (2016): p1-25.
[70] W.J. Tropf, M.E. Thomas, Magnesium aluminum spinel ($MgAl_2O_4$). *Handbook of Optical Constants of Solids II* (2012).
[71] L. Lallemant, Obtention d'alumines alpha dopées polycristallines transparentes par Spark Plasma Sintering, *Institut National des Sciences Appliquées de Lyon* (2012).
[72] G. Spina, G. Bonnefont, P. Palmero *et al.*, Transparent YAG obtained by spark plasma sintering of co-precipitated powder. Influence of dispersion route and sintering parameters on optical and microstructural characteristics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** (2012).
[73] N. Benameur, Elaboration et caractérisations d'un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infra rouge, *Université des Sciences et Technologies de Lille* (2009).
[74] I. Reimanis, A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel ($MgAl_2O_4$). *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**[7] (2009): p1472-1480.
[75] K. Rozenburg, I.E. Reimanis, H.J. Kleebe *et al.*, Chemical interaction between LiF and $MgAl_2O_4$ spinel during sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**[7] (2007): p2038-2042.

[76] J. Li, Y. Wu, Y. Pan *et al.*, Fabrication, microstructure and properties of highly transparent Nd:YAG laser ceramics. *Opt. Mater.*, **31**[1] (2008): p6-17.
[77] L. Esposito, A. Piancastelli, A.L. Costa *et al.*, Experimental features affecting the transparency of YAG ceramics. *Opt. Mater.*, **33**[5] (2011): p713-721.
[78] Y. Kodera, C.L. Hardin, J.E. Garay, Transmitting, emitting and controlling light: Processing of transparent ceramics using current-activated pressure-assisted densification. *Scripta Mater.*, **69** (2013): p149-154.
[79] L. Colard, Etude du comportement sous impact balistique d'un blindage multicouche à composantes carbure de bore et d'aluminium, *Université de Lorraine* (2015).
[80] N. Hansen, Hall-Petch relation and boundary strengthening. *Scripta Mater.*, **51** (2004): p801-806.
[81] C.S. Pande, K.P. Cooper, Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, **54** (2009): p689-706.
[82] J.A. Wollmershauser, B.N. Feigelson, E.P. Gorzkowski *et al.*, An extended hardness limit in bulk nanoceramics. *Acta Mater.*, **69** (2014): p9-16.
[83] A.F. Gourgues-Lorenzon, Durcissement et renforcement des matériaux. *Ecole des Mines de Paris*.
[84] M. Sokol, M. Halabi, Y. Mordekovitz *et al.*, An inverse Hall-Petch relation in nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS). *Scripta Mater.*, **139** (2017): p159-161.
[85] A. Krell, A. Bales, Grain size-dependent hardness of transparent magnesium aluminate spinel. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **8**[5] (2011): p1108-1114.
[86] T. Mroz, L.M. Goldman, A.D. Gledhill *et al.*, Nanostructured, infrared-transparent magnesium-aluminate spinel with superior mechanical properties. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **9**[1] (2012): p83-90.
[87] F.J. Paneto, J.L. Pereira, J.O. Lima *et al.*, Effect of porosity on hardness of Al_2O_3-$Y_3Al_5O_{12}$ ceramic composite. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **48** (2015): p365-368.
[88] A. Krell, P. Blank, Grain size dependence of hardness in dense submicrometer alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**[4] (1995): p1118-1120.
[89] D.N.F. Muche, J.W. Drazin, J. Mardinly *et al.*, Colossal grain boundary strengthening in ultrafine nanocrystalline oxides. *Mater. Lett.*, **186** (2017): p298-300.
[90] A. Atkinson, P. Bastid, Q. Liu, Mechanical properties of magnesia-spinel composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**[8] (2007): p2489-2496.
[91] A. Tricoteaux, E. Rguiti, D. Chicot *et al.*, Influence of porosity on the mechanical properties of microporous B-TCP bioceramics by usual and instrumented Vickers microindentation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31** (2011): p1361-1369.
[92] M. Asmani, C. Kerme, A. Leriche *et al.*, Influence of porosity on Young modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (2001): p1081-1086.
[93] A. Rothman, S. Kalabukhov, N. Sverdlov *et al.*, The effect of grain size on the mechanical and optical properties of spark plasma sintering-processed magnesium aluminate spinel $MgAl_2O_4$. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **11**[1] (2014): p146-153.
[94] M. Sokol, S. Kalabukhov, R. Shneck *et al.*, Effect of grain size on the static and dynamic mechanical properties of magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$). *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37** (2017): p3417-3424.
[95] O. Tokariev, L. Schnetter, T. Beck *et al.*, Grain size effect on the mechanical properties of transparent spinel ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33**[4] (2013): p749-757.
[96] B.M. Moshtaghioun, D. Gomez-Garcia, A. Dominguez-Rodriguez *et al.*, Grain size dependence of hardness and fracture toughness in pure near full-dense boron carbide ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36** (2016): p1829-1834.
[97] W. Yao, J. Liu, T.B. Holland *et al.*, Grain size dependence of fracture toughness for fine grained alumina. *Scripta Mater.*, **65** (2011): p143-146.
[98] B.N. Kim, K. Morita, J.H. Lim *et al.*, Effects of preheating of powder before spark slasma sintering of transparent $MgAl_2O_4$ spinel. *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**[8] (2010): p2158-2160.

[99] K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida *et al.*, Spark-Plasma-Sintering condition optimization for producing transparent $MgAl_2O_4$ spinel polycrystal. *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**[6] (2009): p1208-1216.
[100] A. Goldstein, A. Goldenberg, Y. Yeshurun *et al.*, Transparent $MgAl_2O_4$ spinel from powder prepared by flame spray pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**[12] (2008): p4141-4144.
[101] A. Goldstein, Correlation between $MgAl_2O_4$-spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review). *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**[11] (2012): p2869-2886.
[102] A. Goldstein, A.I. Shames, A.J. Stevenson *et al.*, Parasitic light absorption processes in transparent polycrystalline $MgAl_2O_4$ and YAG. *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**[11] (2013): p3523-3529.
[103] A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke *et al.*, Fine-grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders. *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**[9] (2010): p2656-2666.
[104] G. Fantozzi, S. LeGallet, J. Nièpce, Les procédés de mise en forme. *Science & Technologies Céramiques* (2011).
[105] K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida *et al.*, Influence of pre- and post-annealing on discoloration of $MgAl_2O_4$ spinel fabricated by spark plasma sintering (SPS). *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36** (2016): p2961-2968.
[106] G. Villalobos, S. Bayya, W. Kim *et al.*, Low absorption magnesium aluminate spinel windows for high energy laser applications. (2014).
[107] C. Ting, H.Y. Lu, Deterioration in the final stage sintering of magnesium aluminate spinel. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**[7] (2000): p1592-1598.
[108] R. Sarkar, H.S. Tripathi, A. Ghosh, Reaction sintering of different spinel compositions in the presence of Y_2O_3. *Mater. Lett.*, **58**[16] (2004): p2186-2191.
[109] B. Hallstedt, Thermodynamic assessment of the system $MgO-Al_2O_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**[6] (1992): p1497-1507.
[110] S. Meir, S. Kalabukhov, N. Froumin *et al.*, Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by SPS processing. *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**[2] (2009): p358-364.
[111] I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B.P. Saha *et al.*, A new sintering aid for magnesium aluminate spinel. *Ceram. Int.*, **27**[7] (2001): p773-779.
[112] R. Sarkar, G. Bannerjee, Effect of addition of TiO_2 on reaction sintered $MgO-Al_2O_3$ spinels. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**[12] (2000): p2133-2141.
[113] 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**[6] (2003): p951-959.
[114] A.F. Dericioglu, A.R. Boccaccini, I. Dlouhy *et al.*, Effect of chemical composition on the optical properties and fracture toughness of transparent magnesium aluminate spinel ceramics. *Mater. Trans.*, **46**[5] (2005): p996-1003.
[115] K. Waetzig, T. Hutzler, Highest UV-vis transparency of $MgAl_2O_4$ spinel ceramics prepared by hot pressing with LiF. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37** (2017): p2259-2263.
[116] R. Sarkar, K.S. Das, G. Banerjee, Effect of addition of Cr_2O_3 on the properties of reaction sintered $MgO-Al_2O_3$ spinels. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**[8] (2002): p1243-1250.
[117] D. Han, J. Zhang, P. Liu *et al.*, Effect of polymorphism of Al_2O_3 on the sintering and microstructure of transparent $MgAl_2O_4$ ceramics. *Opt. Mater.*, **71** (2017): p62-65.
[118] C. Ting, H.Y. Lu, Defect reactions and the controlling mechanism in the sintering of magnesium aluminate spinel. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**[4] (1999): p841-848.
[119] C. Baudin, P. Pena, Influence of stoichiometry on fracture behaviour of magnesium aluminate spinels at 1200°C. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** (1997): p1501-1511.
[120] C. Huang, T. Lu, L. Lin *et al.*, A study on toughening and strengthening of Mg-Al spinel transparent ceramics. *Key Eng. Mater.*, **336-338** (2007): p1207-1210.
[121] J.M. Kim, H.N. Kim, Y.J. Park *et al.*, Fabrication of transparent $MgAl_2O_4$ spinel through homogenous green compaction by microfluidization and slip casting. *Ceram. Int.*, **41**[10] (2015): p13354-13360.
[122] Y. Aman, V. Garnier, E. Djurado, Influence of green state processes on the sintering behaviour and the subsequent optical properties of SPS alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** (2009): p3363-3370.
[123] M. Trunec, K. Maca, Compaction and pressureless sintering of zirconia nanoparticles. *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**[9] (2007): p2735-2740.

[124] L. Lallemant, G. Fantozzi, V. Garnier *et al.*, Transparent polycrystalline alumina obtained by SPS: Green bodies processing effect. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** (2012): p2909 - 2915.
[125] J.F. Rufner, R.H.R. Castro, T.B. Holland *et al.*, Mechanical properties of individual $MgAl_2O_4$ agglomerates and their effects on densification. *Acta Mater.*, **69** (2014): p187-195.
[126] H. Ferkel, R.J. Hellmig, Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour. *Nanostruct. Mater.* , **11**[5] (1999): p617-622.
[127] J. Liu, L. Lin, J. Li *et al.*, Effects of ball milling time on microstructure evolution and optical transparency of Nd:YAG ceramics. *Ceram. Int.*, (2014).
[128] Ł. Zych, R. Lach, A. Wajler, The influence of the agglomeration state of nanometric $MgAl_2O_4$ powders on their consolidation and sintering. *Ceram. Int.*, **40**[7, Part A] (2014): p9783-9790.
[129] J.P. Kelly, Effect of powder characteristics on nanosintering. *Sintering - Vol.35* (2013).
[130] B.P. Saha, V. Kumar, S.V. Joshi *et al.*, Investigation of compaction behavior of alumina nano powder. *Powder Technology*, **224**[0] (2012): p90-95.
[131] R. Oberacker, Part1 - Powder compaction by dry pressing. *Ceramics Science and Technology - Vol.3* (2013).
[132] J. Mouzon, E. Glowacki, Comparison between slip-casting and uniaxial pressing for the fabrication of translucent yttria ceramics. *J. Mater. Sci.*, **43** (2008): p2849-2856.
[133] I. Ganesh, G. Jaganatha Reddy, G. Sundararajan *et al.*, Influence of processing route on microstructure and mechanical properties of $MgAl_2O_4$ spinel. *Ceram. Int.*, **36**[2] (2010): p473-482.
[134] M. Azar, P. Palmero, M. Lombardi *et al.*, Effect of initial particle packing on the sintering of nanostructured transition alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** (2008): p1121-1128.
[135] A. Shafeiey, M.H. Enayati, A. Al-Haji, The effect of slip casting parameters on the green density of $MgAl_2O_4$ spinel. *Ceram. Int.*, **43** (2017): p6069-6074.
[136] L. Esposito, A. Piancastelli, Role of powder properties and shaping techniques on the formation of pore-free YAG materials. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**[2] (2009): p317-322.
[137] R.K. Koju, K.A. Darling, L.J. Kecskes *et al.*, Zener pinning of grain boundaries and structural stability of immiscible alloys. *JOM*, **68**[9] (2016): p1596-1604.
[138] N.A. Rawashdeh, W. Khraisat, H. Borgström, Pinning effect of pores on grain growth in sintered steel. *J.J.M.I.E.*, **11**[2] (2017): p73-78.
[139] R. Marder, R. Chaim, C. Estournès, Grain growth stagnation in fully dense nanocrystalline Y_2O_3 by spark plasma sintering. *Mater. Sci. Eng. A*, **527** (2010): p1577-1585.
[140] C.H. Wörner, P.M. Hazzledine, Grain growth stagnation by inclusions or pores. *JOM-US*, **44**[9] (1992): p16-20.
[141] G. Fantozzi, S. LeGallet, J. Nièpce, Maîtrise des microstructures et des nanostructures. *Science & Technologies Céramiques* (2011).
[142] M.N. Rahaman, Grain growth and microstructure control. *Sintering of Ceramics* (2008).
[143] L. Gan, Y.J. Park, H. Kim *et al.*, Effects of pre-sintering and annealing on the optical transmittance of Zr-doped Y_2O_3 transparent ceramics fabricated by vacuum sintering conjugated with post-hot isostatic pressing. *Ceram. Int.*, **41** (2015): p9622-9627.
[144] P. Boch, Frittage et microstructure des céramiques. *Matériaux et processus céramiques* (2001).
[145] G. Fantozzi, S. LeGallet, J. Nièpce, Frittage sous contraintes. *Science & Technologies Céramiques* (2011).
[146] Z. Wang, L. Zhang, H. Yang *et al.*, High optical quality Y_2O_3 transparent ceramics with fine grain size fabricated by low temperature air pre-sintering and post-HIP sintering. *Ceram. Int.*, **42** (2016): p4238-4245.
[147] E. Wakai, N. Kondo, H. Ogawa *et al.*, Ceramics superplasticity: Deformation mechanisms and microstructures. *Mater. Charact.*, **37** (1996): p331-341.
[148] A.H. Chokshi, An evaluation of the grain-boundary sliding contribution to creep deformation in polycristalline alumina. *J. Mater. Sci.*, **25** (1990): p3221-3228.
[149] A.H. Chokshi, Superplasticity in fine grained ceramics and ceramic composites: current understanding and future prospects. *Mater. Sci. Eng.*, **A166** (1993): p119-133.

[150] R.J. Brook, Pore-grain boundary interactions and grain growth. *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**[1] (1969): p56-57.
[151] I. Ganesh, S.M. Olhero, A.H. Rebelo *et al.*, Formation and densification behavior of $MgAl_2O_4$ spinel: The influence of processing parameters. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**[6] (2008): p1905-1911.
[152] K. Tsukuma, I. Yamashita, T. Kusunose, Transparent 8 mol% Y_2O_3-ZrO_2 (8Y) ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**[3] (2008): p813-818.
[153] A.G. Evans, C.H. Hsueh, Behavior of large pores during sintering and hot isostatic pressing. *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**[6] (1986): p444-448.
[154] S.T. Kwon, D.Y. Kim, T.K. Kang *et al.*, Effect of sintering temperature on the densification of Al_2O_3. *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**[4] (1987): p69-70.
[155] T. Spusta, J. Svoboda, K. Maca, Study of pore closure during pressure-less sintering of advanced oxide ceramics. *Acta Mater.*, **115** (2016): p347-353.
[156] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz *et al.*, Field-Assisted Sintering Technology - Spark Plasma Sintering: Mechanisms, materials and technology developments. *Advanced Engineering Materials*, **6**[7] (2014).
[157] P. Fu, Y. Xu, H. Shi *et al.*, The effect of annealing process on the optical and microwave dieletric properties of transparent $MgAl_2O_4$ ceramics by spark plasma sintering. *Opt. Mater.*, **36** (2014): p1232-1237.
[158] K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida *et al.*, Assessment of carbon contamination in $MgAl_2O_4$ spinel during spark-plasma-sintering (SPS) processing. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123**[10] (2015): p983-988.
[159] K. Morita, B. Kim, H. Yoshida *et al.*, Spectroscopy study of the discoloration of transparent $MgAl_2O_4$ spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) processing. *Acta Mater.*, **84** (2015): p9-19.
[160] M.M. Müller, H.J. Kleebe, Sintering mechanisms of LiF-doped Mg-Al-spinel. *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**[10] (2012): p3022-3024.
[161] E. Irom, M. Zakeri, A. Zadeh, Effect of annealing process on IR transmission and mechanical properties of spark plasma sintered yttria. *Ceram. Int.*, **44** (2018): p1668-1674.
[162] M.A. Attia, S. Garroni, D. Chiriu *et al.*, X-ray induced color change on dense yttria samples obtained by spark plasma sintering. *Chem. Phys. Lett.*, **618** (2015): p3341-3365.
[163] A. Katz, E. Barraud, S. Lemonnier *et al.*, Role of LiF additive on spark plasma sintered transparent YAG ceramics. *Ceram. Int.*, **43**[17] (2017): p15626-15634.
[164] P. Biswas, D. Chakravarty, M.B. Suresh *et al.*, Fabrication of graphite contamination free polycrystalline transparent $MgAl_2O_4$ spinel by spark plasma sintering using platinum foil. *Ceram. Int.*, **42** (2016): p17920-17923.
[165] A. Witek, Preparing bulk transparent magnesium aluminium spinel - a few tricks of the trade. *Ceram. Int.*, **65**[3] (2013): p386-390.
[166] W. Zhang, T. Lu, B. Ma *et al.*, Improvement of optical properties of Nd:YAG transparent ceramics by post-annealing and post hot isostatic pressing. *Opt. Mater.*, **35** (2013): p2405-2410.
[167] L. An, A. Ito, T. Goto, Effects of ball milling and post-annealing on the transparency of spark plasma sintering sintered Lu_2O_3. *Ceram. Int.*, **37** (2011): p2263-2267.
[168] L. Letue, J. Petit, M.H. Ritti *et al.*, Sintering and annealing effects on undoped yttria transparent ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, **194** (2017): p302-307.
[169] R. Marder, R. Chaim, G. Chevallier *et al.*, Effect of 1 wt% LiF additive on the densification of nanocrystalline Y_2O_3 ceramics by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33** (2011): p1057-1066.
[170] R.J. Bratton, Translucent sintered $MgAl_2O_4$. *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**[7] (1974): p283-286.
[171] T. Kim, D. Kim, S. Kang, Effect of additives on the sintering of $MgAl_2O_4$. *J. Alloys Compd.*, **587** (2014): p594-599.
[172] J.L. Huang, S.Y. Sun, Investigation of high alumina-spinel: Effects of LiF and $CaCO_3$ addition. *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**[12] (1997): p3237-3241.
[173] H.S. Tripathi, S. Singla, A. Ghosh, Synthesis and densification behaviour of magnesium aluminate spinel: Effect of Dy_2O_3. *Ceram. Int.*, **35**[6] (2009): p2541-2544.
[174] I.E. Reimanis, H.J. Kleebe, Reactions in the sintering of $MgAl_2O_4$ spinel doped with LiF. *Int. J. Mater. Res.*, **98** (2007): p1273-1278.

[175] A.C. Sutorik, G. Gilde, C. Cooper *et al.*, The effect of varied amounts of LiF sintering aid on the transparency of alumina rich spinel ceramic with the composition MgO-1.5 Al_2O_3. *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**[6] (2012): p1807-1810.
[176] G. Gilde, P. Patel, P. Patterson, Evaluation of hot pressing and hot isostastic pressing parameters on the optical properties of spinel. *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**[10] (2005): p2747-2751.
[177] N. Frage, S. Cohen, S. Meir *et al.*, Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium aluminate spinel. *J. Mater. Sci.*, **42**[9] (2009): p3273-3275.
[178] M. Sokol, M. Halabi, S. Kalabukhov *et al.*, Nano-structured $MgAl_2O_4$ spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS). *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37** (2017): p755-762.
[179] L. Bonneau, Design des matières premières poudres au regard des propriétés recherchées pour la céramique. Ecole Céramiques Techniques - Porquerolles (2015).
[180] A. Vivet, F. Paday, L. Bonneau, Design des matières premières poudres au regard des propriétés recherchées pour la transparence. Journée Technique des Céramiques Transparentes (2015).
[181] M. Chikazawa, T. Takei, Specific Surface Area. *Powder Technology Handbook, Third Edition* (2006).
[182] A. Boualem, Estimation de distribution de tailles de particules par techniques d'inférence bayésienne, *Université d'Orléans* (2016).
[183] K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida *et al.*, Influence of spark plasma sintering (SPS) conditions on transmission of $MgAl_2O_4$ spinel. *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**[2] (2014): p378-385.
[184] O.M. Marago, F. Bonaccorso, R. Saija *et al.*, Brownian motion of graphene. *ACS Nano*, **4**[12] (2010): p7515-7523.
[185] J. Hodkiewicz, Characterizing carbon materials with Raman spectroscopy. (2010).
[186] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communication*, **143** (2007): p47-57.
[187] H. Park, S.Y. Park, Grain growth behavior of alumina during sinter-HIP process. *J. Mater. Sci. Lett.*, **20** (2001): p601-603.
[188] J. Besson, M. Abouaf, Microstructural changes in alumina during hot isostatic pressing. *Mater. Sci. Eng.*, **A109** (1989): p37-43.
[189] H. Hahn, H. Gleiter, The effect of pressure on grain growth and boundary mobility. *Scripta Metall.*, **13** (1979): p3-6.
[190] J. Kim, N. Uchida, K. Saito *et al.*, Analysis of hot isostatic pressing of presinstered zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[4] (1990): p9069-9073.
[191] M.H. Bocanegra-Bernal, C. Dominguez-Rios, A. Garcia-Reyes *et al.*, Hot isostatic pressing (HIP) of alpha Al_2O_3 submicron ceramics pressureless sintered at different temperatures - Improvement in mechanical properties for use in total hip arthroplasty (THA). *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **27** (2009): p900-906.
[192] S.H. Lee, E.R. Kupp, A.J. Stevenson *et al.*, Hot isostatic pressing of transparent Nd:YAG ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**[7] (2009): p1456-1463.
[193] H.V. Atkinson, S. Davies, Fundamental aspects of hot isostatic pressing - an overview.
[194] R. D'Elia, J. Böhmler, C. Gajdowski *et al.*, CeramTec Perlucor AA: microstructure, mechanical properties and ballistic performance - Rapport interne ISL (2018).
[195] Olympus, Mesure du module d'élasticité: http://www.olympus-ims.com/fr/applications/elastic-modulus-measurement/.
[196] O. Tokariev, Micro- and macro- mechanical testing of transparent $MgAl_2O_4$ spinel (2013).
[197] J.B. Wachtman, W.R. Cannon, M.J. Matthewson, Hardness and Wear. *Mechanical properties of ceramics (A John Wiley & Sons Inc. Publication)* (2009).
[198] ASTM C1326-03, Standard Test Method for Knoop Hardness of Advanced Ceramics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003: http://www.astm.org.
[199] K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, Evaluation of K_{1c} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1** (1982): p13-16.

[200] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn *et al.*, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**[9] (1981): p533-538.
[201] A.G. Evans, E.A. Charles, Fracture toughness determinations by indentation. *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**[7-8] (1976): p371-372.
[202] K. Niihara, A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramic. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2** (1983): p221-223.
[203] A. Pertuz, L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus : Dureté, ténacité et adhérence, *Université des Sciences et Technologies de Lille* (2003).
[204] A. Börger, P. Supancic, R. Danzer, The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** (2002): p1425-1436.
[205] A. Börger, P. Supancic, R. Danzer, The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Part II: analysis of possible errors in the strength determination. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** (2004): p2917-2928.
[206] S. Nohut, A general formulation for strength prediction of advanced ceramics by ball-on-three-balls (B3B)-test with different multiaxial failure criteria. *Ceram. Int.*, **38** (2012): p2411-2420.
[207] S. Rasche, S. Strobl, M. Kuna *et al.*, Determination of strength and fracture toughness of small ceramic discs using the small punch test and the ball-on-three-balls test. *Proc. Mater. Sci.*, **3** (2014): p961-966.
[208] T. Borvik, S. Dey, L. Olovsson, Penetration of granular materials by small-arms bullets. *Int. J. Impact Eng.*, **75** (2015): p123-139.
[209] D. Roylance, Introduction to fracture mechanics (2001).